

Gewicht der Lösung 13.803 g, spec. Gewicht 1.0392, Gewicht der Substanz 1 g, Procentgehalt 7.25, Temperatur 20°. Drehung bei Natriumlicht im 2-Decimeterrohr — 4.80°.

$$\text{Mithin } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -31.8^{\circ},$$

während für die *d*-Verbindung +30.68° gefunden wurde.

*l*- $\alpha$ -Aminobuttersäure.

Sie wurde genau so dargestellt, wie die *d*-Verbindung, und zeigte mit Ausnahme der Drehung ganz die gleichen Eigenschaften.

Für die freie Säure wurde gefunden in wässriger Lösung  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7.92^{\circ}$  bei 5.31 pCt. Gehalt.

Gewicht der Lösung 16.643 g, spec. Gewicht 1.009, Gewicht der Substanz 0.8836 g, Temperatur 20°. Drehung bei Natriumlicht im 2-Decimeterrohr — 0.85°.

Das salzsaure Salz gab in wässriger Lösung bei 4.77 pCt. Gehalt  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14.34^{\circ}$ .

Gewicht der Lösung 11.4952 g, spec. Gewicht 1.0202, Gewicht der Substanz 0.549 g, Temperatur 20°. Drehung bei Natriumlicht im 2-Decimeterrohr — 1.40°.

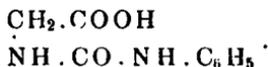
Die Abweichungen von den Werthen, welche bei den *d*-Verbindungen gefunden wurden, liegen innerhalb der Versuchsfehler.

**384. A. Mouneyrat: Verwandlung der  $\alpha$ -Aminosäuren in Phenylhydantoine.**

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Berliu.]

(Eingegangen am 13. August.)

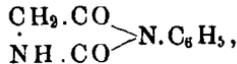
Die  $\alpha$ -Aminosäuren lassen sich nach der Beobachtung von Paal<sup>1)</sup> in alkalischer Lösung mit Phenylcyanat zu sogenannten Phenylureido-säuren vereinigen. Aus dem Glykocoll entsteht z. B. die Phenylureido-essigsäure,



Diese ist aber nichts anderes als eine Phenylhydantoinsäure. Man durfte deshalb erwarten, dass diese und ähnliche Verbindungen durch Wasserabspaltung in die entsprechenden Hydantoine übergehen würden. In der That lässt sich diese Reaction, wie ich gefunden habe, sehr leicht durch Kochen der Phenylureidosäuren mit verdünnter Salz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 974.

säure (25-procentig) ausführen. Das aus dem Glykocoll erhaltene Phenylhydantoin hat die Structur:



und ist identisch mit dem von Guareschi<sup>1)</sup> aus Glycin und Phenylharnstoff erhaltenen Product. Analoge Verbindungen erhielt ich aus dem racemischen Alanin, der  $\alpha$ -Aminobuttersäure, dem Leucin und dem  $\beta$ -Phenylalanin.

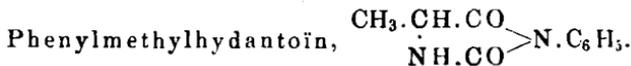
### $\gamma$ -Phenylhydantoin.

2 g Phenylureidoessigsäure, welche nach der Vorschrift von Paal dargestellt war, werden in 160 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.124) heiss gelöst und dann die Flüssigkeit auf  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens eingekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Phenylhydantoin in prächtigen Nadeln ab. Die Mutterlauge giebt beim Verdampfen noch eine ziemlich beträchtliche Krystallisation. Die Gesamtausbeute beträgt 90—95 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus der 50-fachen Menge Wasser umkrystallisirt.

0.2027 g Stbst.: 0.4560 g CO<sub>2</sub>, 0.0843 g H<sub>2</sub>O. — 0.2080 g Stbst.: 29.3 ccm N (21°, 750 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.37, H 4.55, N 15.90.  
Gef. » 61.35, » 4.62, » 15.82.

Sie schmilzt bei 159—160° (corr.), während Guareschi 154—155° angegeben hat. In Alkohol, Aceton und heissem Benzol ist sie leicht, in Aether aber nur wenig löslich. Von concentrirten Mineralsäuren wird sie ebenfalls leicht gelöst.



Dasselbe wird genau so wie die vorhergehende Verbindung aus der zuerst von Kühn<sup>2)</sup> beschriebenen und bequemer nach der Vorschrift von Paal zu erhaltenden  $\alpha$ -Phenylureidopropionsäure gewonnen. Da es in Wasser viel weniger löslich ist als das Phenylhydantoin, so wird es zur Reinigung in beissem Alkohol (ungefähr 20-fache Menge) gelöst und durch Wasser gefällt.

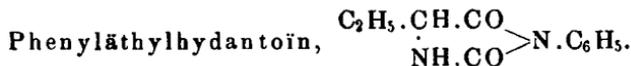
Die so erhaltenen, schönen Nadeln wurden für die Analyse bei 100° getrocknet:

0.2004 g Stbst.: 0.4636 g CO<sub>2</sub>, 0.0961 g H<sub>2</sub>O. — 0.1982 g Stbst.: 25.7 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.15, H 5.26, N 14.73.  
Gef. » 63.09, » 5.32, » 14.70.

