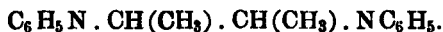


s-Dimethyläthylendiphenylharnstoff,



CO

Beim Hinzufügen der Benzollösung des Phosgens zur Benzollösung der Base (gleiche Molekeln) trat sogleich eine energische Reaction ein, indem weisse flockige Krystalle des salzsauren Salzes ausgeschieden wurden. Nachdem das Ganze einige Stunden sich selbst überlassen worden war, wurde abfiltrirt, der Rückstand mit Benzol ausgekocht und beide Filtrate vereinigt. Beim Abdestilliren des Benzols blieben weisse Prismen zurück, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gereinigt wurden; der Schmelzpunkt derselben lag bei 139—141°. Der in Benzol unlösliche Theil erwies sich als das salzsaure Salz der Base.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden	
C	76.7	76.1	76.4 pCt.
H	6.8	6.7	6.7 »

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

484. A. Hantzsch: Zur Geschichte des Rhodanacetons.

(Eingeg. am 31. October; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. S. Gabriel.)

In einem kürzlich erschienenen Artikel gleichen Titels¹⁾ hat Hr. Tscherniac einige Arbeiten von mir und meinen ehemaligen Schülern J. H. Weber und L. Arapides derart abfällig kritisirt, dass ich mich dagegen, wenn auch in möglichster Kürze, verwahren muss. Hr. Tscherniac behauptet, dass er zuerst das reine Rhodanaceton erhalten habe, dass wir dessen Existenz anfangs überhaupt geläugnet hätten, sie aber später hätten anerkennen müssen, und dass unsere Angaben und Versuche über Rhodanaceton und namentlich über seine Umwandlung zu dem von uns entdeckten isomeren Oxythiazol sämmtlich unrichtig seien. In wie weit diese Anschuldigungen auf Wahrheit beruhen, wird der Unbetheilte aus folgendem entnehmen können:

In zwei sehr kurzen Mittheilungen²⁾ hatten Tscherniac und Norton das von ihnen aus Chloraceton und Rhodanammonium

¹⁾ Diese Berichte XXV, 2607.

²⁾ Diese Berichte XVI, 345, 348.

erhaltene Product als »Rhodanpropimin«-Imidorhodanaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CNH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$, dasjenige aus Chloraceton und Rhodanbaryum als Rhodanaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$, beschrieben.

J. H. Weber und ich ¹⁾ erkannten das sogen. Rhodanpropimin Tscherniac's mit Sicherheit als methylylirtes Amidothiazol (Imidothiazolin). Bei wiederholter Darstellung des als ein langsam roth werdendes Oel beschriebenen Rhodanacetons und bei Versuchen, dieses Product zu reinigen, erhielten wir eine von Hrn. Tscherniac unbegreiflicher Weise übersehene, gut krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung des Rhodanacetons, die wir ebenfalls mit Sicherheit als das demselben isomere methylylrte Oxythiazol erwiesen. Nur auf diesen festen Körper beziehen sich, wie wir ausdrücklich hervorgehoben haben, unsere ersten Angaben. Es ist daher zunächst incorrect, wenn Hr. Tscherniac in seiner neuesten Auslassung durch unvollständige Citation unserer Abhandlung den Eindruck hervorbringt, als ob sie auch dem von ihm beschriebenen Oel gelten. Die dürftigen ersten Angaben Tscherniac's über Rhodanaceton, in denen vor allem das Kriterium seiner Reinheit und der sichere Beweis seiner Ketonnatur vermisst wird, sowie der von uns berichtigte Irrthum Tscherniac's über die Natur des »Rhodanpropimins« verleiteten uns allerdings anfänglich zu der Meinung, dass das primäre ölige Product vielleicht nur unreines Oxythiazol sein könnte. Allein unmittelbar darauf ²⁾ habe ich selbst die Ketonnatur des ursprünglich gebildeten Oeles nicht nur ausdrücklich bestätigt, sondern auch die von Tscherniac nur wahrscheinlich gemachte Existenz von α -Rhodanketonen gemeinsam mit Arapides ³⁾ beim Rhodanacetophenon direct und beim Rhodanaceton indirect bewiesen; und zwar im letzteren Falle durch Isolirung eines krystallisirten Oxims, vor allem aber, worauf nach Erkenntniss des Bildungsprocesses der Thiazolderivate der Hauptnachdruck zu legen ist, dadurch, dass nur das primäre Oel als offenes Keton sich mit Ammoniak oder Aminen zum ringförmigen Amidothiazol condensirt, während das krystallisirte isomere Oxythiazol sich nicht unter denselben Bedingungen in die Amidobase überführen lässt ⁴⁾. Es sind das beiläufig die nämlichen Reactionen, die Hr. Tscherniac wiederum in falschem Lichte darstellt, indem er in seiner jüngsten Notiz sagt, »dass sie, wie die Verfasser jetzt wohl wissen werden, nur mit Hülfe des echten Rhodanacetons möglich sind«. Die neueren, mit ihrer Spitze gegen uns gerichteten

¹⁾ Diese Berichte XX, 3127.

