

zusammengesetzt ist. Hesse behält sich ferner vor, demnächst in einer ausführlichen Mittheilung zu zeigen, dass Ladenburg bei seiner Untersuchung des Hyoscins meist Werthe erhielt, die vorzüglich zu der neuen Formel stimmen, somit ein Hyoscin von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ nicht existirt.

Ob ein Hyoscin: $C_{17}H_{23}NO_3$, thatsächlich, entsprechend der Ansicht von Hesse nicht existirt, oder ob sich ein solches doch noch in dem Hyoscyamussamen oder in einem anderen Solanacee findet, was ja immerhin möglich ist, werden wohl die weiteren Untersuchungen lehren, jedenfalls bestanden die Handelshyoscine, die mir bisher als Marke-Ladenburg und unter anderer Bezeichnung vorlagen, nicht daraus, sondern im Wesentlichen nur aus Scopolamin: $C_{17}H_{21}NO_4$, einer Base, deren Vorkommen ich in der Wurzel von *Scopolia atropoides*, in dem Samen von *Hyoscyamus niger* und *Datura Stramonium*, in den Blättern von *Duboisia myoporoides* und auch in der *Belladonnawurzel* constatirte.

Ladenburg beliebt meine, auf der Basis exacter Beobachtungen sich objectiv bewegende ausführliche Arbeit in der Art der Beweisführung als originell, wenn auch nicht als nachahmungswerth zu bezeichnen. Ich stelle es dem Urtheil der HHrn. Fachgenossen anheim, ob diese Bezeichnung für meine Untersuchungen oder für die Mittheilung von Ladenburg, in der in keiner Weise versucht wird meine Beobachtungen sachlich zu widerlegen, zutreffend ist.

Marburg, den 4. August 1892.

383. J. Tcherniac: Zur Geschichte des Rhodanacetons.

(Eingegangen am 25. Juli; vorgetragen von Hrn. A. Reissert.)

Im Jahre 1883 haben R. Hellon und ich eine Substanz dargestellt, die wir als Rhodanaceton beschrieben haben¹⁾. Frühere Versuche, diesen Körper durch die Einwirkung von Rhodankalium oder Rhodanammonium auf Monochloraceton zu erhalten, waren ohne Erfolg geblieben; erst als wir Rhodanbaryum benutzten, ein Agens, welches damals zum ersten Male für die organische Synthese dienstbar gemacht wurde, gelang es uns, die gewünschte Umsetzung zu erzielen; doch war damit die Aufgabe nur halb gelöst. Ein Oel von den Eigenschaften des entstandenen Rhodanacetons aus einem compli-

¹⁾ Comptes rendus 96, 587; diese Berichte, XVI, 348.

cirten Gemisch zu isoliren und auch nur annähernd rein zu erhalten, war keine leichte Aufgabe; wir versuchten es zunächst mit den üblichen Operationen des Aussalzens und des Ausäthern; vom Aussalzen sind wir bald abgekommen, man wird später sehen warum; aber auch das Ausäthern allein konnte nicht zum Ziele führen, da die meisten Verunreinigungen des Rhodanacetons ebenso ätherlöslich sind wie dieses selbst. Erst nachdem wir den vorwaltend negativen Charakter des Rhodanacetons kennen gelernt hatten, ist es uns möglich gewesen, die Darstellungsmethode auszuarbeiten, die wir damals mitgetheilt haben und die jedenfalls das Verdienst besitzt, das Rhodanaceton zuerst im analysenreinen Zustande geliefert zu haben.

Es hätte uns nun gar nicht gewundert, wenn andere Forscher, bei einer Wiederaufnahme unserer Arbeit, durch etwaige Mängel der Darstellungsmethode veranlasst, dieselbe verbessert oder verändert hätten. Der Fortschritt in den exacten Wissenschaften beruht ja hauptsächlich darauf, dass wir, auf den Erfahrungen unserer Vorgänger fussend, den angebahnten Weg weiter verfolgen.

Unserer Arbeit war jedoch ein ganz anderes Loos beschieden. Von Hantzsch und Weber¹⁾ drei Jahre nach ihrem Erscheinen wieder aufgenommen und geprüft, ist sie so erbarmungslos kritisiert worden, dass sie in weniger als nichts zusammenschumpfen musste. Zu unserem Erstaunen haben wir damals erfahren, dass es durch Aussalzen und Ausäthern, also gerade durch jene Operationen, die wir gleich am Anfange ohne Nutzen angewandt hatten, leicht gelingen sollte, das von uns als Rhodanaceton aufgefasste Oel krystallisirt zu erhalten und dass die so dargestellte reine Substanz gar kein Rhodanaceton sei.

Es möge gestattet sein, die Ausführungen, der Hrn. Hantzsch und Weber im Wortlaute wiederzugeben, da das Verständniss des Nachfolgenden dadurch nur gewinnen kann:

»Auch das sogen. Rhodanaceton ist bereits von Tscherniac und Hellon durch Einwirkung von Rhodanbaryum auf Chloraceton, jedoch nur in Form eines auch nach längerem Verweilen im Vacuum nicht erstarrenden Oeles erhalten worden. Dagegen kann man durch geringe Modificationen des daselbst angegebenen Verfahrens das Product krystallisirt und vollständig rein gewinnen.

