

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_8$
C	64.33	64.39 pCt.
H	4.38	4.39 »

Zur genaueren Feststellung der Zahl der vorhandenen Acetylgruppen wurde eine quantitative Spaltung der Substanz nach der von Liebermann angegebenen Methode mittelst nitrosfreier concentrirter Schwefelsäure vorgenommen. Die Menge des entacetylierten Products ergab sich zu:

Gefunden		Berechnet
I.	II.	für $C_{14}H_8O_4 + C_{14}H_{10}O_4$
57.86	57.80	58.77 pCt.

Das abgeschiedene Product krystallisirte aus Alkohol in dunkelgelben Blättchen, welche bei der Analyse ergaben:

Gefunden		Berechnet	
		für $C_{14}H_{10}O_4$ oder $C_{28}H_{18}O_8$	
C	69.43	69.42	69.70 pCt.
H	3.61	4.13	3.73 »

Das Spaltproduct ist ein Reductionsproduct des Hystazarins, wie aus seiner Lösungsfarbe in Alkali hervorgeht, die grün ist, während Hystazarin sich mit kornblumenblauer Farbe löst. Der Analyse nach enthält es aber etwas weniger Wasserstoff, als sich für das Oxanthranol berechnet, was sich bei der grossen Oxydationsfähigkeit der Verbindungen dieser Gruppe an der Luft leicht erklärt. Es war danach nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob in dem Spaltungsproduct ein schon theilweise zu Hystazarin oxydirtes Oxanthranol oder eine besondere Verbindungsstufe $C_{28}H_{18}O_8$ vorlag.

Organ. Laborat. der technischen Hochschule zu Berlin.

146. A. Pinner und A. Spilker: Ueber Hydantoine.

(Eingegangen am 13. März.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns gezeigt¹⁾, dass die von ihm in Gemeinschaft mit Hrn. J. Lifschütz in diesen Berichten²⁾ unter dem Namen »Metapyrazolone« beschriebenen Producte, welche bei der Verseifung der Harnstoffverbindungen der Cyanhydrine ($R \cdot CH < \begin{matrix} CN \\ NH \end{matrix} \cdot CO \cdot NH_2$) mit Salzsäure entstehen und der allgemeinen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2320.

²⁾ Diese Berichte XX, 2351.

Formel R. $\text{CH} \begin{cases} \text{CO} - \text{NH} \\ \text{NH} - \text{CO} \end{cases}$ entsprechen, Hydantoïne¹⁾ sind. Gleich-

zeitig ist aber nachgewiesen worden, dass das α -Phenylhydantoin

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{CO} - \text{NH} \\ \text{NH} - \text{CO} \end{cases}$, durch Digestion mit alkoholischer Kalilauge

in das isomere α -Phenylpseudohydantoin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{CO} - \text{NH} \\ \text{O} - \text{C} \cdot \text{NH} \end{cases}$

übergeführt werden kann. Um zu erfahren, ob die Umwandlung der Hydantoïne in Pseudohydantoïne auch bei anderen Gliedern dieser Körperklasse gelingt, haben wir die bereits früher²⁾ kurz beschriebenen beiden Verbindungen, das Styrylhydantoin (\gg Styrylmetapyrazolon \ll) und das Isobutylhydantoin (\gg Isobutylpyrazolon \ll) etwas eingehender studirt. Dabei hat sich herausgestellt, dass das Styrylhydantoin,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{CO} - \text{NH} \\ \text{NH} - \text{CO} \end{cases}$ sehr leicht in das Pseudohydantoin

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{CO} - \text{NH} \\ \text{O} - \text{C} \cdot \text{NH} \end{cases}$ umgewandelt werden kann, dass

es dagegen unter den von uns eingehaltenen Bedingungen nicht gelingt, das Isobutylhydantoin in die Pseudoform überzuführen. Es scheint demnach nach der erwähnten Methode die Ueberführung der Hydantoïne in Pseudohydantoïne nur bei den Verbindungen der aromatischen Reihe möglich zu sein.

Ehe wir unsere diesbezüglichen Versuche beschreiben, wollen wir unsere Erfahrungen in Bezug auf die Bereitung der Hydantoïne mittheilen.

