

310. Walter Hückel und Hans Müller: Bildung und Umsetzungen cyclischer Säure-imide.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Freiburg i. Br. und Greifswald.]

(Eingegangen am 17. Juni 1931.)

Die vorliegende Arbeit nahm ihren Ausgangspunkt von der Überlegung, ob sich eine Ringspannung im Sinne der Baeyerschen Spannungs-Theorie bei der Aufspaltung von Ringen in dem Sinne äußert, daß ein gespannter Ring gegenüber einem entsprechend gebauten ungespannten die größere Aufspaltungs-Geschwindigkeit zeigt. Als Beispiel hierfür schien das Isomeren-Paar des Hexahydro-phthalimids geeignet, da sich die Hydrolyse cyclischer Säure-imide leicht kinetisch verfolgen läßt.

Zwei isomere Formen des Hexahydro-phthalimids finden sich in der Literatur beschrieben. Für die eine wird der Schmp. 132° angegeben; sie ist von Willstätter¹⁾ durch katalytische Hydrierung von Phthalimid dargestellt und als die *cis*-Form angesprochen worden, weil bei der Hydrierung der Phthalsäure nur *cis*-Hexahydro-phthalsäure entsteht. An der Konstitution dieser Verbindung kann nach ihrer Entstehungsweise kein Zweifel sein; ihre Konfiguration erscheint aber nicht sicher festgelegt, weil der von Willstätter gemachte Analogie-Schluß nicht unbedingt bindend ist.

Die zweite, als Hexahydro-phthalimid in der Literatur beschriebene Verbindung ist von Sircar²⁾ durch thermische Zersetzung des Ammoniumsalzes der *cis*- wie der *trans*-Hexahydro-phthalsäure dargestellt worden. Sie ist charakterisiert worden durch einen Schmp. von 164°, eine nicht sehr gut stimmende Stickstoff-Bestimmung, sowie eine ungewöhnlich große Hydrolysen-Konstante, die vollkommen aus der Reihe der übrigen, von Sircar untersuchten, cyclischen Imide herausfällt. Sircar spricht die Verbindung als *trans*-Hexahydro-phthalimid an, weil sie — unter nicht näher angegebenen Versuchs-Bedingungen — zur *trans*-Säure hydrolysiert wird.

Auffallend an den Angaben Sircars ist die Feststellung, daß stets *trans*-Imid entstehen soll, dieses also das stabilere von den beiden stereoisomeren Imiden zu sein scheint, im Gegensatz zu den Anhydriden, bei denen die *trans*-Form die energie-reichere ist und sich beim Erhitzen in die *cis*-Form umlagert (*cis*-Anhydrid, Schmp. 32°, hat in festem Zustande die Verbrenn.-Wärme 1040.1 kcal, *trans*-, Schmp. 143°, 1046.9 kcal pro Mol. nach Bestimmungen von W. A. Roth und F. Müller). Der von Sircar geführte Konfigurations-Beweis erscheint allerdings anfechtbar, denn es sind schon öfters bei der Verseifung von Säure-amiden sterische Umlagerungen beobachtet worden, die man auf eine Enolisierung des Carbonyls nach dem benachbarten Asymmetrie-Zentrum hin zurückführen kann. Ein Beispiel hierfür ist die von Auwers³⁾ untersuchte Hydrolyse der *p*-Tolile der beiden Dimethyl-bernsteinsäuren⁴⁾. Es ergibt sich daher die Aufgabe, zu unter-

¹⁾ B. 51, 774 [1918]. ²⁾ Sircar, Journ. chem. Soc. London 1927, 1254.

³⁾ v. Auwers, A. 309, 316 [1899].

⁴⁾ In einer Arbeit von R. Kuhn, B. 58, 2090 [1925], wird auf das von Auwers gegebene Reaktions-Schema hingewiesen. Jedoch sind in dieser Arbeit, anstatt der von Auwers benutzten älteren Bezeichnungen: *jumaroid* und *maleinoid*, die modernen: *meso*- und *racem*-Form gewählt worden, allerdings (wohl veranlaßt durch die falsche ältere Zuordnung der Konfigurationen nach v. Baeyer) vertauscht. Dieser Fehler ist von W. Hückel, Ztschr. angew. Chem. 39, 848 [1926], übernommen und soll hiermit richtig gestellt werden: *jum.*- entspricht *meso*-, *mal.*- entspricht *rac.*-.

suchen, ob das Willstättersche Imid in den von Sircar beschriebenen Stoff übergeht, und festzustellen, bei welchen Versuchs-Bedingungen die Konfigurationen von Imiden zuverlässig bestimmbar sind.

