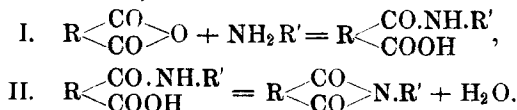


196. A. Piutti und G. Abati: Ueber einige Amidoderivate der Phtalsäure.

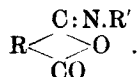
[Mittheilung aus dem chem.-pharm. Institut der Universität Neapel.]

(Eingegangen am 3. März 1903.)

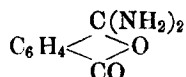
Lässt man Ammoniak oder ein primäres Amin auf Phtalsäureanhydrid einwirken, so verläuft bekanntlich die Reaction (in äquimolekularem Verhältniss) in zwei Phasen:



Während von der Säure, die bei I gebildet wird, nur eine Form bekannt ist, kennen wir für die Imide auch eine andere, symmetrische Form:



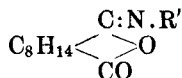
Kuhara¹⁾ stellte, indem er wässriges Ammoniak auf Phtalylchlorid einwirken liess, ein bei 192° schmelzendes, dem gewöhnlichen isomeres Phtalimid dar. Es ist aber später Kuhara nicht mehr gelungen, denselben Körper wieder darzustellen, wohl aber Allendorff²⁾ (Schmp. 187°), und fast gleichzeitig Augers³⁾, der das Phtalimid bei der Einwirkung von Salzsäure auf asymmetrisches Phtalamid erhielt, welchem er die Formel:



(Schmp. 145°) zuschrieb.

Der Unterschied zwischen den Schmelzpunkten kann auf die verschiedene Art, mit der diese Bestimmung vorgenommen wurde, zurückgeführt werden.

Zwei Jahre später stellten Hoogewerff und van Dorp⁴⁾ bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid auf Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Campheraminsäuren die betreffenden Isomide her, deren Schmelzpunkte von denjenigen der symmetrischen Imide verschieden sind, und schrieben den Körpern die Formel:



zu.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 3, 26.

²⁾ Diese Berichte 24, 2348 [1891].

³⁾ Ann. Chem. Phys. [6] 22, 289 [1891].

⁴⁾ Rec. trav. chim. 12, 12 [1893].

In demselben Jahre hat E. Castellaneta¹⁾ im hiesigen Laboratorium im Anschluss an analoge Arbeiten die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf *p*-Amidophenole studirt; damals wurde zum ersten Male beobachtet, dass das *p*-Methoxyphenylphtalimid in zwei verschiedenen Modificationen, die eine weiss, die andere gelb, existirt, die leicht in einander übergeführt werden können.

1894 stellten Hoogewerff und van Dorp²⁾ bei der Fortsetzung ihrer Arbeit das Isomethyl- und Isobenzyl-Phtalimid dar; der Schmelzpunkt dieser Körper lag wesentlich niedriger als derjenige der entsprechenden symmetrischen Imide. Diese Forscher nahmen auch für ihre Körper eine asymmetrische Constitution an.

In demselben van Dorp'schen Laboratorium stellte zwei Jahre später van der Meulen³⁾ auf analogem Wege das Isophenylphtalimid (Schmp. 115–116°) dar; während 1901 Kuhara und Fukui⁴⁾ bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Anilin bei niedriger Temperatur einen Körper erhielten, den sie, ohne die van der Meulensche Arbeit zu beachten, als asymmetrisches Phenylphtalimid auffassten, der aber, nach Hoogewerff und van Dorp⁵⁾, nichts anderes als das Phtaldiphenyldiamid ist ($C_6H_4[CO.NH.C_6H_5]_2$).

Im hiesigen Laboratorium haben wir in Fortsetzung der Arbeit von E. Castellaneta die Einwirkung von zweibasischen (besonders ungesättigten) organischen Säuren (auch in Form von Estern und Anhydriden) auf Ammoniak, Amine und Aminophenole verfolgt⁶⁾; wir möchten, obwohl durch das angesammelte Thatfachenmaterial die Natur der isomeren Imide nicht ganz erklärt werden kann, doch nicht zögern, die Ergebnisse unserer Untersuchungen zu veröffentlichen.

A. Säuren.

a) Phtalsäuren.

Phenylphtalaminsäure (Phtalanilsäure), $C_{14}H_{11}O_3N$. — Schon von Laurent und Gerhardt⁷⁾ erhalten. Zur Darstellung wurden äquimolekulare Mengen von Phtalsäureanhydrid und Anilin, in Aceton gelöst, vermischt. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur oder bei -15° , so kommt in beiden Fällen, beim Vermischen der Lösungen, eine sofort verschwindende gelbe Färbung zum Vorschein.

