

Teil der Reinheit des später gewonnenen Poloniums hatte. Insbesondere habe ich das starke Ozonisierungsvermögen und die schnelle Zerstörung des Filtrierpapieres vielfach hervorgehoben.¹⁾

Der vorletzte Satz in der Abhandlung des Hrn. Giesel lautet: »Beziehungen zum Tellur konnten auch diesmal nicht aufgefunden werden.« Es ist nicht ersichtlich, was Hr. Giesel mit dieser Bemerkung besagen will. Die einzige »Beziehung« zum Tellur, die ich für das Polonium vermute, und die — sie mag nun zutreffen oder nicht — mir als Arbeitshypothese für die systematische Gewinnung des Poloniums aus der Pechblende die trefflichsten Dienste leistete, besteht in der Stellung des Poloniums im periodischen System der Elemente. Nachdem diese Hypothese ihre Schuldigkeit getan hat, liegt zwar zurzeit kein besonderer Anlaß vor, sie aufrecht zu erhalten, aber ich sehe andererseits in den Beobachtungen, die Hr. Giesel mitteilt, nicht den mindesten Grund, sie fallen zu lassen.

242. Heinrich Biltz: Über die Konstitution der Einwirkungsprodukte von substituierten Harnstoffen auf Benzil und über einige neue Methoden zur Darstellung der 5.5-Diphenyl-hydantoine.

(Mit Hrn. Dr. Rimpel bearbeitet.)

(Eingegangen am 8. April 1908).

Vor kurzem beschrieb ich²⁾ einige Kondensationsprodukte, die sich beim Zusammenschmelzen von Benzil mit Monomethylharnstoff und mit symmetrischem Dimethylharnstoff bilden; aus Benzil und symmetrischem Dimethylharnstoff wurde unter Abspaltung einer Wassermolekel ein Stoff $C_{17}H_{16}O_2N_2$ erhalten. Da derselbe Stoff andererseits aus 4.5-Diphenyl-1.3-dimethylglyoxalglykol unter dem Einflusse wasserabspaltender Mittel entstand, so wurde er als ein entsprechendes Glykolyd aufgefaßt:



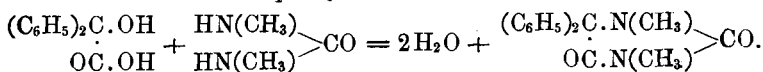
Hr. Prof. Angeli fand nun neuerdings eine weitere Synthese des gleichen Stoffes; er hatte die große Freundlichkeit, sie mir brieflich³⁾

¹⁾ Vergl. Sitzungsbericht des Vereins für Gewerbefleiß vom 2. Jan. 1905.

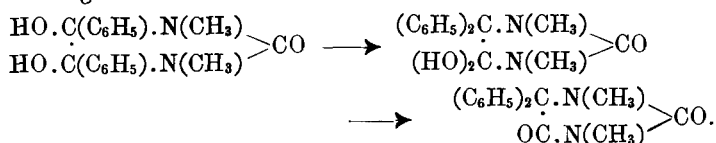
²⁾ H. Biltz, diese Berichte **41**, 167 [1908].

³⁾ Inzwischen veröffentlicht: Rendiconti della R. Accademia dei Lincei [5] **17**, I, 311 [1908].

mitzuteilen und ihre Verwendung an dieser Stelle zu gestatten: Benzilsäure kondensiert sich beim Verschmelzen mit symmetrischem Dimethylharnstoff unter Abspaltung zweier Wassermolekeln und liefert, wie eine von ihm nach diesem Verfahren dargestellte und mir eingesandte Probe zeigte, genau dasselbe Produkt. Krystallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt waren identisch. Aus der Synthese würde sich die Formel eines Diphenyl-dimethylhydantoins ergeben:

