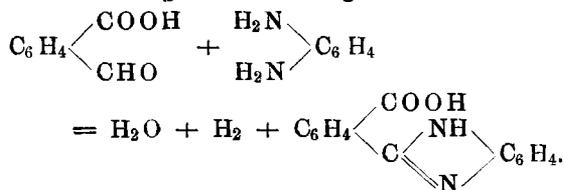


109. A. Bistrzycki: Ueber die Einwirkung von *o*-Diaminen auf *o*-Aldehydbenzoësäuren.

[Zweite Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar vom Verfasser.)

Wie ich bereits vor längerer Zeit mitgetheilt¹⁾ habe, wirken Opiansäure und *o*-Diamine auf einander ein. Es gelang mir indessen damals nicht, die Natur des entstandenen Condensationsproductes, welches ich Toluylenopiamin nannte, festzustellen. Ich untersuchte daher die gleiche Reaction an dem einfachsten Analogon der Opiansäure, der *o*-Phtalaldehydsäure, und fand²⁾, dass dieselbe mit *o*-Diaminen Amidincarbonensäuren bildet, indem ein Molekül der Säure mit einem Molekül eines Diamins unter Austritt eines Moleküls Wasser und zweier Atome Wasserstoff sich condensirt, wie z. B. für das *o*-Phenylendiamin aus folgender Gleichung erhellt:



Gestützt auf diese Erfahrungen, habe ich nun die Untersuchung der Einwirkung von *o*-Diaminen auf Opiansäure wieder aufgenommen und endlich Bedingungen aufgefunden, unter welchen die Opiansäure *o*-Diaminen gegenüber sich ganz analog der Phtalaldehydsäure verhält.

Da sich herausgestellt hatte, dass bei der Reaction zwischen je einem Molekül Opiansäure und *o*-Toluylendiamin ein beträchtlicher Theil des letzteren unverändert bleibt, wurden von nun an je zwei Moleküle der Säure auf ein Molekül des Diamins angewendet. Ferner wurden die beiden Componenten nicht mehr in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung zusammengebracht. So gelangte man zu einem Producte, welches dem früher beschriebenen Toluylenopiamin recht ähnlich, jedoch von ihm verschieden ist.

Opiansäure und *m-p*-Toluylendiamin.

Giesst man die siedenden, mässig concentrirten Lösungen von Opiansäure (2 Mol.) und Toluylendiamin (1 Mol.) in 80 (gewichts-)prozentigem Alkohol zusammen, so färbt sich das Gemisch bräunlich. Lässt man nun die Lösung im Eisschranke stehen, so beginnt nach 2—3 Tagen sich ein Niederschlag abzuscheiden, dessen Menge nach weiteren 3 Tagen gewöhnlich nicht mehr wesentlich zunimmt. Derselbe

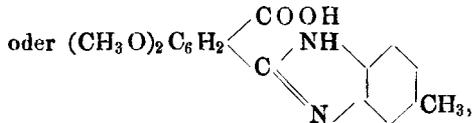
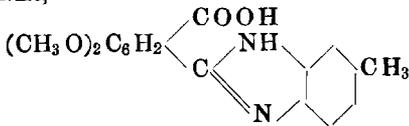
¹⁾ Diese Berichte XXI, 2523.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1042.

wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht, aus etwa 80procentiger Essigsäure umkrystallisirt, mit nicht zu viel Chloroform ausgekocht und nochmals aus Essigsäure umkrystallisirt. So erhält man kleine, weisse Nadeln, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sondern, schnell erhitzt, sich gelb färben und bald darauf, bei etwa 234°, sich zersetzen. Bei langsamem Erhitzen tritt die Zersetzung schon einige Grade tiefer ein. Der Körper löst sich in der Hitze leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, sehr wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether oder Ligroin. Verdünnte Lösungen der Alkalien oder Alkalicarbonate lösen ihn schon in der Kälte; ebenso verhalten sich verdünnte Mineralsäuren. Die Verbindung gleicht also in dieser Beziehung der aus Phtalaldehydsäure und Toluylendiamin entstehenden Toluylenamidinbenzenyl-*o*-carbonsäure, welcher sie auch in der Zusammensetzung entspricht. Die Analyse, welche unter Verwendung von Bleichromat ausgeführt wurde, ergab:

	Gefunden		Ber. für C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₄
C	65.85	—	65.38 pCt.
H	5.39	—	5.13 »
N	—	9.44	8.97 »

Die vorliegende Verbindung ist demnach als Toluylenamidin-dimethoxybenzenyl-*o*-carbonsäure zu bezeichnen. Sie wurde in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. der theoretischen Menge (bezogen auf das Diamin) erhalten. Welche der beiden möglichen Formeln ihr zukommt,



ist zunächst nicht zu unterscheiden. Für die Einheitlichkeit der Substanz, welche ja auch ein Gemenge der nach den beiden obigen Formeln constituirten Isomeren sein könnte, spricht der Umstand, dass dieselbe, mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgekocht, ihre Eigenschaften nicht änderte. Wie erwähnt, besitzt die Verbindung gleichzeitig den Charakter einer Säure und einer Base. Von ihren Metallsalzen wurde das Calciumsalz durch Zusatz von Calciumchloridlösung zu der heissen, schwach ammoniakalischen Lösung der Säure dargestellt. Es fällt als weisser Niederschlag, der auch in heissem Wasser nur sehr wenig löslich ist und direct analysirt wurde.