¹⁾ Auszug aus d. Inaug.-Dissertation; Orosi 16, 289 [1893].

²⁾ Rec. trav. chim. 13, 93 [1894]. ³⁾ Rec. trav. chim. 15, 282 [1896].

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. 26, 454 [1901].

⁵⁾ Rec. trav. chim. 21, 339 [1902]. ⁶⁾ Gazz. Chim. Ital. 31, 375 [1901].

⁷⁾ Jahresbericht über Fortschritte der Chemie 1847/48, 605.

Reactionen: In wässrig-alkoholischer Lösung lieferte die Säure einmal, mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung vermischt, sofort eine tief rothviolette Färbung, sonst trat die Färbung erst nach einem oder zwei Tagen ein.

p-Oxyphenylphthalaminsäure, $C_{14}H_{11}O_4N$. — Schmelzpunkt $220-225^{\circ}$ ¹⁾. Schon von dem Einen von uns auf indirectem Wege aus dem entsprechenden Imid dargestellt²⁾. Direct kamen wir folgendermaassen an's Ziel, indem wir in einem Mörser äquimolekulare Mengen von Phthalsäureanhydrid und *p*-Amidophenol innig mischten, der Masse ein wenig Aceton zugaben und die entstandene Lösung weiterrührten.

Reactionen. Nimmt mit Eisenchlorid erst nach einem Tage die violette Färbung an.

p-Methoxyphenylphthalaminsäure, $C_{15}H_{13}O_4N$. Schmp. $180-185^{\circ}$. Zur indirecten Darstellung kann man das zugehörige Imid in alkoholischem Kali auflösen und die Säure mit der berechneten Menge Schwefelsäure ausfällen; für die directe Darstellungsweise wird genau ebenso verfahren, wie weiter oben bei der Phenylphthalaminsäure angegeben wurde.

Beim Verdunsten alkoholischer Lösungen scheidet sich das Imid gewöhnlich in weissen, manchmal aber auch in gelben Nadeln aus.

Reactionen. Mit Eisenchlorid entsteht nach und nach eine rothviolette, nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen tief violet werdende Färbung.

p-Aethoxyphenylphthalaminsäure, $C_{16}H_{15}O_4N$. In analoger Weise wie die oben beschriebenen Säuren dargestellt. Weisses Nadelchen vom Schmp. $160-165^{\circ}$.

Reactionen. Mit Eisenchlorid liefert die Säure nach und nach eine rothviolette Färbung, die nach 10 Minuten tief violet wird.

¹⁾ Bemerkung. Da diese Säuren sehr leicht unter Wasseraustritt in die betreffenden Imide übergehen und die Schmelzpunkte, in üblicher Weise bestimmt, fast immer denjenigen der Imide gleich sind, haben wir die Schmelzpunktröhrchen in ein Schwefelsäurebad eingetaucht, das auf eine Temperatur von 5 zu 5° niedriger als der Schmelzpunkt des Imids erwärmt wurde, bis man zu einer Temperatur kam, wo der Körper nicht mehr schmolz. So schmilzt z. B. die *p*-Oxyphenylphthalaminsäure, wie gewöhnlich erhitzt, wie das entsprechende Imid bei 289° ; lässt man aber das Schmelzpunktröhrchen in Schwefelsäurebad, das auf eine niedrigere Temperatur als 289° erhitzt ist, tauchen, so beobachtet man Folgendes: Bis 225° schmilzt die Säure sofort, um nachher wieder zu erstarren, weil sie in Imid übergeht; bei 220° schmilzt aber die Säure nicht mehr. Daher haben wir als Schmelzpunkt dieser und anderer analog gebauter Säuren dasjenige Temperaturintervall von 5° gewählt, in welchem die wirkliche Schmelztemperatur liegt, die wie ersichtlich, schwer genauer ermittelt werden kann.

²⁾ Gazz. Chim. Ital. 16, 252.

b) Hydrophthalsäuren.

Phenyl- Δ_1 -hydrophthalaminsäure, $C_{14}H_{15}O_3N$. Zur Darstellung vermischt man äquimolekulare Mengen von Anilin und Δ_1 -Hydrophthalsäureanhydrid ¹⁾, beide in Aceton gelöst. Kleine weisse Krystalle vom Schmp. 155°.

Reactionen. Mit Eisenchlorid keine violette Färbung, die Lösung nimmt dagegen eine schwach grünliche Farbe an.

p-Oxyphenyl- Δ_1 -hydrophthalaminsäure, $C_{14}H_{15}O_4N$. Es wurde genau so verfahren wie weiter oben bei der *p*-Oxyphenylphthalaminsäuredarstellung angegeben ist. Kleine fleischfarbige Krystalle vom Schmp. 170—175°.