»Das bei der Reaction äquivalenter Mengen von Rhodanbaryum und Chloraceton in alkoholischer Lösung anfangs massenhaft ausfallende Chlorbaryum wird abfiltrirt und die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum eingedampft, wobei das noch auskrystallisirende Baryumsalz von Zeit zu Zeit entfernt wird, bis die Mutterlauge zu einem braunschwarzen Oele eintrocknet. Alsdann fñgt man unter Schütteln

¹⁾ Diese Berichte XX, 3127.

so lange Wasser zu, bis ersteres unter Zurücklassung eines compacten, schwarzen Harzes in Lösung geht, versetzt das fast farblose Filtrat zum Zwecke des Aussalzens mit entwässerter Soda und schüttelt wiederholt mit viel Aether aus. Die vereinigten ätherischen Extracte hinterlassen nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einen krystallinischen Rückstand, der von etwas anhaftender Schmiere durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser befreit wird. Man erhält so weisse Nadelchen vom Schmp. 98°, deren Analyse genau auf die Zusammensetzung des Rhodanacetons stimmt«.

»Diese Lösung (?) zeigt bei näherer Untersuchung indess einen von dem der Ketone und Rhodanverbindungen ebenso verschiedenen, als dem des Phenols, bezw. α -Oxypyridins ähnlichen Charakter. Sie ist nicht nur in Alkohol und Aether, sondern auch im Wasser ziemlich leicht löslich, reagirt neutral, ist geruchlos und mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, bleibt im unreinen Zustande, gleich dem rohen Phenol, lange flüssig und färbt sich alsdann auch wie dieses an der Luft roth bis braun. Insbesondere fehlen dem Körper die wesentlichen Eigenschaften der Ketone vollständig; die gesättigte wässrige Lösung der reinen Krystalle bleibt vollkommen klar auf Zusatz einer Lösung von Phenylhydrazinacetat, welches mit Spuren von Chloraceton sofort eine deutliche Fällung erzeugt; ebenso lässt sich nach der Berührung mit salzsaurem oder freiem Hydroxylamin unter keinen Bedingungen durch Aether eine stickstoffhaltige Substanz ausziehen; endlich konnten wir auch nicht die in citirter Arbeit enthaltene Beobachtung bestätigen, dass sich Sulfoeyanaceton schnell und unter Erwärmung in Natriumbisulfit löse und erst durch die gewöhnlichen Mittel wieder abgeschieden werde. Die Krystalle lösen sich vielleicht in der Sodalösung ein wenig rascher auf, als in reinem Wasser; keinesfalls aber wird eine Bisulfitverbindung erzeugt, denn auch dieser Lösung entzieht Aether das unveränderte Product, während die in derselben etwa ausgeschiedenen Krystalle frei von jeder organischen Substanz sind«.

»Hiernach stellen die Krystalle keineswegs das »Rhodanaceton« dar; sie enthalten vielmehr zufolge ihrer Reaction gegenüber Phosphorperchlorid den Sauerstoff in Form von Hydroxyl, sind daher *ms*-Oxymethylthiazol, und entsprechen vollständig dem »Oxyphenylsenföls als *ms*-Oxybenzothiazol«.

Aus dem mitgetheilten Citat erhellt zur Genüge, 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 ge-

geben haben¹⁾. Dieser Auffassung ist Hantzsch sowohl in seinen eigenen als auch in den von Anderen auf seine Veranlassung später ausgeführten Untersuchungen immer treu geblieben. Zwar hat er, in Gemeinschaft mit Weber, der ersten Publication eine kurze Berichtigung nachfolgen lassen²⁾, nach deren vagem Wortlaut, unter gewissen, nicht näher erörterten Umständen, das directe Product von Rhodaniden (?) auf Chloraceton sich mit Natriumbisulfit doch merklich erwärmt; wenn aber über die grundsätzliche Verschiedenheit dieser gewissen Umstände, von denen, welche Hellon und ich klar beschrieben hatten, noch irgend welcher Zweifel obwalten konnte, so wurde derselbe durch eine im folgenden Jahre (1888) erschienene Arbeit von Arapides³⁾ vollständig gehoben.

Denn das Ueberraschendste war jetzt gekommen: das Rhodanaceton, welches Hellon und ich analysenrein dargestellt und beschrieben haben, sollte auf Hantzsch's Veranlassung durch Arapides noch einmal entdeckt werden.

Arapides fängt damit an, die alte Behauptung zu wiederholen, dass unter den von Hellon und mir eingehaltenen Bedingungen nicht Rhodanaceton, sondern ein Isomeres desselben enthalten wäre; doch lassen wir ihn selbst sprechen:

»Denn das nach Tcherniac's und Hellon's Angaben zu erhaltende Product, in reinem Zustande ein bei 96° schmelzender Körper, besitzt nach A. Hantzsch und J. Weber alle Eigenschaften eines Phenols und zeigt nicht eine einzige Reaction auf Ketone, ist also in dieser Form nicht Rhodanaceton, sondern Methyloxythiazol. Indess deutete bereits eine Beobachtung von Tcherniac und Hellon doch darauf hin, dass das ursprüngliche Rhodanaceton bisweilen in dem öligen Reactionsproducte von Chloraceton und Rhodanbaryum enthalten sein musste. Sie erwähnen nämlich, dass das von ihnen erhaltene Oel beim Schütteln mit Natriumdisulfit sich stark erwärme; eine Angabe, welche immerhin dazu ermuthigen musste, dem hier nach unter gewissen Bedingungen doch vorhandenen Keton nachzuspüren.«

