

547. J. Tcherniac: Zur Geschichte des Rhodanacetons.

(Eingegangen am 11. December.)

Gegen meinen rein sachlich gehaltenen Beitrag zur Geschichte des Rhodanacetons¹⁾ hat Hr. Hantzsch unter dem gleichen Titel eine Erwiderung erscheinen lassen²⁾, welche keine einzige neue Thatsache, dagegen aber viele unrichtige Behauptungen enthält. Es wäre ganz überflüssig, dieselben im Einzelnen zu widerlegen. Die Eingeweihten wissen recht wohl, auf welcher Seite die »Entstellung des Sachverhaltes« und die »Verdrehung der Thatsachen« zu finden sind, und für die der Sache ferner Stehenden mag meine Versicherung gelten, dass, wie aus der Litteratur erhellt, von allen den incriminirenden Behauptungen des Hrn. Hantzsch gerade das Gegentheil richtig ist.

Hr. Hantzsch hat mich dazu noch unrichtig citirt. In dem genau nach Arapides dargestellten Präparat habe ich 24.09 Procent Schwefel gefunden, nicht 27.12, wie Hr. Hantzsch irrthümlich behauptet, und zu einer directen Bestimmung nach meinem quantitativen Verfahren war das Arapides'sche Präparat überhaupt viel zu unrein.

Die Aeusserung des Hrn. Hantzsch, dass meine »recht zeitraubende Arbeit« ihm nicht im Verhältniss zu der Wichtigkeit des Gegenstandes zu stehen scheine, ist eine Verurtheilung für ihn selbst, wie ich sie nicht hätte härter aussprechen können; denn nur durch seine Berichtigungen bin ich zu jener mühsamen Arbeit gezwungen worden.

548. J. Tcherniac: Methyloxythiazol, Darstellung und Eigenschaften.

Die Darstellung des Methyloxythiazols, jener Substanz, welche Hantzsch und Weber aus dem Rhodanaceton durch wasserfreie Soda »herausgesalzt« haben³⁾, musste so lange eine rein empirische bleiben, als die chemische Seite des Vorganges ganz ungeahnt, und die Soda nur als ein beliebiges Aussalzungsmittel des im rohen Rhodanaceton irrthümlicher Weise bereits vorhanden angenommenen Methyloxythiazols betrachtet war. Die eigenthümliche »Verbesserung resp. Vereinfachung«, welche Arapides vorgeschlagen hat⁴⁾, und die darin besteht, dass man das Rhodanaceton vor dem »Aussalzen« mit

1) Diese Berichte XXV, 2607.

2) Diese Berichte XXV, 3282.

3) Diese Berichte XX, 3127.

4) Ann. d. Chem. 249, 22.

verdünnter Salzsäure kochen soll, war auch nicht gerade dazu angethan, die Darstellung zu erleichtern. Dazu kommt noch der Umstand, dass in Folge des angewandten Verfahrens die Gesammtmenge der harzigen Verunreinigungen mit dem Methyloxythiazol in den ätherischen Extract übergehen und die weitere Reinigung ausserordentlich erschweren musste. So erklärt es sich, dass das Methyloxythiazol bis jetzt in »nicht gerade befriedigender Ausbeute« und »in grösserer Menge nur schwer rein zu erhalten« war¹⁾. Im Zustande vollendeter Reinheit scheint der Körper überhaupt noch nicht dargestellt worden zu sein, wenn man aus der Beschreibung, welche seine Entdecker von ihm gegeben haben, den richtigen Schluss ziehen darf.

Sobald es mir gelungen war, die wahren Bedingungen der Methyloxythiazolbildung aufzufinden und aus dem vermeintlichen »Aus-salzen« eine allen alkalischen Substanzen dem Rhodanaceton gegenüber gemeinschaftliche Reaction²⁾ zu entwickeln, bin ich daran gegangen, die Darstellung des Methyloxythiazols auf einer sicheren Basis zu gründen, und theile nun die erhaltenen Resultate mit.

Zunächst hat es sich herausgestellt, dass die Anwendung von Bicarbonaten statt Soda ein leichter zu reinigendes Product und in besserer Ausbeute liefert; das aus dieser Beobachtung hervorgegangene Verfahren möge durch die Zusammenstellung der Daten einer grösseren Operation erläutert werden:

125 g Rhodanaceton von 98 pCt. wurden in 1700 g Wasser von 22° gelöst³⁾, wobei ein nur geringer Rückstand zurückblieb, die Lösung mit 32 g reinen doppeltkohlensauren Natrons versetzt und von Zeit zu Zeit bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Die gelb und trüb gewordene Flüssigkeit entwickelte tagelang Kohlensäure und schied langsam eine ölige Substanz aus, welche allmählich verharzte. Als die Lösung nach 5 Tagen wieder klar geworden war, wurde sie vom harzigen Rückstand durch ein Filter abgossen, auf 45° erwärmt und mit 20 g reiner Thierkohle langsam und unter Schütteln versetzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 249, 22—24.

