

Leonhard Birkofer, Heinz Dickopp und Saleh Khan Majlis

## Reaktionen des Natrium-trimethylsilanolats mit *N*-Trimethylsilyl-carbonsäureamiden und Imidchloriden<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 24. März 1969)

Natrium-trimethylsilanolat reagiert bereits bei Raumtemperatur mit *N*-Trimethylsilyl-carbonsäureamiden zu Natrium-carbonsäureamiden und Hexamethyldisiloxan. Mit Imidchloriden bildet es unter ähnlich milden Bedingungen — über die nicht faßbare Stufe der Natriumcarbonsäureamide — Hexamethyldisiloxan und acylierte Amidine. Diese sind auch aus Natrium- oder *N*-Trimethylsilyl-carbonsäureamiden und Imidchloriden zugänglich.

Zu Beginn unserer Untersuchungen über die trimethylsilylierte Carbonamid-Funktion stand die Frage nach ihrer Struktur im Mittelpunkt unseres Interesses. Bei zahlreichen Versuchen, dieselbe Amid-Funktion sowohl in der Amid- als auch in der Iminol-Form zu trimethylsilylieren<sup>3,4)</sup>, konnte jeweils nur eines der beiden möglichen Isomeren gefaßt werden. Erst kürzlich noch wiesen wir darauf hin, daß für die Isomerisierung der trimethylsilylierten Amid-Funktion eine sehr kleine Aktivierungsenergie anzunehmen und somit eine kinetische Steuerung der Amid-Silylierungsreaktion zugunsten einer thermodynamischen auszuschließen sei<sup>5)</sup>.

Wir versuchten damals u. a., durch Umsetzung von Imidchloriden mit Natrium-trimethylsilanolat (**4**) zu *O*-silylierten Amidinen, d. h. Imidsäure-trimethylsilylethern zu gelangen<sup>3)</sup>. Im Gegensatz zu *Frainnet* und Mitarbb.<sup>6)</sup>, die aus *N*-Phenyl-benzimidchlorid<sup>7)</sup> (**3**) und Natrium-triäthylsilanolat in geringer Menge den *N*-Phenyl-benzimid-säure-triäthylsilylester erhielten, konnten wir jedoch aus *N*-Methyl-<sup>8)</sup> (**1**), *N*-Äthyl-<sup>9)</sup> (**2**) bzw. *N*-Phenyl-benzimidchlorid<sup>7)</sup> (**3**) und Natrium-trimethylsilanolat (**4**) keinen Imidsäureester isolieren, sondern gelangten praktisch quantitativ zu den acylierten Amidinen **5**–**7** und Hexamethyldisiloxan.

Während **5** und **6** spontan in einer schwach exothermen Reaktion bei Raumtemperatur entstanden, vollzog sich die Bildung von **7** erst bei 80–100° mit ausreichender Geschwindigkeit.

1) XLII. Mittel. über siliciumorganische Verbindungen; XLI. Mittel.: *L. Birkofer* und *H. Haddad*, Chem. Ber. **102**, 432 (1969).

2) Anschrift: 4 Düsseldorf, Ulenbergstr. 127–129.

3) *H. Dickopp*, Diplomarb., Univ. Köln 1962.

4) *W. Gießler*, Dissertat., Univ. Köln 1963.

5) *L. Birkofer* und *H. Dickopp*, Chem. Ber. **101**, 2585 (1968).

6) *E. Frainnet*, *A. Bazouin* und *R. Calas*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **257**, 1304 (1963).

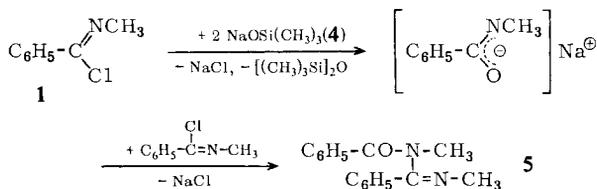
7) *J. von Braun* und *W. Pinkernelle*, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1218 (1934).

8) *H. v. Pechmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2362 (1895).

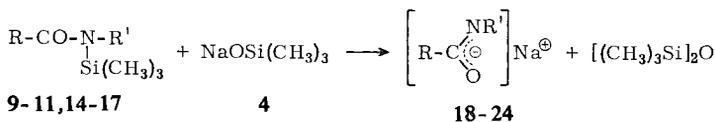
9) *G. Lander*, J. chem. Soc. [London] **83**, 320 (1903).