¹⁾ Als Curiosum mag erwähnt werden, dass Hantzsch und Weber in derselben Abhandlung, in der sie dem Rhodanaceton die Existenz absprechen, Synthesen aus Aminen beschreiben (nach dem Vorbild der von Hellon und mir ausgeführten Darstellung von Rhodanpropimin aus Rhodanaceton und Ammoniak resp. Rhodanammonium), die sie angeblich unter Benutzung von Oxymethylthiazol ausgeführt hätten, die aber, wie die Verfasser wohl jetzt wissen werden, nur mit Hülfe des echten Rhodanacetons möglich sind. Sie haben also schon damals, freilich ohne es zu ahnen, das Rhodanaceton unter den Händen gehabt.

²⁾ Diese Berichte XX, 3337.

³⁾ Ann. d. Chem. 249, 7.

»Bei seiner zweifellos grossen Neigung unter Wasseraufnahme und nachheriger Wasserabspaltung in das Oxythiazol überzugehen, mussten die Versuche zu seiner Darstellung von vorneherein unter möglichstem Ausschluss von Wasser, Salzsäure und Vermeidung von Erwärmung unternommen werden. In der That ist es so gelungen, das Rhodanaceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{SCN}$, zwar nicht in völlig reinem Zustande zu erhalten, jedenfalls aber seine Existenz durch Isolirung eines wohl charakterisirten Derivates sicher zu beweisen.«

»Zunächst ist das 2 Mol. Wasser enthaltende käufliche Rhodanbaryum bei 110° zu entwässern, sodann auch das Chloraceton, welches beim längeren Stehen häufig in Folge theilweiser Zersetzung Salzsäure enthält, durch Waschen mit verdünntem Natron und nachherige Destillation zu reinigen. Hierauf wird das Rhodanbaryum in wenig absolutem Alkohol aufgelöst und die äquivalente Menge Chloraceton in kleinen Portionen unter Kühlung hinzugefügt, worauf sich das Chlorbaryum als amorpher Niederschlag abzuschneiden beginnt. Wird nach mehrstündigem Stehen filtrirt und im Vacuum eingedampft, so hinterbleibt ein Oel von hellbrauner Farbe, welches sich mit Natriumdisulfid in der That stark erwärmt, übereinstimmend mit der oben erwähnten Beobachtung, also bei Abwesenheit erheblicher Mengen von Chloraceton, das Rhodanaceton enthalten musste.«

»Zur Reinigung desselben wird das Oel nach Angabe von Hantzsch und Weber (Berichte d. deutsch. chem. Ges. 20, 3127) unter Schütteln in kaltem Wasser gelöst, wodurch geringe Mengen theeriger Producte zurückbleiben, und dem klaren Filtrate durch Aether wieder entzogen. Beim freiwilligen Verdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Extractes über Schwefelsäure resultirt ein nabezu farb- und geruchloses Oel, welches nicht erstarrt, sich aber besonders beim Stehen an der Luft intensiv rothbraun färbt und gleichzeitig einen eigenthümlichen Geruch annimmt. Dasselbe ist das Rhodanaceton im annähernd reinen Zustande.«

Bei der Isomerie zwischen Rhodanaceton und Oxythiazol hätte eine Analyse, welche ja auch schon von Tscherniac und Hellon ausgeführt worden ist, keinen Zweck gehabt; dafür wurde die Ketonatur des Oeles bewiesen durch die Ueberführung in das gut charakterisirte Rhodanacetoxim.«

Die Angaben über die Umlagerung des Rhodanacetons in Methyloxythiazol mögen ebenfalls wörtlich wiedergegeben werden: man wird bald sehen, was von ihnen zu halten ist:«

»Bereits bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich das Rhodanaceton bei Anwesenheit von Wasser, allerdings nur allmählich in Methyloxythiazol. Während das ölige Rhodanaceton im Exsiccator, also bei Ausschluss von Wasser vollständig unverändert bleibt, zieht es an der Luft unter Bräunung Wasser an und liefert

nach längerer Zeit beim Ausäthern der wässrigen Lösung Krystalle des Oxythiazols. Auch wenn man aus den nach S. 19 hergestellten nicht getrockneten ätherischen Extracten, den Aether abdestillirt, statt ihn nach dem Trocknen im Vacuum abzdunsten, wird stets, von etwas Schmiere abgesehen, nur das krystallisirte Methyloxythiazol erhalten. So erklärt sich auch, dass A. Hantzsch und J. Weber, die dieses Verfahren einschlugen, das Rhodanaceton übersehen mussten; es muss aber auch behauptet werden, dass trotz der nunmehr nachgewiesenen Existenz des Rhodanacetons die von Tcherniac und Hellon also benannte ebenfalls ölige Substanz günstigen Falles ein Gemisch von Rhodanaceton und Oxythiazol gewesen sei; denn dieses sogen. reine Rhodanaceton war durch Auflösen in heissem Wasser erhalten worden, musste also wenigstens partiell in das beständigere Isomere übergegangen sein.