Das unter dem Namen *Oleum Cassiae rectificatum* im Handel vorkommende, recht billige, rohe Zimmtöl diente uns als Ausgangsmaterial für das Styrylhydantoin. 250 g des Oels wurden mit dem gleichen Gewicht Aether verdünnt und zu 220 g fein zerriebenem 96 procentigem Cyankalium, welches vorher mit dem gleichen Gewicht Wasser versetzt worden war, hinzugefügt. Unter steter Eiskühlung und recht heftigem Schütteln wurden zu dem Gemisch 330 g Salzsäure (von 37 pCt.) in kleinen Antheilen hinzugefügt, die Masse

1) Von der Notiz des Hrn. E. Grimaux im Bulletin de la Société chim. 49, 739, welche schon vorher darauf aufmerksam gemacht hat, dass die Metapyrazolone als Hydantoïne aufzufassen sind, habe ich erst durch das Referat in diesen Berichten im Heft 15 des vorigen Jahrgangs (XXI, 720), also nach der Publication meinerseits, Kenntniss erhalten. Ich habe deshalb damals nicht auf jene Notiz Rücksicht nehmen können.

Pinner.

2) Diese Berichte XXI, 2351.

12 Stunden bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen, die aufschwimmende Aetherschicht abgehoben und der Aether durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur entfernt. Der Rückstand erstarrt nach längerem (zehntägigem) Stehen über Schwefelsäure und Kaliumhydrat zu einem öldurchtränkten Krystallkuchen, den man durch Absaugen an der Luftpumpe und Waschen mit einem Gemisch von Benzol und Ligroin von Oel befreit. So wurden aus im Ganzen verarbeiteten 500 g Zimmtöl 370 g festes, zu allen Versuchen genügend reines Zimmtaldehydcyanhydrin gewonnen. In dem abgesogenen Oel sind noch beträchtliche Mengen Cyanhydrin enthalten, so dass wir auch dieses mit Vortheil zur Bereitung von Styrylhydantoïn verwenden konnten.

Je 3 Theile Cyanhydrin wurden mit 1 Theil fein gepulverten Harnstoffs ca. 2 $\frac{1}{2}$ Stunde in einem Kolben auf schwach siedendem Wasserbade unter häufigem Schütteln erhitzt, das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten zur Entfernung entstandener harzartiger Producte mit Aether zerrieben und gut mit Aether gewaschen. So wurden aus 370 g Cyanhydrin 150 g Harnstoffderivat erhalten. Letzteres lieferte beim Verseifen mit Salzsäure 120 g Hydantoïn.

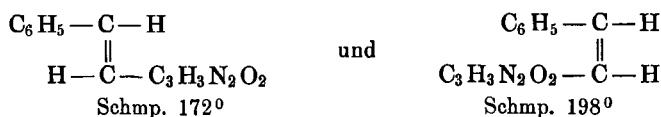
Das oben erwähnte ölige Cyanhydrin wurde nach dem Verdunsten des Benzols und Ligroins mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichts Harnstoff erhitzt und lieferte bei gleicher Behandlung wie das feste Cyanhydrin noch 45 g Hydantoïn.

Umwandlung des Styrylhydantoïns in das Pseudohydantoïn. Bereits in der ersten Mittheilung über die Einwirkung von Harnstoff auf die Cyanhydrine ist erwähnt worden, dass das durch Verseifen des Phenylcrotonitrilharnstoffs, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot$

$CH \left\langle \begin{array}{l} CN \\ NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{array} \right.$ mit Salzsäure entstehende Styrylhydantoïn

(dort Styrylmetapyrazolon genannt); $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot NH \\ NH \cdot CO \end{array} \right.$

bei 172° schmilzt, aber durch Auflösen in verdünnten Alkalien oder alkalisch reagirenden Salzlösungen und Fällen mit verdünnten Säuren in eine bei 195—198° schmelzende Substanz übergeht. Ob hier, wie es nicht unwahrscheinlich ist, eine geometrische Isomerie vorliegt, und die beiden Substanzen durch die Formeln



ihren Ausdruck finden, haben wir mit voller Sicherheit nicht zu unterscheiden vermocht. Alle Derivate, welche wir aus den beiden Ver-

bindungen bereiteten, haben sich als untereinander identisch erwiesen, andererseits aber tritt der Unterschied in den Schmelzpunkten bei den Hydantoïnen selbst stets so klar hervor und ist der Uebergang aus dem niedriger schmelzenden Product in das höher schmelzende durch alkalische Flüssigkeiten mit solcher Leichtigkeit auszuführen, dass die Annahme, die Erhöhung des Schmelzpunktes rühre vielleicht von einer geringen Beimengung von Pseudohydantoin her, recht unwahrscheinlich ist.

