

1.0 g α -Pipecolin (aus über die Hg-Verbindung gereinigtem α -Picolin durch Reduktion nach Ladenburg dargestellt und über die Benzoylverbindung gereinigt) gibt, in ähnlicher Weise mit 1.5-Dijod-*n*-pentan in Reaktion gebracht, eine sehr schlechte Ausbeute, die auch durch Zusatz von Kalilauge bei der Darstellung nicht verbessert wird und wohl der ungemein leichten Löslichkeit des Körpers in absol. Alkohol zuzuschreiben ist. Aus Alkohol werden schneeweiße Krystalle erhalten. Schmp. 268° (korr., in zugeschmolz. Capillare). Der Misch-Schmp.¹⁶⁾ dieses Körpers mit dem aus 1.6-Dijod-*n*-hexan und Piperidin erhaltenen, bei 273° schmelzenden Produkt liegt bei ca. 233°.

5.238 mg Sbst.: 8.623 mg CO₂, 3.691 mg H₂O.

C₁₁H₂₂NJ. Ber. C 44.73, H 7.52. Gef. C 44.90, H 7.89.

Endlich wurde noch das Platinsalz des Hexamethylen-piperidiniumchlorids durch Behandlung des aus Dijod-hexan und Piperidin bereiteten quartären Jodids mit AgCl und H₂PtCl₆ dargestellt. Es ist orangefarben, schön krystallinisch und auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich. Schmp. 240—241° (korr.), unt. Zers., nach Schwärzung von ca. 235° an. v. Braun gibt den (offenbar uncorr.) Schmp. dieses Platinsalzes mit 231° unter Aufschäumen an.

0.1001 g Sbst.: 0.0261 g Pt. — C₂₂H₄₄N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 26.23. Gef. Pt 26.07.

92. J. Tscherniac: Rhodan-aceton und Derivate.

(Eingegangen am 27. Januar 1928.)

Unter obigem Titel habe ich vor bald 9 Jahren eine Arbeit¹⁾ veröffentlicht, die Hantzsch²⁾ jetzt in diesen Berichten bespricht.

Es liegt mir nichts ferner, als Hantzsch' Verdienste um die Thiazol-Gruppe bestreiten zu wollen; aber ich glaube nicht, daß dieselben, wie groß sie auch sein mögen, die polemischen Methoden rechtfertigen, die er mir gegenüber zur Anwendung bringt. Er schreibt mir Äußerungen zu, die ich nie getan habe, und, während er die wahren Gründe, die ich für meine veränderte Auffassung des Methyl-oxy-thiazols angeführt habe, mit Stillschweigen übergeht, unterstellt er mir Gründe, die ich nicht vorgebracht habe, um sie dann mit Leichtigkeit zu widerlegen.

Hantzsch wird nicht müde, meine ursprüngliche Formulierung des Rhodanpropimins wieder und wieder in Erinnerung zu bringen. Gewiß war sie unrichtig, und um so weniger zu entschuldigen, als die ringförmige Formel der ähnlichen Senfölessigsäure bereits richtig erkannt war. Ich erkenne auch gern das Verdienst Hantzsch' um das Ringbild des Rhodanpropimins an. Aber dies entschuldigt nicht seine tatsächlichen Irrtümer in der Behandlung des Rhodan-acetons und sein Gebahren mir gegenüber bei meiner Enthüllung derselben, für das er nie ein Wort des Bedauerns gefunden hat.

Ich sehe mich nun wider Willen gezwungen, die unbegründeten Behauptungen Hantzsch' der Reihe nach richtig zu stellen.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **115**, 1071—1090 [1919].

²⁾ B. **60**, 2537 [1927].

Verhalten des Rhodan-acetons gegen Alkalien und Säuren.

Meine „irrige Behauptung, daß die Umwandlung des Rhodan-acetons nur durch Alkalien erfolgen kann, und daß Salzsäure überhaupt nicht auf Rhodan-acetons einwirken soll“, besteht nur in Hantzsch' Vorstellung. Was ich gezeigt habe, ist, daß unter den von Arapides angegebenen Bedingungen, Methyl-oxy-thiazol aus Rhodan-aceton in merklicher Menge nicht entsteht, und was ich gesagt habe³⁾, ist wörtlich Folgendes: „Die Veränderung, welche das Rhodan-aceton unter dem Einfluß alkalischer Agenzien erleidet, ist bereits besprochen worden. Gegen verd. Salzsäure ist es ziemlich beständig; so kann die wäßrige Lösung einige Minuten gekocht werden, ohne daß die Substanz wesentlich verändert würde. Von konz. Salzsäure oder Schwefelsäure wird es dagegen unter Wärme-Entwicklung und Umwandlung gelöst. Das Studium der hierbei entstehenden Produkte soll sobald wie möglich in Angriff genommen werden.“