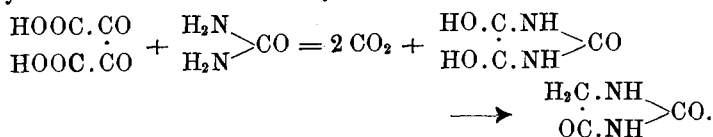


Ihre Richtigkeit vorausgesetzt, wäre meine Synthese aus dem Glykole als eine Pinakolin-Umlagerung aufzufassen, die in folgender Formelfolge ihren Ausdruck fände:

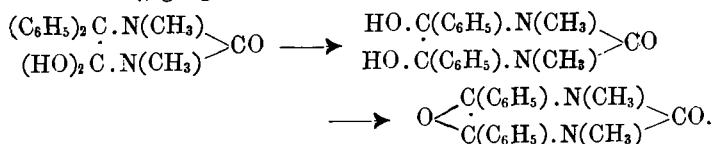


Die Glykolyoxydformel und die Hydantoinformel würden zu einander in dem Verhältnisse der Formeln von α -Benzpinakolin und β -Benzpinakolin stehen.

Eine gleiche Umlagerung ist übrigens in einem anderen Falle schon von R. Anschütz¹⁾ beobachtet worden: er erhielt aus Dioxweinsäure und Harnstoff Hydantoin.

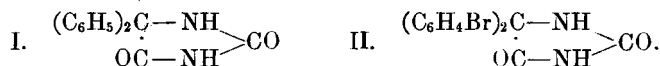


Die Hydantoinformel meiner Stoffe erscheint mir durch die Angelische Synthese aus Benzilsäure im Vereine mit den eben erwähnten Erfahrungen von Anschütz zwar recht wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht bewiesen. Denn da die Umlagerung der Pinakoline zuweilen reversibel ist, kann auch bei der Darstellung aus Benzilsäure die Umlagerung eines zunächst entstandenen 4.4-Dioxy-5.5-diphenyl-1.3-dimethyl-2-oxotetrahydroglyoxalins zum symmetrisch gebauten Stoffe vor sich gegangen sein:

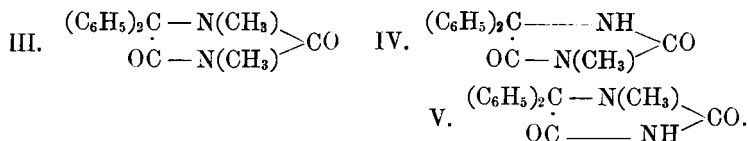


¹⁾ R. Anschütz, Ann. d. Chem. 254, 258 [1889].

Ein sicherer Entscheid kann demnach nicht aus Synthesen sondern nur aus dem Verhalten der Stoffe selbst abgeleitet werden. Und hier finden sich in der Tat Beobachtungen, die die Hydantoinformel stark stützen, weswegen ihre Formulierung und die entsprechenden Namen im Folgenden benutzt werden sollen. Besonders lehrreich erwiesen sich analoge Stoffe, die am Stickstoffe nicht methyliert sind, nämlich das 5.5-Diphenylhydantoin (I.) und das 5.5-Bis-*p*-bromphenyl-hydantoin (II.), die schon vor längerer Zeit hier dargestellt worden sind, ihres von den methylierten Stoffen aber in einigen Punkten abweichenden Verhaltens wegen noch nicht beschrieben worden sind.



