

Stellt man die Größen  $k_a$  in ihrer Abhängigkeit von  $n$  graphisch dar, so sieht man, daß ein Oszillieren, wie es bei der Größe  $k_s$  zu beobachten ist, bei der Größe  $k_a$  nicht vorkommt; nur nähern sich die Bruchlinien zwischen den Koordinatenpunkten  $n = 1$  und  $n = 3$  ziemlich genau einer Geraden.

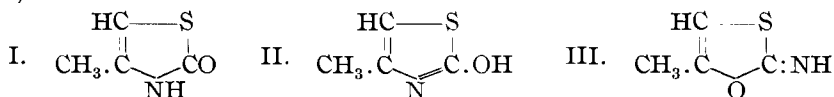
Chem. Universitäts-Laborat. Turku (Åbo), Suomi (Finnland).

### 274. A. Hantzsch: Über Rhodan-aceton, seine Isomeren und Polymeren.

(Eingegangen am 16. Juli 1928.)

In einer kürzlich unter ähnlichem Titel veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> glaubt J. Tscherniac mir verschiedene „unbegründete Behauptungen und sachliche Irrtümer“ nachgewiesen zu haben. Trotz der Bestimmtheit, mit der dies geschehen ist, werden dieselben hierdurch sämtlich als Irrtümer Tscherniacs erwiesen oder auf Mißverständnisse zurückgeführt werden.

Es handelt sich zunächst um die Eigenschaften und das Verhalten des Rhodan-acetons gegen Alkalien und Säuren, sowie um die Konstitution seines hierbei entstehenden Isomeren, das ich als Methylthiazolon (I) bzw. als dessen Enolform, Methyl-oxy-thiazol (II), erwiesen habe, während Tscherniac daran festhält, daß es Methylrhodim (III) sei.



Ich behandle die einzelnen Punkte seiner Kritik soweit als möglich in gleicher Reihenfolge.

Verhalten des Rhodan-acetons gegen Säuren: Die Behauptung Tscherniacs, daß verd. Salzsäure überhaupt nicht auf Rhodan-aceton einwirke, und daß unter den von meinem Mitarbeiter Arapides angegebenen Bedingungen Methyl-oxy-thiazol in merklicher Menge nicht entstehen soll, besteht nur in Tscherniacs Vorstellung und beruht auf seinen unrichtig angestellten Versuchen. Sie ist aber auch angesichts des folgenden Tatbestandes nicht verständlich. Bereits vor 40 Jahren hat I. Arapides<sup>2)</sup> festgestellt, daß das flüssige, damals noch nicht rein erhaltene Rhodan-aceton in wäßriger Lösung nach Zusatz von verd. Salzsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade verändert und in das gut krystallisierende Methyl-oxy-thiazol umgewandelt wird. Ebenso habe ich neuerdings mit Hrn. H. Schwaneberg bestätigt, daß sich diese Isomerisation schon nach 30 Min. langem Kochen in ca. 2-n. Salzsäure glatt vollzieht. Wendet man verdünntere Salzsäure an und kocht nur einige Minuten, was Tscherniac getan hat, so muß diese Umwandlung sicher wenigstens partiell erfolgt sein. Und wenn Tscherniac dies auf Grund seiner Versuche bestreitet, so hat er einfach das Gemisch von unverändertem Rhodan-aceton und Methyl-oxy-thiazol nicht trennen können; um so weniger darf er dann aber behaupten, er habe

<sup>1)</sup> B. 61, 574 [1928].

<sup>2)</sup> A. 249, 7 [1888].

„auf Grund seiner Beobachtungen diese Umwandlung durch Salzsäure bei wiederholter Prüfung als ganz unbegründet erkannt“ und meine Angaben seien „samt und sonders aus der Luft gegriffen“. Außerdem ist auch schon vor 40 Jahren von mir und Arapides nachgewiesen worden, daß durch Salzsäure von verschiedener Konzentration in der aromatischen Reihe eine Umwandlung von Rhodan-Ketonen in Oxy-thiazole erfolgt, wobei aus Rhodan-acetophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SCN$  durch Salzsäure zuerst das hydratische Additionsprodukt  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(OH) : NH$  und sodann aus diesem durch Wasser-Austritt das Phenyl-oxy-thiazol erhalten worden ist.

Deshalb hatten wir auch die Darstellung des reinen Rhodan-acetons, als theoretisch bedeutungslos, unterlassen, wohl aber dessen Existenz durch Isolierung eines festen Oxims bestätigt. So ist auch die weitere Behauptung von Tscherniac völlig unrichtig, daß er es war, der sein sog. Methylrhodim, d. i. Methyl-oxy-thiazol, das ich „zufällig infolge einer irrthümlichen Behandlung des Rhodan-acetons“ erhalten haben soll<sup>3)</sup>, zuerst in bewußter Weise dargestellt habe.

Rhodan-aceton und Natron bzw. Soda: Daß in alkalischen Lösungen dieselbe Isomerisation wie in sauren Lösungen, aber höchstens zu etwa 40% und unter starker Verharzung, sich vollzieht, hat allerdings Tscherniac zuerst beobachtet und damit auch nachgewiesen, daß unsere ursprüngliche Vermutung, daß der Hauptbestandteil des primären Reaktionsproduktes bereits Methyl-oxy-thiazol sein könnte, nicht haltbar war. Allein da wir dies bereits kurz darauf selbst erklärt haben<sup>4)</sup>, ist es mindestens irreführend, diese für die heutige Streitfrage ganz untergeordnete Ansicht nach 41 Jahren als irrige Angabe infolge einer irrigen (!) Behandlung des Rhodan-acetons zu bezeichnen (l. c. S. 577), während Tscherniac seine irrigen Angaben über dessen Verhalten zu Salzsäure noch jetzt für richtig erklärt.

Meine kurze Angabe einer neuen bequemen Methode zur Darstellung von Rhodan-aceton ist von Tscherniac ebenso ausführlich wie abfällig kritisiert worden. Daß auch diese Kritik von einem unrichtigen Standpunkte aus erfolgt ist und auf unrichtig angestellten Versuchen beruht, also gegenstandslos ist, wird im Versuchsteil nachgewiesen werden.