Die Ueberführung des Hydantoïns in das Styrylpseudohydantoin $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH$ $\begin{matrix} \text{CO} - \text{NH} \\ | \\ \text{O} - \text{C} \cdot \text{NH} \end{matrix}$ geschieht durch 12 stündiges

Erwärmen (am besten mit Unterbrechungen) des Hydantoïns mit einer absolut alkoholischen Lösung von 2 Molekülen Kaliumhydrat am Rückflusskühler. Das mit dem gleichen Volumen Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird mit Essigsäure angesäuert und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt.

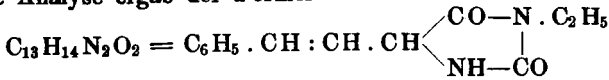
Das Pseudohydantoin bildet kleine seideglänzende Nadeln, die sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, völlig unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien sind und bei 300° sich zersetzen.

Gefunden 13.69 pCt. N, berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$ — 13.86 pCt. N. Die Kohlenstoffbestimmung fiel stets etwas zu niedrig aus, weil die Substanz auch in reinem Sauerstoff äusserst schwer verbrennliche Kohle hinterlässt¹⁾, von deren Vorhandensein nach beendeter Verbrennung wir uns in den meisten Fällen auch überzeugen konnten. Es ist aber durchaus kein Zweifel an der erwähnten Zusammensetzung der Substanz zu hegen.

Aethyläther der beiden Hydantoïne. Erhitzt man Styrylhydantoin (es ist gleichgültig, ob das bei 172° oder das bei 198° schmelzende Product genommen wird) mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge und etwas überschüssigem Bromäthyl mehrere Stunden auf 100° und befreit das Reactionsproduct von Alkohol, so erhält man einen anfangs öligen, nach einiger Zeit erstarrenden Rückstand, der erst aus Wasser, dann aus Benzol umkrystallisirt weisse Krystallkrusten bildet, die schwer in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol löslich sind und bei 162° schmelzen.

1) Berechnet		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	65.30	63.1	61.24	63.0	63.96	61.8 pCt.
H	4.95	4.8	5.34	5.50	5.69	4.8 »

Die Analyse ergab der Formel



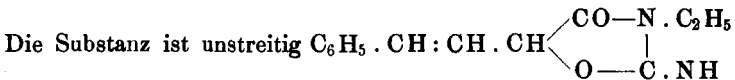
entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	67.83	67.53 pCt.
H	6.08	6.29 >
N	12.18	12.32 >

Zur Bereitung des Aethyläthers des Styrylpseudohydantoïns wurde, weil das Kaliumsalz desselben in absolutem Alkohol sehr wenig löslich ist, das Pseudohydantoïn mit der äquivalenten Menge in 80procentigem Alkohol gelösten Kaliumhydrats und etwas überschüssigem Bromäthyl in geschlossenem Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt mit Wasser fein zerrieben, schwach alkalisch gemacht, um etwa vorhandenes unverändertes Pseudohydantoïn zu entfernen, und dann mit Wasser und Alkohol ausgewaschen.

Dieser dem vorigen isomere Aether ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Amylalkohol. Aus einem der drei letzten Lösungsmittel umkrystallisirt schmilzt er ohne merkliche Zersetzung bei 280°. Bei der Analyse lieferte er zu wenig Kohlenstoff, und es konnte im Platinschiffchen eine geringe Menge äusserst schwer verbrennlicher Kohle nach halbstündigem starken Glühen der Substanz im Sauerstoffstrom constatirt werden.

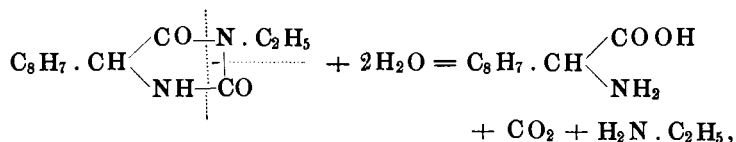
	Berechnet	Gefunden
C	67.83	65.93 pCt.
H	6.08	6.07 >
N	12.08	12.04 >



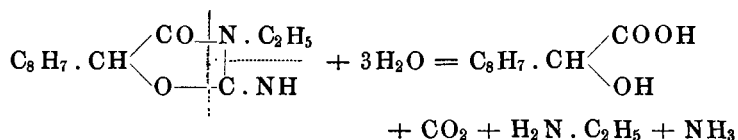
zusammengesetzt.

