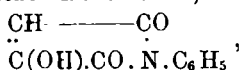


Als erste Reaktionsprodukte entstehen die Kaliumsalze, aus denen sich leicht die Säuren abscheiden lassen.

Ein Stoff von ähnlicher Konstitution, das Oxymaleinsäure-anil,

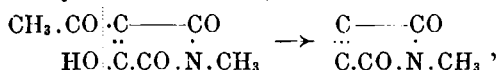


ist früher von Wohl und Freund¹⁾ erhalten worden.

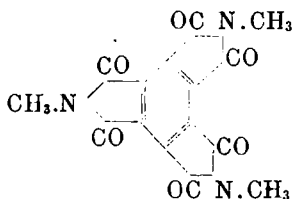
Beide Acylverbindungen sind einander in ihrem Verhalten sehr ähnlich. Als β -Diketone geben sie momentan die Eisenchlorid-Reaktion; sie haben saure Eigenschaften; während ihre Alkalisalze gelb sind, sind sie selbst nahezu weiß. Die verschiedene Farbe rührt vielleicht daher, daß die Salze sich von der Enolformel ableiten, während den freien Säuren die Ketonformel zukommt.

Mit Phenylhydrazin (hier wurde nur die Benzoylverbindung untersucht) entsteht zunächst eine additionelle Verbindung von je einem Molekül der Komponenten, die beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure Wasser abspaltet und das Phenylhydrazon bildet.

Ein unterschiedliches Verhalten zeigen die beiden Stoffe beim Kochen mit Wasser; während die Benzoylverbindung nicht verändert wird, spaltet die Acetylverbindung auffälligerweise ein Molekül Essigsäure ab. Es entsteht aber nicht, wie man erwarten könnte, das Methylimid der Acetylen-dicarbonensäure,



sondern ein Trimeres derselben, das Trimethyl-paramid, oder, wie man es auch nennen kann, das Trimethylimid der Mellitsäure von folgender Formel:



Es zeigt sich also hier dasselbe, worauf kürzlich auch von Faworsky und Boskowsky²⁾ hingewiesen worden ist, nämlich daß die Tendenz zur Bildung von Ringen, die eine dreifache Bindung enthalten, außerordentlich klein ist. Allerdings glaubt Ruggli³⁾ neuerdings ein derartiges Ringsystem mit 12 Atomen im Ring isoliert zu haben.

Das von Wohl und Freund⁴⁾ untersuchte Oxy-maleinsäure-anil neigt übrigens auch sehr dazu, unter Wasserabscheidung ein höher

¹⁾ B. 40, 2302 [1907].

²⁾ A. 390, 122 [1912].

³⁾ A. 392, 92 [1912].

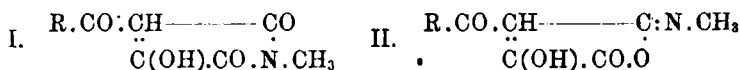
⁴⁾ loc. cit.

molekulares Produkt zu bilden. Während bei uns drei Moleküle reagieren, vereinigen sich hier aber nur zwei.

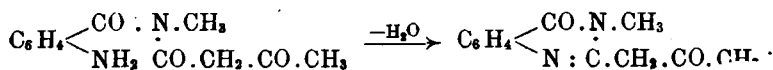
Das Trimethyl-paramid verhält sich dem Paramid selbst und auch dem Triphenyl-paramid¹⁾ sehr ähnlich. Diese Stoffe sind beide nur aus der Mellitsäure erhalten worden, das Paramid bereits im Jahre 1841 von Wöhler²⁾. Letzteres ist seit jener Zeit kaum wieder Gegenstand der Untersuchung gewesen³⁾. Um so willkommener ist eine Bestätigung der Konstitutionsformel durch die von uns aufgefundene direkte Synthese der Trimethylverbindung.

Die Umwandlung des Trimethyl-paramids in Mellitsäure haben wir wegen Mangel an Material noch nicht durchführen können, und ebensowenig war es uns möglich, die Beziehungen der beiden Stoffe zu einander durch den Aufbau des Trimethyl paramids aus Mellitsäure experimentell sicher zu stellen, weil letztere im Handel zurzeit nicht erhältlich ist. Gelingt der Abbau, woran kaum zu zweifeln ist, so würde hier gleichzeitig eine Synthese der Mellitsäure vorliegen.