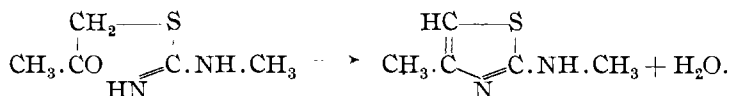
Rhodan-aceton und Ammoniak bzw. primäre Amine: Während ich alsbald nach Beginn meiner Thiazol-Arbeiten festgestellt habe, daß nicht, wie ich zuerst vermutete, das Methyl-oxy-thiazol, sondern nur das Rhodan-aceton mit Ammoniak in Methyl-amino-thiazol übergeht, glaubt jetzt Tscherniac behaupten zu dürfen: „das Merkwürdigste ist, daß die (oben angeführte) Berichtigung von Hantzsch ebenso unrichtig ist, wie die Angabe, die sie richtig stellen sollte; denn Rhodan-aceton verhält sich (nach Tscherniac angeblich) ganz anders gegenüber wäßrigem Ammoniak als gegen aromatische Amine“, da hierbei nur sein angebliches Methyl-rhodim, d. i. Oxy-thiazol, also kein Amino-thiazol, entstehen soll. Allein auch die Behauptung, daß Rhodan-aceton durch Ammoniak nicht in Methyl-amino-thiazol übergehe, beruht auf unrichtig angestellten und unrichtig gedeuteten Versuchen Tscherniacs. Während ich selbstverständlich Rhodan-aceton und Anilin bei Ausschluß von Wasser reagieren ließ, hat Tschern-

<sup>3)</sup> Hantzsch und Weber, B. 20, 3127 [1887].

<sup>4)</sup> B. 20, 3332 [1887].

niac diese selbstverständlichen Versuchsbedingungen in unzulässiger Weise willkürlich, aber wesentlich dadurch verändert, daß er wäßriges Ammoniak angewandt hat. Denn da diese Lösung bekanntlich Ammoniumhydroxyd enthält, muß sie das nach Tscherniacs eigenen Versuchen selbst gegen Soda empfindliche Rhodan-aceton ähnlich, nur noch leichter, zu Methyl-oxy-thiazol isomerisieren. Und da ferner die Cyangruppe bekanntlich zwar leicht durch Wasser zu  $\text{CO.NH}_2$ , aber durch Ammoniak nur schwer zu  $\text{C}:(\text{NH}).\text{NH}_2$  aufgespalten wird, muß das in der Lösung ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) in größerer Konzentration vorhandene und chemisch aktivere Wasser praktisch nur Oxy-thiazol erzeugen.

So ist die Unhaltbarkeit von Tscherniacs Behauptungen auch, wie zu erwarten, experimentell durch Hrn. H. Schwaneberg erwiesen worden: Rhodan-aceton wird durch Ammoniak bei Ausschluß von Wasser — allerdings unter gleichzeitiger partieller Verharzung — in Methyl-amino-thiazol übergeführt, wobei aber durch das bei der Ringschließung gebildete Wasser stets auch Methyl-thiazolon entsteht. Dagegen verläuft die Reaktion mit Methylamin vollständig ohne Bildung von Harz und von Thiazolon, weil das Zwischenprodukt  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{S}.\text{C}(\text{NH}.\text{CH}_3):\text{NH}$  einige Zeit so stabil ist, daß es isoliert und analysiert werden konnte. Das daraus entstehende Methylamino-methyl-thiazol bildet sich nach der Gleichung:



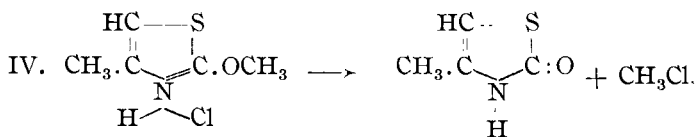
Diese Verhältnisse sollen erst im Versuchsteil ausführlich besprochen werden. Hier genügt, auch weil Tscherniac die Redaktion des Beilstein-Handbuches in die Diskussion öffentlich hineingezogen hat, die bestimmte Erklärung: daß Ammoniak und primäre Amine, ebenso wie aromatische Amine aus Rhodan-aceton Derivate des Amino-thiazols erzeugen, trotz der gegenteiligen Behauptung Tscherniacs.

Die Nicht-Existenz von Tscherniacs angeblichen Rhodimen ist zwar in meiner letzten Arbeit<sup>5)</sup> für jeden, der die experimentellen Grundlagen dieses Nachweises kritisch würdigt, erwiesen. Da aber Tscherniac dennoch an seinen Rhodim-Formeln festhält, und sie sogar begründet zu haben glaubt, muß hierauf nochmals eingegangen werden. Die Unhaltbarkeit seiner Rhodim-Formel III ergibt sich am deutlichsten daraus, daß ich mit Schwedler<sup>6)</sup> neben den längst bekannten Stickstoff-Äthern (IX) der Oxy-thiazole oder richtiger Thiazolone auch die isomeren Sauerstoff-Äther (IV) synthetisiert habe, oder kurz: aus dem Nachweis der Tautomerie. Denn Rhodime (III) können keine Sauerstoff-Äther bilden, also nicht tautomer reagieren. Diese Oxy-thiazol-Äther sollen aber, obgleich

<sup>5)</sup> B. 60, 2537 [1927].

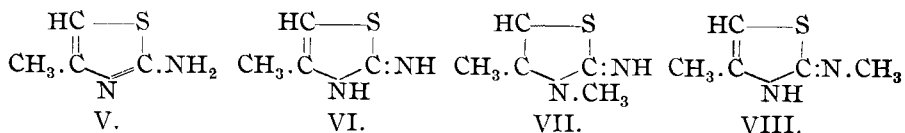
<sup>6)</sup> Ein mir unterlaufenen Versehen sei hiermit ausdrücklich zugegeben: daß Tscherniac aus seinem vergeblichen Versuch, aus dem Silbersalz seines vermutlichen Methylrhodims, d. i. des Methyl-oxy-thiazols, einen Sauerstoff-Äther darzustellen, nicht auf die Unhaltbarkeit der Oxy-thiazol-Formel geschlossen hat, wie ich angegeben hatte. Da dieser Versuch aber doch zugunsten der Rhodim-Formel gedeutet werden konnte, ist mein Versehen doch nicht völlig aus der Luft gegriffen.