Amiden und Hexamethyldisiloxan<sup>11)</sup>. Der Annahme einer schnellen Reaktion von Natrium-carbonsäureamiden „in statu nascendi“ mit Imidchloriden steht nichts im Wege, womit sich folgender Reaktionsmechanismus ergibt, wie an der Bildungsgleichung für *N,N'*-Dimethyl-*N'*-benzoyl-benzamidin (**5**) gezeigt sei:



Die Amid-Metallierungsreaktion führten wir zur Prüfung ihrer Anwendungsbreite mit folgenden *N*-Silyl-amiden in absol. ätherischer Lösung bei Raumtemperatur durch: *N*-Trimethylsilyl-acetamid<sup>12-14)</sup> (**14**), -propionamid<sup>3, 14)</sup> (**15**), -*n*-butyramid (**16**), -benzamid<sup>3, 13, 14)</sup> (**17**), -*N*-äthyl-benzamid (**9**), -acetanilid (**10**) und -propionanilid (**11**). Wir erhielten in allen untersuchten Fällen praktisch quantitativ die entsprechenden Natrium-amide (**18–24**).



	R	R'	Natrium-
<b>14</b>	CH <sub>3</sub>	H	<b>18</b> -acetamid
<b>15</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	<b>19</b> -propionamid
<b>16</b>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	<b>20</b> - <i>n</i> -butyramid
<b>17</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<b>21</b> -benzamid
<b>9</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>22</b> - <i>N</i> -äthyl-benzamid
<b>10</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>23</b> -acetanilid
<b>11</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>24</b> -propionanilid

Die Menge des entstandenen Hexamethyldisiloxans bestimmten wir destillativ. Zur Analyse wurden die gereinigten Natrium-amide hydrolysiert und ihre Natrium-Gehalte durch Titration der entstandenen Natriumhydroxid-Lösung mit 0.1 *n* HCl ermittelt. Bei der Hydrolyse wurden die Ausgangsamide zurückerhalten und durch Misch-Schmelzpunkt mit authentischem Material identifiziert.

Zur weiteren Charakterisierung der Natrium-amide alkylierten wir **23** und **24** mit Methyljodid zu dem bekannten *N*-Methyl-acetanilid<sup>15)</sup> und -propionanilid<sup>16)</sup>. Auch die oben erwähnten, zur Amidin-Synthese verwandten Natrium-amide **22–24** stammten aus der Silylamid-Silanolat-Reaktion.

<sup>11)</sup> Vgl. L. Birkofer und H. Dickopp, Chem. Ber. **101**, 3579 (1968) und **102**, 14 (1969).

<sup>12)</sup> L. Birkofer, A. Ritter und H. Dickopp, Chem. Ber. **96**, 1473 (1963).

<sup>13)</sup> Rohm & Haas Co. (Erf. P. L. de Benneville und M. J. Hurwitz), Amer. Pat. a) 2876209 und b) 2876234, C. A. **53**, 12321 und 12238 (1959).

<sup>14)</sup> J. Pump und U. Wannagat, Mh. Chem. **93**, 352 (1962).

<sup>15)</sup> P. Hepp, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 327 (1877).

<sup>16)</sup> L. M. Norton und A. W. Allen, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1995 (1885).

## Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen mit Trimethylsilyl- und Natrium-Verbindungen wurden unter Feuchtheitsausschluß durchgeführt. Um möglichst reine Natrium-amide zu erhalten, ist die Reindarstellung des Natrium-silanolats und der *N*-Silyl-carbonsäureamide besonders wichtig. Zur IR-Aufnahme der *N*-Silyl-amide stand ein Perkin-Elmer-Gitterspektrograph Mod. 125 zur Verfügung<sup>17)</sup>.

*N*-Trimethylsilyl-*n*-butyramid (**16**): 5.0 g (57 mMol) *n*-Butyramid wurden 12 Std. lang mit 14.0 g (18.0 ccm, 86 mMol) Hexamethyldisilazan unter Rückfluß erhitzt. Die anschließende fraktionierte Destillation ergab 8.25 g (91%) **16**; Sdp.<sub>13</sub> 98°, Schmp. ca. 34°. Die Hydrolyse von **16** führte zum *n*-Butyramid zurück.

