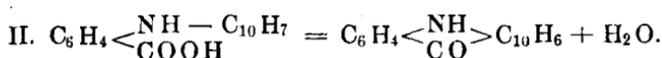
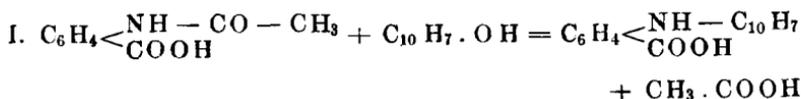


wurde nach der Behandlung mit Natronlauge, um unverändertes Naphtol bezw. Acetantranilsäure zu entfernen, ein grünlich gefärbtes Product erhalten, das in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv moosgrüner Fluorescenz löslich ist. Auf Zusatz von Wasser fällt das Product wieder unverändert, aber in bräunlich gelben Flocken aus. Es ist in Alkali unlöslich; in concentrirter Salzsäure löst es sich sehr schwierig und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden.

Die Reaction dürfte durch folgende Gleichungen wiederzugeben sein:



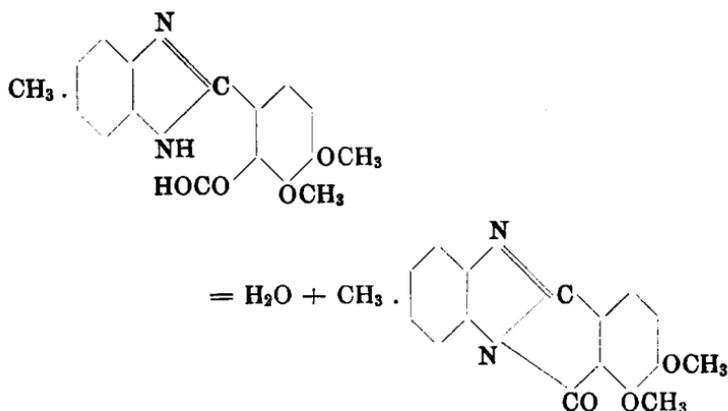
Die angegebene Reaction, welche noch weiter ausgearbeitet werden soll, ist übrigens eine allgemeine, insofern ausser Naphtol, auch Phenol und seine Homologen, ferner Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol und Dioxynaphtaline in demselben Sinne reagiren. Es wäre hierdurch eine Methode gewonnen, welche die Herstellung homologer Acridone sowie der Oxyacridone ermöglichen wird.

Ich beabsichtige auch, die Einwirkung der Natriumphenolate auf die von mir beschriebenen *o*-Brombenzoësäurederivate zu untersuchen, um durch Behandlung der so entstehenden Producte mit wasserentziehenden Mitteln zu substituirtten Xanthonen zu gelangen.

290. A. Bistrzycki und G. Cybulski: Ueber Phtalamidone.
(Eingegangen am 17. Juni.)

Die aus *o*-Diaminen und *o*-Aldehydosäuren entstehenden Amidin-*o*-Carbonsäuren liefern, wie der Eine von uns bereits mitgetheilt¹⁾ hat, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eigenthümliche innere Anhydride, welche Phtalamidone genannt worden sind. Bisher war nur ein Vertreter dieser neuen Körperklasse beschrieben worden, welcher aus der Toluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure erhalten worden war, das Toluylendimethoxyphthalamidon:

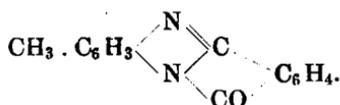
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 629.



Wir stellten daher zunächst einige weitere Phthalimidone dar und verfahren dabei stets in der a. a. O. beschriebenen Weise. Die dazu erforderlichen Amidincarbonensäuren wurden nach den schon früher von dem Einen von uns gemachten Angaben¹⁾ gewonnen, mit Ausnahme der Naphtylenamidincarbonensäure, deren Darstellung im folgenden beschrieben wird.

Die so erhaltenen Phthalimidone krystallisiren alle aus Alkohol in gelben Nadeln, lösen sich in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol mehr oder minder leicht, dagegen nicht oder fast nicht in Wasser, Aether und Ligroin. Auch in concentrirter Schwefelsäure sind sie mit gelbrother Farbe löslich, die bei Zusatz von Wasser verschwindet.