Das dort in Aussicht gestellte Studium hat dann auch später⁴⁾, neben der interessanten Entdeckung des Chlor-methyl-thiazols und des β -Methyl-rhodims, zuerst zur Kenntnis gebracht, daß die Umwandlung des Rhodan-acetons in Methylrhodim durch Salzsäure unter Umständen in bedeutendem Maße erfolgen kann. Ich war es also, der das Methylrhodim, welches Hantzsch zufällig infolge einer irrtümlichen Behandlung des Rhodan-acetons erhalten hatte, zuerst in bewußter Weise aus Rhodan-aceton sowohl durch Alkalien als auch durch Säuren dargestellt hat. Es ist recht hübsch, daß Hantzsch jetzt die von mir erkannte Möglichkeit der Umwandlung durch Salzsäure zur Darstellung des Methylrhodims benutzt, aber er muß nicht so tun, als sei ihm dieselbe von jeher bekannt gewesen. Er vergißt ganz, daß er⁵⁾ das Gegenteil selbst zugegeben hat. Unter diesen Umständen ist es seinerseits ganz sinnlos, mich darüber zu schulmeistern, was ich seiner Ansicht nach hätte tun sollen.

Darstellung des Methylrhodims.

Ich habe gezeigt, daß man mit Bicarbonat, direkt aus Chlor-aceton, 41% der theoretischen Ausbeute erhalten kann, was gegenüber der Anwendung von Soda einen Fortschritt bedeutet. Zur Darstellung habe ich jedoch ausdrücklich eine ganz andere Methode empfohlen⁶⁾, die auf der von Marchesini⁷⁾ beobachteten Bildung aus Ammonium-thiocarbamat und Chlor-aceton beruht. Diese Methode, die Hantzsch nicht bemerkt zu haben scheint, ist gewiß besser als die aus Xanthogenamid, die er als die vorteilhafteste empfiehlt.

Darstellung des Rhodan-acetons.

Ich habe zuerst, mit Hellon⁸⁾, Rhodan-aceton aus Chlor-aceton und alkoholischem Rhodanbarium dargestellt. Später⁹⁾ fand ich, daß es des Alkohols zur Umsetzung nicht bedarf, und zuletzt¹⁰⁾, daß man irgendein

³⁾ B. 25, 2626 [1892].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 115, 1073, 1079 [1919].

⁵⁾ B. 25, 3286 [1892].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 115, 1075 [1919].

⁷⁾ Gazz. chim. Ital. 23, II 442 [1893].

⁸⁾ B. 16, 349 [1883].

⁹⁾ B. 25, 2628 [1892].

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 115, 1071 [1919].

Rhodansalz der Alkalien oder alkalische Erden in wäßriger Lösung benutzen kann. Ich habe gezeigt, wie man aus molekularen Mengen Chlor-aceton und wäßrigen Rhodansalz-Lösungen (damals stand mir technisches Rhodannatrium zur Verfügung) unter Einhaltung der Bedingungen, die meine langwierigen Untersuchungen als notwendig erkannt hatten, analytisch reines Rhodan-aceton in einer Ausbeute von 95% der Theorie erhalten kann.

Hantzsch hält es nun für nützlich, seine eigene Methode zur Darstellung des Rhodan-acetons zum besten zu geben. Ich glaube nicht, daß seine Leistung ihn mit frischen Lorbeeren krönen wird. Daß er das Rhodan-aceton jetzt darzustellen versucht, nachdem er seine Existenz selbst bestritten hatte, ist eigentümlich genug. Seine Methode ist: Er wendet wieder hochmolekulares Rhodanbarium an, und dazu noch im Überschuß, neben Alkohol statt Wasser, tut nichts, um rückständiges Chlor-aceton zu entfernen usw., trocknet unnötigerweise mit Chlorcalcium, ohne sich um die Möglichkeit der Verunreinigung durch dasselbe zu kümmern, und beschreibt dann sein Rhodan-aceton als ein bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtiges Öl!

Ich habe mir die Mühe gegeben, das Hantzschsche Verfahren, so weit es bei seinen unvollständigen Angaben möglich war, experimentell auszuführen. Hantzsch sagt nicht, welchen Überschuß an Rhodanbarium man anzuwenden hat, noch was unter „etwas“ Alkohol zu verstehen ist, und gibt überhaupt keine Zahlen an. Ich hatte daher nach eigenem Ermessen zu arbeiten. Ich versetzte 7.97 ccm frisch destillierten Chlor-acetons mit 16.9 g (10% Überschuß) reinen Rhodanbariums und 5 ccm Alkohol. Das Gemisch wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt und nach 24-stdg. Stehen bei 15—17° in 36 g Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde mit je 15 g Äther 8-mal extrahiert, der Extrakt mit 10 ccm Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Hantzsch gibt nicht an, wie aus der ätherischen Lösung das Rhodan-aceton abzuschcheiden ist. Vermutlich hat er den Äther in offener Schale verdunsten lassen. Im Zweifel, habe ich in der bei mir üblichen Weise den Äther aus dem Wasserbade unter 50° abdestilliert, zuletzt im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe, bis sich beim Schütteln des Kölbchens der Stand des Quecksilbers im Manometer nicht mehr merklich änderte. Das rückständige Öl wog 12.81 g (statt 11.5 g theoret.) und enthielt 21.76% S und 3.22% Cl, was annähernd einem Gehalt von 78% Rhodan-aceton und 8.45% Chlor-aceton entspricht.