C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>NOSi (159.3) Ber. C 52.77 H 10.76 N 8.79 Gef. C 53.02 H 10.77 N 9.16

IR (in CCl<sub>4</sub>): ν<sub>N—H</sub> (frei) 3420, ν<sub>N—H</sub> (asso.) 3310, ν<sub>C=O</sub> (frei) 1682, ν<sub>C=O</sub> (asso.) 1660 (Schulter), δ<sub>s</sub> H<sub>3</sub>C—(Si) 1252, ρ<sub>as</sub>H<sub>3</sub>C—(Si) 846 und ρ<sub>s</sub> H<sub>3</sub>C—(Si) (in CS<sub>2</sub>) 760/cm.

*Darstellung von N*-Trimethylsilyl-acetanilid (**10**), -propionanilid (**11**), -*N*-methyl-benzamid (**8**) und -*N*-äthyl-benzamid (**9**): Die siedende Mischung aus Carbonsäureamid, Triäthylamin und Benzol (100 ccm je 10 g Amid), die sich in einem 500-ccm- bzw. 1-*l*-Drehalskolben (Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Trockenrohre) befand, wurde unter Rühren tropfenweise mit Trimethylchlorsilan in 50 ccm Benzol versetzt. Nach weiterem 1 stdg. Sieden ließ man erkalten und filtrierte den Triäthylammoniumchlorid-Niederschlag mit Hilfe einer Drucknutsche ab. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurden die *N*-Silyl-amide durch fraktionierte Destillation gereinigt. Bei ihrer Hydrolyse bildeten sich die Ausgangsamide in reiner Form zurück. Die genauen Versuchsangaben entnehme man Tab. 2, die physikalischen Daten Tab. 1.

Tab. 1. Physikalische Daten der *N*-Silyl-carbonsäureamide **8**–**11**

Verb.	Sdp./Torr	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ν <sub>C=O</sub>	IR-Banden (cm <sup>-1</sup> ; flüssig)	
				δ <sub>s</sub> H <sub>3</sub> C—(Si)	ρ <sub>as</sub> H <sub>3</sub> C—(Si)
<b>8</b>	67–68°/0.04	1.5120	1632	1250	845
<b>9</b>	103–104°/12	1.4850	1640	1251	844
<b>10</b>	105°/13	1.4971	1665	1249	847
<b>11</b>	113–114°/13	1.4941	1664	1250	848

### Umsetzung der Imidchloride **1**–**3** mit Natrium-silanolat (**4**)

a) *N,N'*-Dimethyl-*N*-benzoyl-benzamidin (**5**): Zu 5.0 g (32.6 mMol) *N*-Methyl-benzimidchlorid<sup>18)</sup> (**1**) in 70 ccm trockenem Äther wurde bei Raumtemperatur binnen 10–15 Min. unter Rühren eine Lösung von 3.65 g (32.6 mMol) **4** in 30 ccm Äther getropft. Es bildete sich sofort unter leichter Erwärmung ein farbloser Niederschlag von Natriumchlorid, das nach weiterem 4 stdg. Rühren abfiltriert wurde (1.6 g = 84%). Aus dem Filtrat destillierte man bei 0° i. Vak. den Äther in eine mit Aceton/Trockeneis gekühlte Falle. Seine fraktionierte Destillation erbrachte 1.75 g (66%) Hexamethyldisiloxan, identifiziert durch Brechungsindex (n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3777, Lit.<sup>18)</sup>: 1.3774) und IR-Vergleich. Das nach Einengen des Filtrats in fester

<sup>17)</sup> Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden von Herrn Dr. W. Gieffler ausgeführt. Die hier wiedergegebenen Daten sind seiner Dissertation<sup>4)</sup> entnommen.

<sup>18)</sup> R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

Tab. 2. Darstellung der *N*-Silyl-carbonsäureamide 8—11

<i>N</i> -Trimethylsilyl-	Ausgangsamid g (mMol)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N g ccm	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl g ccm	Ausb. g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
- <i>N</i> -methylbenzamid (8)	10.0 (74)	16.1 (159) 22.2	16.1 (148) 18.8	5.1 (33)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NOSi (207.3)	Ber. 63.71 8.26 6.76 Gef. 63.49 8.49 6.76
- <i>N</i> -methylbenzamid (8)	30.0 (222)	72.5 (716) 99.9	72.5 (666) 84.6	29.4 (64)		
- <i>N</i> -äthylbenzamid (9)	10.0 (67)	14.6 (144) 20.1	14.6 (134) 17.1	5.3 (36)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NOSi (221.4)	Ber. 65.10 8.65 6.33 Gef. 65.08 8.76 6.34
-acetanilid (10)	20.0 (148)	16.1 (159) 22.2	16.1 (148) 18.8	20.3 (67)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NOSi (207.3)	Ber. 63.71 8.26 6.76 Gef. 63.93 8.43 7.04
-propionanilid (11)	10.0 (67)	8.0 (79) 11.0	8.0 (74) 9.4	8.8 (59)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NOSi (221.4)	Ber. 65.10 8.65 6.33 Gef. 65.21 8.78 6.57

Form zurückbleibende gelbe, rohe **5** (3.75 g = 91 %) wurde mit Aktivkohle gereinigt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert; blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 117° (Lit.<sup>9)</sup>: 116–117.5°, Prismen aus Chloroform/Ligroin).