»Am schnellsten wandelt sich das ölige Keton in das krystallisirte Oxythiazol um, wenn man es in wässriger Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt.«

Durch die vorhergehende Zusammenstellung glaube ich ein klares Bild von dem jetzigen Stande der Rhodanacetonfrage entworfen zu haben und will nun dazu übergehen, die experimentellen Resultate mitzutheilen, welche mir die Prüfung sowohl meiner eigenen Angaben als auch derjenigen von Hantzsch und Genossen ergeben hat. Es ist mir erst vor Kurzem möglich gewesen, die schon seit lange geplante Arbeit in Angriff zu nehmen und auszuführen; die Erwiderung kommt leider etwas spät, aber ich habe die Aufmerksamkeit meiner Fachgenossen nicht in Anspruch nehmen wollen, so lange mir kein neues thatsächliches Material zu Gebote stand.

Es mag vorausgeschickt werden, dass die experimentelle Prüfung die Haltlosigkeit der Hantzsch'schen Auffassung und der mit derselben verbundenen Behauptungen sicher bewiesen hat.

Experimenteller Theil.

Die Materialien.

Auf die Reindarstellung der angewandten Materialien, des Rhodanbaryums und Chloracetons, ist alle mögliche Sorgfalt verwendet worden.

Das Rhodanbaryum, aus 99.5procentigem Rhodanammonium und reinem Barythydrat dargestellt und durch wiederholte Krystallisation gereinigt, war in absolutem Alkohol klar löslich und enthielt, neben etwas überschüssigem Wasser, 99,4 pCt. $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (s. folgende Arbeit).

Das Chloraceton war im Wesentlichen nach der Vorschrift von Barbaglia ¹⁾ dargestellt und durch Destillation im Wasserdampf sowie dreimalige Fractionirung mit Siederohr gereinigt. Zur Anwendung gelangte die Fraction 118—120° (Barom. 738 mm), die im Mittel von mehreren Bestimmungen 38.5 pCt. Chlor ergab (berechnet für C₃H₅ClO 38.34 pCt. Cl). An einem dunklen und kühlen Orte aufbewahrt, hat sich das Präparat nach monatelangem Stehen nur etwas gebräunt. Die theilweise Zersetzung unter Salzsäurebildung, welche Arapides bei seinem Chloraceton beobachtet hat, wird wohl daher rühren, dass er die für die Reinigung wesentliche Destillation im Wasserdampfe möglicherweise unterlassen haben wird.

Rhodaaceton nach Hellon und Tcherniac.

Die von Hellon und mir angegebene Methode zur Darstellung des Rhodaacetons beruht bekanntlich auf der erschöpfenden Wechselwirkung, welche bei genügender Zeitdauer zwischen Monochloraceton und alkoholischem Rhodanbaryum stattfindet ²⁾. Nachdem das Rho-

¹⁾ Diese Berichte VII, 467.

²⁾ Obzwar die Methode von Hellon und mir in ihrer ursprünglichen Form wohl nicht mehr zur Anwendung kommen dürfte — weiter unten wird eine neue, bequemere angegeben — will ich doch auf einen Umstand aufmerksam machen, den ich früher vielleicht nicht genügend betont habe, der aber für das gute Gelingen der Operation nicht unwichtig ist: ich meine die Vollständigkeit der Zersetzung des Rhodanbaryums. Das Rhodaaceton für sich kann ohne bedeutende Veränderung in alkoholischer oder wässriger Lösung im Wasserbade erwärmt werden; nicht so aber bei Gegenwart von Rhodanbaryum. Je mehr Rhodanbaryum die Lösung enthält, desto tiefer gefärbt wird das rückständige Rhodaaceton und desto mehr wird es verharzen. Man muss also darauf achten, dass die zur Verdampfung gelangenden Lösungen keine irgendwie erheblichen Mengen von Rhodanbaryum enthalten. Bei dem früher von Hellon und mir angegebenen Verhältniss zwischen Rhodanbaryum und Chloraceton, als ersteres in Form des minderwerthigen technischen Productes angewandt wurde, war es, trotz des scheinbaren Ueberschusses, thatsächlich in geringerer Menge angewandt worden, als es die vollständige Ausnutzung des Chloracetons erheischte. Will man aber, wie ich es jetzt gethan habe, chemisch reines Rhodanbaryum nehmen, so muss das effektive Chloraceton (s. Mittheilung: Zur Kenntniss des Chloracetons) in solcher Menge angewandt werden, dass die gänzliche Zersetzung des Rhodanbaryums gesichert sei. Zu bemerken ist noch, dass ein Ueberschuss von Rhodanbaryum keine Methyl-oxythiazolbildung veranlasst, sondern Bräunung, die bis zur Verharzung gehen kann.

Auch auf einen Irrthum, der sich in die angegebenen Proportionen zwischen Rhodanbaryum und Alkohol eingeschlichen hat, möge hier aufmerksam gemacht werden. Auf 175 g Rhodanbaryum müssen nicht 525 g Alkohol genommen werden, eine Proportion, die den von Hellon und mir daselbst angegebenen Löslichkeitsverhältnissen des wasserhaltigen Rhodanbaryums durchaus nicht entspricht, sondern nur 225 g.

danbaryum vollständig zersetzt ist, wird die filtrirte Lösung vom Alkohol im Wasserbade befreit, der syrupöse Rückstand im zehnfachen Gewichte heissen Wassers aufgenommen, die Lösung am nächsten Tage decantirt, filtrirt und im Wasserbade eingedampft, bis sich die Hauptmenge des Oeles ausgeschieden hat; dieses stellt dann nach dem Trocknen im Vacuum analysenreines Rhodanaceton dar.