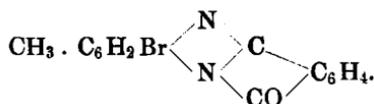
Tolulylenphthalamidon,



Aus Tolulylenamidinbenzenyl-*o*-Carbonsäure. Schmilzt bei 188°

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O
C	77.04	76.68	—	76.92 pCt.
H	4.61	4.46	—	4.27 »
N	—	—	12.26	11.97 »

Bromtolulylenphthalamidon,

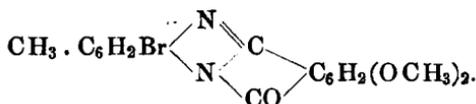


¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1042 u. XXIV, 629.

Aus Bromtoluylenamidinbenzenyl-*o*-Carbonsäure. Schmelzpunkt bei 234 bis 235°.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₅ H ₉ BrN ₂ O
	I.	II.	
C	57.54	—	57.51 pCt.
H	3.27	—	2.88 »
N	—	8.84	8.95 »

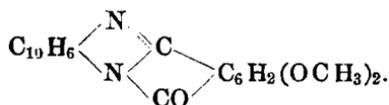
Bromtoluylendimethoxyphthalamidon,



Aus Bromtoluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure. Schmilzt bei 212—213°.

	Gefunden		Ber. für C ₁₇ H ₁₃ BrN ₂ O ₃
	C	H	
C	54.56	—	54.76 pCt.
H	3.71	—	3.49 »

α - β -Naphtylendimethoxyphthalamidon,



Aus der unten beschriebenen Naphtylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure. Dieses Phthalamidon erforderte ein mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, ehe es analysenrein war. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.

	Gefunden		Ber. für C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₃
	C	H	
C	72.85	—	72.73 pCt.
H	4.42	—	4.24 »

Die α - β -Naphtylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure, C₁₀H₆ $\begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, welche das letzt-erwähnte Phthalamidon geliefert hat, war aus *o*-Naphtylendiamin (1 Mol.) und Opiansäure (2 Mol.) genau in der gleichen Weise wie die entsprechende Verbindung¹⁾ aus dem *o*-Toluylendiamin dargestellt worden. Erst nach fünfmaligem Lösen in heissem Eisessig und vorsichtigem Fällen mit Wasser liess sich das Rohproduct in Form

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 627.

weisser, mikroskopischer Nadelchen, die sich zu Büscheln vereinigt hatten, erhalten. Sie schmelzen nach vorheriger Bräunung bei 242° unter Zersetzung und lösen sich in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Eisessigs, sehr wenig oder gar nicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_4$
C	69.39	68.97 pCt.
H	4.97	4.60 »

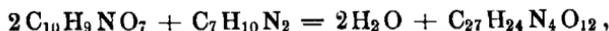
Nachdem wir die oben beschriebenen einfachen Phtalamidone erhalten hatten, war es unsere Absicht, einige Substitutionsproducte derselben aus substituirten Amidincarbonensäuren darzustellen, die von der Nitro- und der Bromopiansäure aus leicht zugänglich schienen. Zu unserem Erstaunen verhielten sich aber die genannten Säuren *o*-Diaminen gegenüber anders als die Opiansäure selbst.

Toluylaldehydinnitrodimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure,
 $C_{27}H_{24}N_4O_{12}$.

Siedende, wässrig-alkoholische Lösungen von Nitroopiansäure (2 Mol.) und *m-p*-Toluylendiamin (1 Mol.) werden mit einander gemischt und die Mischung kurze Zeit im Kochen erhalten. Der sich schnell abscheidende, krystallinische Niederschlag wird mit heissem Alkohol ausgekocht, in Chloroform gelöst und durch Ligroïnzusatz wieder ausgefällt. So erhält man eine hell orangegelbe, bei $205-206^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzende Verbindung, welche in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, sich dagegen in Eisessig und Chloroform in der Hitze ziemlich leicht löst. Sie besitzt Säurenatur. Die Analysen des Körpers wurden, soweit es sich um Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen handelte, mit Hülfe von Bleichromat ausgeführt.