$C_{16}H_{16}N_2O$  (252.3) Ber. C 76.16 H 6.39 N 11.10

Gef. C 76.04 H 6.38 N 11.14

Mol.-Gew. 250 ± 40 (nach Rast in Campher)

In Übereinstimmung mit *Lander*<sup>9)</sup> stellten wir eine leichte Löslichkeit von **5** in kalter verd. Salzsäure und Wiederausfällbarkeit durch Alkalien fest:

6.9 g Rohprodukt lösten sich bis auf geringe Mengen in der kalten Mischung aus 20 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure. Die filtrierte Lösung goß man unter Rühren in eine gesättigte wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung ein, worauf 4.35 g **5** vom Schmp. 115 bis 117° anfielen. Zweimaliges Umfällen lieferte reines, farbloses **5** vom Schmp. 117°.

Der abfiltrierte, in verd. Salzsäure unlösliche Rückstand kristallisierte aus mit etwas Methanol versetztem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 97–98° (0.2 g). Die Vermutung, daß es sich hierbei um *N*-Methyl-dibenzamid<sup>19,20)</sup>,  $(C_6H_5CO)_2NCH_3$ , handele, konnte durch Analyse, Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat<sup>19)</sup> und IR-Vergleich bestätigt werden.

$C_{15}H_{13}NO_2$  (239.3) Ber. C 75.31 H 5.44 N 5.86 Gef. C 75.32 H 5.50 N 5.51

b) *N,N*-Diäthyl-*N*-benzoyl-benzamidin (**6**): In Analogie zu **5** wurden aus 10.0 g (59.8 mMol) *N*-Äthyl-benzimidchlorid<sup>9)</sup> (**2**) (in 150 ccm Äther) und 6.7 g (59.8 mMol) Natrium-silanolat (**4**) (in 50 ccm Äther) 3.02 g (86 %) Natriumchlorid, 6.8 g (67 %) Hexamethyldisiloxan ( $n_D^{20}$  1.3778) und 8.4 g (96 %) unreines **6** erhalten. Nach zweimaligem Umfällen schmolz **6** bei 91.5°. Farblose Kristalle (aus Äther) vom Schmp. 91.5° (Lit.<sup>9)</sup>: 90.0–91.5°).

$C_{18}H_{20}N_2O$  (280.4) Ber. C 77.13 H 7.19 N 9.97 Gef. C 77.34 H 7.02 N 10.14

c) *N,N*-Diphenyl-*N*-benzoyl-benzamidin (**7**): 5.0 g (23.2 mMol) *N*-Phenyl-benzimidchlorid<sup>7)</sup> (**3**) in 50 ccm absol. Benzol wurden, wie oben beschrieben, mit einer Lösung von 2.6 g (23.2 mMol) Natrium-silanolat (**4**) in 50 ccm Benzol versetzt. Es trat jedoch nur eine spärliche Niederschlagsbildung ein. Die Lösung färbte sich bei jedem Silanolat-Zusatz intensiv orange, wurde jedoch immer wieder hellgelb, wenn die Silanolat-Zugabe unterbrochen wurde. Anschließendes 2stdg. Erwärmen auf 80–100° beschleunigte die Niederschlagsbildung. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 4.1 g (94 %) unreines **7**, das aus Methanol/Benzol bei 174° schmolz (Lit.<sup>10)</sup>: 170–172°, Lit.<sup>19)</sup>: 172°).