Reaction mit Eisenchlorid. Die violette Färbung tritt nach einigen Augenblicken ein.

p-Methoxyphenyl- Δ_1 -hydrophthalaminsäure, $C_{15}H_{17}O_4N$. Die Darstellung verläuft den oben beschriebenen analog. Weissliche Kryställchen vom Schmp. 150—155°.

Reaction mit Eisenchlorid. Die indirect aus dem Imid oder direct dargestellte Säure liefert sofort die rothviolette Färbung.

p-Aethoxyphenyl- Δ_1 -hydrophthalaminsäure, $C_{16}H_{19}O_4N$. Diese Säure wurde in analoger Weise dargestellt; als Lösungsmittel kam jedoch Benzol zur Verwendung. Schmp. ungefähr 145°.

Weisse Kryställchen, in der Wärme mit gelber Farbe in Alkohol, Aether und Benzol, mit orangegelber Farbe in Aceton löslich.

Reaction mit Eisenchlorid. Nach einigen Augenblicken tritt die rothviolette Färbung ein.

Allgemeines Verhalten der oben beschriebenen Aminsäuren.

Langsam erwärmt, schmelzen sie allgemein bei einer Temperatur, die niedriger liegt als die angegebene, nach der S. 998 beschriebenen Methode bestimmte, indem sie in Imide übergehen; manchmal gehen sie, z. B. die Phenyl- und *p*-Oxyphenyl-Phtalaminsäure, ohne zu schmelzen, in das entsprechende Imid über.

Aus den Lösungen, besonders aus den alkoholischen, scheiden sich ganz oder theilweise die zugehörigen Imide aus. Die Reactionen mit Eisenchlorid treten nur in wässrig-alkoholischen Lösungen sofort ein. Die Lösung in 90-proc. Alkohol reagirt nicht sofort, sondern die Färbung kommt erst nach einem Tage, manchmal auch später, zum Vorschein.

¹⁾ Das zu unseren Versuchen verwendete Δ_1 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid haben wir nach Baeyer (Ann. d. Chem. 258, 203) dargestellt, indem wir die mittels Hydrirung des Phthalsäureanhydrids dargestellte Δ_2 -Tetrahydrophthalsäure auf 220—230° erhitzen. Das Anhydrid wurde aus Aether und Benzol gereinigt; es schmilzt bei 71° (74° nach Baeyer) und verflüchtigt sich leicht auf dem Wasserbade.

Die Schmelztemperatur verläuft in den beiden Säurereihen analog; sie liegt höher beim *p*-Oxyphenylderivat, niedriger bei den Phenyl- und Aethoxyphenyl-Abkömmlingen.

Die Leichtigkeit des Ueberganges in die betreffenden Imide nimmt bei den Hydrophthalaminsäuren ab, von der *p*-Oxyphenyl zu der *p*-Methoxyphenyl-, der Aethoxyphenyl- und der Phenyl-Säure.

B. Imide.

a) Phtalimide.

Phenylphtalimid, $C_{14}H_9O_2N$. Die symmetrische Form ist von Laurent und Gerhardt¹⁾ durch Destilliren von Phtalsäure und Anilin dargestellt worden, ferner von dem Einen von uns durch Erwärmen von Phtalimid und Anilin²⁾. Michael und Palmer stellten sie endlich dar, indem sie eine Lösung von saurem phtalsaurem Anilin sich selbst überliessen³⁾. Schmp. 203°.

Kuhara und Fukui⁴⁾ erwähnen eine Substanz, die sie für das asymmetrische Imid ansehen und bei der Aufeinanderwirkung von ätherischen Lösungen von Phtalylechlorid und Anilin bei -10° bekommen haben. Schmp. 218°. Mikroskopische, nadelförmige, weisse Krystalle. In neuester Zeit unterzogen Hoogewerff und van Dorp die Arbeit von Kuhara und Fukui einer Nachprüfung und kamen zur Schlussfolgerung, dass die von den genannten Forschern für asymmetrisches Phtalimid angesehene Substanz nichts anderes als Phtal-diphenyldiamid ist.

Die asymmetrische Form stellte van der Meulen⁵⁾ durch Behandlung der Phenylphtalaminsäure mit Acetylchlorid dar. Schmp. 115—116°; aus Aether umkrystallisirt, schmilzt sie nach Hoogewerff und van Dorp⁶⁾ bei 120—122°. Beim Erwärmen auf 250° geht sie langsam in das symmetrische Phenylphtalimid über.

