

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.

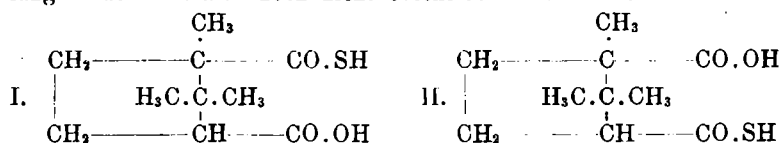
(Eingegangen am 29. Oktober 1912.)

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 Thiol-camphersäure, $C_8H_{14}(CO.OH)(CO.SH)$, 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 Monothiol-camphersäure.

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].

keit 7.2 g Camphersäureanhydrid hinzugegeben. Unter gutem Rühren wird dann langsam bis auf 70° erwärmt, wobei die Flüssigkeit eine rotbraune Farbe (Natriumpersulfid) annimmt. Wenn Trübung eintritt (durch ausgeschiedenen Schwefel), wird die Operation unterbrochen, filtriert, gut abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich eine Schwefel enthaltende, zähflüssige Masse ab, die im gleichen Becherglase durch mehrfaches Dekantieren mit Wasser gut ausgewaschen wird. Es entsteht hierbei ein nicht zu vermeidender Verlust von etwa 20 %. Das restierende Öl wird dann mit kaltem Alkohol aufgenommen, filtriert und im Vakuum bei 40—50° mehrere Stunden von Alkohol und Feuchtigkeit befreit.

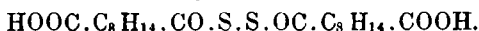
$C_{10}H_{16}O_8S$. Ber. C 55.5, H 7.4, S 14.8.

Gef. » 56.0, » 7.2, » 13.9.

Die Thiol-camphersäure bildet eine zäbe Flüssigkeit, welche fortwährend Schwefelwasserstoff aushaucht und daher wohl auch schwach lauchartig riecht. Diese große Zersetzlichkeit kommt auch in dem gefundenen geringeren Schwefelgehalt zum Ausdruck. Sie löst sich leicht in kohlen-sauren Alkalien, in Alkohol und Chloroform.

Die Hoffnung, durch Abspaltung von Wasser zum Anhydrid $C_8H_{14}(CO)_2S$ zu kommen, erwies sich als trügerisch. Es findet in jedem Fall Abspaltung von Schwefelwasserstoff unter Bildung von Camphersäure-anhydrid statt und zwar schon bei gelinder Wärme, schneller beim Erhitzen über 100° oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder bei mehrtägigem Stehen an der Luft.

Wird die Säure, gelöst in kohlen-saurem Natrium, mit einer Jod-Jodkalium-Lösung oxydiert, so resultiert unter Abscheidung von Schwefel lediglich Camphersäure-anhydrid und nicht das erwartete Disulfid



Das Thiolphthalsäureanhydrid $C_6H_4(CO)_2S$ verhält sich gleichartig; in der gleichen Weise mit Jod-Jodkalium-Lösung behandelt, geht es unter Schwefelabscheidung in Phthalsäureanhydrid über.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, 28. Oktober 1912.