

dantoylamid, 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylmethylamid und sein Äthyläther; im Anschlusse wurden einige ältere, bei meinen Arbeiten über das Diphenyl-glyoxalglykol erhalten Präparate geprüft: 4.5-Diphenyl-glyoxalglykol, sein *syn*- und *anti*-Diäthyläther, 4.5-Diphenyl-5-äthoxy-isoglyoxalon und 5.5-Diphenyl-hydantoin. Bei keinem der Stoffe war eine wesentliche pharmakodynamische Wirkung nachzuweisen.

Hrn. Prof. Dr. J. Pohl, Vorstand des pharmakologischen Instituts in Prag, der eine Reihe dieser Untersuchungen ausgeführt hat, möchte ich auch an dieser Stelle besten Dank sagen; ferner Hrn. Dr. P. Krebs, der durch verständnisvolle, treue Mitarbeit meine Untersuchungen in der Harnsäure-Gruppe ermöglicht hat. Sehr wesentlich war die Hilfe, die mir Hr. Prof. A. Johnsen durch die krystallographisch-optische Untersuchung unserer Präparate zuteil werden ließ.

Schließlich sei mit Dank erwähnt, daß ich einige Ausgangsmaterialien der Liebenswürdigkeit der Fabrik chemischer Produkte C. F. Böhringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, verdanke.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

252. Heinrich Biltz: Notiz zur Kenntnis der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung.

(Eingegangen am 13. Mai 1910.)

Bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Arbeiten war reichlich Gelegenheit zum Studium von Verbindungen, die Kohlenstoff und Stickstoff direkt gebunden enthalten. Einige Beobachtungen über die Affinität beider Elemente zu einander, zu denen auch frühere Untersuchungen¹⁾ schon Material geliefert haben, seien hier zusammengestellt. Da die Verhältnisse der Messung nicht zugänglich sind, ist ein tieferer Einblick nicht zu erwarten, wohl aber Fingerzeige, die bei späteren Arbeiten von Wert sein können.

Die Tatsachen führen zu der Anschauung, daß die Affinität, die beim Zusammentritt von Kohlenstoff und Stickstoff wirksam wird, in gewissem Sinne der Affinität entspricht, die sich bei der Salzbildung geltend macht. Ebenso wie ein Salz gegen hydrolytische Spaltung um so beständiger ist, je stärker die Säure bzw. die Base ist, ebenso halten Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen organischer Stoffe um so fester,

¹⁾ H. Biltz, A. Maué und Fr. Sieden, diese Berichte **35**, 2008 [1902].
H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 156 [1909].

je mehr die basische Natur des Stickstoffs und die saure Natur des Kohlenstoffs verstärkt sind, und umgekehrt.

Eine Verstärkung erfährt die Basizität des Stickstoffs, wenn ein an ihm haftendes Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt wird; so wächst die Affinitätskonstante des Ammoniumhydroxyds 0.0023 bei Eintritt eines Methyls auf 0.050¹⁾. Negative Substituenten verursachen umgekehrt eine Schwächung.

Nach diesem Prinzip wird verständlich, daß Harnsäureglykole sich besonders leicht dann bilden, wenn an Stelle 7 und 9 Alphyli tritt. Die an Stelle 7 und 9 alphylierten Harnsäureglykole erleiden, soweit die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, nicht die Alloxan-Spaltung, sondern werden unter Erhaltung des Glyoxalonkernes im Alloxanteile geöffnet. In all dem zeigt sich deutlich eine durch das Vorhandensein von Methylen verursachte Verstärkung der Bindungen 5.7 und 4.9. Auffällig ist allerdings die Erfahrung, daß die Aufspaltbarkeit des Alloxankernes bei Eintritt von Methylen in seine Imidgruppen sehr wesentlich steigt, so daß es weder gelang, ein Tetramethyl-harnsäureglykol, noch ein Trimethyl-harnsäureglykol zu erhalten; es scheint, daß hier anderweitige Einflüsse sich geltend machen, die zu einer Abschwächung der Bindung 3.4 führen. Vollkommen analoge Verhältnisse wie bei den Harnsäureglykolen zeigten sich bei den Diphenyl-glyoxalonglykolen: Benzil vereinigt sich mit symmetrisch dialphylierten Harnstoffen leicht zu dialphylierten Diphenyl-glyoxalonglykolen, während das Diphenyl-glyoxalonglykol selbst sich aus Benzil und Harnstoff nicht bereiten ließ. Das auf anderem Wege erhaltene Diphenyl-glyoxalonglykol spaltet sich leicht in Benzil und Harnstoff; bei Eintritt eines Alphyli wird diese Spaltbarkeit außerordentlich zurückgedrängt und bei Eintritt zweier Alphyli vollkommen aufgehoben.