Die aus hydroalkoholischen Lösungen von Phenylphtalaminsäure sich ausscheidenden Imid-Krystalle sind weiss und schmelzen bei 203°.

p Oxyphenylphtalimid, $C_{14}H_9O_3N$. Schon von dem Einen von uns⁷⁾ durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf *p*-Amidophenol dargestellt. Schmp. 287—288°. Die aus den wässrig-alkoholischen Lösungen der zugehörigen Aminsäure sich ausscheidenden Imid-Krystalle sind diesen gleich und schmelzen bei derselben Temperatur.

p-Methoxyphenylphtalimid, $C_{15}H_{11}O_3N$. Dieses schon im hiesigen Laboratorium von E. Castellaneta⁸⁾ dargestellte Imid

¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte d. Chem. 1847/48, 605. — Döbner, Ann. d. Chem. 210, 267. ²⁾ Diese Berichte 16, 1322 [1883].

³⁾ Amer. Chem. Journ. 9, 202. ⁴⁾ loc. cit. ⁵⁾ loc. cit. ⁶⁾ loc. cit.

⁷⁾ Gazz. Chim. Ital. 16, 252. ⁸⁾ loc. cit.

kann in zwei Formen bestehen, einer weissen und einer gelben, die man gewöhnlich gleichzeitig bekommt, entweder bei der indirecten Darstellungsweise aus der entsprechenden Aminsäure, oder direct bei der Reaction von Phtalsäureanhydrid und *p*-Anisidin in Lösung oder durch Schmelzen.

Ganz gelb bekommt man das Imid, wenn man es aus siedendem Alkohol umkrystallisirt; ganz weiss, wenn man die gelbe Form mit Benzol bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Beide Formen gehen in einander über, auch ohne Gegenwart von Lösungsmitteln und bei Zimmertemperatur.

α) Weisse Form. Beim Erwärmen wird sie zwischen 140° — 145° gelb, um bei ca. 155° wieder weiss zu werden und so bis 162° zu bleiben. Bei 162° schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. In Gegenwart von Lösungsmitteln, Benzol ausgenommen, wird sie auch bei gewöhnlicher Temperatur gelb; die Lösungen, mit Ausnahme derjenigen in Petroläther, sind gelb gefärbt; daraus scheidet sich das Imid ab; aus den Alkoholen in der gelben Form, aus Benzol, Toluol und Petroläther gewöhnlich in der weissen Form.

Hr. Prof. E. Scacchi untersuchte einige sehr schöne, durch Verdunsten von Acetonlösungen erhaltene Krystalle, und theilte folgende Resultate mit:

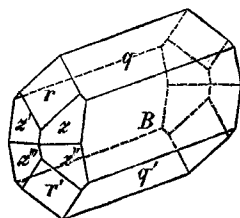
Rombisches System:

$a : b : c = 1.0096 : 1 : 1.0464$.

Beobachtete Formen:

$B = (010)$, $r = (101)$, $q = (011)$, $z = (211)$.

Gefundene Combination: $Bqrz$.



Winkel	berechnet	Mittel	beobachtet	
			Z.	Grenze
$rr' = 101 : 101$	$87^{\circ} 57'$	$87^{\circ} 51'$	2	$87^{\circ} 47' - 87^{\circ} 55'$
$qq'' = 011 : 0\bar{1}1$	$92^{\circ} 36'$	$92^{\circ} 39'$	4	$92^{\circ} 34' - 92^{\circ} 43'$
$qB = 011 : 010$	$43^{\circ} 42'$	$43^{\circ} 47'$	2	$43^{\circ} 43' - 43^{\circ} 51'$
$rB = 101 : 010$	$90^{\circ} 00'$	$89^{\circ} 56'$	3	$89^{\circ} 30' - 90^{\circ} 10'$
$zz''' = 211 : 2\bar{1}\bar{1}$	$69^{\circ} 51'$	$69^{\circ} 59'$	4	$69^{\circ} 50' - 70^{\circ} 13'$
$zq = 211 : 011$	$55^{\circ} 04'$	$54^{\circ} 56'$	5	$54^{\circ} 34' - 55^{\circ} 18'$
$zz' = 211 : 2\bar{1}1$	—	$48^{\circ} 54'$	5	$48^{\circ} 46' - 48^{\circ} 56'$
$zB = 211 : 010$	$65^{\circ} 33'$	$65^{\circ} 29'$	3	$65^{\circ} 14' - 65^{\circ} 41'$
$zz'' = 211 : 2\bar{1}\bar{1}$	—	$46^{\circ} 36'$	6	$46^{\circ} 31' - 46^{\circ} 43'$
$rq = 101 : 011$	$61^{\circ} 20'$	$61^{\circ} 22'$	3	$61^{\circ} 16' - 61^{\circ} 28'$
$rz = 101 : 211$	$30^{\circ} 09'$	$30^{\circ} 05'$	4	$29^{\circ} 58' - 30^{\circ} 11'$
$z'q = 2\bar{1}1 : 211$	$91^{\circ} 29'$	$91^{\circ} 38'$	1	—
$z''q = 2\bar{1}\bar{1} : 011$	$88^{\circ} 31'$	$88^{\circ} 32'$	1	—