²⁾ Diese Berichte XX, 3337.

³⁾ Ann. d. Chem. 249, 1.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 249, 21.

qualitativen Nachweise Tscherniac's, dass das nach seinen ursprünglichen Angaben hergestellte Product im Wesentlichen Rhodanaceton sei, sind also bereits durch unsere eigenen Versuche überflüssig gemacht. Denn es ist eine directe Entstellung des Sachverhaltes, wenn Hr. Tscherniac des weiteren behauptet »dass nach der Auffassung von Hantzsch und Weber die Substanz, welche Hellon und ich als reines Rhodanaceton beschrieben haben, weder Rhodanaceton noch rein gewesen sei, sondern ein unreines Präparat des krystallinischen Körpers, dem sie den Namen Methyloxythiazol gegeben haben«.

Wir haben auf Grund wiederholter Versuche nur behauptet und halten dies völlig aufrecht, dass in den ersten vagen Angaben Tscherniac's über Rhodanaceton trotz der angeführten Analyse keine Garantie für die Reinheit desselben gegeben ist, sondern dass hierbei, allerdings unter gewissen, damals noch unbekannten Umständen, häufig auch das isomere Methyloxythiazol entsteht. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Beobachtungen ist geradezu in Tscherniac's zweiter, nach neun Jahren erschienener Mittheilung zu finden, in der nunmehr die Bedingungen zur Bildung reinen Rhodanacetons genau präcisirt sind.

Tscherniac will dabei z. B. selbst auf einen Umstand aufmerksam machen, den er »früher vielleicht nicht genügend betont habe, der aber für das gute Gelingen der Operation nicht unwichtig ist«; bei der Gewinnung von Rhodanaceton aus Chloraceton und Rhodanbaryum hatte er, aber ohne dies damals anzugeben, ein »minderwerthiges technisches Product« angewandt, was, wie sich jetzt herausstellte, gerade wegen seines Mindergehaltes an Rhodanbaryum in diesem Falle günstig wirkte; er weist erst jetzt nach, dass Rhodanaceton durch überschüssiges Rhodanbaryum verharzt, und dass es durch geringe Mengen schwacher Alkalien (Soda, Kalk, selbst Magnesia u. s. w.), partiell in Methyloxythiazol umgelagert wird; er kann sich deshalb erst jetzt erklären, warum er früher selbst das Trocknen mit Chlorcalcium als unzweckmässig vermieden hat; kurz, er hat durch eine recht zeitraubende Arbeit und eine besondere »thermoanalytische« Methode nunmehr die Bedingungen festgestellt, wann das primäre Oel reines Rhodanaceton ist — wobei man sich freilich fragen darf, ob die Wichtigkeit dieses Resultates zu der darauf verwandten Zeit in Verhältniss steht.

Dass nach Kenntniss aller Cautelen ein reines Rhodanaceton erhalten werden könnte, würde ich ebenso wenig bestritten haben, als ich umgekehrt auf Grund eigener Erfahrung behaupte, dass man ohne Kenntniss dieser Vorsichtsmaassregeln kein reines Product erhalten kann. Auf jeden Fall aber muss ich mich nachdrücklich gegen die Art und Weise verwahren, wie Hr. Tscherniac auf der Basis dieser späteren Versuche von einem unberechtigten und verschobenen Stand-

