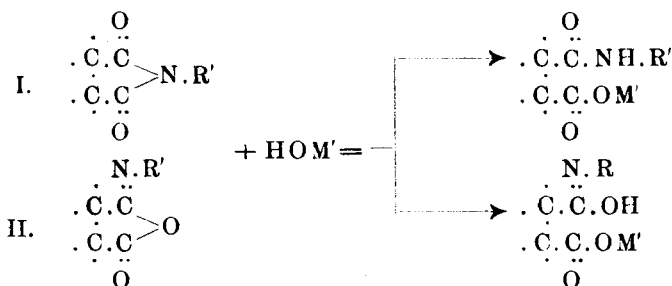


452. Arnaldo Piutti: Wirkung der Hydrate und Alkoholate der Alkalimetalle auf ungesättigte Imide.

[I. Mittheilung; aus dem chemisch-pharm. Institut der Universität zu Neapel.]

(Eingegangen am 30. Juli 1906.)

Als normale Reaction der symmetrischen oder asymmetrischen Imide der zweibasischen Säuren mit Alkalien ist die Spaltung in die entsprechenden Amidsäuren zu betrachten, nach dem Schema:



Dagegen habe ich vor etwa 18 Jahren, bei einer Arbeit über ein ungesättigtes, zweibasisches Säureimid, das Aethylfumarimid¹⁾, nachher als Aethylmaleinimid²⁾ erkannt, zum ersten Male beobachtet, dass es mit Alkalien eine specielle Reaction zeigt, d. h., dass eine intensive violette Färbung giebt. Dieselbe Reaction trat beim Zusammenbringen vom Imid mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge, sowie durch einfaches Erhitzen der festen Alkalihydrate mit dem Imid bis zur Schmelztemperatur des Letzteren ein; in diesem Falle zersetzte sich die Substanz durch weiteres Erhitzen unter Freiwerden von Aethylamin³⁾. Gleiche Färbungen wurden später von meinem Assistenten E. Giustiniani an dem Methylmaleinimid und Benzylmaleinimid beobachtet und von uns Beiden zusammen in einer weiteren Mittheilung⁴⁾ über das Methylmaleinimid veröffentlicht. Nachdem in den letzten Jahren von einigen Schülern von mir und von mir selbst die Reactionen der Amidophenole mit Malein-, Fumar-, Mesacon-, Cinchomeron-, Pyrotrauben- und Phtalon-Säure und den Anhydriden der Malein-, Citracon-, Itacon-, Pyrocinchon-, Campher-, Phtal- und Hydrophthal-Säure⁵⁾ studirt worden sind, habe ich die oben genannte Reaction auch an folgenden Imiden der Malein-, Citracon- und Itacon-Säuren beobachten können:

¹⁾ Gaz. chim. XVIIa, 483 [1888].

³⁾ Gaz. chim. XVIIIa, 484 [1888].

⁵⁾ Gaz. chim. XXXIa, 375 [1901].

²⁾ Gaz. chim. XXVIa, 438 [1896].

⁴⁾ Gaz. chim. XXIIa, 171 [1892].

- p*-Oxyphenylmaleinimid, Schmp. 154—155^o.
p-Methoxyphenylmaleinimid, Schmp. 145—146^o.
p-Aethoxyphenylmaleinimid, » 127^{o1)}.
p-Oxyphenylcitraconimid, Schmp. 158—159^o.
p-Methoxyphenylcitraconimid, Schmp. 121—122^o.
o-Methoxyphenylcitraconimid, » 98—99^o.
p-Aethoxyphenylcitraconimid, » 112.5^o.
p-Oxyphenylitaconimid, Schmp. 104—105^o.
p-Methoxyphenylitaconimid, Schmp. 101—102^o.
p-Aethoxyphenylitaconimid, » 99—100^o.

Dagegen trat sie bei den entsprechenden Verbindungen der Bernstein,²⁾ Pyrowein,³⁾ Campher-, Phtal- und Hydrophthal-Säure⁴⁾ nicht ein. Das *p*-Oxyphenylpyrocinchomeronimid, Schmp. 209^o und das *p*-Oxyphenylcinchomeronimid, Schmp. 269^o, gaben eine vorübergehend auftretende gelbe Färbung.