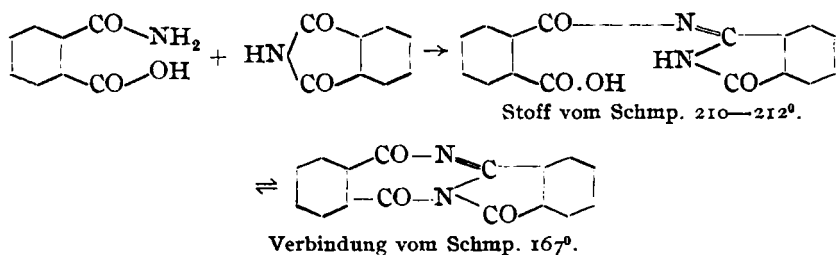
Hierbei hat sich herausgestellt, daß die Angaben Sircars über die Darstellung seines bei 164° schmelzenden Stoffes nicht ausreichend sind, um eine Nacharbeitung seiner Versuche zu gestatten, denn trotz großer, auf die Variation der Versuchs-Bedingungen verwandter Mühe ergab die thermische Zersetzung der Ammoniumsaize der *cis*- wie der *trans*-Hexahydro-phthalsäure stets das von Willstätter beschriebene Imid, dessen Schmelzpunkt allerdings durch häufiges Umkrystallisieren etwas höher, bis auf 137°, gebracht werden konnte. Die Identität mit dem Willstätterschen Präparat wurde durch Misch-Schmelzpunkt mit Hexahydro-phthalimid erwiesen, das einmal nach den Angaben Willstätters durch Hydrierung von Phthalimid, das andere Mal durch Hydrierung von Tetrahydro-phthalimid dargestellt worden war; auch diese Präparate zeigten nach häufigem Umkrystallisieren schließlich den Schmp. 137°. Bei der Destillation unter verschiedenen Bedingungen bleiben alle diese Präparate unverändert. Die vorsichtig in der Kälte durchgeführte Hydrolyse mit Alkali gibt reine *cis*-Hexahydro-phthalsäure; bei Wasserbad-Temperatur entsteht die *trans*-Säure. Das Imid ist demnach in Übereinstimmung mit der Annahme Willstätters als *cis*-Imid anzusprechen.

Bei den Versuchen, auf anderen Wegen zum *trans*-Imid zu gelangen, die freilich in dieser Richtung sämtlich erfolglos blieben, begegneten wir wiederholt einem Stoff vom Schmp. 167°, der vielleicht mit dem von Sircar beschriebenen vom Schmp. 164° identisch ist. Dieser Stoff ist aber kein Imid, sondern hat die Bruttoformel $C_{16}H_{20}O_3N_2$, also 2 Imid - $1 H_2O$. Der von Sircar gefundene Stickstoff-Gehalt von 9.4% liegt etwa in der Mitte zwischen dem Gehalt des Imids 9.16% und dem einer Verbindung $C_{16}H_{20}O_3N_2$ (9.72%). Eine Entscheidung über die Identität ist an Hand der von Sircar für seinen Stoff gegebenen Charakterisierung nicht mit Sicherheit möglich. Eine Hydrolysen-Konstante für den Stoff 167° zu bestimmen, war nicht möglich, da das zugesetzte Alkali fast augenblicklich verbraucht wird; wie Sircar eine Hydrolysen-Konstante in der von ihm angegebenen Größe überhaupt hat messen können, erscheint nach unseren Erfahrungen, die wir am rasch verseifbaren Tetrahydro-phthalimid gemacht haben, merkwürdig. Die Verseifung des Stoffes vom Schmp. 167° ergibt in der Kälte *cis*-, bei Wasserbad-Temperatur *trans*-Hexahydro-phthalsäure; auch hierbei ist kein Vergleich mit Sircar möglich, da dieser keine Versuchs-Bedingungen für die Verseifung angibt. Immerhin dürfte es bei dieser Sachlage angebracht sein, das *trans*-Hexahydro-phthalimid Sircars bis auf weiteres aus der Literatur zu streichen.

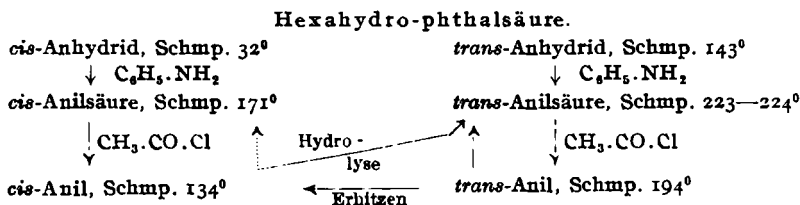
Die Verbindung $C_{16}H_{20}O_3N_2$ vom Schmp. 167° bildet sich vor allem aus dem Monamid der *cis*- wie der *trans*-Hexahydro-phthalsäure unter der Einwirkung von Acetylchlorid. Die Umsetzung verläuft aber noch in anderen Richtungen, denn es entsteht dabei ferner das *cis*-Imid vom Schmp. 137° (das sich nicht aus dem Stoff 167° gebildet haben kann, da dieser mit Acetylchlorid nicht reagiert) und ein in salzsaurer Lösung grüner, beim Behandeln mit Sodalösung schön blau werdender, äther-löslicher Farbstoff, dessen geringe Menge nicht zu weiterer Untersuchung ausreichte. Der Stoff 167° zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. Beim Lösen