Es ist nicht zu verwundern, daß ein Produkt, welches über ein Fünftel seines Gewichts flüchtige Beimischungen enthält, „schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig ist.“ Aber die Flüchtigkeit, die anfangs sehr bedeutend ist, nimmt in dem Maße ab, wie die flüchtigen Bestandteile abdestillieren. Als 4.426 g des obigen Präparats, in einer flachen Schale von 55 mm Durchmesser, bei einer Zimmer-Temperatur von 15—17° sich selbst überlassen wurden, waren die Verluste nach je 24 Stdn.: 0.380, 0.067, 0.070, 0.048, 0.028 g, und noch war das Minimum nicht erreicht.

Tatsächlich ist das Rhodan-aceton, für einen so einfachen Körper, auffallend schwer-flüchtig. Wie ich bereits früher¹¹⁾ angegeben habe, verlor das reinste Rhodan-aceton, über welches ich damals verfügte, bei einem Druck von ca. 26 mm in 5 Tagen nur 0.48% an Gewicht. Im Vakuum destilliertes Rhodan-aceton ist noch weniger flüchtig.

Es mag daran erinnert werden, daß man ganz reines und aschen-freies Rhodan-aceton nur durch Destillation unter weniger als 1 mm Druck er-

¹¹⁾ B. 25, 2615 (1892).

halten kann¹²⁾. Es geht dann bei 74° als ein farbloses Öl über von der Dichte 1.1892 g bei 15°/15°.

Methylrhodim-silber und Jodmethyl.

Hantzsch sagt: „Meine Oxy-thiazol-Formel soll nach Tscherniac vor allem deshalb unhaltbar sein, weil es ihm nicht gelungen ist, aus diesem Stoff durch Behandlung seines Silbersalzes mit Methyljodid einen Sauerstoffäther darzustellen.“ Kann Hantzsch die Stelle angeben, wo ich jenes Verhalten des Silbersalzes als Beweisgrund gegen seine Formel überhaupt vorgebracht hätte? Diese seine Behauptung besteht wiederum nur in seiner Vorstellung.

Methyl-thiazol aus Methyl-oxy-thiazol (Methylrhodim).

Nach Hantzsch soll ich behauptet haben, daß Methyl-oxy-thiazol, weil es Methylrhodim sein soll, sich nicht reduzieren lasse. In keiner meiner veröffentlichten Arbeiten habe ich die Reduktion auch nur mit einem Worte erwähnt. Wohl aber habe ich, in einem Briefwechsel mit dem Redakteur des Beilstein-Handbuches, auf dessen Anführung der Thiazol-Bildung als Beweis für die Hantzschsche Formel, die Bemerkung gemacht, daß das Arapidessche Ausgangsprodukt unreines Rhodan-aceton war, und keine Spur von Methylrhodim enthielt. Hantzsch gibt dies zu, teilt aber jetzt mit, daß man Thiazol auch aus reinem Methylrhodim erhalten kann. Da diese anscheinend destruktive Reduktion mit Rhodan-aceton sowohl wie mit Methylrhodim etwas Thiazol liefert, sieht man nicht ein, warum sie speziell für das Methylrhodim bestimmend sein soll. Es liegt auch kein Grund vor, einen Übergang des Rhodan-acetons in Methylrhodim beim Erhitzen anzunehmen. Was dabei entsteht, ist, wie ich gezeigt habe, nicht Methylrhodim, sondern Iso-methylrhodim.

Rhodan-aceton bzw. Methylrhodim und Ammoniak.

Hantzsch hatte zuerst¹³⁾ angegeben, daß Methylrhodim durch wäßriges Ammoniak in Methyl-amino-thiazol übergeführt wird. Später¹⁴⁾ hat er seine Angabe dahin berichtigt, daß diese Reaktion nicht dem Methylrhodim zukommt, sondern dem Rhodan-aceton. Er ist nun der Meinung, daß seine Berichtigung selbstverständlich auch für die Reaktion mit primären aromatischen Aminen galt. Das Beilstein-Handbuch¹⁵⁾ war anderer Meinung, denn dort, 9 Jahre nach der Hantzschschen Berichtigung, wird das Methylrhodim als Muttersubstanz des Anilino-methyl-thiazols angegeben.