ihre Synthese aus Chlor-aceton und Xanthogenamiden,  $\text{RO} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ , nur zur Thiazol-Formel (IV) führt, und letztere eindeutig beweist, dennoch nach Tscherniac von mir „willkürlich als solche aufgefaßt werden“. Mit dieser unrichtigen Behauptung hat er sich aber nur unter dem Vorwand, daß „es ihm zurzeit nicht möglich ist, die experimentelle Bekanntheit dieser interessanten (sehr leicht darstellbaren) Körper zu machen“, der Pflicht jedes ersten Forschers entzogen, Folgerungen aus Tatsachen entweder zu widerlegen oder anzuerkennen. So ignoriert Tscherniac auch die von mir aufgedundene, ebenso beweiskräftige Tatsache, daß das Methyl-oxy-thiazol selbst tautomer reagiert, indem es einerseits durch Diazo-methan in die oben erwähnten Sauerstoff-Äther, und andererseits durch Methyljodid und Dimethylsulfat, als Methyl-thiazolon, in die längst bekannten Stickstoff-Äther übergeht — wonach seine Rhodim-Formel wieder als unrichtig erwiesen ist. Er ignoriert ferner die von mir mit Hrn. Schwaneberg ausgeführte glatte Substitution der Hydroxylgruppe des Methyl-oxy-thiazols durch Chlor beim Kochen mit Phosphoroxchlorid und die Tatsache, daß das Hydrochlorid des *O*-Methyl-Äthers IV beim gelinden Erwärmen glatt in Methylchlorid und Methyl-oxy-thiazol zerfällt, was wieder mit der Methylrhodim-Formel unvereinbar ist:



Tscherniac erklärt auch die große optische Ähnlichkeit all dieser Thiazol-Derivate für unerheblich, da nach seiner Ansicht das Methylrhodim, trotz seines ganz anderen Ringes, ebenso absorbieren könnte, obgleich das allen bekannten Tatsachen widerspricht. Er erklärt endlich auch die von mir festgestellte, gleichartig verlaufende Reduktion von Rhodan-aceton und Methyl-oxy-thiazol zu Methyl-thiazol für bedeutungslos, obgleich letzteres, wenn es Methylrhodim wäre, also gar keinen Thiazolring enthielte, sich nicht genau so wie ein Thiazol-Derivat verhalten sollte.

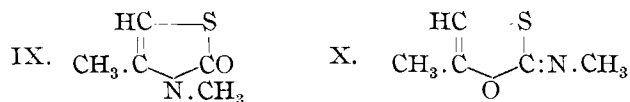
Während also nach alledem diese Stoffe nur Thiazol-Derivate sein können, will Tscherniac aus zwei „Gründen, die Hantzsch nicht erwähnt, die Hantzschsche Formel verwerfen“. Der erste Grund wird aus folgenden Tatsachen und Angaben meines einstigen Mitarbeiters V. Traumann<sup>7)</sup> abgeleitet: Wie festgestellt wurde, reagiert Methyl-amino-thiazol (V) tautomer als Imino-thiazolin (VI), da sich von letzterem zwei isomere *N*-Methyl-Derivate VII und VIII ableiten<sup>8)</sup>.



<sup>7)</sup> A. 249, 31 [1888].

<sup>8)</sup> Bei diesem Anlaß sei mit Bezug auf die vortrefflichen Arbeiten Tschitschibabins über die Tautomerie der Amino-pyridine darauf hingewiesen, weil dies deren Entdecker nicht erwähnt hat, daß diese Tautomerie in der Thiazol-Reihe fast gleichzeitig mit der Synthese des Thiazols, aber deren Analogon in der Pyridin-Reihe erst etwa 30 Jahre später, entdeckt worden ist.

Von den beiden letzten soll nach Traumann bei der Hydrolyse durch konz. Salzsäure VII ausschließlich Ammoniak und VIII ausschließlich Methylamin liefern. Da nun die Verbindung VII gleich dem wahren *N*-Methylthiazolon (IX) die Gruppe  $N.CH_3$  im Ring enthält, so sollten sich nach Tscherniacs Ansicht diese beiden Verbindungen auch bei der Spaltung mit konz. Salzsäure analog verhalten, und *N*-Methylthiazolon (IX) dürfte kein Methylamin geben. Da dies aber der Fall ist, erteilt Tscherniac diesem *N*-Methyl-Äther IX die Rhodim-Formel X, und will hierdurch seine nach obigem unhaltbare Formel III für das Methyl-oxy-thiazol stützen.



Bei der Wichtigkeit, die die oben erwähnte Angabe Traumanns nach Tscherniacs Ansicht haben soll, habe ich mit Hrn. Schwaneberg dieselbe nachgeprüft und gefunden, daß unter gleichen Bedingungen beide Verbindungen VII und VIII sowohl Ammoniak als auch Methylamin liefern. Demnach kann kein Einspruch mehr gegen die Auffassung des fraglichen Stoffes als Methylthiazolon-*N*-methyläther erhoben werden, und Tscherniacs Rhodim-Formel ist auch hiernach nicht aufrecht zu erhalten. Daß unter anderen, gelinderen Reaktionsbedingungen die Angaben Traumanns doch zutreffen können, soll damit nicht bestritten, sondern nur festgestellt werden, daß bei der vollständigen Spaltung des Thiazol-Ringes die Schlußfolgerungen Tscherniacs hinfällig werden.

Die eben behandelte Spaltungs-Reaktion wäre aber, wie Tscherniac selbst sagt, „allein nicht entscheidend (für seine Rhodim-Formel) gewesen, wenn er nicht zwei neue (angebliche) Isomere des Rhodan-acetons entdeckt hätte“; woraus er den zweiten Grund ableitet, meine Formel zu verwerfen.

Das eine „Isomere“, das sog.  $\beta$ -Methylrhodim, entsteht aus Rhodan-aceton, aber auch aus Methyl-oxy-thiazol durch Einwirkung von Alkohol und konz. Salzsäure, ist aber, was wir bestätigt haben, dimolar und jedenfalls, da Rhodan-aceton durch wäßrige Salzsäure in Methyl-oxy-thiazol übergeht, dimolares Methyl-oxy-thiazol<sup>9)</sup>, das in einer späteren Arbeit behandelt werden wird. Sein zweites angebliches „Isomeres“, das sog. „Iso-methylrhodim“, entsteht aus Rhodan-aceton durch Einwirkung von Kaliumhydrosulfit in wäßriger Lösung oder noch einfacher durch Erwärmen des öligen Rhodan-acetons auf dem Wasserbade. Dieses angebliche Isomere ist aber auch nicht monomolar; es soll nach Tscherniacs ungenauen Molekulargewichts-Bestimmungen sogar tetramolar sein, ist aber tatsächlich trimolar — jedenfalls also auch kein Isomeres.

Die Konstitution dieses angeblichen Iso-methylrhodims, dem Tscherniac seit 9 Jahren die Formel I des längst bekannten Methylthiazolons erteilt hat, konnte von Hrn. H. Schwaneberg in einigen Wochen einwandfrei ermittelt werden; es ist weder ein Derivat des gar nicht existierenden Rhodims, noch nach Tscherniac ein Derivat des Thiazols, sondern trimolares Rhodan-aceton  $(CH_3.CO.CH_2.SCN)_3$ , dessen Cyangruppen

<sup>9)</sup> Dieses dimolare Methylthiazolon, das nach den Angaben von Tscherniac nur schwer zu erhalten ist, hat Hr. Schwaneberg als ständiges Nebenprodukt bei der Darstellung von Methylthiazolon aus Xanthogenamid und Chlor-aceton erhalten.