in Sodalösung und Wiederausfällen mit Säure nimmt er 1 Mol. Wasser auf unter Bildung eines Stoffes $C_{16}H_{22}O_4N_2$ vom Schmp. 210—212°. Dieser läßt sich auf verschiedenen Wegen, z. B. mit Acetylchlorid, leicht in den Stoff vom Schmp. 167° zurückverwandeln; er erweist sich als einbasische Säure und gibt bei vorsichtiger Hydrolyse *cis*-Hexahydro-phthalsäure. Permanganat und Bromwasser werden durch den Stoff vom Schmp. 167° entfärbt, doch kann man daraus noch keine weiteren Schlüsse ziehen; eine gewöhnliche Doppelbindung scheint nicht vorhanden zu sein, da bei Versuchen, katalytisch zu hydrieren, kein Wasserstoff aufgenommen wurde.

Man kann für die Bildung des Stoffes vom Schmp. 167° und dessen Übergang in eine einbasische Säure vielleicht folgenden Weg annehmen, wobei aber betont werden soll, daß damit die Konstitution des Stoffes vom Schmp. 167° noch keineswegs als festgelegt gelten soll, da noch andere Wege denkbar sind⁵⁾:



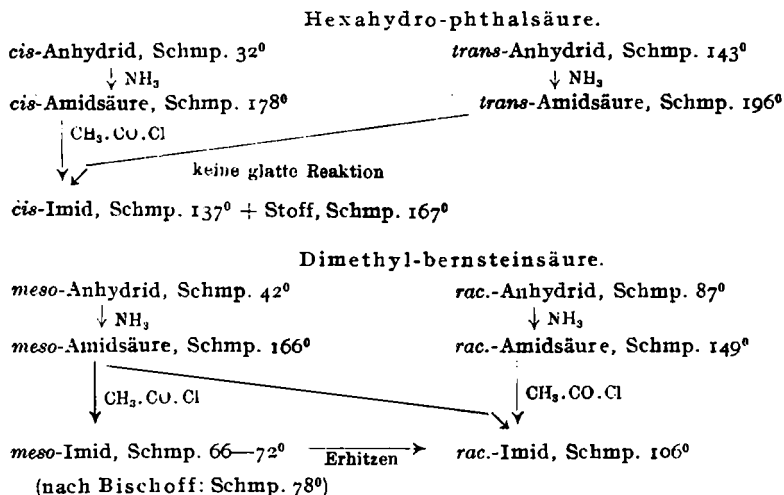
Während die Darstellung des *trans*-Hexahydro-phthalimids bisher nicht gelungen ist, gelingt die Darstellung eines *N*-substituierten Imids mit Leichtigkeit: Das Anil der *trans*-Hexahydro-phthalsäure ist aus der *trans*-Anilsäure mit Acetylchlorid zu gewinnen. Bei längerem Erhitzen lagert es sich in das *cis*-Anil um. Also ist hier, so wie beim Anhydrid, die *cis*-Form die stabilere. Diese erhält man auch aus der *cis*-Anilsäure mit Acetylchlorid. Die Hydrolyse verläuft beim *trans*-Anil normal und führt zur *trans*-Anilsäure zurück; aus dem *cis*-Anil erhält man dagegen bei der Verseifung mit Barytwasser bei 90° ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Anilsäure, während starke wäßrige oder alkoholische Natronlauge nur *trans*-Säure liefert. Die Anile der Hexahydro-phthalsäuren verhalten sich also anders als die von Auwers dargestellten Tolile der Dimethyl-bernsteinsäuren. Ihre Umwandlungen sind durch folgende Übersicht wiederzugeben:



Um einen Vergleich der oben erwähnten Reaktionen, welche mit den Monamiden der stereoisomeren Hexahydro-phthalsäuren ausgeführt wurden,

⁵⁾ Dissertation H. Müller, Greifswald 1931.

mit entsprechenden Umsetzungen analog gebauter substituierter Bernsteinsäuren zu haben, wurden die von den beiden symmetrischen Dimethyl-bernsteinsäuren sich ableitenden Amidsäuren der Einwirkung von Acetylchlorid unterworfen. Auch hier wurde die Bildung geringer Mengen eines Farbstoffes als Folge einer Nebenreaktion beobachtet; im übrigen ist aber keine Analogie zum Verhalten der Hexahydro-phthalsäure-monomamide zu erkennen, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:



In allen Fällen werden bei vorsichtiger Hydrolyse in der Kälte aus den Amidsäuren wie den Imiden die ihnen in ihrer Konfiguration entsprechenden Dicarbonsäuren zurückgebildet.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von den verschiedenen, im Laufe der Arbeit hergestellten cyclischen Imiden wurde bestimmt, obwohl der ursprünglich geplante Vergleich des *cis*- und *trans*-Hexahydro-phthalimids nicht durchgeführt werden konnte. Die Geschwindigkeits-Konstante ist für alle gesättigten Imide von der gleichen Größenordnung, für die ungesättigten Imide bei 0° etwa 100-mal größer als für die gesättigten. Wie die Verhältnisse der bei 0° und 25° bestimmten Konstanten zeigen, ist dieser Unterschied im wesentlichen durch Unterschiede in den Aktivierungs-Energien bedingt; so hat z. B. die Konstante des am raschesten verseiften Tetrahydro-phthalimids den kleinsten Temperatur-Koeffizienten:

	k ₂₅	k ₀	k ₂₅ /k ₀
Succinimid	248	39.4	6.28
<i>rac.</i> -Dimethyl-succinimid	204	30	6.8
<i>cis</i> -Hexahydro-phthalimid	322	79.9	4.03
Dimethyl-maleinimid	19550	5216	3.75
Tetrahydro-phthalimid	(38000)	16300	2.34

Bei den Molekulargewichts-Bestimmungen der Imide wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß einige dieser Imide in Campher

ebenso wie die beiden Hexahydro-phthalsäure-anhydride⁶⁾ ein Molekulargewicht hatten, das bis zu 2-mal so groß ist, wie der einfachen Formel entspricht. Soweit die Substanzen in Benzol genügend löslich waren, wurde für sie in diesem Lösungsmittel das einfache Molekulargewicht gefunden:

	Mol.-Gew. ber.	in Benzol	in Campher nach Rast
<i>cis</i> -Hexahydro-phthalsäure-anhydrid	154	151	287
<i>trans</i> -Hexahydro-phthalsäure-anhydrid	154	153	229; 253
<i>meso</i> -Dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid	128	—	133
Dimethyl-maleinsäure-anhydrid	126	—	124
<i>cis</i> -Hexahydro-phthalimid	153	166.7	298; 293
Tetrahydro-phthalimid	151	—	225; 191
Phthalimid	147	—	164
Succinimid	99	—	132; 136
Dimethyl-maleinimid	125	—	136

Eine Beziehung zwischen den Hydrolysen-Konstanten und der Verdoppelung des Molekulargewichtes besteht nicht, wie z. B. der Vergleich der beiden rasch verseifbaren ungesättigten Imide lehrt.

Beschreibung der Versuche.

cis-Hexahydro-phthalsäure wurde durch katalytische Hydrierung mehrmals umkrystallisierter Phthalsäure gewonnen: a) Nach Skita: 50 g Phthalsäure, 60 ccm Eisessig, 4 ccm konz. HCl, 1 g Platin-Kolloid in 130 ccm Wasser, 2 g Platin als H_2PtCl_6 , 3 Atm. Überdruck, 40—50°. Dauer 35—45 Min. b) Nach Willstätter: 30 g Phthalsäure, 150 ccm Eisessig, 2 g Platin-Mohr, Hydrierungs-Geschwindigkeit 1.2 l pro Stunde, nur langsam absinkend bis etwa 800 ccm pro Stunde.

trans-Hexahydro-phthalsäure durch Umlagerung des *cis*-Diäthylesters mit Natriumäthylat: 20 g Ester, Äthylat aus 20 g Na und 280 ccm absol. Alkohol, 5 Stdn. bei 100°.

cis-Hexahydro-phthalsäure-monamid⁷⁾: Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung von *cis*-Anhydrid, ausfallende Krystalle in wenig Wasser lösen, mit Schwefelsäure ausfällen, Umkrystallisieren aus Aceton. Schmp. 178°. Oder: *cis*-Anhydrid mit flüssigem Ammoniak eingeschmolzen stehen lassen.

3.747 mg Subst.: 7.730 mg CO₂, 2.52 mg H₂O.

C₆H₁₈O₂N. Ber. C 56.11, H 7.66. Gef. C 56.26, H 7.53.

Hydrolyse durch Kochen mit Wasser oder durch starke Natronlauge bei Zimmer-Temperatur: *cis*-Säure, Schmp. 192°.

trans-Hexahydro-phthalsäure-monamid: Darstellung nach Werner und Conrad⁸⁾. Schmp. 196°. Hydrolyse mit starker wässriger Natronlauge bei Zimmer-Temperatur: *trans*-Hexahydro-phthalsäure.

⁶⁾ Vavon, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 295 [1929], hat bereits beim *cis*-Anhydrid eine entsprechende Beobachtung gemacht; er findet allerdings ein etwas kleineres Molekulargewicht (218), als der doppelten Formel entspricht.

⁷⁾ Vavon, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 298 [1929], hat diese Verbindung dargestellt, gibt aber keinen Schmelzpunkt an.