punkte aus die Arbeit von Arapides zu entstellen versucht. Nur zur Rechtfertigung meines ehemaligen Schülers sei es hervorgehoben, dass derselbe in seiner von Tscherniac verunglimpften Untersuchung die wichtigsten Entdeckungen innerhalb der Thiazolgruppe gemacht hat. Er hat die ihm gestellte, damals in erster Linie wichtige Aufgabe gelöst, die Umwandlungsbedingungen von α -Rhodanketonen in Oxythiazole im Allgemeinen zu ermitteln: er hat in der Phenylreihe nachgewiesen, dass das Rhodanacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$, in reinem Zustande existirt, dass es sich unter Aufnahme von Wasser in »Carbaminthioacetophenon«, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCO} \cdot \text{NH}_2$, verwandelt, und dass dieses Zwischenproduct endlich unter Wiederabspaltung von Wasser, durch Vermittelung von Salzsäure, das dem Rhodanacetophenon isomere Phenylthiazol liefert; er hat die Constitution dieses letzteren Productes durch seine Reduction zu Phenylthiazol bestimmt und zugleich aus dem Isomeren des Rhodanacetons, dem Methyloxythiazol, das erste Pyridin der Thiophenreihe gewonnen. Gegenüber diesen nicht unwichtigen Resultaten hatte die genaue Kenntniss des analogen, schwer in reinem Zustande zu isolirenden Methylkörpers, des öligen Rhodanacetons, für ihn — wie überhaupt für die allgemeine Kenntniss der ganzen Thiazolgruppe — nur eine sehr untergeordnete Bedeutung. Arapides hat sich also überhaupt nicht die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen das ölige Product aus Chloraceton und Rhodanbaryum reines Rhodanaceton sei; er hat sich damit begnügt, ein vom isomeren Methyloxythiazol freies Rhodanaceton darzustellen, indem er das nach seinen Untersuchungen für die Thiazolbildung unbedingt nöthige Wasser ausschloss. Es bedeutet also wiederum eine Verdrehung des Sachverhaltes, wenn Tscherniac diese Versuche als Darstellungsmethode des Rhodanacetons gegenüber seiner ursprünglichen Methode abfällig kritisirt. Er thut dies aber nicht einmal mit Glück, denn nach Arapides Vorschrift hat er zufolge seiner inzwischen ausgebildeten quantitativen Bestimmungsmethode immerhin ein Product von 92 pCt. Rhodanaceton erhalten; er bemängelt die Qualität dieses Productes deshalb, weil ihm dessen directe Schwefelbestimmung statt 27.85 pCt. nur 27.12 pCt. ergab, verlangt aber, dass man seine früheren Analysen, die z. B. statt 12.2 pCt. Stickstoff 12.9 pCt. ergaben, als Beweis für die Anwesenheit »völlig reinen Sulfocyanacetons« ansehe. Welches der beiden Producte das reinere gewesen sein mag, ist also mindestens zweifelhaft. Jedenfalls enthielt nur dasjenige von Arapides sicher kein Oxythiazol, und hierauf kam es uns allein an. Damit fällt also die Kritik Tscherniac's über das Verfahren von Arapides dahin.

Ein wenig anders steht es allerdings mit den detaillirten Bedingungen der Umlagerung des Rhodanacetons in Methyloxythiazol.

Nachdem Tscherniac neuerdings unzweifelhaft reines Rhodanaceton erhalten hat, ist dessen Beständigkeit gegenüber reinem Wasser nicht zu bezweifeln. Die gegentheiligen Angaben von Arapides über seine durch Wasser allein allmählich erfolgende spontane Umlagerung und vielleicht auch die beobachtete beschleunigende Wirkung der Salzsäure, sind also jedenfalls dadurch veranlasst worden, dass sein ausdrücklich als »annähernd reines Rhodanaceton« bezeichnetes Product kleine Mengen solcher Verunreinigungen enthielt, welche die Umlagerung selbst sowie deren Bedingungen begünstigen und beeinflussen. Wie leicht dieser Fall eintreten kann, wird gerade durch die bereits oben angeführte, von Tscherniac näher verfolgte Empfindlichkeit des Rhodanacetons illustriert; dass der Process der Umwandlung selbst lange nicht so glatt verläuft, als der von Arapides in der Phenylreihe als typisch studirte, nur durch starke Salzsäure erfolgende, zeigt sich daraus, dass auch Tscherniac diese Aufgabe trotz ihrer speciellen Bearbeitung bisher noch nicht gelöst hat. Das Zusammentreffen dieser beiden Umstände hat die bereitwilligst eingestandenen irrigen Detailangaben von Arapides über die speciellen Umwandlungsbedingungen des Rhodanacetons in Methyloxythiazol veranlasst. Trotz ihrer Unerheblichkeit hätten wir gewiss eine tadelnde Berichtigung ohne weiteres über uns ergehen lassen. Allein ich muss dagegen protestiren, dass derselbe Chemiker, welcher den offenbaren Widerspruch zwischen dem Verhalten des »Rhodanpropimins« und der ihm fälschlich beigelegten Constitutionsformel, sowie die Existenz des gut charakterisirten Methyloxythiazols nicht bemerkt hat, denjenigen »Haltlosigkeit der Auffassung« und »groben Irrthum« vorwirft, welche seine eigene Auffassung in wesentlichen Punkten corrigirt und hierdurch das damals neue Gebiet der Thiazole erschlossen haben. Denn im directen Gegensatz zu diesen Fehlern Tscherniac's, welche durch die obigen, von ihm herrührenden Ausdrücke treffend charakterisirt werden könnten, handelte es sich hier um die Berichtigung eines für das Gesamtgebiet unwesentlichen und deshalb von uns überhaupt nicht eingehend untersuchten Punktes, und zwar ebenfalls nur auf Grund einer von uns entdeckten, von Tscherniac übersehenen Reaction. Damit ist das eine der drei »bedeutendsten Ergebnisse dieser langwierigen Auseinandersetzung« Tscherniac's auf eine künstliche und unberechtigte Uebertreibung zurückgeführt. Dass die beiden ersten uns zur Last gelegten Punkte, welche die Reindarstellung des Rhodanacetons betreffen, auf Entstellung des Sachverhaltes beruhen und deshalb gegenstandslos sind, ist bereits oben dargegthan worden.

Zürich, im October 1892.