Diese Methode, nach der Hellon und ich zur Zeit eine grössere Menge Rhodanaceton dargestellt haben, hat sich auch diesmal bestens bewährt. Sie liefert ein zwar rasch nachdunkelndes, aber sonst genügend reines, öliges Rhodanaceton, das selbst beim längeren Stehen sowie in einer Kältemischung nichts Festes ausscheidet. Eine Schwefel- und eine Stickstoffbestimmung haben wie früher für die Formel C_4H_5SNO gut stimmende Zahlen gegeben.

Mit alkalischen Bisulfiten erwärmt sich das Präparat sehr bedeutend. Als 1 g des Oeles in 19 g Wasser gelöst wurde und mit 1 g reinem krystallisirten Kaliumhydrosulfit geschüttelt wurde, stieg die Temperatur von $+ 15^{\circ}$ auf $+ 17.5^{\circ}$; ein Parallelversuch mit 1 g $KHSO_3$ und 20 g reinen Wassers, also ohne Rhodanaceton, ergab eine Temperaturerniedrigung von $+ 15^{\circ}$ auf $+ 13.5^{\circ}$. Von dem Verhalten der Lösung wird später die Rede sein.

Auch gegen Rhodanammmonium verhält sich das so dargestellte Rhodanaceton wie damals beschrieben worden ist; bei gehöriger Vorsicht geht es dabei, mit guter Ausbeute, in Rhodanpropimin über. Ebenso zeigt es mit Hydroxylamin die erwartete Umsetzung.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das Oel, welches unter den von Hellon und mir angegebenen Bedingungen erhalten wird, echtes Rhodanaceton ist und dass die entgegengesetzten Behauptungen von Hantzsch und Weber aller Begründung entbehren. Man wird dazu noch später sehen, dass ein in der Kälte flüssiges Oel von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Rhodanacetons überhaupt nur wenig Methylxythiazol enthalten kann.

Prüfung der Arapides'schen Methode zur Darstellung des Rhodanacetons.

Wenn nun, nach dem Vorhergehenden, von einer Entdeckung des Rhodanacetons durch Arapides auf keine Weise die Rede sein kann, so blieb es immer möglich, dass das von ihm angegebene Verfahren für die Darstellung von Vortheil sein könne; ich habe es daher sorgfältig geprüft.

Das Arapides'sche Verfahren zeichnet sich hauptsächlich dadurch aus, dass wasserfreies Rhodanbaryum statt wasserhaltigen gebraucht wird und die angewandten Lösungsmittel, also der Alkohol und der Aether, im Vacuum neben Schwefelsäure verdunstet werden

und daher gänzlich verloren gehen. Eine so umständliche und kostspielige Arbeitsweise wäre nur dann gerechtfertigt, wenn man so ein besonders reines Product erhalten könnte; dies ist aber keineswegs der Fall.

Ich habe mehrere Darstellungen genau nach den Angaben von Arapides ausgeführt; das krystallisirte Rhodanbaryum wurde also bei 110° so lange erhitzt, bis sich sein Gewicht nicht mehr veränderte, wozu es vieler Stunden und, bei einiger Menge, sogar Tage bedarf; das entwässerte Salz in absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Chloraceton in kleinen Portionen versetzt, wobei auch das bei dieser Verdünnung ziemlich nutzlose Kühlen nicht unterlassen wurde. Arapides schreibt nun vor, das Gemisch nach mehrstündigem Stehen zu filtriren; obwohl aber immer 6 Stunden gewartet wurde, blieb doch noch viel unzersetztes Chloraceton übrig, wodurch das Filtriren sich zu einer sehr unangenehmen Operation gestaltete. Auch im Uebrigen wurde genau nach der Vorschrift verfahren, bis schliesslich der ätherische, durch Chlorcalcium getrocknete Extract neben Schwefelsäure im Vacuum vom Aether befreit war.

Dieses rückständige Oel erklärt nun Arapides für Rhodanaceton in annähernd reinem Zustande; man weiss nicht recht aus welchem Grunde, denn analysirt hat er es, wie er ausdrücklich sagt, keineswegs, denn »bei der Isomerie zwischen Rhodanaceton und Oxythiazol hätte eine Analyse, welche ja auch schon von Tcherniac und Hellon ausgeführt worden ist, keinen Werth gehabt«. Da ich jedoch über die Werthlosigkeit der Analyse in diesem Falle nicht ganz derselben Meinung sein konnte, habe ich in einem der Präparate den Schwefelgehalt bestimmt; ich fand 24.09 statt 27.85 pCt. Schwefel, also ein Minus von nahezu 4 pCt.; dies kann auch gar nicht Wunder nehmen; denn das nach Arapides dargestellte ätherfreie Rhodanaceton enthält eine bedeutende Menge fremder Substanzen, die im Vacuum neben Schwefelsäure nur sehr allmählich entweichen.