⁸⁾ Werner u. Conrad, B. 32, 3053 [1899].

cis-Hexahydro-phthalimid, Schmp. 137°: a) Aus Phthalimid: Durch Hydrierung nach Willstätter: 8 g 4-mal umkrystallisiertes Phthalimid, 30 ccm Eisessig, 2 g Platin-Mohr. Dauer 50 Stdn. bei 2-maligem Aktivieren. Nach dem Abdampfen des Eisessigs Umkrystallisieren aus Wasser. b) Aus Tetrahydro-phthalimid vom Schmp. 169–170°: 2 g Imid in 30 ccm Eisessig mit Palladium-Tierkohle als Katalysator.

Hydrolyse: 1 g Imid, 3.3 ccm H₂O, 1.7 g NaOH 8 Tage bei Zimmer-Temperatur: *cis*-Säure, Schmp. 192°. — 0.5 g Imid, 9 ccm Alkohol, 1 g KOH 3 Wochen bei Zimmer-Temperatur: *cis*-Säure, Schmp. 188–191°. — 1 g Imid, 3.3 ccm H₂O, 1.7 g NaOH 6 Stdn. auf dem Wasserbade: *trans*-Säure, Schmp. 215–220°.

Die thermische Zersetzung der Ammoniumsalze der beiden Hexahydro-phthalsäuren

wurde durchgeführt in Kolben aus gewöhnlichem wie aus Jenaer Glas, unter Zusatz von Glaswolle, im Quarzkolben, unter gewöhnlichem wie unter vermindertem Druck, mehrere dieser Versuche zu wiederholten Malen; Ergebnis stets *cis*-Imid vom Schmp. 137°. Auch aus den beiden Amid-säuren entsteht das gleiche Imid, welches, unter verschiedenen Bedingungen erhitzt oder destilliert, unverändert blieb.

cis-Hexahydro-phthalsäure-monamid und Acetylchlorid.

10 g wurden mit 20 ccm reinem Acetylchlorid bis zur leichten Gelbfärbung (5–6 Min.) gekocht. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Acetylchlorids im Vakuum wurde der Rückstand, mit ein wenig Äther verdünnt, in Wasser gegossen, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt; dabei ging die gelbe Farbe in den Äther. Die nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Masse — Krystalle und sirupöse Flüssigkeit — wurde aus Wasser umkrystallisiert; es schieden sich feine Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 167° zeigten. Aus den Mutterlaugen kamen nach einigen Tagen größere Krystalle heraus: *cis*-Imid, Schmp. 137° (Mischprobe mit katalytisch bereitetem Imid).

trans-Hexahydro-phthalsäure-monamid reagiert langsamer (25 Min. langes Kochen mit Acetylchlorid), gibt aber dieselben Reaktionsprodukte. Durch Variation der Versuchs-Bedingungen kann man deren Mengen-Verhältnisse verändern.

Von dem gelbgrünen Farbstoff entsteht am meisten bei mehrtägigem Stehenlassen der Monamide mit Acetylchlorid bei Zimmer-Temperatur. Mit Natriumcarbonat färbt er sich dunkelgrün; in Petroläther löst er sich dann mit schön blauer Farbe, die mit Salzsäure in smaragdgrün umschlägt und in die wäßrige Lösung geht; aus dieser Lösung kann mit Soda der blaue, petroläther-lösliche Stoff wiedererhalten werden. Zur näheren Untersuchung reichten die erhaltenen Mengen nicht aus.

Die Verbindung vom Schmp. 167° und *cis*-Imid entstehen auch aus den Monamiden durch Essigsäure-anhydrid, ebenfalls in je nach den Versuchs-Bedingungen wechselnden Mengen-Verhältnissen; unter Umständen findet man hier auch die dem Ausgangsmaterial in ihrer Konfiguration entsprechenden Hexahydro-phthalsäuren.

Analyse des Stoffes vom Schmp. 167°: 7.277, 6.057 mg Sbst.: 17.8, 14.77 mg CO₂, 4.49, 3.72 mg H₂O. — 7.091 mg Sbst.: 0.625 ccm N (20°, 734 mm). — 0.490 mg Sbst. in 7.438 mg Campher: Δ = 9.1° (nach Rast).

C₁₆H₂₀O₃N₂. Ber. C 66.62, H 6.99, N 9.72, Mol.-Gew. 288.17.
Gef. „ 66.71, 66.50, „ 6.91, 6.87, „ 9.92, „ 289.6.

Reaktionen des Stoffes C₁₆H₂₀O₃N₂ vom Schmp. 167°. Hydrolyse: a) 0.5 g, 3.3 ccm H₂O, 1.7 g NaOH 14 Tage bei 20°: *cis*-Hexahydro-phthalsäure, Schmp. 192°. b) Der gleiche Ansatz: Während 3 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade verseift: *trans*-Säure, Schmp. 215–220°. Destillation unter vermindertem Druck: Zersetzung. Brom und Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung werden entfärbt. Diazo-methan ist ohne Einwirkung. Acetylchlorid bewirkt keine Veränderung. Die Reaktion mit Alkali verläuft so rasch, daß keine Hydrolysen-Konstante gemessen werden kann.