Weitere Beispiele für die mit steigender Basizität des Stickstoffs steigende Affinität zwischen Kohlenstoff und Stickstoff liefert ein Vergleich der 5-Oxy-hydantoylamide und der 5-Oxy-hydantoylmethylamide. Erstere sind weniger beständig als letztere, indem sie leichter unter Lösung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung 6.7 zu Säure und Ammoniak verseift werden. Es wurde beim Erwärmen von 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol die Säureamidgruppe weitgehend unter Ammoniak-Abgabe gespalten, während die Säuremethylamidgruppe des 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylmethylamids (Allokaffursäure) unter den gleichen Bedingungen nicht wesentlich verändert wurde. Ganz entsprechend zeigten sich die

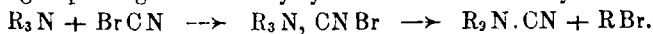
¹⁾ G. Bredig, Ztschr. f. physik. Chem. 13, 294 [1894].

Säuremethylamide bei Einwirkung von Jodwasserstoff widerstandsfähiger als die Säureamide. Es konnte die in Stellung 5 stehende Hydroxylgruppe des 1-Methyl-5-oxy-hydantoylmethylamids (Kaffursäure) und des 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylmethylamids (Allokaffursäure) glatt mit Jodwasserstoff reduziert werden, während die entsprechende Reaktion sich beim 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylamid trotz vieler Bemühungen nicht verwirklichen ließ: stets wurde die Säureamidgruppe zunächst angegriffen.

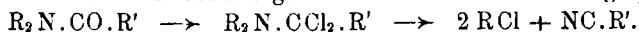
Ein weiteres Beispiel geben die Kaffolide. Den festesten inneren Zusammenhang hat das 1.3.7-Trimethyl-kaffolid (Allokaffein); es läßt sich destillieren, ohne Zersetzung zu erfahren. 1.3-Dimethyl-kaffolid andererseits spaltet bei etwa 210° Kohlendioxyd ab, wobei sich die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung 7.8 löst. Auch 1.7-Dimethyl-kaffolid (Apokaffein) zersetzt sich bei höherer Temperatur — wohl unter Öffnung der Bindung 2.3 oder 3.4. Im Einklange damit steht, daß Allokaffein bei weitem am schwersten von allen Kaffoliden unter Kohlendioxydverlust und Wasseraufnahme in das entsprechende Hydantoylamid (Allokaffursäure) übergeht.

Die im Vorstehenden angeführten Beispiele haben gezeigt, daß eine Verstärkung der Basizität des Stickstoffs durch geeignete Substituenten die Affinität dieses Stickstoffatoms zum Kohlenstoff steigert. Daß andererseits eine Herabsetzung stattfinden kann, wenn die Basizität des Stickstoffs durch entsprechende Substituenten gemindert ist, wurde früher¹⁾ gezeigt; auch wurde nachgewiesen, daß eine Verstärkung der Acidität des Kohlenstoffs durch acidifizierende Substituenten auf die Affinität des Kohlenstoffs zum Stickstoff verstärkend, eine Verminderung abschwächend wirkt.

Ein viel ausgedehnteres Material, von dessen Besprechung im einzelnen an dieser Stelle Abstand genommen sei, findet sich in den Arbeiten von J. v. Braun²⁾ über die Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung mit Bromcyan und Halogenphosphor. Es zeigte sich, daß negative Substituenten am Stickstoff durchweg die Bindung lockern und eine Trennung ermöglichen. An tertiäre Amine lagert sich Bromcyan an; dadurch wird eine Alkyl-Stickstoff-Bindung geschwächt, und es erfolgt Spaltung zum Dialkylcyanamid und Bromalkyl:



Sekundäre Amine werden zunächst acyliert, dann mit Halogenphosphor in Amidchloride übergeführt und durch Erwärmen gespalten:



¹⁾ H. Biltz, A. Maué und Fr. Sieden, diese Berichte **35**, 2008 [1902].

²⁾ J. v. Braun, Wallach-Festschrift, S. 303 [1909].

Hier ist es die $-\text{CCl}_2\text{.R}'$ -Gruppe, durch deren Einfluß die Bindung zwischen Stickstoff und Alkyl geschwächt wird.

Ferner sei auf die Einwirkung unterchloriger Säure auf Tropidin¹⁾ hingewiesen, wobei in einer der v. Braunschen Bromcyan-Methode ähnlichen Weise ein Methyl vom tertiären Stickstoff abgespalten wird.

Auch der Langheldsche²⁾ Abbau der α -Aminosäuren mit Hypochlorit gehört hierher. Dadurch, daß ihr Stickstoff Chlor aufnimmt, wird seine Affinität zum Kohlenstoff gelockert, so daß er sich lösen kann; in seinen Einzelheiten ist der Mechanismus der Reaktion wohl noch nicht ganz aufgeklärt. Interessant ist übrigens, daß der Stickstoff von acylierten α -Aminosäuren, wie Hippursäure, nicht mehr imstande ist, Chlor durch Substitution aufzunehmen.