Aus mehreren Versuchsreihen möge die folgende als Beispiel wiedergegeben werden; 5.1642 g nach Arapides dargestellten, vom Aether vollkommen befreiten Rhodanacetons verloren neben Schwefelsäure, bei einem mittleren Druck von 22—30 mm:

	Nach 20 Stunden	7.15 pCt.
nach weiteren 30	»	1.79 »
»	» 24	» 0.73 »
»	» 24	» 0.37 »
»	» 24	» 0.23 »

Also im Ganzen in 122 Stunden 10.57 pCt.; reines Rhodanaceton verlor unter denselben Bedingungen 0.48 pCt.

Das rückständige, bereits sehr dunkel gefärbte Oel enthielt 27.12 pCt. Schwefel (Theorie 27.85); es war aber immer noch weit davon entfernt, auch nur annähernd rein zu sein, denn es zeigte, nach einer weiter unten zu beschreibenden Methode quantitativ bestimmt, einen effectiven Rhodanacetongehalt von nur 92.04 pCt.; auch liessen sich qualitativ verschiedene Verunreinigungen nachweisen, unter anderen Rhodanwasserstoffsäure.

Ich glaube nicht, dass es weiterer Ausführungen bedarf, um den negativen Werth der Arapides'schen Neuerungen darzuthun. Es war auch kaum ein anderes Resultat von einem Verfahren zu erwarten, welches auf ganz falschen Prämissen fusst, wie dies aus der

Prüfung der Arapides'schen Angaben über die Umlagerung des Rhodanacetons in Methyloxythiazol

unzweideutig hervorgeht; denn wenn ich, bei der Wiederholung seiner Darstellungsoperationen, wenigstens den äusseren Verlauf seiner Beschreibung gemäss gefunden hatte, sollte ich ganz andere Erfahrungen bei der Prüfung seiner Angaben über die angebliche Unbeständigkeit und über die Umlagerung des Rhodanacetons machen. Nach sorgfältiger Untersuchung muss ich diese Angaben als sammt und sonders aus der Luft gegriffen bezeichnen.

So soll nach Arapides das Rhodanaceton sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wie er sagt, allerdings nur allmählich, in Methyloxythiazol umwandeln. Ich muss diese Behauptung entschieden bestreiten; ich habe wässrige Rhodanacetonlösungen von bekanntem Gehalt 24 Stunden stehen lassen und dann wieder das Rhodanaceton bestimmt; in keinem Falle konnte eine merkliche Verminderung constatirt werden. Noch mehr, es ist mir vom Jahre 1883 ein Quantum von über 100 g damals dargestellten Rhodanacetons übrig geblieben: dasselbe war ohne irgend welche Vorsicht aufbewahrt worden und hat ziemlich viel Wasser angezogen. Wäre es nun richtig, dass Rhodanaceton, in Berührung mit Wasser, wie allmählich es auch sei, in Methyloxythiazol übergehe, so hätte es doch jenem zehn Jahre alten Präparat wahrlich nicht an Zeit gefehlt, die besagte Metamorphose in aller Gemüthlichkeit durchzumachen. Dies ist aber absolut nicht der Fall gewesen; das Präparat hat sich zwar dem Aussehen nach sehr verändert, es ist schwarz und undurchsichtig geworden und hinterlässt bei der Behandlung mit seinem 40 bis 50fachen Gewichte Wassers etwa 12 pCt. eines schwarzen unlöslichen Harzes. Wird aber die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt der ätherische Extract ein unter allen Umständen flüssig bleibendes Oel, welches alle Eigenschaften des Rhodanacetons besitzt. Wenn nun bereits der Schluss gezogen werden durfte, dass Methyloxythiazol in

irgendwie erheblicher Menge nicht zugegen sein konnte¹⁾, so hat das Verhalten desselben Präparates gegenüber Bisulfitlösung den strikten Beweis geliefert, dass das nach Hellen und mir dargestellte Rhodanaceton, selbst nach zehnjährigem Stehen, Methyloxythiazol auch nicht spurweise enthalte: 5 g des Oeles wurden in 25 g 20procentiger Kaliumbisulfitlösung aufgelöst, wobei die Temperatur von + 23^o auf + 38^o stieg; die Lösung wurde von 0.6 g eines schwarzen, harzigen, in viel Wasser unlöslichen Rückstandes filtrirt, mit viel Aether wiederholt ausgeschüttelt, der ätherische Extract getrocknet und über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet; es hinterblieben einige winzige Tröpfchen eines gelblichrothen, lauchartig riechenden Oeles (0.12 g) welches auch beim längeren Stehen keine Spur des durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit so charakteristischen Oxythiazols ausschieden²⁾.

Ich kann mich nun kurz fassen mit Bezug auf eine andere Arapides'sche Behauptung, nämlich dass »wenn man bei der Darstellung des Rhodanacetons aus dem nicht getrockneten ätherischen Extract den Aether abdestillirt, statt ihn nach dem Trocknen im Vacuum abzdunsten, stets, von etwas Schmiere abgesehen, nur das krystallisirte Methyloxythiazol erhalten wird«

Ich kann kaum begreifen, wie eine solche Behauptung aufgestellt werden kann; gerade das Gegentheil wäre wahr. Aus einem wasserhaltigen ätherischen Rhodanacetonextract lässt sich der Aether ohne irgendwelche Thiazolbildung im Wasserbade abdestilliren; hat man aber mit Chlorcalcium getrocknet, so wird, wenn das Salz nicht ganz rein war, eine gewisse Menge Methyloxythiazol auf Kosten des Rhodanacetons gebildet worden sein; man wird bald sehen warum.