0.5 g der Verbindung vom Schmp. 167° wurde mit 20 ccm 2-*n*. Soda-lösung 5 Min. gekocht. Beim Ansäuern fiel ein Stoff aus, der nach mehrmaligem Umlösen in Sodalösung, Wiederausfällen mit Schwefelsäure und Waschen mit Wasser den Schmp. 210–212° (unt. Zers.) zeigte.

Verbindung C₁₆H₂₂O₄N₂ vom Schmp. 210–212°. 4.091, 3.355 mg Sbst.: 9.33, 7.68 mg CO₂, 2.67, 2.16 mg H₂O. — 3.356 mg Sbst.: 0.258 ccm N (16.5°, 762 mm). — 3.570 mg Sbst.: 0.276 ccm N (16°, 764 mm). — 0.268, 0.234 mg Sbst. in 3.782, 2.469 mg Campher: Δ = 9.85°, 12.4° (nach Rast).

C₁₆H₂₂O₄N₂. Ber. C 62.74, H 7.25, N 9.16, Mol.-Gew. 306.
Gef. „ 62.20, 62.43, „ 7.30, 7.20, „ 9.09, 9.18, „ 288, 306.

Titration: 0.1927 g, in 50 ccm Wasser gelöst, verbrauchten 6.11 ccm *n*/₁₀-NaOH. Für eine einbasische Säure vom Mol.-Gew. 306 berechnen sich 6.29 ccm.

Reaktionen der Verbindung C₁₆H₂₂O₄N₂ vom Schmp. 210–212°. Hydrolyse: 0.5 g, 3.3 ccm H₂O, 1.7 g NaOH 14 Tage bei 20°: *cis*-Hexahydro-phthalsäure, Schmp. 192°. Der gleiche Ansatz: Während 3 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade verseift: *trans*-Säure, Schmp. 215–220°. Mit einer trocknen ätherischen Lösung von Diazo-methan behandelt, geht der Stoff vom Schmp. 210–212° in die Verbindung vom Schmp. 167° über. Mit Acetylchlorid ebenfalls Bildung des Stoffes vom Schmp. 167°; dabei keine Grünfärbung wie bei der Umsetzung der Amidsäuren.

Andere Umsetzungen der Monamide der Hexahydro-phthalsäuren, die eine Gewinnung des *trans*-Hexahydro-phthalimids zum Ziel hatten. Thionylchlorid: 4 g *cis*-Monamid — *trans*-Monamid reagiert ebenso — wurden mit 16 ccm Thionylchlorid 3 Stdn. gekocht. Nach dem Absaugen des Thionylchlorids und Neutralisieren mit Soda wurde mit Äther ausgeschüttelt und das nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Reaktionsprodukt aus Wasser umkrystallisiert. Die fraktionierte Krystallisation ergab drei Fraktionen, von denen die am schwersten lösliche (Schmp. 169–171°) als Tetrahydro-phthalimid (Schmp. 170–172°) identifiziert wurde (Misch-Schmp.; mit Dimethyl-anilin Gelbfärbung (Chinhydron-Bildung, Analyse). Die leichter löslichen Fraktionen, Schmp. 108–130°, stellen wohl unreines *cis*-Hexahydro-phthalimid dar. *cis*-Hexahydro-phthalimid gibt bei der gleichen Behandlung mit Thionylchlorid dieselben Produkte. Es wird also dabei teilweise dehydriert.

cis-Hexahydro-phthalsäure-monamid-methylester. Aus *cis*-Monamidsäure und Diazo-methan. Schmp. 77° (aus Petroläther, Sdp. 70–80°).

3.056 mg Sbst.: 0.201 ccm N (22°, 758 mm). — $C_9H_{15}O_2N$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.59.
Hydrolyse mit 2-n. NaOH bei 20°: *cis*-Säure.

trans-Hexahydro-phthalsäure-monamid-methylester. Aus *trans*-Monamidsäure mit Diazo-methan, sowie durch Veresterung durch Kochen mit 5-proz. methylalkohol. Salzsäure (in letzterem Falle Ausbeute schlecht). Schmp. 93–94° (aus Petroläther, Sdp. 70–80°).

3.024 mg Sbst.: 0.198 mg N (22°, 758 mm). — $C_9H_{15}O_2N$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.56.
Hydrolyse: *trans*-Säure.

cis-Monamid-methylester und Acetylchlorid: 1 g Ester, 4 ccm Acetylchlorid, $\frac{1}{2}$ Stde. Kochen: *cis*-Imid, Schmp. 137°.

trans-Monamid-methylester und Acetylchlorid: Die Reaktion verläuft ganz anders: 10 g Ester, 25 g Acetylchlorid, 1 Stde. Kochen gibt ein öliges Reaktionsprodukt Sdp._{0.8} 150°; Hydrolyse mit wäßriger Natronlauge bei 20°: *trans*-Säure. Nach einigen Wochen hatten sich Krystalle gebildet, die durch Umkrystallisieren aus Petroläther, Sdp. 70–80°, nicht auf einen scharfen Schmelzpunkt zu bringen waren (69–74°). Analyse des krystallisierten wie des viscosen Produkts weist in beiden Fällen auf ein Gemisch von unverändertem und acetyliertem Ester.