Die violette Färbung, die bei den Imiden durch Alkalien verursacht wird, kann, in Bezug auf Intensität, mit den unter gleichen Bedingungen hervorgerufenen Färbungen des Phenolphtaleins wett-eifern; bei Gegenwart von Wasser aber ist die Färbung unbeständig. Wenn man Alkohol, Aceton, Essigester oder Benzol zur Lösung anwendet, so dauert die Färbung an und um so länger, je mehr das Lösungsmittel von Wasser frei ist. Wenn man die Alkalien oder deren kohlen-saure Salze, sowie saure kohlen-saure Salze auf die Imide bei der Schmelztemperatur der Letzteren einwirken lässt, dann bildet sich die auch bei 200^o stabile, violette Verbindung. Die wässrigen kohlen-sauren oder sauren kohlen-sauren Alkalilösungen dagegen rufen keine Färbung hervor.

Das Lithiumhydroxyd, einerlei ob fest, ob in wässriger oder alkoholischer Lösung verwendet, giebt mit den oben genannten Imiden oder mit den alkoholischen Lösungen derselben intensiv gefärbte Niederschläge; ebenso verhalten sich die Hydrate des Cäsiums und Rubidiums. Calcium-, Strontium-, Baryum-Oxyd geben mit den absoluten alkoholischen Imid-Lösungen keine Färbungen. Ein Zusatz von einigen Tropfen Wasser genügt, um bei den Versuchen mit Strontium- und Baryum-Oxyd, nicht aber bei den mit Calciumoxyd, die Farben-reaction zu bewirken. Diese Färbung tritt mit grösserer Intensität ein, wenn man zu der alkoholischen Imidlösung die krystallisirten Oxydhydrate der beiden erstgenannten Elemente zusetzt. Bei dem Versuch mit Calcium-

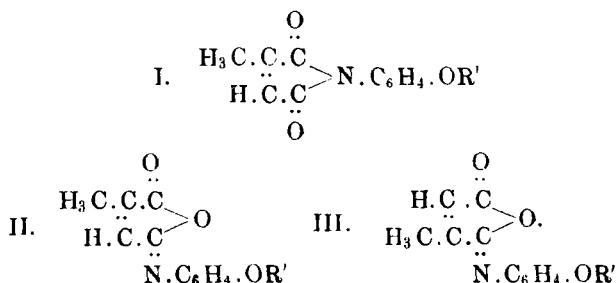
1) Rend. Soc. chimica di Roma. Anno II^o fasc. 10. Sed. 22 Maggio 1904, 68.

2) Gaz. chim. XXVb, 509; diese Berichte 29, 84 [1896].

4) Gaz. chim. XXXIVb, 261. 3) Gaz. chim. XXXIIIb, 1.

hydroxyd blieb auch dann die Färbung aus. Das Calciumalkoholat¹⁾ giebt sofort mit den absolut-alkoholischen Imidlösungen die violette Verbindung. Alkoholisches Ammoniak, Methylamin, Aethylamin, alkalifreie Lösungen, gaben, mit den alkoholischen Imidlösungen im Ueberschuss versetzt, nur schwach rosa Färbungen; Butylamin, Phenylhydrazin, Pyridin, Chinolin und Isochinolin geben keine Färbung.

Da es immer mein heisser Wunsch gewesen ist, diese interessante Reaction zu ergründen, ich auch von dem von mir hochverehrten Prof. A. v. Baeyer gütigst dazu aufgemuntert wurde, so habe ich als Ausgangspunkt die leicht und billig zugänglichen Imide — *p*-Methoxyphenylcitraconimid, Schmp. 121—122°, und *p*-Aethoxyphenylcitraconimid, Schmp. 112.5° — gewählt, die, unabhängig von den Stickstoffisomerien, wie folgt formulirt werden können:



Diese Imide, deren Darstellung und Untersuchung ich vor etlichen Jahren den HHrn. G. Ferrari und A. Pagnello als Doctor-Arbeiten gegeben habe, können ohne Mühe und mit verhältnissmässig guter Ausbeute (das *p*-Methoxy- mit 88.5 pCt., das *p*-Aethoxy-Phenylcitraconimid mit 68.7 pCt. der theoretischen) durch Schmelzen von Citraconsäure-Anhydrid mit Anisidin resp. Phenetidin in äquimolekularen Mengen bei 150° im Kohlensäurestrom bis zur Beendigung des Wasserverlustes gewonnen werden. Sie sind in Wasser so gut wie unlöslich, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich: die Lösungsmittel für das *p*-Methoxyimid bilden, wenn man vom besten Lösungsmittel ausgeht, die folgende Reihe: Aceton, Benzol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Aethyläther, Alkohol; für das *p*-Aethoxyimid gilt folgende Reihe: Aceton, Essigester, Benzol, Aethyläther, Tetrachlor-

¹⁾ Das Calciumalkoholat, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, wurde von Destrem dargestellt (Ann. de Chimie et de Phys., 5^{te}me Serie, vol. 27, 13) durch Einwirkung von CaO (gebranntem Kalk) auf absol. Alkohol bei 115—125°; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert die Reaction einige Tage. Mit elektrolytischem Calcium wird das Alkoholat leicht und in kurzer Zeit gewonnen. Die Bildung des Alkoholats auf diesem Wege wird durch die violette Färbung der damit zusammengebrachten Imide bestätigt.

Kohlenstoff, Alkohol. In Alkohol sind beide Imide in der Kälte wenig löslich, in der Siedehitze dagegen bedeutend mehr, sodass man sie am besten durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Wirkung des Natriums, der Alkali-Hydrate, -Alkoholate und -Acetate auf das *p*-Methoxyphenyl-citraconimid.

Vor allem war festzustellen, ob die an den genannten Imiden beobachtete violette Färbung vom Metall oder Metalloxyd oder vom Metalloxydhydrat herrührt. Um die erste Frage zu beantworten, habe ich in einem gut getrockneten Reagensglas ein Stück mit wasserfreiem Benzol bedecktes, metallisches Natrium mit einer Benzol-Imidlösung versetzt und das Reagensglas zugeschmolzen. Das angewandte Benzol war durch Destillation über metallischem Calcium von Wasser befreit. Noch nach vier Monaten hatte das Natrium seinen metallischen Glanz nicht verloren, ohne das sich eine Färbung wahrnehmbar gemacht hätte.

Die Farbe entwickelte sich sofort bei Verwendung von feuchtem Benzol oder bei Zusatz eines Tropfens Wasser. Das beweist, dass zur Bildung der violetten Substanz die Anwesenheit eines Hydrates unbedingt nothwendig ist. Dass die wasserfreien Oxyde zur Reaction ungeeignet sind, zeigt folgender Versuch: Setzt man zu einer wasserfreien, alkoholischen Imidlösung wasserfreies Baryum- oder Strontium-Oxyd, so bleibt jede Färbung aus, bis man die Lösung mit etwas Wasser versetzt, dann tritt sofort starke Färbung ein.

Dass zur Bildung des gefärbten Productes das Hydrat nothwendig ist, kann man, wie schon gesagt, beweisen durch Zusammenschmelzen der Imide mit den gepulverten Alkalioxyhydraten. Das Vorhandensein von Wasser genügt, um die gefärbte Verbindung, manchmal gleich, manchmal nach einiger Zeit, zu zersetzen.