Wenn nun Arapides hinzufügt, dass es sich so erklärt, dass Hantzsch und Weber, die dies Verfahren einschlugen, das Rhodanaceton übersehen mussten, so ist dieser Schluss leider ebenso falsch wie die Angaben, auf die er sich stützt. Man

1) Bei der directen Bestimmung zeigte das ursprüngliche Präparat einen Werthgehalt von 78.83 pCt. Rhodanaceton.

2) Zum Ueberfluss wurde noch das Arapides'sche Oxim bereitet und aus 2 g des 1883er Präparates 1.07 g lufttrocknes Oxim erhalten, was bei einem Gehalt von 78.83 pCt. Rhodanaceton, abgesehen von den Mutterlaugen, etwa 60 pCt. der berechneten Ausbeute macht.

Vor den giftigen Eigenschaften dieses Oxims, das wohl schon zum Rhodanpropimintypus gehören wird, möge bei dieser Gelegenheit gewarnt werden. Die Lösung des Körpers, mit der Epidermis- oder den Schleimhäuten in Berührung gebracht, verursacht, nach Stunden oder Tagen, gemäss der Empfindlichkeit der Gewebe, ein höchst schmerzhaftes Eczem, das von einem starken Jucken und allgemeinen febrilen Erscheinungen begleitet ist und sehr lange anhält.

wird bald sehen, dass die Erklärung dafür, dass Hantzsch und Weber das Rhodanaceton übersehen haben, eine ganz andere, für dieselben weniger günstige ist.

Auch die Behauptung von Arapides, dass das ölige Rhodanaceton am schnellsten in das krystallisirte Oxythiazol übergehe, wenn man es in wässriger Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, habe ich bei wiederholter Prüfung als ganz unbegründet erkannt; einer so behandelten Lösung entzieht Aether das ursprüngliche Oel, das nur etwas dunkler gefärbt ist, aber von Krystallisation auch keine Spur zeigt.

Zum Schlusse möge noch eine Beobachtung über die Löslichkeit des Methyloxythiazols in Rhodanaceton mitgetheilt werden. Aus der Darstellung von Hantzsch und Genossen gewinnt man den Eindruck, als wären die beiden Substanzen in allen Verhältnissen mit einander mischbar, was durchaus unbegründet ist. Oxythiazol ist mit Rhodanaceton bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur nicht mischbar, sondern in letzterem sogar ziemlich schwer löslich. Als 0.1243 g Methyloxythiazol in 1.260 g Rhodanaceton von bekanntem Gehalt unter gelindem Erwärmen gelöst wurden, schied sich am nächsten Tage, bei einer Zimmertemperatur von $+14^{\circ}$ eine reichliche Krystallisation aus, das Oel wurde von den Krystallen getrennt und wieder sein Rhodanacetongehalt bestimmt; aus der Differenz der beiden Werthe konnte die Menge Methyloxythiazol, die in der Lösung war, genau bestimmt werden; sie entsprach 8.2 pCt. des Rhodanacetons, also bedarf es annähernd 12 Theile Rhodanacetons um 1 Theil Methyloxythiazol zu lösen¹⁾.

Da nun bewiesen ist, dass nach dem von Hellon und mir angegebenen Verfahren echtes Rhodanaceton und nur solches entsteht, so bleibt der Umstand zu erörtern

warum Hantzsch und Weber das Rhodanaceton übersehen haben?

Diese Frage ist leicht zu beantworten; hätten Hantzsch und Weber unser Verfahren genau befolgt, so wäre ihnen das Rhodanaceton sicher nicht entgangen; indem sie aber eine, wie sie meinten unwesentliche, Abänderung trafen, haben sie das Missgeschick gehabt,

¹⁾ Die gegebene Proportion kann auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen; der Versuch ist nämlich, um dem Einwurfe zu begegnen, dass mein Rhodanaceton möglicherweise mit Oxythiazol bereits gesättigt gewesen sei, mit Arapides'schem Präparat, nachdem es im Vacuum ein annähernd constantes Gewicht angenommen hatte, ausgeführt. Bei reinem Rhodanaceton und in einer Kältemischung ist die Löslichkeit viel geringer.

das bereits gebildete Rhodanaceton total zu zerstören. Hantzsch und Weber haben nämlich, um das Rhodanaceton auszusalzen, die wässrige Lösung desselben mit entwässertem Soda gesättigt; wenn sie ihre Arbeit mit etwas mehr Sorgfalt ausgeführt hätten, wäre es ihnen gewiss nicht entgangen, dass das so harmlos scheinende Aussalzen von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, die viel bedeutender ist, als beim Auflösen derselben Soda in reinem Wasser; sie hätten dann vermuthlich herausgefunden, dass das Methyloxythiazol, wie sie es nennen, ein Product der ziemlich complicirten Einwirkung ist, welche die Soda auf das Rhodanaceton ausübt ¹⁾.

In der That, es ist kaum zu glauben, haben Hantzsch und Weber es nur der von ihnen angewandten Soda zuzuschreiben, dass das Rhodanaceton, unter ihren Händen, so spurlos aus dem Reactionsproduct des Chloracetons auf Rhodanbaryum verschwinden konnte.