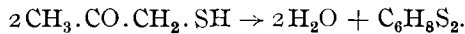
sich zu Triacyan polymerisiert haben, und zwar ein ester-artiges Derivat, also Triacetonyl-trithiocyanursäure,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_3(\text{SCN})_3$  (XI). Denn wie im Rhodan-aceton, so sind auch in dessen Trimeren die Ketongruppen durch Bildung von Oximen und Hydrazonen nachgewiesen worden, was mit Tscherniacs Thiazolon-Formel wieder unvereinbar ist, weil Verbindungen mit der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{NH}$  (Formel I) bekanntlich die Keton-Reaktionen nicht zeigen. Aber auch die von ihm in alkalischer Lösung beobachtete Bildung von Cyanursäure aus seinem sog. Iso-methylrhodim, wonach letzteres angeblich „mit mehr Recht die Formel des Methylthiazolons beanspruchen darf“, ist mit dieser Formel nicht vereinbar, sondern umgekehrt ein Gegenbeweis gegen Tscherniacs Formel, und ein Beweis für die Präexistenz des Cyanursäure-Ringes, gemäß obiger Formel. Daß nach Tscherniac bei der Behandlung von „Iso-methylrhodim“ in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl im Einschmelzrohr bei  $125^\circ$  Cyanursäure und Trimethylsulfoniumjodid entsteht, wird ebenfalls nur durch die Thio-cyanursäure-Formel verständlich.

Noch unbegreiflicher ist aber, daß Tscherniac nicht durch ein zweites, von ihm selbst beobachtetes Spaltungsprodukt seines Iso-methylrhodims von der Unhaltbarkeit seiner Auffassung als Methyl-thiazolon überzeugt worden ist, nämlich durch dessen Übergang in das kompliziert zusammengesetzte Dithiazylamin (XV), das unmöglich als Spaltungsprodukt aus Methyl-thiazolon (I) durch konz. Salzsäure entstehen kann. Diese Spaltung, die Tscherniac überhaupt nicht mit Hilfe seiner unrichtigen Thiazolon-Formel des angeblichen „Iso-methylrhodims“ erklären kann, verläuft nach der einfachsten Formulierung:

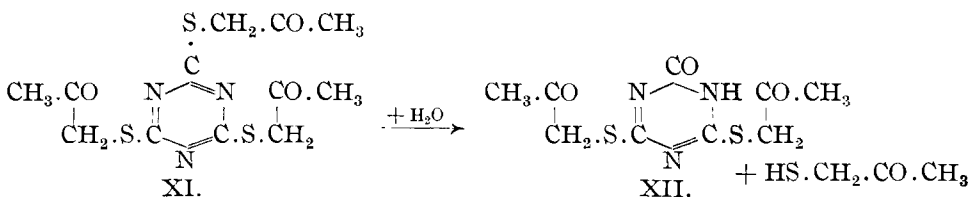


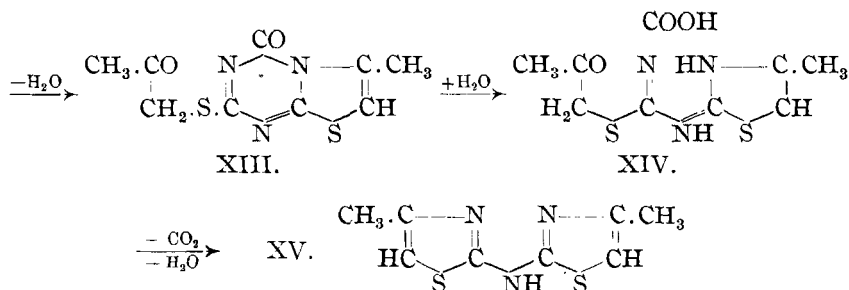
unter gleichzeitiger Bildung des sogen. Dimethylthiens. Auch diese komplizierte Reaktion des „Iso-methylrhodims“ ist nur mit meiner Auffassung als Triacetonyl-trithiocyanurat vereinbar, und wird etwa folgendermaßen verlaufen:

Aus Triacetonyl-trithiocyanurat (XI) wird durch partielle Hydrolyse zuerst nur eine Gruppe  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}$  als Acetonylmercaptan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$  abgespalten, das sich zu Tscherniacs sog. Dimethylthien kondensiert:



Das gleichzeitig entstandene Cyanursäure-Derivat lagert sich in seine tautomere Keto-Form (XII) um, wodurch die Bedingungen zur Bildung eines Thiazolringes gegeben sind, indem die Iminogruppe mit der benachbarten enolisierten Acetonylgruppe Wasser abspaltet (XIII). Wird jetzt durch die weitere Einwirkung der Salzsäure der Cyanurring gesprengt, so erhält man die offene Carbonsäure (XIV), die nach Abspaltung von Kohlendioxyd unter nochmaligem Austritt von Wasser Dithiazylamin (XV) bildet:





Man ersieht hieraus besonders deutlich, wie unmöglich die Auffassung Tscherniacs ist, daß sich aus sechs Molen seines angeblich tetramolaren Iso-methylrhodims, dem er die Formel I des Methyl-thiazolons erteilt, diese Zersetzungsprodukte bilden sollen. Er hat also seinem angeblichen Isomeren des Rhodan-acetons, das hiermit als dessen Trimeres erwiesen worden ist, auf Grund unvollständiger Beobachtungen den unrichtigen Namen „Iso-methylrhodim“ und eine unrichtige Formel beigelegt, die tatsächlich dem längst bekannten Methyl-thiazolon zukommt, das er übrigens nach seiner eigenen Angabe nicht einmal rein, d. i. nicht farblos, erhalten hat.