Aus Derivaten der optisch aktiven *trans*-Hexahydro-phthalsäure wurden bei Versuchen, das *trans*-Imid darzustellen, keine optisch aktiven Produkte erhalten. Es wurden neu dargestellt die aktiven Monamidsäuren, Schmp. 210–211°. Die Amidsäuren besitzen denselben Drehsinn wie die Säuren und den entgegengesetzten der Anhydride, aus denen sie dargestellt wurden.

0.1951 g *d*-Monamid, in 63.2061 g Aceton gelöst. Drehung in 2-dm-Rohr +0.06°; $[\alpha]_D^{20.5} = +9.71^\circ$. (Das Anhydrid hatte die Drehung (in Aceton) –76.07° [Werner und Conrad⁶): 76.7°]). 0.1404 g *l*-Monamid, in 55.2436 g Aceton gelöst. Drehung im 2-dm-Rohr –0.05°; $[\alpha]_D^{20.5} = -9.84^\circ$. (Das Anhydrid hatte die Drehung +76.02° [Werner und Conrad⁶): +75.8°]).

Anilsäuren und Anile der Hexahydro-phthalsäuren.

cis-Anilsäure: 2 g *cis*-Anhydrid, 40 ccm Benzol, 10 g Anilin schwach erwärmt. Ausfallende Anilsäure aus verd. Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 170–171°.

4.807 mg Sbst.: 10.18 mg CO₂, 2.49 mg H₂O.
 $C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. C 67.98, H 6.93; Gef. C 67.93, H 6.82.

trans-Anilsäure, Schmp. 223–224°.

4.000 mg Sbst.: 9.98 mg CO₂, 2.38 mg H₂O. — Gef. C 68.21, H 6.67.

cis-Anil: 1 g *cis*-Anilsäure, 4 ccm Acetylchlorid 4 Stdn. gekocht. Aus verd. Alkohol, Schmp. 134°.

4.100 mg Sbst.: 11.02 mg CO₂, 2.46 mg H₂O.
 $C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 73.32, H 6.60. Gef. C 73.30, H 6.71.

trans-Anil, Schmp. 193–194°.

3.832 mg Sbst.: 10.29 mg CO₂, 2.31 mg H₂O. — Gef. C 73.24, H 6.74.

Destillation des *trans*-Anils: Nach 6-stdg. Erhitzen im Vakuum auf 220° in einem Kolben aus gewöhnlichem Glas Sdp.₁₃ 213–215°. Destillat 1-mal aus Alkohol krystallisiert: Schmp. 134°, *cis*-Anil.

Hydrolyse des *cis*-Anils: 0.5 g, 20 ccm gesättigte Ba(OH)₂-Lösung, 3 Tage auf dem Wasserbade. Schmp. 165–203⁰, Gemisch von *cis*- und *trans*-Anilsäure.

0.5 g, 20 ccm Alkohol, 2 g NaOH, 1 Tag gekocht: *trans*-Anilsäure, Schmp. 219–223⁰.

0.5 g, 6.7 ccm Wasser, 3.3 g NaOH, 3 Tage bei Wasserbad-Temperatur: *trans*-Anilsäure, Schmp. 219–223⁰.

Hydrolyse des *trans*-Anils: Unter den gleichen Bedingungen wie beim *cis*-Anil: stets *trans*-Anilsäure.

Versuche mit den stereoisomeren *symm.* Dimethyl-bernsteinsäuren.

Die *meso*- und *rac.*-Form der Säure wurde über das Dimethyl-maleinsäure-anhydrid nach den Angaben von E. Ott⁹⁾ gewonnen, dessen Beobachtungen in allen Punkten bestätigt werden konnten.

meso-Dimethyl-bernsteinsäure-monamid: 4 g *meso*-Anhydrid vom Schmp. 42–43⁰, in trockenem Äther gelöst, unter Eiskühlung trocknes NH₃ eingeleitet. Zusatz von wenig Wasser bis zur Lösung des ausgefallenen Ammoniumsalzes, Ansäuern mit Schwefelsäure. Aus Aceton: Schmp. 165–167⁰.

3.640 mg Subst.: 6.55 mg CO₂, 2.48 mg H₂O.

C₈H₁₁O₃N. Ber. C 49.62, H 7.64. Gef. C 49.08, H 7.62.

Hydrolyse: 0.5 g, 6.7 ccm Wasser, 3.3 g NaOH, 8 Tage bei 20⁰: *meso*-Säure, Schmp. 196⁰.

rac. Dimethyl-bernsteinsäure-monamid: Darstellung wie die des *cis*-Monamids. Schmp. 148–149⁰ (aus Aceton).