$C_{26}H_{20}N_2O$  (376.4) Ber. C 82.95 H 5.36 N 7.44

Gef. C 83.18 H 5.20 N 7.09

Mol.-Gew. 376 ± 20 (nach Rast in Campher)

*Umsetzung der N-Silyl-carbonsäureamide 8–11 mit den Imidchloriden 1 und 2*: Die äquimolare Mischung aus *N*-Silyl-amid und Imidchlorid wurde ohne Lösungsmittel in einem Rundkölbchen (Magnetruhrer, Rückflußkühler und Trockenrohr) 10–15 Min. auf 110 bis 130° erhitzt, worauf das entstandene Trimethylchlorsilan unter Rückfluß zu sieden begann. Nach dem Abkühlen wurde es bei Raumtemperatur i. Vak. aus dem teilweise erstarrten Gemisch abdestilliert und in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Falle kondensiert. Die anschließende fraktionierte Destillation mit Hilfe einer Zincke-Apparatur erbrachte ca. 90 %

<sup>19)</sup> O. Mumm, H. Hesse und H. Volquartz, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 379 (1915): farb. prismatische Säulen (aus Alkohol), Schmp. 94–95°.

<sup>20)</sup> Beim Erwärmen von **5** mit verd. Salzsäure erhielt *Lander*<sup>9)</sup> Methylamin, Benzoesäure und eine neutrale Verbindung vom Schmp. 91–95°, die er nicht näher untersuchte. Es dürfte sich hierbei um *N*-Methyl-dibenzamid gehandelt haben, dessen Entstehung aus **5** plausibel ist.

*Trimethylchlorsilan* vom Sdp. 57°. Das nach Entfernen des Trimethylchlorsilans zurückbleibende feste *Amidin* wurde in Benzol bzw. Methanol aufgenommen, mit Aktivkohle gereinigt und aus Äther bzw. Methanol/Wasser umkristallisiert. Nähere Angaben entnehmen man Tab. 3. Die dort angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die schmelzpunktreinen Produkte.

*N-Äthyl-N'-phenyl-N'-acetyl-benzamidin* (12).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (266.3) Ber. C 76.66 H 6.81 N 10.52 Gef. C 76.75 H 6.84 N 10.60

*N-Äthyl-N'-phenyl-N'-propionyl-benzamidin* (13).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (280.4) Ber. C 77.13 H 7.19 N 9.97 Gef. C 77.63 H 6.92 N 10.18

Tab. 3. Darstellung von Amidinen aus *N*-Silyl-amiden und Imidchloriden

	-benzamidin	<i>N</i> -Silyl-amid g (mMol)	Imidchlorid g (mMol)	Reakt.- Temp.	Ausb. g (%)	Schmp.
5	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N</i> -benzoyl-	3.0 (14.5) 8	2.22 (14.5) 1	130°	2.80 (77)	117° <sup>a)</sup>
6	<i>N,N'</i> -Diäthyl- <i>N</i> -benzoyl-	7.0 (31.7) 9	5.3 (31.7) 2	110°	7.86 (89)	91.5° <sup>b)</sup>
12	<i>N</i> -Äthyl- <i>N'</i> -phenyl- <i>N'</i> -acetyl-	5.0 (24.2) 10	4.0 (24.2) 2	110°	5.30 (83)	94° <sup>b)</sup>
13	<i>N</i> -Äthyl- <i>N'</i> -phenyl- <i>N'</i> -propionyl-	5.0 (22.3) 11	3.8 (22.3) 2	130°	3.84 (61)	72° <sup>a)</sup>

a) Aus Methanol/Wasser.

b) Aus Äther.

*Umsetzung der N-Silyl-carbonsäureamide 9–11 und 14–17 mit Natrium-silanolat (4) zu den Natrium-amiden 18–24:* Die Umsetzung der verschiedenen *N-Silyl-amide* geschah unter praktisch gleichen Bedingungen. In einem 500-ccm-Zweihalskolben (Magnetrührer, Rückflußkühler, CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr) wurden 51.7 mMol bis 0.2 Mol *N-Silyl-amid* in jeweils 150 ccm absol. Äther gelöst und unter starkem Rühren bei Raumtemperatur auf einmal mit der äquimolaren Menge *Natrium-silanolat* (4) in absol. Äther (ca. 75 ccm je 0.1 Mol 4) versetzt. Während die nicht substituierten aliphatischen und aromatischen Carbonsäureamide sich augenblicklich unter leichter Erwärmung des Reaktionsmediums zum Natrium-amid umsetzten, trat bei den *N*-substituierten eine Verzögerung der ersten Niederschlagsbildung um 2–7 Min. ein. Das Rühren wurde deshalb 2–5 Stdn. fortgesetzt. Hierauf kondensierte man das Äther/Hexamethyldisiloxan-Gemisch in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Falle. Seine fraktionierte Destillation erbrachte 77–92% *Hexamethyldisiloxan* vom Sdp. 97–98°;  $n_D^{20}$  1.3776–1.3778 (Lit.<sup>18)</sup>; Sdp. 100.0–100.9°,  $n_D^{20}$  1.3774). Nach Entfernen des Äthers blieben die farblosen *Natrium-amide* 18–24 in 89–98proz. Ausb. zurück.