Aus alledem folgt endlich auch

die Nicht-Existenz von Tscherniacs sog. „Dimethylrhodim“, denn dieses ist nichts anderes, als der *N*-Methyläther des Methyl-thiazolons. Tscherniac will aber auch (l. c., S. 578) „besonders jetzt, wo zwei andere (aber gar nicht existierende) Isomere des Rhodan-acetons bekannt sind, sogar bestreiten, daß der von Hubacher vor 40 Jahren erhaltene *N*-Methyläther des Phenyl-oxy-thiazols ein wahres Analogon seines Dimethylrhodims sei, was natürlich wieder unrichtig ist. Er ist aber auch im Irrtum, wenn er behauptet, ich hätte mir und Hubacher die Entdeckung seines angeblichen Dimethylrhodims zugeschrieben, und wenn er diesen Irrtum berichtigen will (l. c., S. 578). Denn ich habe an der betr. Stelle<sup>10)</sup> bei Besprechung der Tautomerie nur kurz angeführt, daß sich von einem Oxy-thiazol mit der Gruppe -C(OH):N- oder -CO.NH- (gleichgültig ob vom Methyl- oder Phenyl-oxy-thiazol) zwei isomere Äther ableiten, und daß diese Tautomerie nach Isolierung des ersten Stickstoff-Äthers durch meinen Mitarbeiter Hubacher<sup>11)</sup> neuerdings durch meine Synthese der Sauerstoff-Äther erwiesen ist. Daraus, daß diese Tautomerie bei Tscherniacs Rhodimen nicht möglich ist, habe ich mit Recht deren Nicht-Existenz abgeleitet. Daß Hubacher nicht mit Methyl-, sondern mit Äthyljodid gearbeitet hat, was Tscherniac auch berichtigen will, ist völlig bedeutungslos.

So erledigt sich auch der folgende Satz Tscherniacs: „Als Entdecker jener beiden neuen Isomeren (die aber keine Isomere, sondern Polymere sind) und als Urheber der ersten bewußten Synthese des ersten Isomeren des Rhodan-acetons (deren Chemismus aber schon vor 40 Jahren in der aromatischen Reihe aufgeklärt worden war) hatte ich das Recht den Namen Rhodime einzuführen“ — für Verbindungen, die gar nicht existieren. Unrichtig wie die Methylrhodim-Formel Tscherniacs und dessen von ihm aufgestellte Bildungsgleichung aus Rhodan-aceton (l. c.,

<sup>10)</sup> B. 60, 2539 [1927].

<sup>11)</sup> A. 259, 249 [1890].

S. 579) ist natürlich auch die Formel und die Bezeichnung für sein angebliches Chlor-methylrhodim<sup>12)</sup>, das vielmehr Chlor-methyl-thiazolon ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Rhodan-aceton und verdünnte Salzsäure.

Die Angabe von Arapides über die Isomerisation des Rhodan-acetons lautet: „Das ölige Rhodan-aceton geht schon in wäßriger Lösung langsam in das krystallisierte Oxy-thiazol über, am schnellsten aber, wenn man es in wäßriger Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt.“ Bei der Nachprüfung dieser Angaben wurde gefunden, daß Rhodan-aceton in rein wäßriger Lösung während einiger Tage nicht merklich verändert wird, sich jedoch bei Zugabe von Salzsäure und Erwärmen binnen kurzem isomerisiert.

5 g Rhodan-aceton wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 15 ccm 2-n. Salzsäure zugegeben und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde 6-mal mit Äther ausgeschüttelt und ergab 3,6 g Methyl-thiazolon, was einer Ausbeute von 72% Rohprodukt entspricht. Da die wäßrige Lösung hierbei noch nicht erschöpft war, könnte die Ausbeute noch verbessert werden durch Anwendung des von Tscherniac empfohlenen Extraktionsapparates. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin unter Verwendung von Tierkohle wurden ca. 3 g reines Methyl-thiazolon vom Schmp. 102° erhalten.

Dieser Versuch soll nur zeigen, daß unter den angegebenen Bedingungen Methyl-oxy-thiazol entsteht, obgleich Tscherniac sagt, „daß unter den von Arapides angegebenen Bedingungen Methyl-oxy-thiazol aus Rhodan-aceton in merklicher Menge nicht entsteht“. Bequemer versetzt man die wäßrige Lösung von Rhodan-aceton mit konz. Salzsäure, kocht 20 Min. und erhält so sehr glatt Methyl-thiazolon.

Mit meiner kurzen Bemerkung zur Darstellung des Rhodan-acetons aus Chlor-aceton und Rhodanbarium in alkoholischer Suspension habe ich, wie aus dem Zusammenhang deutlich hervorgeht, nicht, wie Tscherniac annimmt, eine Vorschrift zur Gewinnung eines absolut reinen Präparates gegeben, was nach letzterem nur durch Vakuum-Destillation gelingt, sondern nur andeuten wollen, wie man rascher als bisher ein für die Isomerisation zu Methyl-oxy-thiazol genügend reines Rhodan-aceton erhält. Deshalb wurde es auch nicht analysiert, wohl aber ermittelt, daß man aus ihm durch Kochen mit verd. Salzsäure mindestens 60% reines Methyl-oxy-thiazol erhält, während Tscherniac nach seiner Alkali-Methode nur etwa 40% erhalten hat. Zurückzuweisen ist auch der Vorwurf, daß ich die ätherische Lösung von Rhodan-aceton nicht mit Chlorcalcium wegen des Kalkgehaltes hätte trocknen dürfen, da diese Lösung mit neutralem

<sup>12)</sup> Zu diesem angeblichen Chlor-methylrhodim noch folgende Berichtigung: Daß Tscherniacs Präparat nicht völlig rein gewesen ist, habe ich nur deshalb mit Recht behauptet, weil es trotz der Leichtigkeit, es mit Tierkohle zu entfärben, von ihm nicht farblos erhalten werden konnte, keineswegs aber, wie er angibt, wegen gewisser Schmelzpunkts-Differenzen. Allein, da es nach ihm „nicht zu begreifen ist, warum ich dieser Substanz soviel Aufmerksamkeit widme“, muß erklärt werden, daß diese Schmelzpunkts-Differenzen beim Chlor-methyl-thiazolon (nach mir 140°, nach Tscherniac zuerst 143—144° und neuerdings 149°) vielleicht auf die Existenz zweier Formen von verschiedenen Schmelzpunkten hinweisen, besonders, da sich der Schmelzpunkt trotz wiederholten Umkrystallisierens bisweilen sogar um einige Grad erniedrigte. So habe ich einmal ein Präparat vom Schmp. 130° erhalten, das völlig farblos war und gut stimmende Analysen ergab. „Daß es Hantzsch gelungen ist, den Schmelzpunkt zu erniedrigen“, wie Tscherniac sich äußert, ist also doch merkwürdig und nicht bedeutungslos.