Die Krystalle stellen grosse Tafeln dar nach der Fläche *B*, oder etwas verlängerte Prismen nach der Axe *a*. Die Krystallflächen sind schön glänzend; die Flächen *z* und *r* sind sehr gut für goniometrische Messungen geeignet, während die Flächen *B* und *q* selten eben sind und sich für goniometrische Messungen nicht gut eignen.

Bruch: uneben; Spaltbarkeit: nicht beobachtet.

Auf den *B*- und *q*-Flächen wurden optische Auslöschungen parallel den Combinationskanten beobachtet.

Das gefundene Molekulargewicht ist = 226 und wurde mittels der kryoskopischen Methode in Essigsäurelösung bestimmt; die mittels der Siedepunkterhöhung in Benzollösung erhaltene Zahl = 238 (Mittel aus zwei Bestimmungen: 254 und 222), während theoretisch sich 253 berechnen lässt.

β) Die gelbe Form wird bei 158.5° weiss, und bleibt so bis 161.5°; bei dieser Temperatur schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit; beim Abkühlen erstarrt sie zu einer theils gelben, theils weissen Masse. Zu Lösungsmitteln verhält sie sich der weissen Form sehr ähnlich.

Das in Essigsäurelösung durch Gefrierpunkterniedrigung bestimmte Molekulargewicht ergab 245.5 (Mittel aus zwei Bestimmungen: 240 und 251).

p-Aethoxyphenylphtalimid, $C_{16}H_{13}O_3N$. Ebenfalls in zwei Modificationen erhältlich, gelb und weiss je nach den verschiedenen Lösungsmitteln, aus denen es umkrystallisirt wird. Die gelbe Modification war schon von E. Castellaneta¹⁾ erhalten worden. Die Darstellungsmethoden sind den oben beschriebenen gleich.

Das Imid krystallisirt aus Essigsäure und Essigester in gelben Nadelchen, aus Alkohol in weissen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, scheidet es sich beim Verdünnen weiss aus; ebenfalls weiss wird es aus den wässrig-alkoholischen Lösungen der betreffenden Aminsäure erhalten. Der Schmelzpunkt beider Modificationen liegt bei 206.5°; sie schmelzen zu einer gelben, beim Abkühlen zu einer gleichfalls gelben, festen Masse erstarrenden Flüssigkeit.

b) Hydrophthalimide.

Sie wurden allgemein in alkoholischer Lösung erhalten.

Phenyl-*A*₁-hydrophthalimid, $C_{14}H_{13}O_2N$. Krystallisirt in weissen Blättchen oder Nadeln und schmilzt bei 137°, wobei es bis zur Schmelztemperatur weiss bleibt. Die Lösungen sind farblos.

p-Oxyphenyl-*A*₁-hydrophthalimid, $C_{14}H_{13}O_3N$. Aus allen Lösungsmitteln krystallisirt es in dunkelgelb gefärbten Prismen aus; die Lösungen zeigen dieselbe Färbung. Schmp. 178°.

¹⁾ loc. cit.

p-Methoxyphenyl- Δ_1 -hydrophthalimid, $C_{15}H_{15}O_3N$. Hier erhält man wieder die gelbe und die weisse Modification, je nach der Temperatur, bei der es sich aus dem Lösungsmittel ausscheidet. Bei einer Temperatur unterhalb von 70° stellen die Krystalle weisse Blättchen oder Nadeln dar; ist aber die Temperatur höher als 70° , so scheidet es sich aus sehr concentrirten Lösungen in citronengelb gefärbten Krystallen ab.

α) Die weisse Modification wird, langsam erhitzt, zwischen $75 - 80^\circ$ gelb, schmilzt bei 108° ; schnell erhitzt schmilzt sie dagegen bei 95° zu einer gelben Flüssigkeit, die je nach der Schnelligkeit des Erwärmens mehr oder weniger leicht zu einer gelben, bei 108° wieder schmelzenden Masse erstarrt. Sie ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; die Lösungen sehen auch in der Kälte gelb aus.

Die auf kryoskopischem Wege vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung ergab 258 (in Essigsäurelösung); berechnet 257.