Im Voraufgehenden ist die Annahme gemacht worden, daß der Oxalsäurerest in den beiden Acylverbindungen am Stickstoff sitzt (I); es könnten aber auch am Sauerstoff acylierte Produkte (II) vorliegen:



Unsere Annahme stützt sich einerseits darauf, daß in den wenigen Fällen, wo die *O*-Acylverbindung neben der *N*-Acylverbindung isoliert werden konnte⁴⁾, sie sich äußerst leicht in diese umlagert; andererseits haben wir in einem speziellen Falle die Stellung des Sauerstoffs am Stickstoff durch Herbeiführung eines Ringschlusses experimentell direkt bewiesen. Wenn auf das Methylsulfat-Anlagerungsprodukt des α -Methyl-isoxazols anthranilsaures Natrium einwirkt, erhält man nämlich statt der zu erwartenden eine Verbindung, welche ein Molekül Wasser weniger enthält und nach folgender Gleichung entstanden ist:



Sie ist also 3-Methyl-2-acetonyl-4-chinazolone zu nennen. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure liefert sie unter Abspaltung

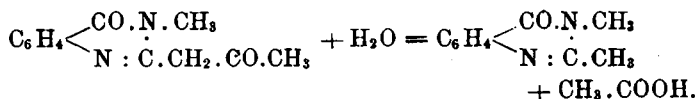
¹⁾ Hötte, J. pr. [2] 32, 238.

²⁾ A. 37, 268 [1841].

³⁾ Vergl. nur Mathews, C. 1898, II, 858.

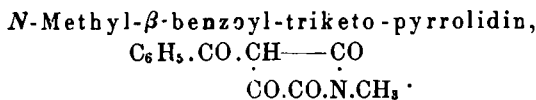
⁴⁾ Mumm, Inaug.-Dissert. Kiel 1902.

von Essigsäure einen Stoff, der mit dem β, γ -Dimethyl-chinazolon von Weddige¹⁾ identisch ist:



Darin liegt der Beweis für die Richtigkeit der angegebenen Formel und mithin auch dafür, daß der Anthranilsäurerest am Stickstoff sitzt.

Experimentelles.

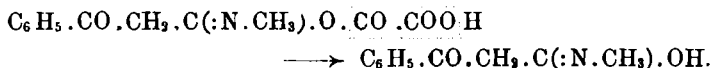


Läßt man auf das Methylsulfat-Anlagerungsprodukt des α -Phenylisoxazols in wäßriger Lösung und in der Kälte neutrales Kaliumoxalat einige Tage lang einwirken, so entsteht unter Gasentwicklung das Kaliumsalz des in der Überschrift genannten Stoffes, das größtenteils in der Mutterlauge gelöst bleibt und durch Abdunsten daraus gewonnen werden kann. Es krystallisiert aus Alkohol in gelben, verzweigten Nadeln, die bei 175° schmelzen und ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1034 g Sbst.: 0.1931 g CO₂, 0.0373 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 7.0 ccm N (22°, 761 mm).

C₁₂H₁₀O₅NK. Ber. C 50.18, H 3.50, N 4.88.
 Gef. » 50.93, » 4.03, » 5.19.

Die bei der Reaktion auftretenden Gase, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, verdanken einer Nebenreaktion ihre Entstehung, die nach folgender Gleichung zum Methylamid der Benzoyl-essigsäure führt, das sich unlöslich abscheidet.



Soll das Triketo-pyrrolidin-Derivat selbst gewonnen werden, so trennt man das ursprüngliche Reaktionsgemisch durch Absaugen von dem Methylamid und säuert die Mutterlauge an. Das ausfallende Rohprodukt läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt dann bei 107°. Die Eisenchloridreaktion tritt sofort auf.

0.1383 g Sbst.: 0.3187 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 0.0638 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 7.5 ccm N (20.5°, 754.4 mm).

¹⁾ Weddige, J. pr. [2] 86, 147. — Die analoge Reaktion hat auf Veranlassung von Claisen Mumm bereits früher mit dem α -Phenylisoxazol durchgeföhrt.

$C_{12}H_9O_4N$. Ber. C 62,34, H 3,92, N 6,06.
Gef. » 62,73, » 4,27, 4,19, » 6,51.