Um die zweite Frage zu beantworten, ob der Alkohol an der Reaction theilhaftig ist oder nicht, habe ich die wasserfreie Benzol- oder Toluol-Lösung des Imids, der man ein Stückchen metallisches Natrium zusetzt, mit ein wenig absoluten Alkohols (bei 78.5° und 761 mm Druck siedend) versetzt. Bald entwickelt sich Wasserstoff, und das Natrium bekleidet sich mit einem violetten Ueberzug, der zuerst mit violetter Farbe sich in Benzol auflöst, dann sich als intensiv roth-violett gefärbter Niederschlag absetzt. Der Niederschlag bleibt unverändert, wenn das Reagensglas an der Lampe zugeschmolzen wird. Diese Reaction habe ich noch mit verschiedenen anderen aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen Alkoholen durchgeföhrt. Die Alkohole wurden wie folgt wasserfrei gemacht: diejenigen, die unter 130° sieden, wurden einige Zeit in Berührung mit metallischem Cal-

cium stehen gelassen oder mit wasserfreiem Kupfersulfat am Rückflusskühler gekocht, die über 130° siedenden Alkohole wurden durch sorgfältigste fractionirte Destillation, die festen Alkohole endlich durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther und darauf folgendes Trocknen im Vacuum gereinigt und von Wasser frei erhalten.

Zu den Versuchen dienten folgende Alkohole:

Methyl-Alkohol	Sdp.	66°	bei 767 mm Druck,
Isopropyl- »	»	80.5°	» 756 » »
Butyl- » normal	»	106—110°	» 756 » »
Butyl- » secundär	»	97—99°	» 756 » »
Isobutyl- »	»	107.3°	» 756 » »
Isoamyl- »	»	132°	» 773 » »
Heptyl- »	»	176°	» 758 » »
Capryl- » normal	»	195.5°	» 751 » »
» » secundär	»	180°	» 751 » »
Cetyl- »	schmilzt	bei 46.8—47.3°	
Cumin- »	Sdp	247°	» 762.5 » »
Benzyl- »	»	205°	» 752 » »
Allyl- »	»	98°	» 760.5 » »
Borneol (Naturproduct)	schmilzt	bei 203.8°	
Menthol »	»	» 42.2—43°.	

In allen Fällen entwickelt sich sogleich oder nach kurzer Zeit Wasserstoff, und das Natrium bekleidet sich mit einem violetten Ueberzug, der sich zuerst in Benzol auflöst, dann als dunkelvioletter Niederschlag sich am Boden des Reagensrohres absetzt — das Metall umbüllend. Nach einiger Zeit färbt sich die überstehende Flüssigkeit röthlichgelb bis gelblich, je nach dem angewandten Alkohol und dessen Trockenheit. Wenn man die Alkoholate des Natriums, Kaliums oder Lithiums anwendet, erhält man sofort die löslichen, intensiv gelb gefärbten Verbindungen, die auf Zusatz von absolutem Aether amorph niedergeschlagen werden. Die Niederschläge entfärben sich, wenn man sie anfeuchtet. Die mehrwerthigen Alkohole geben die Farbenreaction mit einiger Schwierigkeit.

Das Aethylenglykol (Sdp. 197° bei 753 mm), dem man ein Stückchen metallisches Natrium, absolutes Benzol und *p*-Aethoxyphenylcitronimid zugesetzt hat, verbindet sich gleich mit dem Natrium unter Wasserstoffentwicklung, aber erst nach einigen Tagen erscheint die violette Färbung; ganz analog, doch etwas langsamer, reagirt das im Vacuum mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete Glycerin.

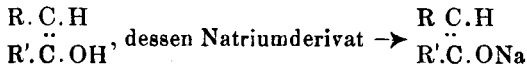
Mannit, mit benzolischer, ein Stück Natrium enthaltender Imidlösung wiederholt geschüttelt, giebt eine schwache Färbung, ebenso

Saccharose und Lactose; Glykose und Galactose ebenso behandelt, gaben keine Farbenreaction. Die weitere Untersuchung des Verhaltens der Monosen und Biosen behalte ich mir vor.

Das gewöhnliche Phenol verhält sich wie die mehrwerthigen Alkohole: die Färbung entwickelt sich erst nach der Phenolatbildung und ist keine scharfe Reaction, da die Flüssigkeit sich allmählich schmutzgröth färbt. Die Ketone verhalten sich ähnlich wie die Alkohole. Das gewöhnliche Aceton (Sdp. 56—57°, aus der Bisulfitverbindung abgeschieden und mit Calcium getrocknet, giebt nach kurzer Zeit einen lackartigen Niederschlag, der sich auf dem metallischen Natrium als Kruste absetzt. Die Bruchstücke dieser Kruste, die sich beim Schütteln abspalten zeigen, im Rohr selbst, unter dem Mikroskop eine deutliche Krystallisation.