Die Soda braucht nicht einmal entwässert zu sein, um das Rhodanaceton zu zerstören; sie wirkt ganz ebenso in sehr verdünnter wässriger Lösung; sie ist auch bei weitem nicht das einzige Agens, welches auf Rhodanaceton in diesem Sinne einzuwirken vermag. Das Rhodanaceton kann bei Gegenwart von Alkalien überhaupt nicht existiren; schon sehr schwach alkalische Substanzen wie Borax, neutrale schweflige Säure Salze, doppelkohlensäure Alkalien bewirken allmählich die vollständige Zersetzung desselben, rascher und energischer wirken Kalk, Barythydrat und Magnesia; ja sogar eine so schwache Basis wie das Zinkoxyd vermag das Rhodanaceton langsam anzugreifen.

Es kann jetzt erklärt werden, warum Hellon und ich die Anwendung des Chlorcalciums bei der Darstellung des Rhodanacetons gänzlich umgangen haben. Wir hatten nämlich bemerkt, dass die feuchte ätherische Lösung des Rhodanacetons durch Zusatz von Chlorcalcium merklich gefärbt wurde; der Grund hiervon ist folgender: Reines Chlorcalcium wirkt auf Rhodanaceton in wässrig-ätherischer Lösung kaum ein; das gewöhnlich zum Trocknen verwendete Salz aber, insbesondere das geschmolzene, enthält oft mehr oder weniger freien Kalk. Bedenkt man nun, dass, wie ich gefunden habe, ein Theil Kalk mehr als das zwölfwache seines Gewichtes an Rhodanaceton zur Umsetzung bringen kann, so kann man sich der Vermuthung kaum erwehren, dass Arapides, der auf die Wahl seines Chlorcalciums wohl keine besondere Sorgfalt verwandt haben wird,

¹⁾ Ich gehe von der für Hantzsch günstigsten Auffassung aus, nämlich dass ihm die Rolle der Soda bei der Thiazolbildung auch später unbekannt geblieben sei, wie auffallend es auch erscheinen muss, dass er (resp. Arapides), als es sich darum handelte, das Rhodanaceton wieder zu entdecken, das Aussalzen mit Soda wohlweislich unterlassen hat.

möglicherweise in sein Präparat durch ein alkalisches Chlorcalcium mit eigener Hand eine gewisse Menge gerade jenes Oxythiazols hineingebracht haben kann, dessen imaginäre Selbstbildung er durch allerlei Kautelen zu verhindern suchte.

Ist nun einerseits zweifellos dargethan worden, dass das Rhodanaceton nur unter dem Einfluss alkalischer Agentien Oxythiazol zu liefern im Stande sei, so ist auch andererseits das nicht unwichtige Ergebniss gefördert worden, dass der Mechanismus der Umwandlung des Rhodanacetons ein ganz anderer sein muss, als er nach der Hantzsch'schen Formulirung erscheint; denn die alkalischen Agentien wirken keineswegs katalytisch auf das Rhodanaceton, sondern in gewissen Mengen und indem sie dabei selbst entsprechend verändert werden. Am anschaulichsten offenbart sich die Mitleidenschaft der Alkalien bei der Anwendung von Bicarbonaten; die Einwirkung ist dann von einer langsamen aber stetigen Kohlensäureentwicklung begleitet¹⁾.

Indem ich nun am Schlusse dieser langwierigen Auseinandersetzungen angelangt bin, erlaube ich mir deren bedeutendsten Ergebnisse in kurzem Résumé zusammenzufassen:

1. Die nach der Methode von Hellon und Tscherniac darstellbare ölförmige Substanz ist echtes Rhodanaceton und enthält unter normalen Bedingungen kein Methyloxythiazol.

2. Die entgegengesetzte Auffassung von Hantzsch und Weber beruht auf einem groben Irrthum.

3. Die von Arapides zur Stütze der Hantzsch'schen Anschauungen geförderten Thatsachen sind, sofern sie sich auf das Rhodanaceton beziehen, sämmtlich unrichtig.

Ueber die rationelle Darstellung des Methyloxythiazols und seine Eigenschaften in reinem Zustande werde ich später berichten.

Freiburg i. Br., den 20. Juli 1892.

¹⁾ Es konnte nicht in meiner Absicht liegen, die unerquicklichen Nebenproducte der Einwirkung des kohlensauren Natrons auf Rhodanaceton näher zu untersuchen, besonders da bei Anwendung von Baryt oder Magnesia viel mehr Aussicht auf eine erfolgreiche Erkenntniss des Reactionsmechanismus vorhanden ist; was die qualitative Prüfung ergeben hat, möge kurz wiedergegeben werden. Abgesehen von einer harzartigen Substanz, welche unter den von Hantzsch und Weber befolgten Bedingungen massenhaft ausfällt, und von öligen Beimengungen, die dem rohen Oxythiazol hartnäckig anhaften, verdient am meisten Interesse ein alkohollösliches, schwefelhaltiges Natronsalz, welches bei der leisesten Anregung, unter reichlicher Harzbildung, Rhodanatrium erzeugt. In geringer Menge entsteht auch ein sehr zersetzlicher basischer Körper, dessen unbeständiges Platinsalz amorph gefällt wird und der in wässriger Lösung einen sehr charakteristischen, an Eruca erinnernden Geruch besitzt.