Der Dibromstoff war zuerst bei der Bromierung von Diphenylglyoxalon neben Dibrombenzil und Dibromdiphenyl-acetylendiurein in geringer Menge erhalten worden und von letzterem durch Ausziehen des Rohprodukts mit verdünnter Natronlauge getrennt worden; beim Ansäuern des alkalischen Filtrates fiel er aus. Das Diphenylhydantoin wurde nach einer neuen, allgemein verwendbaren Methode, nämlich durch Kochen von Diphenylglyoxalonglykol oder von seinen Äthern in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung gewonnen; es zeigte ebenfalls die Fähigkeit, sich bei Zimmertemperatur in verdünnter, wäßriger Natriumhydroxydlösung zu lösen. Diese Löslichkeit in Natronlauge stand nun mit der bisher von uns angenommenen Glyoxaloxoxydformel nicht recht im Einklange. Dagegen erklärt sie sich gut durch die Hydantoinformel. In den Hydantoinen ist offenbar das Imidwasserstoffatom zwischen den zwei Carbonylgruppen durch Metalle ersetzbar; mit den Alkalimetallen entstehen wasserlösliche Salze. Wenn der Wasserstoff aber durch Alkyl ersetzt ist, so ist die Salzbildung und Wasserlöslichkeit ausgeschlossen. Beispiele sind die oben angeführten natronlauge löslichen Hydantoine I. und II. und andererseits die in kalter Natronlauge nicht löslichen, am Stickstoff methylierten Hydantoine III. und IV., die von mir bisher als Endoxystoffe aufgefaßt worden waren.



Die Gesetzmäßigkeit wird durch weitere, in der Literatur enthaltene Beispiele erhärtet. In wäßriger Natronlauge lösen sich die von

Errera¹⁾ erhaltenen 5.5-Dialkylhydantoinen, nämlich Dibenzylhydantoin und sein Tetrabromsubstitutionsprodukt, Dipropylhydantoin und Diäthylhydantoin, während das von Bischoff und Hausdörfer²⁾ untersuchte 1.3-Di-*p,p*-tolylhydantoin sich in Natronlauge nicht löst; über das Verhalten der entsprechenden α -Verbindung und des 1.3-Diphenylhydantoin zu Natronlauge ist nichts angegeben. Bei den Errera'schen Stoffen ist die betreffende Imidogruppe vorhanden, bei dem Bischoff-Hausdörferschen ist sie alkyliert.

Es sei bemerkt, daß die Natronlaugelöslichkeit der Hydantoinen nicht auf einer Verseifung zu Hydantoinensäuren beruht. Wenn eine solche Verseifung der Grund wäre, müßten sich auch die am Stickstoff substituierten Hydantoinen in Natronlauge lösen. Und dann hat sich zeigen lassen, daß beim Schütteln einer alkalischen wäßrigen Lösung von Diphenylhydantoin I. mit Methylsulfat oder Äthylsulfat glatt die am Stickstoff substituierten Monoalkylderivate des Diphenylhydantoin entstehen. Mit Methylsulfat entsteht das Diphenylmethylhydantoin der Formel IV, das identisch mit dem aus Benzil und Monomethylharnstoff erhaltenen Präparate war. Wenn in der alkalischen Lösung das Natriumsalz einer Hydantoinensäure vorhanden wäre, so hätte sich ein Ester dieser Säure bilden müssen. Zugleich folgt aus dieser Synthese des Diphenylmethylhydantoin — unter Benutzung der eben aufgestellten Gesetzmäßigkeit — die Stellung der Methylgruppe entsprechend Formel IV; ein Isomeres der Formel V, das sich nach dem Dargelegten in Natronlauge lösen müßte und mit Methylsulfat das Diphenyldimethylhydantoin III geben müßte, ist bislang noch nicht erhalten worden, soll aber noch weiter gesucht werden. Seine Existenz würde ein direkter, wichtiger Beweis für die Struktur der fraglichen Stoffe sein.

Es scheint überhaupt, daß die Aufspaltung der 5.5-Dialkylhydantoinen zu den entsprechenden Hydantoinensäuren gar nicht oder nur sehr schwer erfolgt. Auch die von Urech³⁾ studierte Spaltung des 5.5-Dimethylhydantoin beim Kochen mit Bariumhydroxydlösung scheint nur ein Bariumsalz des unveränderten Hydantoin, nicht aber der Hydantoinensäure zu geben. Weitere Versuche wären diesbezüglich anzustellen; vergl. auch Errera⁴⁾.