Methylaceton (Sdp. 81°, 762.5 mm). Methylphenylketon (Schmp. 20°), Aethylphenylketon (Sdp. 217°, 765 mm) und das Methylnonylketon (Sdp. 226—231°, 766.5 mm) verhalten sich wie das gewöhnliche Aceton.

Der Campher liefert, obschon langsamer, eine gefärbte Verbindung wie die anderen Ketone, die, aller Wahrscheinlichkeit nach wie tertiäre Alkohole, nach der Enolform reagiren, z. B.:



als ein Abkömmling des substituirten β Allylalkohols betrachtet werden kann und mit dem Alkoholat $\text{R. CH}_2. \text{ONa}^1)$ zu vergleichen ist. Diese Annahme stützt sich noch auf die Thatsache, dass Benzophenon:

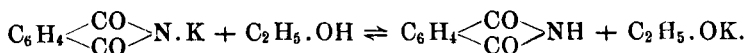


das nur aromatische Gruppen mit der Carbonylgruppe verbunden enthält und sich nicht in einen tertiären Alkohol verwandeln kann, sich verschieden verhält von den Ketonen mit aliphatischen Substituenten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Petroleumäther gut gereinigt (Schmp. 48.2°—48.8) und völlig wasserfrei, giebt das Benzophenon mit einer Imid-Benzollösung, bei Gegenwart eines Stückchen Natriums, zuerst wohl eine vorübergehende rothe Färbung, aber dann einen reichlichen, grünen Niederschlag. Das Gleiche tritt ein, wenn man das Imid weglässt. Chinon und Hydrochinon verhalten sich genau so. Die Aldehyde und ihre Polymeren scheinen bei Gegenwart von metallischem Natrium ohne Wirkung auf eine Benzol-Imidlösung zu sein; und ebenso verhalten sich Acetal und die Ester, wenn sie gut gereinigt sind.

Bemerkenswerth ist die Wirkung einiger Alkaliverbindungen, wie z. B. des Kalium-Phtalimides, auf die erwähnten Imide bei Gegen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 278 118.

wart von absolutem Alkohol, der es theilweise auflöst und dissociirt bis zum Gleichgewicht:

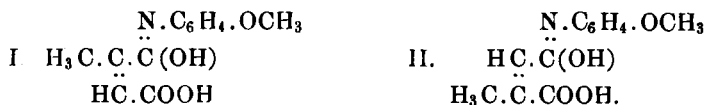


Durch die alkoholische Kalilösung wird die violette Färbung hervorgerufen. Fügt man zu dieser alkoholischen Lösung wasserfreies Toluol, in welchem das Imid recht wenig löslich ist, so wird eine Verdünnung des Alkohols und des Imids bewirkt, das Gleichgewicht wird von rechts nach links verschoben, und die Farbe nimmt ab bis zum Verschwinden, während die Färbung auf neuen Alkoholzusatz wieder hervorgerufen wird. Allein mit Toluol findet die Färbung nicht statt, obschon das *p*-Aethoxyphenylcitraconimid in demselben gut löslich ist¹⁾. In analoger Weise verhalten sich die Mononatrium- und Binatrium-Derivate des Glycerins und der Natriumacetessigester. Dagegen giebt der freie Ester, wie andere ähnliche Verbindungen (Methylacetessigester, Succinylobernsteinsäureester etc.), in Benzol aufgelöst und mit Natrium und Imid behandelt keine Färbung.