Salz getrocknet wurde. Wohl aber hat Tscherniac, der mich wegen solcher angeblichen Verstöße gegen die Reinigung derartiger Stoffe schulmeistert (um dieses von ihm mir gegenüber gebrauchte Wort anzuwenden), selbst hiergegen verstoßen; denn er hat diese ätherische Lösung an der Luft verdunstet, sie also wieder wasserhaltig gemacht, den Rückstand nicht bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in diesem Präparat nur 78% Rhodan-aceton gefunden, während man ein 95-proz. Präparat durch etwa 5-tägiges Stehen des Rohproduktes im Vakuum über Schwefelsäure erhalten kann, das zwar noch etwas chlorhaltig, für präparative Zwecke aber hinreichend rein ist. Um meine „unvollständigen Angaben“ der Darstellung von Rhodan-aceton — die Tscherniac trotzdem nicht davon abhielten, es nach ihnen darzustellen — zu ergänzen, möge eine ausführliche Beschreibung folgen.

Chlor-aceton wird in dem gleichen Gewicht Alkohol gelöst, die berechnete Menge Bariumrhodanid, das nach Tscherniac 3 Mol. Krystallwasser enthält, in einem Überschuß von 20% zugegeben und unter zeitweisem Umschütteln 24 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wird mit Wasser bis zur Lösung des Chlorbariums versetzt und 6-mal mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt wird ebenso oft mit kleinen Mengen Wasser ausgeschüttelt, über Nacht mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Das zurückbleibende ölige Rhodan-aceton, das noch etwas Äther, Alkohol und Chlor-aceton enthält, wurde mindestens 5 Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen und ergab dann bei der Analyse:

3.960 mg Sbst.: 0.416 ccm N (20°, 741 mm). — 5.880 mg Sbst.: 11.360 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ONS. Ber. N 12.17, S 27.7. Gef. N 11.93, S 26.54.

Dieses Präparat enthielt noch ca. 2% Chlor, verlor dies aber z. T. durch längeres Aufbewahren im Exsiccator, denn es enthielt dann nur noch 1.18% Chlor, aber 12.36% N. Natürlich erhöhte sich hierdurch auch der Schwefelwert, der von Tscherniac mit 21.8% viel zu niedrig gefunden wurde.

### Methyl-thiazolon (Methyl-oxy-thiazol).

Die nach Tscherniac empfehlenswerteste Methode zur Darstellung von Methyl-oxy-thiazol mit Hilfe von Ammium-thiocarbamat ist wegen der Zersetzlichkeit dieses Salzes weniger vorteilhaft, als die aus Rhodan-aceton oder noch besser aus Xanthogenamid und Chlor-aceton, da man nach beiden Methoden durch Salzsäure sehr bequem und sicher reines Methyl-oxy-thiazol erhält, das nicht, wie nach Tscherniacs Methode durch Harze verunreinigt ist. Doch ist die obige Methode theoretisch bemerkenswert, da nach ihr das bei der Isomerisation von Rhodan-aceton entstehende Zwischenprodukt CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.S.CO.NH<sub>2</sub> hier primär gebildet werden muß.

### Rhodan-aceton und Methylamin.

reagieren nach Versuchen von Hrn. H. Schwaneberg ohne Verharzung und bilden zuerst das Additionsprodukt CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.S.C(NH.CH<sub>3</sub>):NH. Man läßt eine Lösung von Rhodan-aceton in etwas absol. Äther langsam unter Kühlen mit Eis und Kochsalz in eine überschüssige Lösung von Methylamin in trockenem Äther einfließen, läßt das Reaktionsgefäß 2 Stdn. verschlossen im Eis stehen, saugt dann die in reichlicher Menge erschienenen gelben Krystalle schnell ab und wäscht sie mit trockenem Äther aus. Das Additionsprodukt schmilzt bei 77°, die Ausbeute beträgt ca. 80% d. Th. Zur Analyse wurde das frisch dargestellte „Rhodan-aceton-Methylamin“ im Exsiccator rasch auf Ton getrocknet und dann analysiert.

4.721 mg Sbst.: 7.070 mg CO<sub>2</sub>, 2.810 mg H<sub>2</sub>O. — 4.425 mg Sbst.: 0.741 ccm N (19°, 752 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS. Ber. C 41.10, H 6.90, N 19.18. Gef. C 40.84, H 6.66, N 19.36.

Die Anhydrierung zu Methylamino-methyl-thiazol vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nach wenigen Stunden sinkt der Schmelzpunkt des Anlagerungsproduktes, die Krystalle werden klebrig und riechen nach Methylamino-methyl-thiazol. Erwärmt man eine Probe des in Äther unlöslichen Additionsproduktes auf dem Uhrglas zum Schmelzen, so ist die Masse nach dem Erstarren in Äther leicht löslich geworden, denn sie ist nunmehr vollständig in das Amino-thiazol übergegangen. Auch mit Silbernitrat ist der Übergang zu erkennen, denn die wäßrige Lösung des Additionsproduktes erzeugt mit Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag von Ag<sub>2</sub>S, während Methylamino-methyl-thiazol weiße Nadeln eines Doppelsalzes bildet. Doch läßt sich reines Methylamino-methyl-thiazol durch Stehenlassen oder Erwärmen des Additionsproduktes kaum gewinnen, da die Masse hierbei leicht etwas verharzt. Vollständig glatt erhält man aber das Amino-thiazol-Derivat durch Lösen des Additionsproduktes in verd. Salzsäure nach etwa 20 Min. langem Kochen, also ganz analog der Umwandlung von Rhodan-aceton in Methyl-oxy-thiazol. Durch Übersättigen mit Kaliumcarbonat wird die Base in gelben Flocken gefällt, auf Ton abgepreßt, in Ligroin gelöst und unter Zusatz von etwas Tierkohle gekocht. Das Ligroin hinterläßt beim Verdunsten an der Luft schwach gelbe Krystalle, die erst bei 70° schmelzen und nicht hygroskopisch sind, während das von Traumann aus Methyl-thioharnstoff und Rhodan-aceton erhaltene Präparat schon bei 42° schmolz und hygroskopisch, also nicht ganz rein, war.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Basen wurden durch Überführung in das bei 110° schmelzende Acetyl-Derivat identifiziert.

