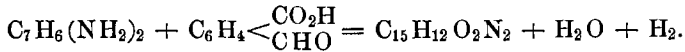


156. A. Bistrzycki: Ueber die Einwirkung von *o*-Diaminen auf Phtalaldehydsäure.

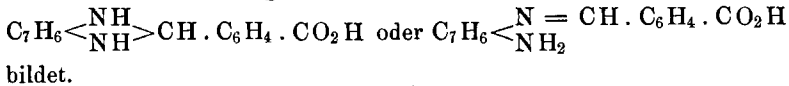
(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Februar vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich die Einwirkung von *o*-Diaminen auf Opiansäure untersucht <sup>1)</sup>. Da es mir nicht gelang, die zwischen jenen Körpern eintretende Reaction aufzuklären, schien es wünschenswerth, ein einfacheres Analogon der Opiansäure der gleichen Reaction zu unterwerfen. Ein solches liegt nun in der von Racine in Graebe's Laboratorium entdeckten Phtalaldehydsäure <sup>2)</sup>,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2H & (1) \\ \text{CHO} & (2) \end{matrix}$ , vor, deren Studium nach dieser Richtung Hr. Prof. Graebe mir auf meine Bitte gütigst überliess.

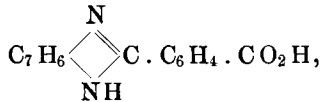
Die unten näher beschriebenen Versuche haben bis jetzt ergeben, dass ein Molekül *o*-Diamin auf ein Molekül Phtalaldehydsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser und 2 Atomen Wasserstoff reagirt, wie es z. B. für das Toluylendiamin die folgende Gleichung angeibt:



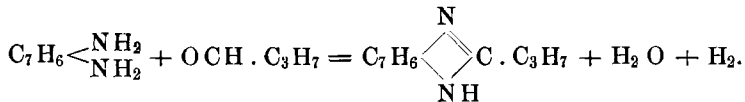
Da die entstehende Verbindung noch den Charakter einer Säure besitzt, kann nur die Aldehydgruppe das Sauerstoffatom für das austretende Molekül Wasser geliefert haben in der Art, dass sich eine intermediäre Verbindung



Aus dieser spalten sich nun zwei Wasserstoffatome ab, sehr wahrscheinlich unter Bildung einer Amidinverbindung



ganz wie es Hinsberg bei der Einwirkung von *o*-Toluylendiamin auf Isobutylaldehyd beobachtet hat <sup>3)</sup>, bei welcher Reaction Isobutenyldiamidotoluol entsteht:



Der austretende Wasserstoff entweicht in den vorliegenden Fällen nicht als solcher, sondern bewirkt Nebenreactionen, in Folge deren die

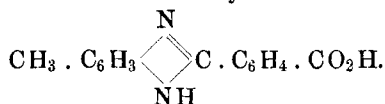
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2523.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 239, 81.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1589.

Ausbeute an dem Hauptproduct sich wenig befriedigend gestaltet. Auf Grund der obigen Auseinandersetzung betrachte ich die Hauptproducte der zwischen *o*-Diaminen und Phtalaldehydsäure eintretenden Reaction als Amidine und nenne die aus *o*-Toluyldiamin so entstehende Verbindung

Toluylenamidinbenzenyl-*o*-carbonsäure,



Zur Darstellung dieses Körpers mischt man die heissen, wässerigen Lösungen äquimolecularer Mengen von *o*-Toluyldiamin,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$  (= 1 : 3 : 4), und Phtalaldehydsäure zusammen. Sofort scheidet sich ein hellorange gefärbter Niederschlag aus, der beim Kochen des Reaktionsgemisches schnell etwas harzig wird, jedoch beim Erkalten der Flüssigkeit eine körnige Beschaffenheit annimmt. Man kann die Reaction auch in alkoholischer Lösung vor sich gehen lassen; die Abscheidung des Niederschlages erfolgt dann langsamer, doch ohne Verharzung. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Product wurde mit heissem Alkohol zerrieben, wobei es sich merklich heller färbte und aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die ausgefallene, rein weisse Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$
	I.	II.	III.	
C	71.46	—	—	71.43 pCt.
H	5.02	—	—	4.76 »
N	—	11.55	11.32	11.11 »