Die Bestimmung der Umwandlungstemperatur wurde so vorgenommen, dass in ein Reagensglas ein wenig weisses Imid mit so viel Wasser gebracht wurde, dass das Quecksilberreservoir eines in $\frac{1}{10}^\circ$ eingetheilten Baudin'schen Thermometers vollständig bedeckt blieb. Das Reagensglas wurde jetzt in einen Schmelzpunktbestimmungsapparat eingebracht, der sehr langsam erwärmt wurde. Das Auftreten der ersten gelben Krystalle erfolgte bei $71.5 - 72^\circ$. Die Umwandlung geht aber sehr langsam bis gegen 85° zu vor sich, da das Imid in Wasser so gut wie unlöslich ist.

Um die Umwandlungstemperatur und die durch diese eventuell veranlasste Volumenveränderung besser studiren zu können, haben wir ein Dilatometer nach den van't Hoff'schen Angaben¹⁾ benutzt. Zur Erwärmung kam ein ca. 10 L fassender, mit Rührwerk versehener Thermostat zur Verwendung. Das Dilatometer wurde mit ca. 3 g Imid beschickt und mit einem vorher controllirten, in $\frac{1}{10}^\circ$ eingetheilten Baudin'schen Thermometer oder mittels eines ebenfalls controllirten, in $\frac{1}{5}^\circ$ eingetheilten Geissler'schen Thermometer beobachtet.

In der beigefügten graphischen Darstellung (S. 1004) bedeuten die Abscissen die Temperaturen und die Ordinaten die Höhen (in mm ausgedrückt) der Flüssigkeitssäule in der Dilatometercapillare. Die Versuche sind nach dem Datum geordnet, da sie alle mit demselben Präparat ausgeführt wurden, das auch nach dem letzten Versuch grösstentheils in der weissen Form blieb.

Zeitintervalle zwischen den Beobachtungen:

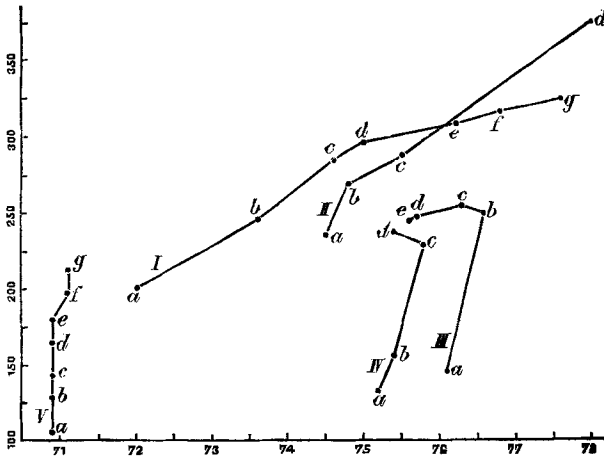
	a—b	b—c	c—d	d—e	e—f	f—g
I.	95'	90'	90'	80'	60'	45'
II.	60'	30'	150'	—	—	—
III.	115'	45'	75'	40'	—	—
IV.	25'	75'	60'	—	—	—
V.	23'	19'	34'	15'	30'	32'

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 17, 50.

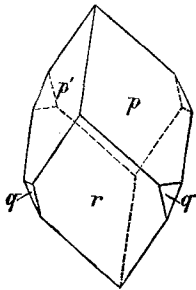
Bemerkungen: Versuch I. Nach beendetem Versuch zeigt das Imid gar keine Veränderung.

Versuch II. Als nach beendetem Versuch das Dilatometer aus dem Thermostaten herausgenommen war, traten verschiedene gelbe Flecken in der weissen Masse auf.

Versuch VI. Als das Dilatometer 83' lang bei der constanten Temperatur von 67.6° gehalten wurde, konnte keine Veränderung in der Höhe der Flüssigkeitssäule beobachtet werden.



3. Gelbe Modification. Sie tritt in schönen citronengelben Krystallen auf und schmilzt bei 108° zu einer gelben, beim Abkühlen zu einer ebenfalls gelben Masse erstarrenden Flüssigkeit. Aufgelöst geht sie in die weisse Form über, wenn das Imid aus seinen Lösungen bei unterhalb 70° liegenden Temperaturen abgeschieden wird.



Hr. Prof. E. Scacchi untersuchte die aus Benzollösung auf dem Wasserbade erhaltenen Krystalle:

Monoklines System.

$$a : b : c = 1.33470 : 1 : 1.16598$$

$$\beta = 87^{\circ} 49'.$$

Beobachtete Formen:

$$p \ (221), \ q \ (2\bar{2}\bar{1}), \ r \ (20\bar{1}).$$

Gefundene Combinationen: pr, prq .