Sie wurden zur Beseitigung etwa nicht umgesetzter Carbonsäureamide oder überschüssigen Natrium-silanolats zunächst in einem Sublimator bei 0.03 Torr einige Zeit auf 160° erhitzt und anschließend 10 Stdn. in einer Soxhlet-Apparatur mit absol. Äther extrahiert, wobei sie in reiner Form zurückblieben. Beim Verbrennen auf einem Spatel hinterließen sie einen anorganischen, salzartigen Rückstand, der die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme intensiv gelb färbte und dessen wäßr. Lösung stark alkalisch reagierte. Bei der Hydrolyse der Natrium-amide erhielt man die freien Carbonsäureamide; ihr Misch-Schmp. mit authent. Material war nicht erniedrigt. Die einzelnen Versuchsdaten entnehme man Tab. 4.

*Titration der Natrium-amide 18–24:* Etwa 200–400 mg der gereinigten Natrium-amide wurden in einem Trockenkasten in ein Wägegläschen übergeführt, gewogen und in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben mit 50 ccm kaltem dest. Wasser hydrolysiert. Nach 15 Min. titrierte man die gebildete Natriumhydroxid-Lösung mit 0.1 *n* HCl gegen Phenolphthalein. In Tab. 4 sind die so ermittelten relativen prozentualen Natrium-Gehalte der Natrium-amide wiedergegeben.

Tab. 4. Darstellung der Natrium-carbonsäureamide **18–24**

Natrium-	Mol je Ausgangs- verbindung	Reakt.- Zeit (Stdn.)	% Ausb.	relativer prozentualer Natrium-Gehalt
<b>18</b> -acetamid	0.2	2	95	98.7; 100.7
<b>19</b> -propionamid	0.2	2	94	99.3; 98.5
<b>20</b> -n-butyramid	0.1	2	89	98.1; 97.8
<b>21</b> -benzamid	51.7 mMol	2	97	98.3; 98.7
<b>22</b> - <i>N</i> -äthyl- benzamid	0.1	3	96	98.7; 99.1
<b>23</b> -acetanilid	0.1	3	98	98.2; 98.8
<b>24</b> -propionanilid	0.1	5	96	98.8; 99.1

*N*-Methyl-acetanilid und *N*-Methyl-propionanilid: 15.7 g (0.1 Mol) *Natrium-acetanilid* (**23**) bzw. 17.1 g (0.1 Mol) *Natrium-propionanilid* (**24**) wurden in benzolischer Suspension (150 bzw. 250 ccm) mit 28.2 g (0.2 Mol) *Methyljodid* 12 bzw. 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend filtrierte man das entstandene Natriumjodid (81 bzw. 77%) in der Hitze ab. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurden die *N*-Methyl-anilide (mit Aktivkohle) aus Äthanol umkristallisiert: 6.85 g (46%) *N*-Methyl-acetanilid vom Schmp. 100–101° (Lit.<sup>15</sup>): Schmp. 101–102°) bzw. 7.0 g (44%) *N*-Methyl-propionanilid vom Schmp. 57–58° (Lit.<sup>16</sup>): Schmp. 58.5°). Ihre Misch-Schmp. mit authent. Verbindungen zeigten keine Erniedrigung.

*Umsetzung der Natrium-amide 22–24 mit N-Äthyl-benzimidchlorid (2)*: Zu einer Suspension von 10.0 g *Natrium-carbonsäureamid* (58.5 mMol **22**, 63.8 mMol **23** bzw. 58.5 mMol **24**) in 200 ccm absol. Benzol gab man langsam und unter kräftigem Rühren die äquimolare Menge **2** (9.76, 10.57 bzw. 9.76 g) in 50 ccm Benzol, erwärmte 4 (5 bzw. 6) Stdn. unter Rühren auf 80° und filtrierte das entstandene Natriumchlorid (ca. 80–90%) ab. Nach Einengen des Filtrats i. Vak. hinterblieben die *Amidine* **6**, **12** bzw. **13**, nach Reinigen und Umkristallisieren in der oben beschriebenen Weise schmelzpunktsrein, in 86 (14.1 g), 76 (12.8 g) bzw. 66proz. (10.8 g) Ausb.

[107/69]