	Gefunden		Ber. für (C ₁₇ H ₁₅ N ₂ O ₄) ₂ Ca
Ca	5.79		6.04 pCt.

Opiansäure und *m*-Brom-*m-p*-Toluylendiamin.

Viel leichter als die eben beschriebene Amidincarbonensäure lässt sich ein Bromderivat derselben in reinem Zustande gewinnen. Man erhält dasselbe, wenn man auf Opiansäure das früher¹⁾ von mir gelegentlich dargestellte *m*-Brom-*m-p*-Toluylendiamin genau in derselben Weise wirken lässt, wie es oben für das Toluylendiamin selbst angegeben wurde. Aus der alkoholischen Lösung der Componenten krystallisirt nach einigen Tagen die Bromtoluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-carbonsäure in Form kleiner, flacher, weisser Nadeln, welche sich, zu eigenthümlichen, warzenförmigen Aggregaten vereint, fest an die Wandungen des Gefässes ansetzen. Die Verbindung bedarf keiner weiteren Reinigung. Sie lieferte folgende Analysenzahlen:

	Gefunden		Ber. für C ₁₇ H ₁₅ N ₂ O ₄ Br
C	51.95	— —	52.17 pCt.
H	4.13	— —	3.84 »
N	—	7.32 —	7.16 »
Br	—	— 20.54	20.46 »

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 240°, nachdem sie sich schon vorher gelb gefärbt hat. Sie ist noch schwerer löslich als die nicht bromirte Säure, der sie in ihrem allgemeinen Verhalten gleicht.

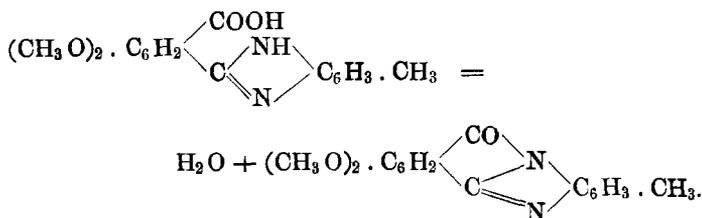
Die bisher beschriebenen Amidin-*o*-carbonsäuren, sowohl diejenigen, welche sich von der Opiansäure, wie diejenigen, welche sich von der Phtalaldehydsäure ableiten, zeigen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine bemerkenswerthe Reaction: Sie lösen sich darin mit intensiv gelber Farbe. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich, event. nach Zusatz von etwas Wasser, ein schöner, gelber Körper ab. Genauer untersucht wurde bisher nur die aus der Toluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-carbonsäure erhaltene Verbindung. Sie krystallisirt aus Benzol oder aus Alkohol, in welchen beiden sie in der Hitze leicht löslich ist, in prächtigen, feinen, schwefelgelben Nadelchen, welche bei 228°, nach vorherigem Erweichen, unter Braunfärbung schmelzen, ist ausser in den genannten Lösungsmitteln auch in heissem Eisessig, Chloroform, Aceton leicht löslich, dagegen wenig löslich in Aether, unlöslich in Ligroin. Die Benzollösung fluorescirt grün. In concentrirter, kalter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit orangegelber Farbe. Dieselbe wird beim Erhitzen zunächst hellgelb, dann tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein. Setzt man dagegen der gelben Schwefelsäurelösung etwas Wasser zu und erhitzt weiter, so findet Entfärbung statt. Die Analysen der Substanz, welche

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1045.

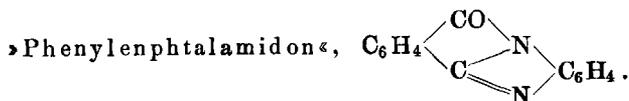
mit Hilfe von Bleichromat ausgeführt wurden, zeigten, dass dieselbe durch Austritt eines Moleküls Wasser aus der zugehörigen Amidincarbonensäure entstanden ist:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_3$
C	69.49	—	69.39 pCt.,
H	5.10	—	4.76 »
N	—	9.64	9.52 »

Da die neue Verbindung sich neutral verhält, also den Säure- und Basencharakter der Amidincarbonensäure verloren hat, so kann über die Art, in welcher der Austritt der Elemente des Wassers aus jener erfolgte, kein Zweifel sein. Die Reaction ist gemäss dem folgenden Schema vor sich gegangen:



Der Körper enthält demnach eine eigenthümliche Combination zweier fünfgliedriger geschlossener Ketten, die meines Wissens nach bisher noch nicht beobachtet worden ist. Um die Namen für diese Verbindung und ihre Analogen nicht allzu lang werden zu lassen, nenne ich die einfachste derselben, welche man, ausgehend von der Phtalaldehydsäure und dem *o*-Phenylendiamin herstellen kann,



Der vorstehend beschriebene, gelbe Körper aus Opiansäure und Toluylendiamin erhält demnach den Namen »Toluylendimethoxy-phtalamidon«. — Die nähere Untersuchung der Phtalamidone ist im Gange.

Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.