Zerlegung der beiden Aether mit Baryumhydrat. Wie bei den beiden Phenylhydantoïnen haben wir auch bei den Styrylhydantoïnen zur Nachweisung der Constitution derselben die Einwirkung von Baryumhydrat auf die Aethyläther benutzt. Je 5 g der beiden Aether wurden mit einer concentrirten Lösung von je 6 g Baryumhydrat in geschlossenem Rohr 10 Stunden lang auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt in ein Destillirkölbchen gespült und die Hälfte der Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure hineindestillirt. Denn es war zu erwarten, dass, wie bei den Phenylhydantoïnen, auch hier die Zersetzung in dem Sinne verlaufen würde, dass der Aether des Styrylhydantoïns in Kohlensäure, Aethylamin und Styrylamidoessig-

säure (oder besser Phenyl- α -amidocrotonsäure) im Sinne folgender Gleichung:



dagegen der Aether des Styrylpseudohydantoins in Kohlensäure, Aethylamin, Ammoniak und Styryloxyessigsäure (Phenyl- α -oxycrotonsäure) im Sinne der Gleichung:



zerlegt werden würde. Thatsächlich verlief auch die Reaction in dieser Weise. In der Röhre hatte sich reichlich kohlenaurer Baryt abgeschieden. Das aus den Zersetzungsproducten des wahren Hydantoins gewonnene und in der verdünnten Salzsäure aufgefangene Destillat gab nach dem Eindampfen auf Zusatz von Platinchlorid ein Doppelsalz, dessen Formen unter dem Mikroskop sich unschwer als reines Aethylaminsalz erkennen liessen, während das aus den Zersetzungsproducten des Pseudohydantoins gewonnene Destillat bei gleicher Behandlung ein Gemisch von Platinsalmiak und Aethylaminplatinsalz lieferte. Der stark barythaltige Destillationsrückstand, aus welchem die flüchtigen Basen entfernt waren, und welcher in dem einen Fall die Phenylamidocrotonsäure, im anderen Fall die Phenyloxycrotonsäure enthalten musste, wurde in folgender Weise weiter verarbeitet:

Der das Baryumsalz der Amidosäure enthaltende Rückstand wurde mit etwas heissem Wasser verdünnt, filtrirt, mit Kohlensäure gesättigt, und, da hierdurch die Phenylamidocrotonsäure in Freiheit gesetzt und mit dem Baryumcarbonat gefällt worden war, der Niederschlag mit verdünntem Weingeist wiederholt ausgekocht. Beim Erkalten schied sich die Säure als weisses Pulver ab. Sie ist schwer in Alkohol und in Wasser löslich und zersetzt sich bei 240—250°, aber schon bei minder hoher Temperatur beginnt sie unter Ausstossung weisser Nebel zu sublimiren.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$
N 8.19	7.91 pCt.

Der das Baryumsalz der Oxysäure enthaltende Rückstand wurde ebenfalls mit Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und das Filtrat eingedampft. So wurde denn ein leicht lösliches, gut krystal-

lisirendes Barytsalz erhalten, welches stickstofffrei sich erwies und 27.71 pCt. Baryum enthielt, während der Verbindung $(C_{10}H_9O_3)_2Ba$ ein Baryumgehalt von 27.90 pCt. entspricht. Es wurde jedoch nicht vollständig analysirt, sondern mittelst Silbernitrat in das sehr schwer lösliche, aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Silbersalz übergeführt und dieses verbrannt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9O_3Ag$
C	42.26	42.10 pCt.
H	3.25	3.16 »
Ag	37.09 ¹⁾	37.89 »

Die Phenyloxycrotonsäure ist zuerst von Matsumoto ²⁾, dann eingehender von Peine ³⁾ untersucht worden, die Phenylamidocrotonsäure scheint noch nicht beschrieben zu sein.

Acetylderivat des Styrylhydantoins. Durch vierstündiges Kochen des Hydantoins mit etwa der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid erhält man die Acetylverbindung $C_8H_7 \cdot CH$ $\begin{cases} \text{CO}-N \cdot C_2H_5O \\ | \\ \text{NH}-CO \end{cases}$

Man verjagt das überschüssige Anhydrid auf dem Wasserbad und krystallisirt mehrmals aus Wasser und verdünntem Weingeist um.