Die Substanz krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, die bei  $258^{\circ}$  unter Zersetzung und nach vorheriger allmählicher Gelbfärbung schmelzen. In Wasser, Chloroform, Aceton, Aether, Toluol ist die Verbindung sehr wenig oder garnicht löslich, sehr schwer löslich in siedendem, absolutem Alkohol, aus dem sie sich indessen ziemlich gut umkrystallisiren lässt. Eisessig und Mineralsäuren, wie auch die Lösungen von Aetzalkalien und Alkalicarbonaten lösen den Körper leicht und schon in der Kälte. — Die Ausbeute an roher Amidin-carbonsäure betrug gewöhnlich etwa 40 pCt. der theoretischen, bisweilen etwas mehr.

Um mich von der Allgemeinheit der Reaction zu überzeugen, liess ich noch einige andere *o*-Diamine auf Phtalaldehydsäure wirken. Gewöhnlich gelangten alkoholische Lösungen der Componenten zur Verwendung. Die entstehenden Verbindungen unterscheiden sich in ihren äusseren Eigenschaften so wenig von einander, dass es unnöthig ist, dieselben hier im Einzelnen zu beschreiben. Es genügt zu er-

wähnen, dass alle diese Körper in mikroskopischen Krystallen erhalten wurden, welche in den meisten indifferenten Lösungsmitteln unlöslich oder schwer löslich waren. Im Capillarrohr erhitzt, färbten sie sich vor der Zersetzung mehr oder minder gelb.

Dargestellt wurden

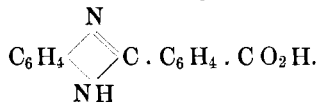
Bromtoluylenamidinbenzenyl-*o*-carbonsäure,



aus dem unten beschriebenen *m*-Brom-*m-p*-toluylendiamin. Zersetzt sich bei 267°. Wurde zur Analyse aus absolutem Alkohol umkrySTALLISIRT.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br
C	54.73	—	54.38 pCt.
H	3.56	—	3.32 »
Br	—	24.25	24.17 »

Phenylenamidinbenzenyl-*o*-carbonsäure,

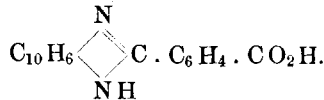


Aus *o*-Phenylendiamin und Phtalaldehydsäure. Zersetzt sich bei 266°. Aus absolutem Alkohol zur Analyse umkrySTALLISIRT.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
C	70.56		70.59 pCt.
H	4.53		4.20 »

Die Verbindung ist isomer mit der von Brückner und Stoddart beschriebenen<sup>1)</sup> Anhydrobenzamidotoluylsäure, in welcher sich die Carboxylgruppe in Parastellung zum Benzenyl-Kohlenstoffatom befindet.

Naphtylenamidinbenzenyl-*o*-carbonsäure,



Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche *o*-Naphtylen-diamin wurde schnell und schön nach dem Verfahren von Bamberger<sup>2)</sup> erhalten. Die Amidincarbonsäure lässt sich schwer reinigen, am besten noch, indem man sie in heissem Eisessig löst und durch Wasserzusatz zur langsamen Ausscheidung bringt. Zersetzt sich bei etwa 280°.

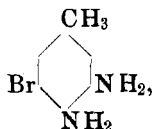
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 118.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1376.

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O_2$
C	74.52	9.51	75.00 pCt.
H	4.55	—	4.17 »
N	—	9.51	9.72 »

Mit dem Studium der weiteren Reactionen der vorstehend beschriebenen Verbindungen, das mir insbesondere den strengen Nachweis ihrer Amidinnatur ermöglichen soll, bin ich beschäftigt.