Winkeln	berechnet	Mittel	beobachtet	
			Z.	Grenze
$pp'' = 221 : 22\bar{1}$	—	$82^{\circ} 34'$	5	$82^{\circ} 29' - 82^{\circ} 43'$
$pq = 221 : 22\bar{1}$	$37^{\circ} 54'$	$37^{\circ} 39'$	7	$37^{\circ} 06' - 38^{\circ} 11'$
$pr = 221 : 20\bar{1}$	—	$70^{\circ} 28'$	8	$70^{\circ} 07' - 70^{\circ} 35'$
$qp' = 22\bar{1} : 22\bar{1}$	$69^{\circ} 08'$	$69^{\circ} 03'$	8	$68^{\circ} 46' - 69^{\circ} 30'$
$qr = 22\bar{1} : 20\bar{1}$	—	$49^{\circ} 39'$	7	$49^{\circ} 02' - 49^{\circ} 43'$

Die Krystalle stellen schwefelgelbe, spitze, durchscheinende, sehr leicht zerbrechliche Rhomboëder dar. Sie sind gewöhnlich aus der Vereinigung verschiedener, parallel orientirter Krystalle gebildet, sodass ein grosser Krystall mit treppenartigen Flächen entsteht.

Die Flächen p und r kommen immer vor und können kaum zu goniometrischen Messungen verwendet werden; die Flächen q dagegen treten selten auf, sind sehr klein und wenig schön ausgebildet. Die oben angegebenen Messungen sind als die wahrscheinlichsten zu betrachten und rühren von vielen Beobachtungen einer grossen Zahl von Krystallen her. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Das Material war für optische Bestimmungen unbrauchbar.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Essigsäurelösung, die mit dem Imid selbst bei Siedetemperatur nicht reagirt, mittels der ebullioskopischen Methode vorgenommen.

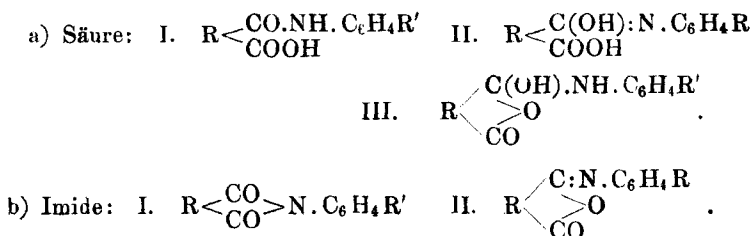
Gefundenes Molekulargewicht: 295 und 280; berechnet 257.

p-Aethoxyphenyl- Δ_1 -hydrophthalimid, $C_{16}H_{17}O_3N$. Es stellt strohgelbe, bei 137° schmelzende und vor dem Schmelzen gelb werdende Nadeln dar. Die alkoholische, ätherische und benzolische Lösung sind canariengelb gefärbt, diejenige in Aceton orange gelb.

Es ist auch für die Imide die Uebereinstimmung in den Schmelztemperaturen der Derivate der beiden Reihen auffallend; der Schmelzpunkt liegt höher bei den *p*-Oxyphenylderivaten, niedriger bei den *p*-Methoxyphenylderivaten, und er ist gleich oder fast gleich bei den Phenyl- und Aethoxyphenyl-Derivaten der einzelnen Reihen.

Schlussfolgerungen.

Sieht man von den möglichen, durch die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff bedingten Configurationen ab, so kann man sich für die im Vorstehenden beschriebenen Amidoderivate folgende Structurformeln denken:



Was die Säuren anbetrifft, so ist Formel III wenig wahrscheinlich, da die isolirten Körper leicht Carbonate zersetzen, und von den beiden Formen I und II, Carbonylform und Enolform, haben wir

nur eine, die weisse, beobachtet, der wahrscheinlich Formel I zugeschrieben werden muss, weil diese Form stabiler ist¹⁾.

Es ist jedoch anzunehmen, dass in den meisten Fällen in Lösung auch die tautomere Enolform vorhanden ist, weil Eisenchlorid gleich oder nach einiger Zeit eine violette oder eine weinrothe Färbung giebt.