#### Rhodan-aceton und Ammoniak

bilden weniger glatt Amino-methyl-thiazol. Von Hrn. H. Schwaneberg wurde es folgendermaßen erhalten: Man läßt langsam eine konz. ätherische Lösung von Rhodan-aceton in mit trockenem Ammoniak gesättigten absol. Äther einfließen, kühlt dabei mit Eis-Kochsalz, leitet noch etwa 1 Stde. lang Ammoniak ein und läßt dann die Reaktionsmasse im verschlossenen Kolben unter zeitweisem Umschütteln 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf wird der Äther von der abgeschiedenen braunen, öligen Flüssigkeit abgossen, mit verd. Salzsäure extrahiert, die saure Lösung mit etwas Tierkohle gekocht und alsdann, zur Entfernung von Verunreinigungen und etwas Oxy-thiazol, nochmals mit Äther extrahiert. Nunmehr wird durch Übersättigung mit Kaliumcarbonat das Amino-thiazol als Öl ausgefüllt, durch Zugabe von etwas Wasser wieder in Lösung gebracht und das zurückbleibende Harz nach Schütteln mit Tierkohle abfiltriert. Das Filtrat wird nach weiterer Zugabe von Kaliumcarbonat wieder mehrmals mit Äther extrahiert und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das Amino-methyl-thiazol als bräunliches Öl zurück, das im Vakuum über Schwefelsäure erstarrt. Zur Identifizierung wurde das Acetyl-Derivat durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid dargestellt, das, wie von Traumann angegeben, bei 134° schmilzt.

Hierbei wurde noch gefunden, daß reines, aus Chlor-aceton und Thioharnstoff dargestelltes Amino-methyl-thiazol in wäßriger Lösung mit Silbernitrat einen Nieder-

schlag gibt, der in heißem Alkohol leicht löslich ist und daraus beim Erkalten wieder krystallisiert, aber durch Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Silbersulfid vollständig zerstört wird. Dieses Additionsprodukt entspricht der Formel  $2\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}, \text{AgNO}_3$ .

7.555 mg Sbst.: 6.700 mg  $\text{CO}_2$ , 1.940 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 24.13, H 3.02. Gef. C 24.18, H 2.87.

Auch aus einem aus Rhodan-aceton gewonnenen Amino-methyl-thiazol wurde daselbe Doppelsalz dargestellt und durch die Analyse identifiziert.

4.558 mg Sbst.: 4.080 mg  $\text{CO}_2$ , 1.290 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}, \text{AgNO}_3$ . Ber. C 24.13, H 3.02. Gef. C 24.41, H 3.17.

Bisweilen hinterblieb beim Lösen des rohen Amino-methyl-thiazols in Wasser ein Harz, in dem Dithiazylamin nachgewiesen wurde; denn beim Auskochen mit verd. Salzsäure schied sich beim Erkalten dessen schwerlösliches Hydrochlorid ab. Das Dithiazylamin entsteht bei dieser Reaktion durch Anlagern von Amino-methyl-thiazol an Rhodan-aceton und nachherige Abspaltung von Wasser.

Die obige, keineswegs glatte Synthese des Amino-methyl-thiazols soll nur seine von Tscherniac bestrittene Entstehung aus Rhodan-aceton erweisen. Viel glatter bildet es sich natürlich aus Thio-harnstoff und Chlor-aceton.

Die Spaltung der beiden isomeren Methyl-amino-thiazole.

Der Nachweis, daß unter den von Traumann angegebenen Bedingungen die Base VI nicht zur Methylamin und die Base VII nicht nur Ammoniak liefert, sondern daß beide bei totaler Zerstörung gleichartig Ammoniak und Methylamin geben, wurde von Hrn. Schwaneberg folgendermaßen geliefert: Etwa 0.5 g der reinen Basen wurden mit 6 ccm rauchender Salzsäure im Bombenrohr 6 Stdn. auf  $220^\circ$  erhitzt. Die Reaktion verlief bei beiden gleichartig. Beim Öffnen entwichen große Mengen nach Schwefelwasserstoff riechender Gase; die dunklen, von schwarzen Flocken durchsetzten Flüssigkeiten wurden mit Wasser verdünnt, bis zum Verschwinden des Geruches nach  $\text{H}_2\text{S}$  gekocht, alkalisch gemacht, die entweichenden Dämpfe in verd. Salzsäure destilliert und die Lösung bei  $100^\circ$  eingedunstet. Die rückständigen Chloride enthielten aber noch geringe Mengen unzersetzter Amino-thiazole, die mit dem Wasserdampf übergegangen waren. Diese wurden dadurch zurückgehalten, daß die wieder alkalisierte Lösung der Chloride am Rückflußkühler gekocht und zur Wegführung des Ammoniaks und Methylamins ein Luftstrom durchgesaugt wurde. Als dann konnten in der vorgelegten Salzsäure in beiden Fällen durch Platinchlorwasserstoffsäure sowohl die charakteristischen Oktaeder des Ammoniumsalses gefällt, als auch aus der Mutterlauge die polarisierenden hexagonalen Tafeln des Methyl-ammoniumsalses erhalten werden. Das Chlorid aus der Base VI, das nach Traumann nur das Methylamin-Salz sein sollte, ergab in wäßriger Lösung als zuerst ausfallendes Produkt die regulären Oktaeder des Ammoniumsalses, und die Chlorid-Lösung aus der Base VII, die nur Salmiak enthalten sollte, gab mit dem Ammoniumsals der Reinecke-Säure einen Niederschlag des schwerer löslichen Methyl-ammoniumsalses  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4][\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3]$ , der aus Wasser umkrystallisiert und analysiert wurde.

2.920 mg Sbst.: 0.930 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 1.880 mg  $\text{CO}_2$ , 0.645 mg  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_7\text{S}_4\text{Cr}$ . Ber. C 17.15, H 3.42, Cr 14.85. Gef. C 17.56, H 3.56, Cr 15.11.

Ein aus reinem Methylamin-Hydrochlorid dargestelltes Reineckeat ergab in guter Übereinstimmung hiermit:

C 17.45, H 3.40 und Cr 15.43.

Daß Tscherniacs angeblich tetramolares Iso-methylrhodim trimolar ist, zeigen die folgenden Molekulargewichts-Bestimmungen.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunktmethode; Lösungsmittel: Phenol; molekulare Erniedrigung 72.

Lösungsmittel	Substanz	$\Delta$	Mol.-Gew.	
			Gef.	Ber.
13.4 g	0,1888 g	0,303 <sup>0</sup>	335	345 = 3 × 115
	0,3442 „	0,562 <sup>0</sup>	329	

Und der Nachweis, daß das Iso-methylrhodim Triacetonyl-thiocyanursäure ist, wurde mit den üblichen Keton-Reagenzien geliefert. Aus seiner alkoholischen Lösung kann ein Phenyl-hydrazon und ein Semicarbazon gefällt, sowie ein Oxim erhalten werden. Dabei haben aber, zufolge der Analyse, stets nur zwei Keton-Sauerstoffatome reagiert, während das dritte, wohl infolge sterischer Hinderung, intakt geblieben ist.