Weiteres experimentelles Material wird demnächst mitgeteilt werden.

Auch bei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen scheinen gelegentlich ähnliche Einflüsse sich geltend zu machen. Es gibt eine Reihe Beispiele dafür, daß durch Eintritt negativer Substituenten an ein Carboxyl oder Carbonyl benachbartes Kohlenstoffatom die Bindung eben dieses Kohlenstoffatoms zum Carboxyl oder Carbonyl gelockert wird, so daß Spaltung eintreten kann. Als negative Substituenten kommen in Betracht: 1. Hydroxyl³⁾; so in den Milchsäuren, die leicht Ameisensäure, oder wie bei der Trichlormilchsäure, $\text{Cl}_2\text{C.CH(OH).COOH}$, Kohlendioxyd — neben Chlorwasserstoff und Dichloracetaldehyd — geben. 2. Halogene; so im Chloral, der Trichloressigsäure, dem Hexachloraceton; bei der Phenyldichlorpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHCl.CHCl.COOH}$, die in Gegenwart von Alkalien leicht Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff unter Bildung von ω -Chlorstyrol abspaltet, wird der Einfluß des einen in α -Stellung zum Carboxyl stehenden Chloratoms vielleicht durch die bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung gebildete Doppelbindung unterstützt. 3. Carbonyl; so bei den β -Diketonen, deren Übergang in Monoketon und Säure im Sinne des angeführten Prinzips leicht verständlich ist; bei der Camphocarbonsäure und beim Acetessigester, dessen Ketonspaltung dem eben angeführten Beispiel völlig analog ist. 4. Carboxyl; so in den Polycarbonsäuren, die mehrere Carboxyle am selben Kohlenstoffatome tragen,

¹⁾ R. Willstätter und F. Iglauer, diese Berichte 33, 1639 [1900].

²⁾ K. Langheld, diese Berichte 42, 2360 [1909].

³⁾ Doppelt gebundener Sauerstoff scheint weniger oder nicht zu wirken; so in α -Diketonen.

wie die Malonsäure und die Methantricarbonsäure; und weiterhin in der Säurespaltung des Acetessigesters.

Es leuchtet ein, daß in den eben gegebenen kurzen Darlegungen, die im einzelnen manches bekannte wiederholen, nur ein Moment von vielen zu finden ist, das bei Affinitätsfragen in der organischen Chemie in Betracht kommt. Die geschilderten Einflüsse können durch andere Einflüsse beeinträchtigt werden, so daß das Bild des einzelnen Versuches stark verschoben erscheint. Vielleicht dient dieser Hinweis gelegentlich, so wie mir, auch anderen als Führer und trägt dazu bei, daß auf entsprechende, in anderen Fällen obwaltende Verhältnisse geachtet wird.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

253. Heinrich Biltz und Carl Kircher: Tantalsulfid.

(Eingegangen am 13. Mai 1910.)

Seit Marignacs¹⁾ grundlegenden Arbeiten über die Chemie des Niobs und Tantals wird dem Tantalsulfid die Formel TaS_2 zugeschrieben. So von Rammelsberg in seiner zusammenfassenden Arbeit²⁾. Wenn man aber auf die Originalbeobachtungen zurückgeht, erscheint die Frage nach der Formel des Tantalsulfids nicht völlig geklärt; ja, es ist nicht einmal sichergestellt, ob bei ihnen reine Präparate vorgelegen haben.

Tantalsulfid ist auf zwei Wegen, die beide von H. Rose gefunden sind, dargestellt worden. Nämlich erstens durch Überleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Tantaloxyd³⁾. So hergestellte Präparate wurden von Berzelius⁴⁾ untersucht; er analysierte sie durch Rösten und wandte die Vorsichtsmaßregel an, den Glührückstand mit Ammoniumcarbonat zur Entfernung festhaftender Schwefelsäure abzurauchen. Drei unter einander vortrefflich stimmende Analysen ergaben den Wert 73.6 % Ta⁵⁾. Sehr ähnliche Werte erhielt später Hermann⁶⁾ bei Präparaten, die in gleicher Weise hergestellt waren, nämlich 73.8 % und 73.5 % Ta. Diese Befunde sprechen für die Formel TaS_2 mit 74.1 % Ta.

¹⁾ C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] 9, 249 [1866].

²⁾ C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 136, 196 [1869].

³⁾ H. Rose, Gilberts Ann. 73, 139 Anmk. [1823].

⁴⁾ J. J. Berzelius, Pogg. Ann. 4, 15 [1825].

⁵⁾ Sämtliche Angaben sind mit den jetzt gültigen Atomgewichten (Ta = 183) nach den Originalangaben neu berechnet worden.

⁶⁾ R. Hermann, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 15, 136 [1877].