	Gefunden			Berechnet
	I. ¹⁾	II.	III.	für $C_{27}H_{24}N_4O_{12}$
C	54.91	54.56	—	54.36 pCt.
H	4.53	4.51	—	4.03 »
N	—	—	9.95	9.39 »

Der Körper ist demnach aus zwei Molekülen der Nitrosäure und einem Molekül des Diamins entstanden:



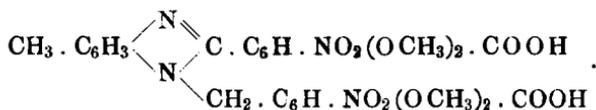
während die Opiansäure selbst auf Diamine in äquimolekularem Verhältniss einwirkt. Beide Reactionen lassen sich leicht erklären auf Grund der Arbeiten Hinsberg's²⁾, welcher nachgewiesen hat, dass

¹⁾ Mit Alkohol ausgekochtes Rohproduct.

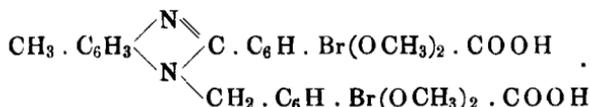
²⁾ Diese Berichte XIX. 2025. XX, 1585.

die Aldehyde auf *o*-Diamine in zweierlei Weise reagiren, entweder unter Bildung von Amidinen oder von Ladenburg's Aldehydinen, d. h. substituirten Amidinen, je nachdem ein oder zwei Moleküle der Säure auf ein Molekül des Diamins einwirken.

Dementsprechend entstehen, wie bereits mitgetheilt, aus *o*-Aldehydosäuren selbst und *o*-Diaminen Amidincarbonensäuren. Die obige Nitroaldehydosäure dagegen hat eine Aldehydincarbonensäure geliefert, deren Constitution folgender Formel entspricht:



Diese Verschiedenheit im Verhalten der Opian- und der Nitroopiansäure ist nicht vereinzelt. Beide Säuren reagiren öfters verschieden, z. B. gegen Phenylhydrazin¹⁾ oder gegen Hydrazobenzol²⁾. Toluylaldehydinbromdimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure,



Auch die Bromopiansäure³⁾ liefert gleich der Nitrosäure eine Aldehydincarbonensäure, deren Darstellung genau wie die der soeben beschriebenen erfolgte. Die aus Chloroform-Ligroin umkrystallisirte Substanz bildet weisse Nadeln, die bei 213° unter Gelbfärbung und Zersetzung schmelzen und in ihrer Löslichkeit der entsprechenden Nitrosäure sehr ähneln.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_8$
C	49.12	48.80	48.79 pCt.
H	3.93	3.78	3.61 »

Die Phtalamidone sind durch Austritt eines Moleküls Wasser aus Amidincarbonensäuren entstanden. Durch Aufnahme eines Moleküls Wasser vermögen sie wieder in die zugehörige Amidincarbonensäure überzugehen. Der Vorgang wurde an dem Toluylendimethoxyphthalamidon näher verfolgt. Die gelbrothe Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wurde mit soviel Wasser versetzt, dass Entfärbung eintrat, sodann einige Zeit gekocht, darauf abgekühlt, mit Ammoniak ganz schwach alkalisch und schliesslich mit Essigsäure

¹⁾ Liebermann, diese Berichte XIX, 764.

²⁾ Bistrzycki, diese Berichte XXI, 2521.

³⁾ Vgl. die folgende Abhandlung von K. Tust.

schwach sauer gemacht. Dabei fiel ein weisser Körper aus, der sich nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform-Ligroïn als identisch mit der Toluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure erwies.

Alkoholadditionsprodukte der Phtalamidone.