²⁾ In seiner letzten Auslassung spricht Hr. Hantzsch von einer »von ihm entdeckten, von Tcherniac übersehenen Reaction«. Wenn Hr. Hantzsch damit die von mir entdeckte und von ihm übersehene Sodareaction meint, so irrt er sich ganz und gar. Die Reaction habe ich entdeckt, nicht er; was Hrn. Hantzsch einzig gehört, das ist das Aussalzen.

³⁾ Meine Versuche, das Rhodanaceton ohne Zusatz eines Lösungsmittels zu verarbeiten, haben bis jetzt keinen günstigen Abschluss gefunden. Versetzt man Rhodanaceton mit seinem anderthalbfachen Gewichte 20procentiger Kaliumbicarbonatlösung und schüttelt von Zeit zu Zeit, so erstarrt das Oel nach einigen Tagen durch reichliche Oxythiazolbildung; bis jetzt aber habe ich noch nicht die unerwarteten Schwierigkeiten, welche die Reinigung des Rohproductes bietet, überwinden können.

Nach mehreren Stunden wurde die Flüssigkeit filtrirt, in den nebenbei abgebildeten Extractionsapparat¹⁾ gebracht und durch zehnstündige Behandlung mit siedendem Aether ausgezogen. Aus dem übersättigten ätherischen Extract schieden sich beim langsamen Erkalten schöne Krystalle aus, welche, nach dem Auswaschen mit etwas Aether, die Hauptmenge des Productes (41 g) in völlig reinem Zustande darstellten.

Die ätherische Mutterlauge hinterliess nach dem Abtreiben des Aethers einen rothbraunen, mit Oel getränkten Rückstand (24 g), aus welchem durch Behandlung mit 150 g Wasser bei 60—70° eine weitere Menge (10 g) von etwas weniger reinen Krystallen erhalten wurde. Im Ganzen ergaben also die 125 g Rhodanaceton 51 g krystallisirten Methyloxythiazols, also, abgesehen von der geringen Menge welche in den Mutterlaugen zurückblieb, 41.63 pCt. der theoretischen Ausbeute²⁾.

Wenn man eine grössere Menge rohen Oxythiazols zu reinigen hat, so verfährt man am besten so, dass man die Substanz in den

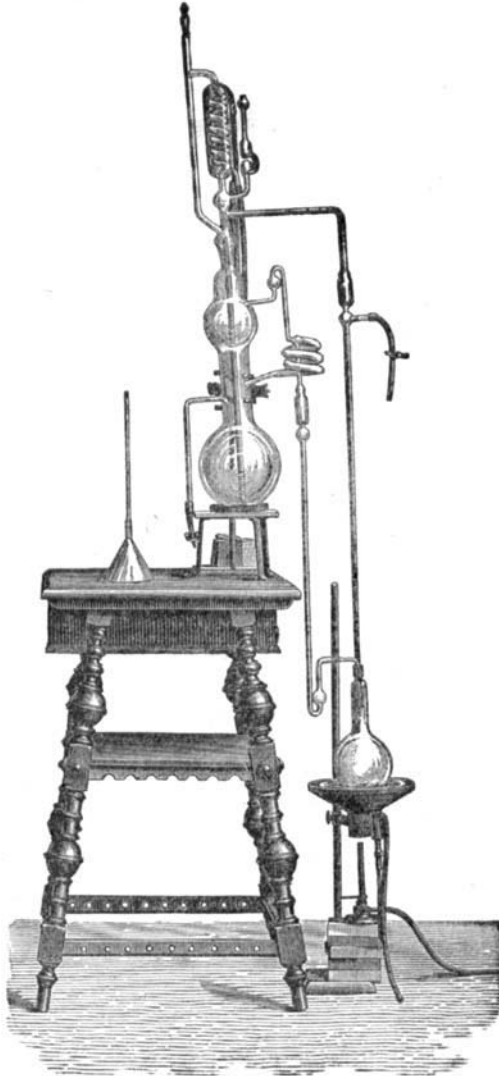
¹⁾ Dieser Apparat, der sich von den gewiss sehr interessanten Combinationen G. Neumann's (s. diese Berichte XVII, 3061) in vielen wesentlichen Punkten unterscheidet, gestattet es, grosse Flüssigkeitsmengen continüirlich im raschesten Tempo und mit sehr wenig Aether erschöpfend auszuziehen; er ist bei mir wochenlang in fast unausgesetztem Betrieb geblieben und hat dabei, trotz seiner scheinbaren Zerbrechlichkeit, keinen nennenswerthen Schaden erlitten.