Die Verbindung bildet kleine, weisse Prismen, die bei 185° schmelzen und ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}N_{12}N_2O_3$
N	11.57	11.48 pCt.

Man erhält genau die gleiche Verbindung aus dem bei 172° und dem bei 198° schmelzenden Styrylhydantoin.

Aus dem Pseudohydantoin eine Acetylverbindung in krystallisirtem Zustand zu gewinnen, ist nicht gelungen. Bei der Leichtigkeit, mit welcher bei allen mit dem Styrylhydantoin unternommenen Reactionen gleichzeitig harzige Producte entstehen, würde die Reinigung der krystallisirenden Körper erschweren, würde die Reindarstellung der Acetylverbindung des Pseudohydantoins eine das Interesse an derselben weit übersteigende Mühe verursacht haben.

Styrylhydantoinsäure.

Die Ueberführung des Styrylhydantoins in die Hydantoinsäure ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher diese unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure in Phenylamidocrotonsäure sich zersetzt, mit

¹⁾ Im Porcellanschiffchen gebliebener Rückstand.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1145.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2114.

einiger Schwierigkeit verknüpft. Auf folgendem Wege haben wir die Säure erhalten:

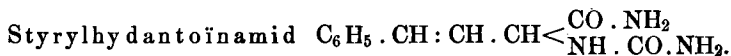
3 g Hydantoin wurden mit so viel titrierter Barytlösung, dass auf 1 Mol. des ersteren $\frac{3}{4}$ Mol. BaH_2O_2 kamen, vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten der Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure entfernt und dadurch gleichzeitig eine geringe Menge entstandener Phenylamidocrotonsäure mitgefällt. Aus dem etwas eingeeengten Filtrat wurde die Hydantoinsäure durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet weisse, in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen, schmilzt bei 185° und spaltet in höherer Temperatur unter tieferer Zersetzung Wasser ab, kann also durch Erhitzen nicht glatt in das Hydantoin zurückverwandelt werden. Beim Kochen mit Salzsäure geht die Hydantoinsäure in das Hydantoin über.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_3$
C	60.21	60.00 pCt.
H	5.36	5.45 »
N	13.33	12.73 »

Das aus dem Baryumsalz mittelst Silbernitrat als weisser krystallinischer Niederschlag zu erhaltende Silbersalz besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N_2O_3 Ag$ (Gefunden 33.17 pCt., berechnet 33.03 pCt. Ag).

Leichter als aus dem Hydantoin lässt sich die Styrylhydantoin-säure aus dem gleich zu beschreibenden Hydantoinamid durch Kochen desselben mit der berechneten Menge Natriumhydrat und Fällen mit Essigsäure darstellen.

Eine auf diese Weise bereitete Styrylhydantoin-säure lieferte 13.20 pCt. N, während $C_{11}H_{12}N_2O_3$ 12.73 pCt. N verlangt.



Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man Phenylcrotonitrilharnstoff $C_6H_5CH : CH \cdot CH < \begin{matrix} CN \\ NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$ bei 0° in der zehnfachen Menge Schwefelsäure löst, die Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt und dann auf 50 Th. Eis langsam aufgiesst. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Amid als weisser Niederschlag ab, der durch wiederholtes Lösen in schwach ammoniakalischem Wasser gereinigt wurde.

Das Amid bildet ein weisses mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches leicht in Alkohol, schwerer auch in heissem Wasser sich löst und bei $210-220^\circ$ unter Aufschäumen und starker Ammoniakentwicklung sich zersetzt. Durch Kochen mit der äquivalenten Menge Alkalien wird es in die oben beschriebene Hydantoinsäure, durch Erwärmen

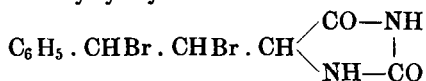
mit verdünnten Säuren leicht in das bei 172° schmelzende Hydantoin übergeführt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_2$
N	19.63	19.18 pCt.

Einwirkung von Brom auf die Styrylhydantoine.

