

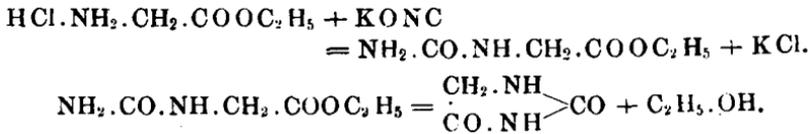
566. C. Harries und Maurus Weiss:
Ueber eine Darstellungsweise des Hydantoïns.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 29. November.)

Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung¹⁾ des Hydantoïns sind zur präparativen Bereitung grösserer Mengen dieses interessanten Körpers nicht gerade besonders bequem. Schon vor 5 Jahren hat der Eine von uns Versuche angestellt, das Hydantoïn leichter zugänglich zu machen, die erst jetzt zum Abschluss gebracht werden konnten.

Das käufliche Glykocoll lässt sich sehr leicht in salzsauren Glykocoll ester überführen, dieser setzt sich mit Kaliumcyanat in wässriger Lösung zum Hydantoïnsäureäthylester um, aus welchem beim Schmelzen oder Eindampfen mit Salzsäure²⁾ Hydantoïn gewonnen wird:



Diese Reactionen gehen sehr glatt und fast quantitativ von statten.

Zur Darstellung des salzsauren Glykocolläthylesters³⁾ haben wir nach dem Vorgang von Hantzsch und Silberrad⁴⁾ je 25 g Glykocoll mit höchstens 80 ccm absolutem Alkohol übergossen und unter Erwärmen auf dem Wasserbade wohlgetrocknetes Salzsäuregas bis zur vollständigen Auflösung eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich der salzsaure Glykocoll ester in beinahe quantitativer Ausbeute ab. Derselbe kann nach dem Waschen mit absolutem Alkohol direct weiter verwendet werden.

Darstellung des Hydantoïnsäureäthylesters.

Molekulare Mengen salzsauren Glykocoll esters und möglichst frisch nach der schönen Erdmann'schen Methode⁵⁾ bereiteten reinen Kaliumcyanats werden in gesättigten, wässrigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Hydantoïn ester in weissen Krystallnadeln aus. Zur Entfernung geringer Mengen von Chlorkalium krystallisirt man aus 4 Theilen absoluten Alkohols um, aus dem die Substanz in weissen, vieleckigen

¹⁾ Baeyer, diese Berichte 8, 612, Ann. d. Chem. 130, 158. Anschütz, Ann. d. Chem. 254, 260. Wislicenus, Ann. d. Chem. 165, 103.

²⁾ Mouneyrat, diese Berichte 33, 2393.

³⁾ Curtius, Goebel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 159.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 70.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 2442.

Krystallen anschiesst. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der Theorie. Der Hydantoïnester ist unlöslich in Aether und wird aus der Lösung in Alkohol durch Aether krystallinisch gefällt, von heissem Wasser wird er leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in derben Nadeln vom Schmp. 135°. Der Hydantoïnester giebt mit Natriumnitrit und Salzsäure einen Nitrosokörper vom Schmp. 66—67°.

0.319 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4804 g CO₂, 0.1974 g H₂O.
0.1546 g Sbst.: 26.6 ccm N (27°, 766 mm).

NH₂.CO.NH.CH₂.COOC₂H₅. Ber. C 41.09, H 6.85, N 19.18.
Gef. » 41.07, » 6.87, » 19.15.

Darstellung von Hydantoïn durch Schmelzen von Hydantoïnsäureester.

2 g des Esters wurden im Schwefelsäurebade auf 135° circa 7 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten der Schmelze wird mit Alkohol extrahirt und das daraus beim Einengen der Lösung sich abscheidende Product nochmals aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Das Hydantoïn scheidet sich in weissen, warzenförmig angeordneten Nadeln ab, welche den schon bekannten Schmp. von 215° zeigen. Die Ausbeute beträgt 0.7 g oder 60 pCt. der Theorie, für Glykocoll 51 pCt. der Theorie. Erhitzt man den Hydantoïnester etwas höher, so bildet sich nur eine schmierige Masse, welche wenig Hydantoïn enthält.

0.2542 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3344 g CO₂, 0.0902 g H₂O.
0.1934 g Sbst.: 48.8 ccm N (28°, 765 mm).

C₃H₄O₂N₂. Ber. C 36.00, H 4.00, N 28.00.
Gef. » 35.87, » 3.93, » 27.90.

Darstellung von Hydantoïn durch Eindampfen mit Salzsäure.

Diese von Mouneyrat bereits beim Phenylhydantoïn angewendete Methode ist der Ersteren wegen besserer Ausbeute vorzuziehen. 10 g Hydantoïnsäureester wurden mit etwas mehr als der zur Lösung nöthigen Menge 25-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der weisse Rückstand besteht aus fast reinem Hydantoïn und liefert beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol eine quantitative Ausbeute, 6.8 g. Zu bemerken ist, dass der Schmelzpunkt dieses Productes etwas höher als der des nach dem vorigen Verfahren dargestellten Körpers liegt. Ob hier eine Isomerie vorliegt, können wir noch nicht mit Bestimmtheit aussprechen. Schmp. 217—220°.

0.3042 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3994 g CO₂, 0.1112 g H₂O. —
0.1538 g Sbst.: 37.8 ccm N (21°, 756 mm).

C₃H₄O₂N₂. Ber. C 36.00, H 4.00, N 28.00.
Gef. » 35.80, » 4.05, » 27.82

Wir haben schon eine ganze Reihe Versuche zur Darstellung von Derivaten des Hydantoins angestellt, welche wir später eingehend publiciren werden.

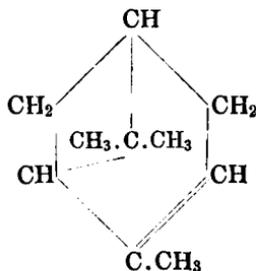
Der Salzsäure-Glycinester setzt sich in analoger Weise wie mit Kaliumcyanat auch mit Rhodankalium beim Erwärmen um und man erhält den Thiohydantoinsäureäthylester; es ist nun aber bisher noch nicht gelungen, aus diesem Product das normale Thiohydantoin, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix} > \text{CS}$, nach den angegebenen Methoden zu erhalten.

567. F. W. Semmler: Zur Camphenfrage.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Die Uebergänge, welche vom Pinentypus in den Camphentypus führten, sind sowohl für die Constitution des Pinens als auch des Camphens von grosser Bedeutung; da ich mich seit Jahren mit der Constitution des Pinens beschäftigt habe, war es für mich nothwendig geworden, um die aus meinen Resultaten gezogenen Schlüsse weiter zu stützen, auch die Constitution des Camphens weiter zu beleuchten.

Der dermalige Thatbestand in Betreff der Constitution des Pinens und Camphens, wie auch namentlich des Ueberganges von Ersterem in Letzteres ist folgender. Dem Orthopinen¹⁾ gebe ich nach den Untersuchungen von Tiemann und Semmler²⁾, von Baeyer³⁾, Wagner⁴⁾ folgende Constitution:



Lässt man auf trocknes Pinen trocknen Chlorwasserstoff einwirken, so erhält man den künstlichen Campher, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, Schmp. 125° . Dieses Pinenhydrochlorid gehört nicht mehr dem Pinentypus an, sondern der Campherreihe. Bei seiner Bildung muss demnach

¹⁾ Vergl. Semmler, diese Berichte 33, 1455.

²⁾ Diese Berichte 28, 1345.

³⁾ Diese Berichte 29, 22.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 1236.