Der Apparat besitzt 4 Verbindungen, nämlich: 3 Schiffe und einen Quecksilberverschluss, der sich unter der Spirale findet; letztere dient zur Klärung der Emulsion von Lösung und Aether, und erfüllt ihren Zweck in sehr befriedigender Weise. Der sphärische Theil des grossen Ballons hält 2 Liter, und wird vollständig mit der zu extrahirenden Flüssigkeit gefüllt; der Aether (2 bis 300 g) wird bei zusammengestelltem Apparate mittelst des Stöpselrohres durch einen Trichter eingeführt, bis eine gewisse Menge durch die Spirale hindurch in den kleinen Ballon (von 500 cc Inhalt) übergelaufen ist. Man erhitzt den Aether im Wasserbad und sorgt durch reichlichen Zusatz von Platinschnitzeln für das hier sehr wesentliche regelmässige Sieden. Sowohl der Aetherdampf als der condensirte Aether haben die ganze Flüssigkeitscolonne zu durchstreichen, was eine erschöpfende Extraction in möglichst kurzer Frist sichert.

Der Apparat ist mir in vorzüglicher Ausführung von Hrn. Glasbläser Kramer von hier geliefert worden und kann von demselben bezogen werden.

²⁾ Wie aus den Ausbeuten ersichtlich ist, wird annähernd die eine Hälfte des Rhodanacetons als Methyloxythiazol wiedergefunden, während die andere Hälfte zum grossen Theile, unter Bildung einer noch nicht erforschten, leicht verharzenden Substanz verbraucht wird. Ich werde vielleicht später die Gelegenheit haben, der naheliegenden Vermuthung, welche dieses scheinbar bimoleculare Verhalten des Rhodanacetons erweckt, näher nachzuforschen.

Trichter eines Extractionsapparates für feste Substanzen bringt, zunächst im Aetherdampf hält, bis der zurückfliessende Aether wenig gefärbt erscheint, den Siedekolben dann mit frischem Aether beschickt und die Substanz nun bis zur vollständigen Lösung extrahirt. Die weitere Bearbeitung ergiebt sich aus dem Vorhergehenden.



Die Entdecker des Methyloxythiazols¹⁾ beschreiben dasselbe als weisse Nadelchen vom Schmp. 98° (96° nach Arapides), welche

¹⁾ Diese Berichte XX, 3127.

nicht nur in Alkohol und Aether, sondern auch in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Es kann nicht befremden, dass ich bei der verbesserten Methode und der grösseren Menge Substanz, die mir zu Gebote stand und eine gründlichere Reinigung ermöglichte, zu etwas abweichenden Resultaten gelangt bin.

Das reine Methyloxythiazol¹⁾ krystallisirt aus Wasser in büschel- oder rosettenförmig vereinigten, vollkommen luftbeständigen Nadeln; schöner und heller erhält man es beim langsamen Erkalten seiner übersättigten ätherischen Lösung, in derben glasglänzenden Nadeln oder Prismen, die bei 105—106° schmelzen und gegen 97—98° wieder zu erstarren anfangen. Die reine Substanz ist nicht weiss, sondern hell crèmefarben; sie verräth dadurch ihre Abstammung vom Rhodanaceton, welchem im Zustande vollendeter Reinheit dasselbe lichte Crème zukommt.

In Wasser ist das Methyloxythiazol ziemlich schwer löslich; 1 Th. der reinen Substanz braucht, im Mittel von mehreren Bestimmungen, 39.66 Th. Wasser von 17° zur Lösung; die geringste Verunreinigung erhöht die Löslichkeit sehr bedeutend.

Auch im kalten Aether ist das Methyloxythiazol ziemlich schwer löslich, leichter in warmem. Es löst sich mässig leicht in Schwefelkohlenstoff, in kaltem Chloroform und heissem Benzol, aus dem es sich beim Erkalten in schönen Krystallen ausscheidet. In Petroläther ist es sehr schwer löslich.

Eine Molecularbestimmung nach Raoult (Lösungsmittel Eisessig) bestätigte die einfache Formel C_4H_5SNO , welche die Zahl 114.84 verlangt; gefunden wurde 110.62.

Ich habe die Absicht, die Anwendung meiner Alkalireaction auf andere Rhodan ketone auszudehnen²⁾.

Freiburg i. Br., den 5. December 1892.

¹⁾ Durch mehrfache Krystallisation aus Aether gereinigt; eine Schwefelbestimmung ergab 27.86 statt 27.85 pCt. Schwefel.

²⁾ Ich benutze diese Gelegenheit, um eine, wenn auch unerhebliche Unterlassung, welche ich bei der Beschreibung der Darstellung des Rhodanacetons begangen habe, hier richtig zu stellen. Das Reactionsproduct von Chloraceton und Rhodanbaryum muss vor dem ersten Aetherzusatz mit Wasser, und zwar 20 pCt. des angewandten Rhodanbaryums, versetzt werden.