<sup>1)</sup> Beilstein's Handbuch II, 333.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2884.

Die Verbindung schmilzt bei 172 — 173° (corr.). Kühn glaubt dieselbe schon unter Händen gehabt zu haben; er konnte sie aber nicht isoliren, sondern musste sich damit begnügen, aus dem Rohproduct durch Alkali die entsprechende Hydantoinsäure darzustellen.



Die entsprechende, bisher nicht bekannte Hydantoinsäure entsteht sehr leicht nach dem Verfahren von Paal.

Man löst 2.24 g racemische  $\alpha$ -Aminobuttersäure in der berechneten Menge (25 ccm) Normalnatronlauge, kühlt auf 0° ab und fügt in kleinen Portionen unter heftigem Umschütteln die berechnete Menge 2.3 g Phenylcyanat hinzu. Die Flüssigkeit wird dann durch Thierkohle geklärt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und die ausgefallten, feinen Nadeln aus der 50-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Ausbeute an reinem Product betrug 95 pCt. der Theorie.

Die Phenyläthylhydantoinsäure schmilzt unter Gasentwicklung bei 170° (corr.). Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, wenig löslich in Aether und kaltem Wasser.

Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet:

0.2031 g Sbst.: 0.4435 g CO<sub>2</sub>, 0.1145 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.48, H 6.30.

Gef. » 59.55, » 6.30.

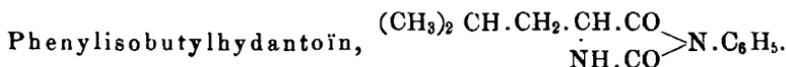
Die Umwandlung in das Hydantoin geht unter denselben Bedingungen und mit der gleichen Ausbeute wie in den vorhergehenden Fällen von Statten. Das Product wurde durch Lösen in heissem Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und für die Analyse bei 100° getrocknet:

0.2008 g Sbst.: 0.4747 g CO<sub>2</sub>, 0.1020 g H<sub>2</sub>O. — 0.1993 g Sbst.: 24.4 ccm N (21°, 749 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.71, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 64.47, » 5.65, » 13.73.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 126—127° (corr.). Sie ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, löst sich aber leicht in heissem Alkohol und Aceton.



Dasselbe wird aus der auf S. 2381 von E. Fischer beschriebenen Verbindung des Phenylcyanats mit dem Leucin gewonnen, zur Reinigung in etwa 25 Theilen kochendem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Für die Analyse war es bei 100° getrocknet.

0.2003 g Sbst.: 0.4951 g CO<sub>2</sub>, 0.1253 g H<sub>2</sub>O. — 0.2043 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 755 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.24, H 6.89, N 12.07.  
Gef. » 67.43, » 6.95, » 12.01.

Phenylbenzylhydantoïn, 
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$

Die entsprechende Hydantoïnsäure, welche aus Phenylisocyanat und dem activen Phenylalanin entsteht, ist schon in der vorhergehenden Abhandlung von E. Fischer und mir (S. 2386) beschrieben worden. Der Racemkörper wird unter denselben Bedingungen und mit derselben Ausbeute erhalten und schmilzt gegen 182° unter Zersetzung.

Für die Umwandlung in das Hydantoïn wurde die Substanz wegen ihrer Schwerlöslichkeit mit der 400-fachen Menge verdünnter Salzsäure (1.124) 1/2 Stunde lang gekocht. Beim Erkalten fiel dann das Hydantoïn in Nadeln aus, welche in heissem Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Wasser gefällt wurden. Wenn die salzsauren Mutterlaugen verarbeitet werden, so ist auch hier die Ausbeute fast quantitativ. Für die Analyse war bei 100° getrocknet:

0.2028 g Sbst.: 0.5370 g CO<sub>2</sub>, 0.0985 g H<sub>2</sub>O. — 0.2071 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.18, H 5.26, N 10.45.  
Gef. » 72.21, » 5.39, » 10.53.

Die Substanz schmilzt bei 173—174° (corr.). Sie bildet schöne Nadeln, welche in Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol und Aceton recht leicht löslich sind.

### 385. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Notizen über einige Aniline und Anilide.

(Eingegangen am 1. August.)

*o*-Chlor-formanilid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.NH.CHO,

lässt sich darstellen durch mehrstündiges Kochen von *o*-Chloranilin mit 90-procentiger Ameisensäure. Es ist in allen Solventien, mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn, leicht löslich; aus Letzterem krystallisirt es in Plättchen vom Schmp. 77°.

0.1860 g Sbst.: 0.1738 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ONCl. Ber. Cl 22.79. Gef. Cl 23.1.

*o*-Chlor-benzanilid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.NH.CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode aus *o*-Chloranilin dargestellt. Es ist in allen Solventien, ausgenommen Wasser