Bringt man das Methyl-benzoyl-triketo-pyrrolidin in 50-prozentiger Essigsäure mit 2 Mol. Phenylhydrazin zusammen, so erstarrt die anfangs klare Lösung schon nach 5—10 Minuten zu einem Krystallbrei. Das Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 143° unter Gasentwicklung und gibt mit Eisenchlorid sofort intensive Rotfärbung. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig in Wasser und gar nicht in Ather. Wie die Analyse zeigt, ist es eine additionelle Verbindung beider Komponenten.

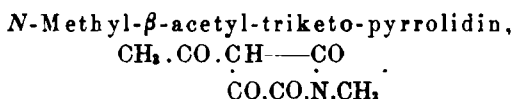
0.1234 g Sbst.: 0.2884 g CO_2 , 0.0566 g H_2O .

$C_{18}H_{17}O_4N_3$. Ber. C 63,53, H 5,30.
Gef. » 63,74, » 5,13.

Wird dieser Stoff in alkoholischer Salzsäure unter Erwärmen gelöst, so tritt ein Molekül Wasser aus, und es entsteht ein in gelben Prismen vom Schmp. 165° krystallisierendes Phenylhydrazon, das keine Eisenchloridreaktion gibt. Welche der Ketongruppen reagiert hat, muß unentschieden bleiben.

0.1233 g Sbst.: 0.3052 g CO_2 , 0.0553 g H_2O .

$C_{18}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 67,29, H 4,67.
Gef. » 67,51, » 5,02.



Das Anlagerungsprodukt von Methylsulfat an α -Methylisoxazol reagiert mit Kaliumoxalat ebenso wie das entsprechende Derivat des α -Phenyl-isoxazols, nur scheidet das Kaliumsalz des Triketo-pyrrolidin-Abkömmlings sich hier größtenteils fest ab, während das der Nebenreaktion entstammende Methylamid der Acetessigsäure gelöst bleibt. Das Kaliumsalz ist gelb; es läßt sich aus Wasser umkrystallisieren, ist aber in organischen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich.

0.1130 g Sbst.: 6,9 ccm N (20° , 767 mm).

$C_7H_8O_4NK$. Ber. N 6,75. Gef. N 7,06.

Die Säure selbst krystallisiert aus wenig Benzol in fast weißen Prismen und färbt sich mit Eisenchlorid sofort schwach rot. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei $120-124^{\circ}$.

0.1790 g Sbst.: 0.3258 g CO_2 , 0.0735 g H_2O . — 0.1282 g Sbst.: 9,7 ccm N (20° , 758,3 mm).

$C_7H_7O_4N$. Ber. C 49,70, H 4,14, N 8,28.
Gef. » 49,64, » 4,59, » 8,63.

Trimethyl-paramid.

Wenn das *N*-Methyl- β -acetyl-triketo-pyrrolidin in wäßriger Lösung längere Zeit gekocht wird, so tritt Gelb- bis Rotfärbung ein, und es scheidet sich ein aus feinen, weißen Nadeln bestehender Niederschlag ab. Derselbe ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich, gibt keine Eisenchloridreaktion, färbt Wasser beim Kochen nicht mehr und hat keinen Schmelzpunkt; er sublimiert um 400°. Aus viel Eisessig oder besser aus Nitrobenzol läßt er sich krystallisieren. Der Stoff ist gegen chemische Angriffe sehr beständig und verbrennt schwer.

0.1248 g Sbst.: 0.2519 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1367 g Sbst.: 15.8 ccm N (23°, 754.2 mm).

C₁₅H₉N₃O₆. Ber. C 55.06, H 2.75, N 12.84.

Gef. » 55.08, » 3.28, » 12.92.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes machte, wegen der Schwerlöslichkeit in allen Mitteln, anfangs Schwierigkeiten, gelang aber schließlich mit Nitrobenzol als Lösungsmittel¹⁾ nach der Siedemethode vorzüglich. Zur Kontrolle haben wir zunächst das Molekulargewicht von Anthracen bestimmt. Bei der Berechnung sind die Korrekturen für das Thermometer und für den verdampften Anteil des Lösungsmittels angebracht worden.

I. 0.1532 g Anthracen in 35.18 g Nitrobenzol: 0.118° Siedepunktserhöhung.

II. 0.3127 » » » 35.18 » » 0.238° »

Mol.-Gew. Ber. 178. Gef. I. 179, II. 182.