Da in den beiden Styrylhydantoinen eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoffatomen vorhanden ist, so war vorauszusehen, dass sich mit Leichtigkeit zwei Atome Brom hinzuaddiren werden. Thatsächlich reagirt Brom sehr leicht auf die beiden Verbindungen, jedoch wurde die Untersuchung im Anfange einigermaassen dadurch erschwert, dass das eine der beiden Bromatome mit äusserster Leichtigkeit durch Hydroxyl oder Aethoxyl ausgetauscht wird, und dass man statt des erwarteten Dibromids Zersetzungsproducte erhält, wenn man nicht sorgfältig bei der Darstellung desselben jede Spur von Wasser oder Alkohol ausgeschlossen hat. Erst nachdem diese Thatsachen erkannt worden waren, gelang es leicht reine Producte zu gewinnen.

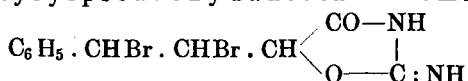
Styrylhydantoindibromid



erhält man durch Zusatz von mit Chloroform verdünntem Brom zu in kochendem Chloroform gelöstem Styrylhydantoin. Beim Erkalten scheidet sich das Bromid als Krystallpulver ab, welches schwierig aus Chloroform oder Benzol, worin es schwer löslich ist, umzukrystallisiren ist, und unter lebhaftem Aufschäumen bei 198—200° sich zersetzt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in die gleich zu beschreibende, bei 223° schmelzende Verbindung $C_{11}H_{11}N_2O_3Br$; durch Alkohol, in welchem es sich leicht löst, scheint es auch in der Wärme wenig zersetzt zu werden. Selbstverständlich erhält man dasselbe Bromid sowohl aus dem bei 172° als auch aus dem bei 198° schmelzenden Hydantoin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2Br_2$
Br	44.36	44.20 pCt.
N	7.71	7.73 „

Styrylpseudohydrantoinidibromid



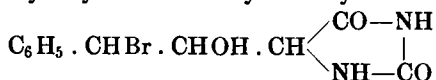
lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Chloroform, Benzol etc. schwieriger in reinem Zustande gewinnen. Am besten gelingt es in der Weise, dass man das möglichst fein zerriebene Pseudohydrantoin in

vielm Chloroform vertheilt, überschüssiges Brom hinzufügt und erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich undeutliche Krystalle ab, deren Menge beim Verdunsten des Chloroforms sich etwas vermehrt. Dieses Bromid ist sehr wenig in Benzol und Chloroform, leichter, aber anscheinend unter theilweiser Zersetzung, in heissem Alkohol löslich, und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 250°. Bei seiner Darstellung ist jede Spur von Wasser auszuschliessen, weil dadurch ein Theil des Dibromids zersetzt und gallertartige Ausscheidung aus dem Chloroform bewirkt wird.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2Br_2$
Br	42.08	44.20 pCt.

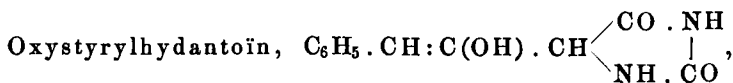
Statt der Dibromide erhält man Verbindungen, in denen eins der beiden Bromatome durch Hydroxyl oder Oxyalkyl ersetzt ist, wenn man Brom bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol auf die Hydantoïne einwirken lässt. Es ist diese Erscheinung nicht auffallend, wenn man berücksichtigt, dass auch bei der Darstellung des Zimmtsäuredibromids die Gegenwart von Wasser ausgeschlossen sein muss.

Styrylhydantoinhydroxylbromid



entsteht als weisser Niederschlag, wenn man zu einer concentrirten Lösung des Styrylhydantoins in Alkohol oder Wasser Bromwasser hinzufügt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet es kleine, weisse, bei 223° unter Zersetzung schmelzende Krystalle, die ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich sind. Man erhält denselben Körper aus dem bei 172° und dem bei 198° schmelzenden Hydantoin, endlich aus dem Dibromid durch Kochen mit Wasser.

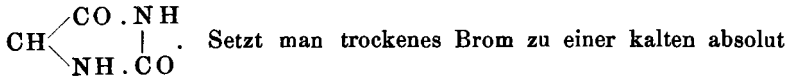
	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}N_2O_3Br$
C	43.63	44.14 pCt.
H	3.78	3.68 »
N	9.64	9.36 »
Br	26.87	26.75 »



entsteht leicht aus der vorhergehenden Verbindung durch etwa 5 Minuten langes Erwärmen derselben mit der äquivalenten Menge wässriger Natronlauge. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure die neue Verbindung aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie ist ein kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliches Krystallpulver und schmilzt unter Zersetzung bei 185°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_3$
C	60.50	60.55 pCt.
H	4.71	4.58 »
N	12.65	12.84 »

Styrylhydantoinäthoxybromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OC_2H_5)$.