Das oben erwähnte, bisher noch nicht beschriebene *m*-Brom-*m*-*p*-Toluylendiamin,



erhält man relativ rasch und leicht auf folgende Weise: *m*-Nitro-*p*-toluidin<sup>1)</sup> wird in alkoholischer Lösung bromirt<sup>2)</sup> und das entstandene Bromnitrotoluidin mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Aus dem Reductionsgemisch scheidet sich beim Erkalten ein Zinndoppelsalz aus, das abgesaugt und in Wasser gelöst wird. Diese Lösung wird mit Kalilauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der abgehobene Aether hinterlässt beim Abdestilliren die Base als gelblich-weiße Masse, welche in einer geringen Menge kochenden Alkohols gelöst und durch allmählichen Wasserzusatz ausgefällt wird. Die im Vacuum getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

	Gefunden			Ber. für $C_7H_9N_2Br$
	I.	II.	III.	
C	41.85	—	—	41.79 pCt.
H	4.76	—	—	4.48 »
N	—	14.20	—	13.93 »
Br	—	—	39.89	39.80 »

Das Bromtoluylendiamin krystallisirt in langen flachen Nadeln, die nach vorherigem Erweichen bei 81—82° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol sehr leicht löslich, in Wasser wenig löslich, durch Ligroin aus der Benzollösung schön fällbar.

Bei der kleinen Anzahl von relativ leicht zugänglichen *o*-Diaminen und Substitutionsproducten derselben schien es angezeigt, dieses Bromdiamin etwas näher zu charakterisiren, eine Arbeit, welche Hr. Hartmann auf meine Veranlassung übernahm (vergl. die folgende Abhandlung). Dabei wurde das Bromdiamin auch mit Essigsäureanhydrid acetylirt. Zu unserem Erstaunen entstand nicht die Anhydro-

<sup>1)</sup> Am bequemsten darstellbar nach Kleemann, diese Berichte XIX, 336.

<sup>2)</sup> Hand, Ann. Chem. Pharm. 234, 158.

base, sondern eine Diacetylverbindung. Obwohl sich hierbei annehmen liess, dass das der einen Amidogruppe benachbarte Bromatom einen gewissen Einfluss auf die Acetylierbarkeit derselben ausübe, sah ich mich doch durch den unerwarteten Verlauf der Reaction veranlasst, das Toluylendiamin selbst mit Essigsäureanhydrid zu acetylire. Auch hier entstand ein Diacetyltoluylendiamin, Schmp. 210°, nicht die Anhydrobase. Will man diese letztere erhalten, so muss man mit Eisessig acetylire<sup>1)</sup>. Hieraus geht hervor, dass Essigsäureanhydrid auf *o*-Diamine wesentlich anders wirkt als Eisessig. Man hätte diesen Schluss schon aus einigen früheren Angaben ziehen können, nach welchen beim Behandeln von *o*-Diaminen (z. B. Nitrophenylendiamin<sup>2)</sup>,  $C_6H_3.NO_2.NH_2.NH_2 = (1:3:4)$  oder *o*-Naphthylendiamin<sup>3)</sup>) mit Essigsäureanhydrid Diacetylderivate entstanden waren. Allein man scheint eine solche Diacetylierung als Ausnahmefall betrachtet zu haben, während sie in Wirklichkeit die Regel ist, sobald man ein Diamin mit dem Säureanhydrid behandelt.

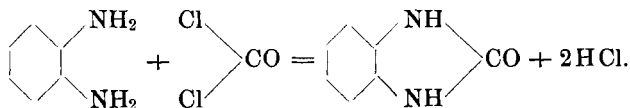
Ueber die Diacetylverbindungen und analoge Säurederivate der *o*-Diamine werde ich demnächst ausführlicher berichten.

Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

### 157. A. Hartmann: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf *o*-Diamine.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Februar von Hrn. Bistrzycki.)

Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Diamine liegt bis jetzt nur eine Angabe von Michler und Zimmermann<sup>4)</sup> vor, welche Phosgen auf *m*-Phenylendiamin einwirken liessen. Hr. Prof. Liebermann veranlasste mich daher, die *o*-Diamine in ihrem Verhalten gegen Phosgen, namentlich mit Bezug auf die Bildung ringförmig geschlossener Harnstoffe zu untersuchen. Die Reaction verläuft allgemein in der durch die folgende Gleichung für Phenylendiamin angegebenen Weise:



<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte VIII, 677.

<sup>2)</sup> Ladenburg, diese Berichte XVII, 150.

<sup>3)</sup> Lawson, diese Berichte XVIII, 801.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 2177.