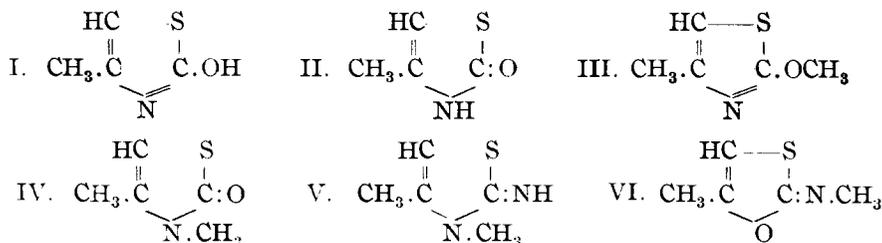
Das Merkwürdigste ist jedoch, daß die Hantzschsche Berichtigung ebenso unrichtig ist, wie die Angabe, die sie richtigstellen sollte, denn das Rhodan-aceton verhält sich ganz anders gegen wäßriges Ammoniak als gegen aromatische Amine. Wie ich gezeigt habe¹⁶⁾, ist das Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Rhodan-aceton nicht Methyl-amino-thiazol, sondern Methylrhodim. Also eine irrige Angabe, infolge einer irrigen Behandlung des Rhodan-acetons, und daraufhin, eine irrige Berichtigung, ein wahrer Knäuel von Irrtümern! Das einzig Richtige an der Sache waren meine Korrekturen.

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London **115**, 1071 [1919].

¹³⁾ B. **20**, 3129 [1887]. ¹⁴⁾ A. **249**, 21 [1888].

¹⁵⁾ 3. Aufl., Bd. IV, S. 520.

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **115**, 1073 [1919].



Begründung meiner Methylrhodim-Formel.

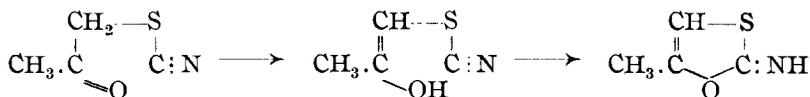
Nachdem ich die Gründe besprochen habe, die mir Hantzsch zuschreibt, die ich aber nicht für meine Formel geltend gemacht habe, gehe ich nun zu den Gründen über, die Hantzsch nicht erwähnt, die mich aber dazu bewegen haben, die Hantzschsche Formel zu verwerfen, und den Namen des Methyl-oxy-thiazols zu ändern.

Die Hantzschschen Tautomeren und die entsprechenden Methyläther sollen die Formeln I und II bezw. III und IV haben. Die erste dieser Formeln gestattet natürlich nicht die Bildung von Methylamin bei der Hydrolyse; aber auch bei der zweiten Formel war Methylamin nicht zu erwarten, denn wie Traumann¹⁹⁾ bei dem analogen Imino-dimethyl-dihydro-thiazol (V) gezeigt hat, entsteht bei der Hydrolyse derselben nur Ammoniak und kein Methylamin. Mein Dimethylrhodim dagegen gibt quantitativ Methylamin, was bei der Oxyd-Formel VI natürlich ist.

So wichtig dieser Grund mir auch scheint, so wäre er doch allein für mich nicht entscheidend gewesen, wenn ich nicht zwei neue Isomere des Rhodan-acetons entdeckt hätte, von denen das eine, das Iso-methylrhodim, sich durch die Leichtigkeit auszeichnet, mit der es in Cyanursäure übergeführt werden kann, und gewiß mit mehr Recht die Formel II beanspruchen darf.

Als Entdecker jener beiden neuen Isomeren, und als Urheber der ersten bewußten Synthesen des ersten Isomeren des Rhodan-acetons, hatte ich das Recht, den genetischen Namen Rhodime einzuführen, der den Vorteil hat, von strittigen Ansichten über die Struktur unabhängig zu sein.

Die Entstehung eines Methylrhodims von meiner Formel erklärt sich leicht durch eine voraufgehende Enolisierung des Rhodan-acetons und Ringschließung:



Nachschrift bei der Korrektur.

Chlor-methylrhodim.

Die aus Benzol erhaltene, bei 144⁰ schmelzende Substanz wurde aus kochendem Ligroin, in welchem sie äußerst schwer löslich ist, umkrystallisiert. Sie war ganz weiß, wie Hantzsch sie beschreibt, schmolz jedoch nach vollständigem Verdunsten des Ligroins an der Luft und im Vakuum scharf bei 149⁰, nicht, wie Hantzsch angibt, bei 140⁰. Benzoesäure schmolz an demselben Thermometer bei 122⁰.

¹⁹⁾ A. 249, 44 [1888].