Nachdem wir uns so von der Zuverlässigkeit unserer Arbeitsweise überzeugt hatten, gingen wir an die eigentliche Bestimmung.

0.1407 g Sbst., in 33.68 g Nitrobenzol: 0.065° Siedepunktserhöhung.

C₁₅H₉O₆N₃. Mol.-Gew. Ber. 327. Gef. 313.

3-Methyl-2-acetonyl-4-chinazolone, C₆H₄ $\begin{cases} \text{CO.N.CH}_3 \\ \text{N : C.CH}_2\text{.CO.CH}_3 \end{cases}$

Dieser Stoff scheidet sich aus einer wäßrigen Lösung des Methylsulfat-Anlagerungsproduktes an α -Methyl-isoxazol auf Zusatz von anthranilsaurem Natrium im Verlaufe von 24 Stunden aus. Er krystallisiert aus Alkohol in weißen Stäben vom Schmp. 198°. In Benzol, Aceton und verdünnter Salzsäure ist er löslich, von verdünnter Natronlauge, Äther und Petroläther wird er dagegen nicht aufgenommen.

0.1141 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1331 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 763.4 mm).

C₁₂H₁₂O₂N₂. Ber. C 66.67, H 5.56, N 12.96.

Gef. » 66.45, » 5.75, » 13.39.

¹⁾ Vergl. z. B. H. Biltz, Ph. Ch. 19, 425 und B. 86, 1110 [1903].

Durch vierstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die Acetylgruppe als Essigsäure abgespalten, indem das 2,3-Dimethylchinazolon von Weddige¹⁾ entsteht, das an seinen beiden Schmelzpunkten (mit Krystallwasser 70°, ohne 109°) leicht zu erkennen ist.

410. M. M. Richter: Über die Thiol-camphersäure.

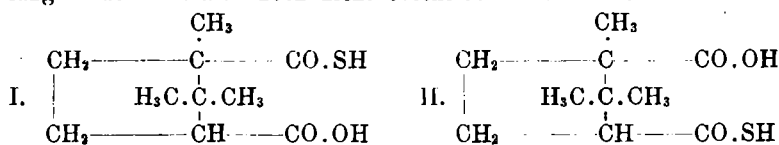
(Eingegangen am 29. Oktober 1912.)

Von der Camphersäure sind geschwefelte Derivate noch nicht bekannt. Es war in Aussicht genommen, das Anhydrid der Thiolcamphersäure $C_8H_{14}(CO)_2S$ herzustellen und die optischen Eigenschaften dieser Verbindung festzustellen.

Die von Reißert und Holle²⁾ in Vorschlag gebrachte Methode, solche Thioanhydride durch Zusammenreiben von einem Säureanhydrid mit Schwefelnatrium $Na_2S + 9 H_2O$ herzustellen, führte sie zu dem schon bekannten Thiolphthalsäureanhydrid $C_6H_4(CO)_2S$.

Meine Bemühungen, das Thiolcamphersäure-anhydrid auf diesem Wege herzustellen, waren erfolglos. Camphersäure-anhydrid reagiert mit Schwefelnatrium in trockenem Zustande überhaupt nicht, und beim Eintragen des Camphersäureanhydrids in eine warme Schwefelnatriumlösung oder in geschmolzenes Schwefelnatrium entsteht fast ausschließlich Camphersäure.

Dieser Mißerfolg ist lediglich auf die hydrolytische Spaltung des Schwefelnatriums in $NaOH$ und $NaSH$ zurückzuführen. Von dieser Erwägung ausgehend, verwendete ich Natriumdisulfid Na_2S_2 , und zwar mit vollem Erfolg, nur daß hierbei nicht das Anhydrid, sondern die freie Thiolcamphersäure, $C_8H_{14}(CO.OH)(CO.SH)$, erhalten wird. Es sei hier besonders hervorgehoben, daß derartige geschwefelte Disäuren, welche eine $COOH$ - und eine $COSH$ -Gruppe enthalten, bislang in der Literatur noch nicht beschrieben worden sind:



Ob der Monothiolcamphersäure die Formel I oder II zukommt, muß dahingestellt bleiben.

Darstellung der Monothiolcamphersäure.

1.3 g Schwefel und 9.6 g Natriumsulfid (+ 9 H_2O) werden in 50 ccm Wasser warm gelöst und zu der auf 50° abgekühlten Flüssig-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ B. 44, 3027 [1911].