Wenn man wasserfreie Aetherlösungen anstatt der Benzollösungen anwendet und auf diese die Alkohole und Pheole in geringer Quantität einwirken lässt, so findet die Bildung der violetten Verbindung, welche in Aether unlöslich ist, nur in geringem Maasse statt, da sich das Natrium mit dem unlöslichen Farblack überzieht und dann nicht weiter angegriffen wird. Sind die Alkohole oder Ketone in reichlicher Menge vorhanden, so wird der gebildete violette Niederschlag von diesen gelöst, und die Reaction setzt sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung fort. Nach kurzer Zeit schlägt sich die entstandene Verbindung als violettes Pulver nieder, während die ätherische Lösung farblos bleibt. Auf weiteren Alkohol- oder Aceton-Zusatz entfärbt sich auch der violette Niederschlag, und bei der Probe mit Alkohol löst er sich fast auf, während die überstehende, ätherische Lösung eine gelbliche Farbe annimmt. Bei Verwendung von Aceton verändert sich der Niederschlag scheinbar wenig; wohl aber entfärbt er sich, wenn das Glas geöffnet wird und das Lösungsmittel von selbst abdampft. Im allgemeinen entfärben sich die violetten Verbindungen aus dem *p*-Methoxyphenylcitraconimid, mit nassen Reagentien behandelt oder bei Luftzutritt stehengelassen, wobei in einigen Fällen nur amorphe, weiss-gelbliche, in Wasser leicht lösliche Pulver entstehen, von denen einige mit verdünnter Salzsäure sich zersetzen. Bei dieser Zersetzung bilden sich Chlornatrium und ein gelber Niederschlag, der in Essigester, am aufsteigenden Kühler gelöst, beim Abkühlen in gelben,

¹⁾ Das Verhalten des Kaliumphthalimids gegen die Citraconsäureimide bildet einen eleganten Schulbeweis für die elektrolytische Dissociation.

glänzenden Nadeln krystallisirt und als *p*-Methoxyphenyl-citraconamidsäure erkannt wurde. (Schmilzt unter Zersetzung bei 169°.) Wahrscheinlich ist sie eine der beiden folgenden Säuren:



Diese Säure ist identisch mit der, die man erhält durch Zusammenbringen von äquimolaren Mengen von Citraconsäureanhydrid und *p*-Anisidin in einer Mischung von Benzol und Aceton, oder auch durch Verseifung einer bestimmten Menge *p*-Methoxyphenylcitraconimid mit der berechneten Menge Kaliumalkoholat und darauffolgender Sättigung mit der entsprechenden Menge Salzsäure.

Nachdem ich auf diese Weise bewiesen habe, dass die violette Färbung, die das *p*-Methoxyphenylcitraconimid und andere ähnliche Imide liefern, von der Bildung eines Additionsproductes mit den Hydraten, Alkoholaten und Acetonaten der Alkali- und Erdalkali-Metallen abhängig ist, das sich mit Wasser bei Verwendung von *p*-Methoxyphenylcitraconimid in das Natriumsalz der *p*-Methoxyphenylcitraconamidsäure umwandelt, werde ich mich bemühen, in einer neuen Arbeit diese Producte rein darzustellen, um ihre interessante Zusammensetzung und Natur weiter zu erforschen.

Neapel, Februar 1906.

453. Ludwig Paul: Ueber die Constitution der Guajacolumonosulfosäuren und eines Mononitro-guajacols.

(Eingegangen am 4. August 1906.)

Die ersten Darsteller von Guajacolsulfosäuren waren Tiemann und Koppe¹⁾. Sie haben zwar die zwei bei der Sulfurirung von Guajacol entstehenden Monosulfosäuren getrennt, jedoch weder sie näher charakterisirt, noch die Stellung der Sulfogruppen im Benzolkern bestimmt.

Mit der Constitutionsfrage der Guajacolsulfosäuren beschäftigte sich zuerst E. Borell²⁾. Derselbe nimmt an, dass bei der Sulfurirung von Guajacol mit gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure bei 70–80° nur eine Guajacolsulfosäure und zwar die Orthosäure ent-

¹⁾ Diese Berichte 14, 2019 [1881].

²⁾ Pharmaceutische Zeitung 1899, No. 13. D.-R.-P. 109789, Kl. 12. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrication, Bd. V, 738.