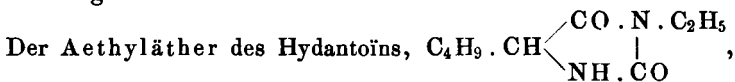
alkoholischen Lösung von Styrylhydantoin, so bleibt die Flüssigkeit klar, und auf Zusatz von Wasser fällt ein krystallinischer Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt kleine weisse, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform und Benzol, wenig in Wasser lösliche, bei 175° unter lebhafter Zersetzung schmelzende Prismen bildet.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{15}N_2O_3Br$
N	8.59	8.56 pCt.
Br	24.3	24.5 »

Aus dem Pseudohydantoin wurden die letzteren Verbindungen nicht in reinem Zustande gewonnen.

Isobutylhydantoinverbindungen.

Zur Darstellung des Isobutylhydantoins wurde Valeraldehydcyanhydrin, $C_5H_{10}(OH)CN$, mit Harnstoff im Wasserbad digerirt und das rohe Product ohne weiteres mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Die Harnstoffverbindung hat bis jetzt in analysenreinem Zustande noch nicht erhalten werden können. Das Hydantoin selbst ist früher¹⁾ hinreichend genau beschrieben worden.



wurde durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit der äquivalenten Menge Kaliumhydrat und Bromäthyl im geschlossenen Rohr auf 100° dergestellt, der Röhreninhalt nach dem Abfiltriren vom Bromkalium mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, die Flüssigkeit durch Abdampfen vom Alkohol befreit und der nun abgeschiedene Aether aus Wasser umkrystallisirt. Er bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, ist leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich, schmilzt bei 135° und siedet unzersetzt bei 295° .

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}N_2O_2 \cdot C_2H_5$
C	58.96	58.70 pCt.
H	8.96	8.70 »
N	15.30	15.22 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 2356.

Selbst durch tagelanges Erwärmen weder des Isobutylhydantoins, noch des Aethers desselben ist die Ueberführung in das Pseudo-hydantoïn bezw. dessen Aether zu ermöglichen gewesen. Dass aber das Isobutylhydantoïn die angenommene Constitution besitzt und nicht etwa bereits in der Pseudoforn vorliegt, wurde sowohl durch Ueberführung desselben in die Hydantoïnsäure als auch durch Umwandlung in die Isobutylamidoessigsäure mit Sicherheit nachgewiesen.

Isobutylhydantoïnsäure, $C_4H_9 \cdot CH \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$, entsteht bei ca. dreistündigem Kochen des Hydantoins mit einer Lösung der doppelten Menge Baryumhydrats. Man entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, säuert mit Essigsäure an und reinigt die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus 50 procent. Spiritus, wobei die gleichzeitig in geringem Maasse entstandene Isobutylamidoessigsäure in Lösung bleibt.

Die Hydantoïnsäure krystallisirt in langen, schönen Nadeln, ist leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich und schmilzt unter Aufschäumen bei 200°. Hierbei verläuft die Zersetzung vorwiegend nach der Richtung, dass die Hydantoïnsäure in Wasser und in Hydantoïn sich zerlegt.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{14}N_2O_3$
C	48.13	48.27 pCt.
H	8.03	8.05 »
N	16.10	16.09 »

Das Baryumsalz der Säure $(C_7H_{13}N_2O_3)_2Ba$ ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, warzenförmig gruppirten Prismen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	27.80	28.13 pCt.

Isobutylamidoessigsäure, $C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, wurde durch 12stündiges Erhitzen des Isobutylhydantoins mit überschüssigem Baryumhydrat im geschlossenen Rohr auf 100° dargestellt. Das Reactionsproduct wurde heiss durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und das Filtrat stark eingedampft. Alsdann wurde die Amidosäure durch Essigsäure gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Diese schon von Limpricht und von Hüfner beschriebene Säure krystallisirt in Blättchen, welche beim Erhitzen im offenen Röhrchen bei 210—220° unter Bildung weisser Nebel zu verdampfen beginnen und ohne zu schmelzen vollkommen sich verflüchtigen, dagegen im zugeschmolzenen Röhrchen fast glatt bei 270° schmelzen.