Die Phtalamidone können nicht nur Wasser, sondern auch ein Molekül Alkohol aufnehmen. Zunächst wurde eine solche durch Alkoholaddition entstandene Verbindung erhalten als Nebenproduct beim Umkrystallisiren des Bromtoluylenphtalamidons aus Alkohol. Die durch fractionirte Krystallisation aus Chloroform-Ligroïn gereinigte, in weissen Krystalldrusen anschliessende Verbindung schmilzt bei 255 bis 256° und ist in siedendem Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform sehr leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}BrN_2O_2$
C	56.83	56.82 pCt.
H	4.37	4.18 »

Die Substanz wurde in so geringer Menge erhalten, dass eine nähere Untersuchung nicht möglich war.

Mit ihr isomer ist eine Verbindung, welche gleichfalls aus demselben Bromtoluylenphtalamidon durch Alkoholaufnahme darstellbar ist nach einem Verfahren, nach welchem alle Phtalamidone mit Leichtigkeit in Alkoholadditionsproducte überführbar sind.

Uebergiesst man ein Phtalamidon mit einer zur Lösung bei weitem nicht ausreichenden Menge absoluten Alkohols, setzt eine Spur alkoholisches Kali hinzu und kocht, so geht das Phtalamidon sofort in Lösung. Dieselbe wird einige Minuten im Sieden erhalten und dann vorsichtig mit Wasser versetzt. Aus der farblosen Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle ab, welche aus verdünntem Alkohol oder aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt werden. Die Analysen dieser Verbindungen, welche übrigens einen basischen Character besitzen, ergaben, dass sie aus den zugehörigen Phtalamidonen durch Aufnahme eines Moleküls Alkohol entstanden sind. Ueber die Art, wie diese Aufnahme zustande kommt, sind wir Näheres mitzuthellen noch nicht in der Lage.

Versuche, die Körper mit starkem alkoholischen Kali zu verseifen, haben bei der geringen Menge der uns zur Verfügung stehenden Substanzen noch nicht zu entscheidenden Resultaten geführt. Wir verzichten daher noch darauf, die Verbindungen mit Namen zu belegen. Erhalten und analysirt sind bisher die folgenden:

Alkoholadditionsproduct aus Toluylenphtalamidon.

Lange, weisse Nadeln, leicht löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Schmilzt bei 163—164° unter Gelbfärbung.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2$
C	72.89	72.86 pCt.
H	5.99	5.71 »

Alkoholadditionsproduct aus Bromtoluylenphtalamidon.

Kleine Prismen aus Chloroform-Ligroin. Besitzt etwa die Löslichkeit der vorigen Verbindung. Schmilzt bei 137—139°.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}BrN_2O_2$
C	56.35	56.82 pCt.
H	4.26	4.18 »

Alkoholadditionsproduct
aus Toluylendimethoxyphtalamidon.

Etwas schwerer löslich als die vorigen. Schmelzpunkt bei 173°.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{20}N_2O_4$
C	67.27	67.06 pCt.
H	6.33	5.88 »

Reduktion der Phtalamidone.

Heisse Lösungen der Phtalamidone werden durch allmähliges Eintragen von Zinkstaub entfärbt. Ist dies geschehen, so fällt Ammoniak aus den filtrirten Lösungen weisse Niederschläge, die sich ans verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen und sich als Basen erweisen. Die Analyse lehrt, dass sie durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen aus dem entsprechenden Phtalamidon entstanden sind. Diese Hydri- rung kann in sehr verschiedener Weise erfolgen; es ist bisher noch nicht festgestellt, wie sie vor sich geht.

Tetrahydrotoluylenphtalamidon, $C_{15}H_{14}N_2O$.

Weisse, mikroskopische Nadeln, die 186—187° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$
C	75.41	75.63 pCt.
H	6.09	5.88 »

Tetrahydrotoluylendimethoxyphtalamidon,
 $C_{17}H_{18}N_2O_3$.

Weisse, büschelförmig vereinigte Kryställchen. Löslichkeit wie bei der vorigen Verbindung. Schmelzpunkt bei 248°.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_3$
C	68.24	68.46 pCt.
H	5.94	6.04 »

Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu
Berlin.