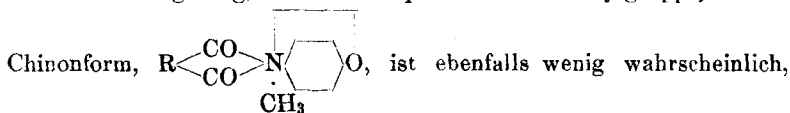
Die bis jetzt betreffs der Imide angesammelten Thatsachen erlauben definitive Schlussfolgerungen noch nicht. Die in der Litteratur beschriebenen symmetrischen und asymmetrischen Formen zeigten dieselbe Farbe, und ihre Schmelzpunkte liegen häufig ziemlich weit aus einander, wie aus Folgendem ersichtlich ist:

	Symm. Form	Asymm. Form.	
Methylcampherimid	40—42°	(α) 134—135° (β) 85—86.5°	} Hoogewerff und van Dorp [1893—1894].
Aethylcampherimid	47—48°	80—82°	
Benzylcampherimid	58—62°	63—66°	
Hemipinbenzylimid	128—132°	(α) 99—100° (β) 80—81°	} van der Meulen [1896].
Phenylphtalimid	208°	115—116°	

Eine gegenseitige Umwandlung der beiden Modificationen ist nicht beobachtet worden; nur der Uebergang durch Wärme der asymmetrischen labilen Form in die symmetrische, stabilere Form konnte festgestellt werden.

In den oben besprochenen Fällen handelte es sich aber um weisse und gelbe Imide, deren Schmelzpunkte nahe an einander liegen, bei denen die eine Form selbst in neutralen Lösungsmitteln so leicht in die andere übergeht, dass wir bis jetzt keine charakteristischen chemischen Reactionen auffinden konnten, um sie bei dem Constitutionsstudium nützlich zu verwenden. Von Tautomerie kann hier nicht gesprochen werden, da kein bewegliches Wasserstoffatom vorhanden ist; um Polymerie kann es sich auch nicht handeln, da die Molekulargewichte der weissen Modificationen auf kryoskopischem Wege, und diejenigen der gelben Modificationen auf ebullioskopischem Wege bestimmt, identische Ergebnisse lieferten.

Die Umlagerung, durch Transposition der Methylgruppe, in die



da es uns nicht geglückt ist, aus dem Methoxyphenylphtalimid ein Oxim darzustellen.

Für die gelben und weissen Imide kann man also nicht an einen Unterschied der chemischen Structur, vielmehr nur an einen Fall von

¹⁾ Die gewöhnliche Phtalaminsäure enthält nach Kuhara und Fukui (Am. Chem. Journ. 26, 454) eine Imidgruppe, weil sie ein Nitrosoderivat liefert.

Dimorphismus, analog denjenigen, die beim Benzophenon, Schwefel u. a. m. auftreten, denken. Diese Ansicht könnte durch die dilatometrischen, mit dem Hydrophthalsäurederivat des Anisidins vorgenommenen Bestimmungen unterstützt werden, wenn sie mit der häufig beobachteten Thatsache in Einklang gebracht werden könnte, dass die Umwandlung der weissen Formen in die gelben — wie aus der Farbe der Lösung ersichtlich ist — auch in Lösungen vor sich geht, — eine Erscheinung, die beim *p*-Methoxyphenylhydrophthalimid bei einer Temperatur zum Vorschein kommt, welche viel niedriger liegt als diejenige, die mit dem Dilatometer bestimmte.

Wir behalten uns vor, durch weitere Versuche diese interessante Frage womöglich zu lösen.

Neapel, Januar 1903.

197. Fritz Weigert: Ueber organische Synthesen mittels Kohlenoxysulfid.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin].

(Eingegangen am 17. März 1903.)

I. Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf magnesiumorganische Verbindungen.

Grignard, dem es gelungen war, mit den magnesiumorganischen Verbindungen Körper von ausserordentlicher Reactionsfähigkeit der organischen Synthese nutzbar zu machen, war der Erste, welcher durch die Einwirkung von trockenem Kohlendioxyd auf substituierte Magnesiumhaloide eine neue bequeme Synthese von Carbonsäuren fand¹⁾. Nach ihm bearbeiteten andere Forscher, wie Zelinsky²⁾, Houben und Kesselkaul³⁾ dasselbe Gebiet. Die beiden Letzteren liessen ferner auf Benzylmagnesiumchlorid anstatt Kohlensäure Schwefelkohlenstoff einwirken und gelangten so zu einer Dithiophenylessigsäure⁴⁾. Da ich zur Zeit mit dem Studium über die Verwendbarkeit des Kohlenoxysulfides zu organischen Synthesen beschäftigt bin, liess ich dieses Gas auch auf magnesiumorganische Verbindungen einwirken. Hierbei entstehen der Hauptmenge nach zwei Reactionsproducte in wechselndem Mengenverhältniss: 1. Die Thioisäuren, welche sich durch Ersatz des Halogens des verwendeten Halogenderivates durch die Gruppe.COSH

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] 24, 455 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 2687; 2692; [1902]; 36, 208 [1903].

³⁾ Diese Berichte 35, 2519 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 3695 [1902].