

zolon-*N*-methyläther, sein angebliches β -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-iminodiessigsäure¹⁾; derselbe Nitriloester liefert bei der Einwirkung des α -Oxy-propionsäurenitrils ein Derivat der Dimethyl-phenyl-nitrilotriessigsäure anstatt des erwarteten Derivats der Methyl-diphenyl-nitrilotriessigsäure²⁾. Bei der Reaktion des Nitriloesters der Diphenyl-iminodiessigsäure mit dem Nitril der α -Oxyisobuttersäure wurde ein Derivat der Tetramethyl-phenyl-nitrilotriessigsäure anstatt des Derivats der Dimethyl-diphenyl-nitrilotriessigsäure erhalten³⁾. 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 gezeigt⁴⁾, 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-nitrilotriessigsäure⁵⁾ (I)

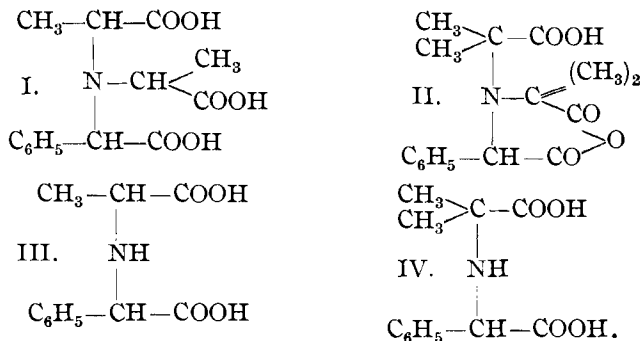
¹⁾ B. **41**, 4368 [1908].

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

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

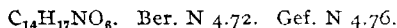
⁴⁾ A. **122**, 269. ⁵⁾ B. **44**, 38 [1911]

und das Anhydrid der Tetramethyl-phenyl-nitrilotriessigsäure⁶⁾ (II) untersucht. Bei dieser Untersuchung hat sich herausgestellt, daß sich die genannten Säuren bis zur Phenyl-amino-essigsäure aufspalten; es sind also nicht nur die in Arbeit genommenen Nitrilosäuren, sondern auch die aus letzteren entstehenden Methyl-phenyl-iminodiessigsäure (III) und Dimethyl-phenyl-iminodiessigsäure (IV) unter diesen Bedingungen unbeständig.

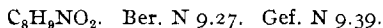


Beschreibung der Versuche.

Dimethyl-phenyl-nitrilotriessigsäure (I) wurde unter den von G. Stadnikoff (l. c.) angegebenen Bedingungen dargestellt. Nach der Krystallisation aus siedendem Wasser schmolz die Säure unter Zersetzung bei 201°.

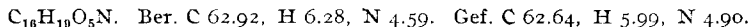


10 g der Säure wurden im zugeschmolzenen Rohr mit rauchender Salzsäure 10 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden 5 g Phenyl-amino-essigsäure erhalten, die sich durch Krystallisation aus siedendem Wasser reinigen ließ.

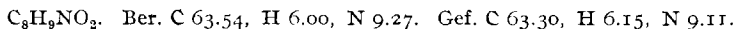


Die Spaltung der Nitrilosäure ist also quantitativ in ganz bestimmter Richtung verlaufen (die theoretische Ausbeute an Phenyl-amino-essigsäure wäre 5.1 g).

Das Anhydrid der Tetramethyl-phenyl-nitrilotriessigsäure (II) wurde unter den von G. Stadnikoff (l. c.) beschriebenen Bedingungen dargestellt. Nach der Krystallisation aus siedendem wäßrigen Methylalkohol schmolz das Anhydrid unter Zersetzung bei 187°.



Das Anhydrid (8 g) wurde mit rauchender Salzsäure 10 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden 4 g Phenyl-amino-essigsäure (theoretische Ausbeute 3.96 g) erhalten. Die Aminosäure wurde durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt.



Diese Resultate dürften zu dem Schluß führen, daß alle Betrachtungen N. Schlesingers⁷⁾ über die Unabhängigkeit der Stabilität der Iminosäuren von der Molekulargröße mit den Tatsachen nicht im Einklang stehen und deshalb keine Bedeutung haben.

⁶⁾ C. 1912, I 1621.

⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 1183 [1915].