#### Triacetonyl-thiocyanursäure-Bis-phenyl-hydrazon.

Triacetonyl-thiocyanurat wurde in Eisessig gelöst, ein größerer Überschuß von Phenyl-hydrazin in Eisessig zugegeben und hierauf das sich flockig abscheidende Phenyl-hydrazon am nächsten Tag abgesaugt, erst mit Eisessig, dann mit Alkohol ausgewaschen und auf Ton abgepreßt. Es läßt sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren und bräunt sich an der Luft.

4.095 mg Sbst.: 0.677 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{24}H_{27}ON_7S_3$ . Ber. N 18.66. Gef. N 19.08.

Das entsprechende Bis-*p*-tolyl-hydrazon, auf gleiche Weise dargestellt, schied sich aus Eisessig in feinen, haarförmigen Nadeln ab.

4.205 mg Sbst.: 0.647 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{26}H_{31}ON_7S_3$ . Ber. N 17.72. Gef. N 17.48.

Das Semicarbazon fällt aus der alkohol. Lösung des Thiocyanurats durch Zusatz einer wäßrigen, mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem Semicarbazid aus.

Das Dioxim wurde aus einer mit alkohol. Natriumäthylat-Lösung dargestellten, salzsäure-freien Hydroxylamin-Lösung und dem in Alkohol gelösten Thiocyanurat durch 1-tägiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur durch Verdunsten des Alkohols erhalten, auf Ton abgepreßt und vorsichtig aus Alkohol umkrystallisiert.

4.583 mg Sbst.: 0.768 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{12}H_{17}O_3N_5S_3$ . Ber. N 18.66. Gef. N 19.37.

Zusammenfassung: Unberechtigt ist Tscherniacs Kritik an meiner bequemen Darstellung des Rhodan-acetons, unrichtig sein aus einem unrichtigen Versuch abgeleiteter Einspruch betr. die Isomerisation des Rhodan-acetons zu Oxy-thiazol, unrichtig sind auch seine Versuche und seine Behauptung, daß Rhodan-aceton durch Ammoniak und aliphatische Amine nicht in Amino-thiazole übergehen soll; unrichtig sind alle seine Behauptungen von der Existenz seiner sog. Rhodime, die er unter Nichtbeachtung meiner bereits veröffentlichten, zahlreichen experimentellen Beweise aufrecht erhält, obgleich seine Rhodim-Formeln mit der neu erwiesenen Tautomerie der Oxy-thiazole unvereinbar sind: sein angebliches Methylrhodim ist Methyl-thiazolon, sein angebliches Chlor-methylrhodim ist Chlor-methyl-thiazolon, sein angebliches Dimethylrhodim ist Methyl-thia-

zolon-*N*-methyläther, sein angebliches  $\beta$ -Methylrhodim ist dimolares Methyl-oxy-thiazol und sein angeblich tetramolares Iso-methylrhodim, dem er allein eine Thiazol-Formel, nämlich die Formel des längst bekannten Methyl-thiazolons, zuerteilen will, ist gerade kein Thiazol-Derivat, sondern trimolares Rhodan-aceton. Alle sog. Rhodime — mit Ausnahme des letzterwähnten Iso-methylrhodims — bleiben also Thiazol-Derivate.

Ohne Berichtigung dieser zahlreichen Irrtümer von prinzipieller Bedeutung würde im Gebiete der Thiazol-Derivate eine Verwirrung, die nach Tscherniac „Hantzsch zu Stande gebracht haben soll“, im größten Umfange durch den Autor dieser unrichtigen Behauptungen entstanden sein.

Der mir gemachte schwere, völlig unbegründete Vorwurf, „einen wahren Knäuel von Irrtümern“ erzeugt zu haben, gilt also für die Arbeiten Tscherniacs in höchstem Maße.

Für die erfolgreiche Mitwirkung an dieser Arbeit statue ich Hrn. H. Schwaneberg meinen besten Dank ab. Weitere Beiträge zur Chemie der Thiazole werden demnächst folgen.

---

### 275. G. Stadnikoff und N. Titow: Zur Kenntnis der Iminodicarbonsäuren und Nitrilotricarbonsäuren.

[Aus d. Laborat. für Torf- u. Kohlen-Forschung d. Torf-Instituts Moskau.]

(Eingegangen am 24. Juli 1928.)

Schon früher ist gezeigt worden, daß die Beständigkeit von Derivaten der Iminodicarbonsäuren bei Vergrößerung des Molekulargewichts dieser Säuren sich vermindert; der Nitriloester der *C,C*-Diphenyl-iminodiessigsäure, zum Beispiel, gibt bei der Hydrolyse mit Salzsäure Phenyl-amino-essigsäure anstatt der erwarteten Diphenyl-iminodiessigsäure<sup>1)</sup>; derselbe Nitriloester liefert bei der Einwirkung des  $\alpha$ -Oxy-propionsäurenitrils ein Derivat der Dimethyl-phenyl-nitrilotriessigsäure anstatt des erwarteten Derivats der Methyl-diphenyl-nitrilotriessigsäure<sup>2)</sup>. Bei der Reaktion des Nitriloesters der Diphenyl-iminodiessigsäure mit dem Nitril der  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure wurde ein Derivat der Tetramethyl-phenyl-nitrilotriessigsäure anstatt des Derivats der Dimethyl-diphenyl-nitrilotriessigsäure erhalten<sup>3)</sup>. Auf Grund dieser Tatsachen war zu erwarten, daß Imino- und Nitrilosäuren mit einem hohen Molekulargewicht eine geringere Beständigkeit zeigen und bei der Einwirkung von Salzsäure bei erhöhter Temperatur zerfallen würden. Heintz hat gezeigt<sup>4)</sup>, daß die Nitrilotriessigsäure („Triglykolamidsäure“) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° Iminodiessigsäure liefert; die letztgenannte Säure ist also unter diesen Bedingungen beständig und erleidet keine hydrolytische Spaltung.

Um die Beständigkeit der Nitrilo- und Iminosäuren mit hohem Molekulargewicht noch einmal zu prüfen, haben wir die Einwirkung von konz. Salzsäure bei 160° auf Dimethyl-phenyl-nitrilotriessigsäure<sup>5)</sup> (I)

<sup>1)</sup> B. **41**, 4368 [1908].

<sup>2)</sup> G. Stadnikoff, B. **44**, 38 [1911]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 885 [1909]; C. **1909**, II 1868.

<sup>3)</sup> G. Stadnikoff, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1235 [1911]; C. **1912**, I 1621.

<sup>4)</sup> A. **122**, 269. <sup>5)</sup> B. **44**, 38 [1911]