4.35 mg Subst.: 7.87 mg CO₂, 2.95 mg H₂O.

C₈H₁₁O₃N. Ber. C 49.62, H 7.64. Gef. C 49.34, H 7.59.

meso-Monamid und Acetylchlorid: 1 g 4 g Acetylchlorid 3 Stdn. gekocht: Grünfärbung. Absaugen des Acetylchlorids, Zugabe von wenig Wasser, Aufnehmen mit Äther, Durchschütteln mit Sodalösung (dabei nimmt der Äther eine fluorescein-ähnliche Farbe an), Verdampfen des Äthers, Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser. Ausbeute schlecht, Schmp. 70–100⁰.

rac. Monamid, ebenso mit Acetylchlorid behandelt, gibt in schlechter Ausbeute *rac.* Imid, Schmp. 105–106⁰.

Hydrierung des Dimethyl-malein-imids zur Darstellung des *meso*-Imids: 2.5 g, in 30 ccm Äther gelöst, nahmen mit 1.5 g Pd-Tierkohle (entspr. 0.375 g Pd) in 4 Stdn. 420 ccm H₂ (ber. 358 ccm) auf. Das Reaktionsprodukt wurde aus Benzol umkrystallisiert; es war nicht auf einen ganz konstanten Schmelzpunkt zu bringen Schmp. 66–72⁰. Bischoff¹⁰⁾ gibt 78⁰ an. Versuche, seine Vorschrift zur Gewinnung des Imids aus *meso*-Dimethyl-bernsteinsäure-äthylester mit Ammoniak nachzuarbeiten, führten sowohl bei genauer Befolgung wie bei Abänderungen nicht zum Ziel.

Der bei dieser Gelegenheit hergestellte *meso*-Dimethyl-bernsteinsäure-äthylester hat folgende physikalische Konstanten:

⁹⁾ E. Ott, B. **61**, 2124 [1928].

¹⁰⁾ C. A. Bischoff, B. **23**, 642 [1890].

Sdp.₇₆₀ 218°, Sdp.₁₅ 108° $d_4^{18.5} = 1.0020$, $n_{He}^{18.5} = 1.42315$, M_{He} 51.39 (ber. 51.685), EM_D = -0.30.

Die Hydrolyse des *meso*-Imids, Schmp. 66–72°, mit wäßriger Lauge bei 20° gibt *meso*-Säure vom Schmp. 196°, die des *rac.* Imids, Schmp. 111°, *rac.* Säure vom Schmp. 127°. Das hierbei verwendete *rac.* Imid war nach den Angaben von C. A. Bischoff¹¹⁾ und Zelinsky¹²⁾ aus dem Ammoniumsalz gewonnen worden; Schmp. aus Benzol 106°, aus Wasser 110–111°.

Verseifungs-Geschwindigkeit der Imide.

Die Verseifungs-Geschwindigkeiten wurden nach den Angaben von Sircar bestimmt. Die Temperatur des Thermostaten war auf $\pm 0.1^\circ$ konstant. 95 ccm einer n_{100} -Lösung des Imids wurden in einem Jenaer Erlenmeyer-Kolben, der durch einen Korken mit Natronkalkrohr verschlossen war, in den Thermostaten gestellt und nach erreichtem Temperatur-Ausgleich mit 5 ccm einer n_{10} -NaOH versetzt. Die Titration wurde an entnommenen Proben von 10 ccm mit n_{200} -HCl vorgenommen. Indicator Phenol-phthalein.

Die Geschwindigkeits-Konstante wurde berechnet nach der Formel $k = x/[t \times a \times (a-x)]$; darin bedeutet: t = Zeit in Min., a Anfangs-Konzentration des Imids (bezogen auf 10 ccm einer n_{200} -Säure) und x das verbrauchte Alkali.

Als Beispiel seien zwei Meßreihen für das Hexahydro-phthalimid bei 25° wiedergegeben¹³⁾.

t	1) a-x	k	2)	k
0	10.05 = a	—	10.00 = a	—
10	9.6	(467)	9.7	310
20	9.55	260	9.35	232
30	9.3	268	(9.05)	(350)
40	8.9	321	(9.05)	(263)
50	8.65	330	8.75	286
60	8.4	326	8.1	390
70	8.05	352	8.05	348
80	7.8	359	7.9	332

Beim Tetrahydro-phthalimid verläuft bei 25° die Hydrolyse so rasch, daß keine brauchbaren Konstanten zu bekommen sind. Auch bei 0° sind die Werte noch sehr ungenau.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Anhydriden und Imiden: Die erhaltenen Werte sind im theoretischen Teil angegeben. Das Zahlenmaterial findet sich in der Dissertation von H. Müller.

¹¹⁾ C. A. Bischoff, B. **22**, 389 [1889].

¹²⁾ Zelinsky, B. **22**, 650 [1889].

¹³⁾ Das gesamte Zahlenmaterial findet sich in der Dissertation von H. Müller, Greifswald 1931.