Dieselbe Säure wurde auch aus dem Hydantoïnäther mit Baryumhydrat dargestellt.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$ 10.69 pCt.
	I.	II.	
N	10.91	10.77	

Isobutylhydantoïnamid, $C_4H_9 \cdot CH < \begin{matrix} CO \cdot NH_2 \\ NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$, entsteht beim vorsichtigen Eintragen der rohen Harnstoffverbindung des Valeraldehydcyanhydrins in ca. 8 Theile auf 0° abgekühlte concentrirte Schwefelsäure, wobei nach häufigem Schütteln das Cyanhydrin sich langsam löst. Man lässt die Lösung mehrere Tage bei Zimmer-temperatur stehen, tröpfelt sie dann vorsichtig auf etwa die fünffache Menge Eis mit der Vorsicht, dass die Temperatur der Masse nicht über 0° steigt und setzt die so erhaltene verdünnte schwefelsaure Lösung langsam zu der berechneten Menge auf 0° abgekühlten alkoholischen Ammoniak. Durch weiteren Zusatz von Alkohol fällt man fast die gesammte Menge von schwefelsaurem Ammonium aus, filtrirt und engt das Filtrat unter zeitweiligem Zusatz von ein wenig Ammoniak bei niederer Temperatur, zuletzt im Vacuum, auf ein geringes Volumen ein. Das Amid scheidet sich in warzenförmigen Krystallaggregaten aus, die aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt unter Zersetzung bei 170° und geht leicht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in das Hydantoin, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in die Hydantoïnsäure über.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N_3O_2$
C	48.74	48.56 pCt.
H	8.85	8.67 »
N	24.06	24.27 »

Zum Schluss sei noch einiges über das Phenylhydantoin¹⁾ hier nachgetragen:

Phenylhydantoïnsäureamid, $C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} CONH_2 \\ NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$, kann sehr leicht erhalten werden, wenn man die Harnstoffverbindung des Benzaldehydcyanhydrins in kleinen Portionen bei möglichst niederer Temperatur in ca. 10 Theile concentrirter Schwefelsäure einträgt und nach etwa sechsständigem Stehenlassen die Lösung in Eiswasser giesst. Stumpft man alsdann, ebenfalls unter Vermeidung von Erwärmung, die Hauptmenge der Säure durch Ammoniak ab, so scheidet sich das Amid in kleinen Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren aus ver-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2320.

dünntem Alkohol gereinigt, bildet es stark glänzende, farblose Prismen, die schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, etwas schwerer in Aether und Benzol sich lösen und bei 223° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_3O_2$
C	55.86	55.96 pCt.
H	5.83	5.70 »
N	22.34	21.76 »

Beim Erhitzen spaltet das Amid in der Nähe seines Schmelzpunktes Ammoniak ab und geht in das Hydantoïn über. Die gleiche Veränderung erleidet es beim Kochen mit verdünnten Säuren, während es beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien in Phenylhydantoïnsäure sich verwandelt.

Die Phenylhydantoïnsäure wurde lange Zeit der Einwirkung alkoholischer Kalilauge ausgesetzt, um zu versuchen, ob es vielleicht möglich wäre, sie dadurch in die Pseudohydantoïnsäure zu verwandeln, da das Pseudohydantoïn nicht in die Säure übergeführt werden kann. Allein, wie vorauszusehen war, ging bei dieser Behandlung ein Theil der Hydantoïnsäure in die Phenylamidoessigsäure über, während der Rest völlig unverändert blieb.

Endlich sei noch erwähnt, dass das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Phenylpseudohydantoïn¹⁾ nach monatelangem Stehen zum Theil krystallinisch geworden war. Die Krystalle wurden von der grossen Menge harziger Masse durch Waschen mit kaltem Alkohol befreit und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Es lag thatsächlich die Acetylverbindung des Phenylpseudohydantoïns vor. Sie bildet kleine weisse Prismen, die unlöslich sind in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Alkalien. Sie zersetzt sich bei ca. 290°.

	Gefunden	Berechnet
N	11.67	12.84 pCt.

Berlin. Laborat. der thierärztl. Hochschule.

¹⁾ S. a. a. O. S. 2329.