Weitere Bedenken gegen die Oxydformel hatte das Verhalten der Stoffe bei der Oxydation ergeben. Glyoxalone werden, wie R. Anschütz und K. Schwickerath⁵⁾ zuerst gezeigt haben, durch Chrom-

¹⁾ G. Errera, Gazz. chim. **26**, I, 197 [1896].

²⁾ C. A. Bischoff, A. Hausdörfer, diese Berichte **25**, 2270 [1892].

³⁾ F. Urech, Ann. d. Chem. **164**, 267 [1872].

⁴⁾ G. Errera, Gazz. chim. **26**, 202 [1906].

⁵⁾ R. Anschütz, K. Schwickerath, Ann. d. Chem. **284**, 22 [1894].

säure leicht zu diacylierten Harnstoffen oxydiert: aus 4.5-Diphenylglyoxalon entsteht Dibenzoylharnstoff. In entsprechender Weise wird, wie im Folgenden gezeigt werden soll, 4.5-Diphenyl-dimethylglyoxalon und ebenso sein Glykol leicht und glatt zu Dibenzoyldimethylharnstoff oxydiert. Dagegen wird das Wasserabspaltungsprodukt des Glykols nicht mehr zum Dibenzoyldimethylharnstoffe oxydiert, was gegen die Annahme des gleichen Kohlenstoffskeletts in ihnen und für die Hydantoinformel anzuführen wäre. Interessant ist, daß bei der Oxydation die eine Methylgruppe angegriffen und zur Formylgruppe oxydiert wird, während die andere Methylgruppe in Stellung III unverändert bleibt. Hieraus folgt eine Verschiedenheit der beiden Methylgruppen, die in der unsymmetrischen Hydantoinformel zum Ausdruck kommt. Zu der gleichen Anschauung führt das Verhalten bei der Oxydation mit Salpetersäure. Diphenylglyoxalon und Dibromdiphenylglyoxalon werden durch Salpetersäure glatt zu Benzil bzw. Dibrombenzil und Harnstoff gespalten, während unsere fraglichen Stoffe I. und II. durch Salpetersäure diese Spaltung nicht erleiden. Da Hydantoin gegen Oxydationsmittel, zumal gegen Salpetersäure sehr beständig sind¹⁾, so würde dies Verhalten ebenfalls mit der Annahme, daß unsere vorliegenden Stoffe Hydantoin seien, im besten Einklange stehen.

Als dritter und vorläufig letzter Beweis für die Hydantoinformel seien Acetylierungen herbeigezogen. Ich habe letzthin festgestellt, daß in den Glyoxalonen sämtliche freien Imidogruppen acetylierbar²⁾ sind, und daß die Acetylgruppen bei der Verseifung gleichzeitig abgespalten werden. Es war kein Grund zu erkennen, weshalb das bei Glyoxalonoxyden anders sein sollte, während unter Annahme der Hydantoinformel eine Verschiedenheit der beiden Imidogruppen zu erwarten war, dergestalt, daß die zwischen den zwei Carbonylgruppen stehende Imidogruppe nicht mehr oder nur schwer zu acetylieren sein müßte. In der Tat geben nun das Diphenylhydantoin I. und das Dibromdiphenylhydantoin Monoacetate; vom Dibromdiphenylhydantoin II. wurde außerdem ein schon durch Wasser spaltbares Diacetat erhalten. Das entspricht ganz dem, was wir von der Acetylierung des Hydantoins wissen: es liefert ein beständiges Monoacetat³⁾ und ein leicht verseifbares Diacetat⁴⁾.

Ein Entscheid, ob die Hydantoinformel oder die Glyoxalonoxydformel vorzuziehen sei, kann sich nicht auf die große Beständigkeit der Stoffe an und für sich stützen. Ihre Beständigkeit ist so groß,

¹⁾ G. Errera, Gazz. chim. **26**, 202 [1896].

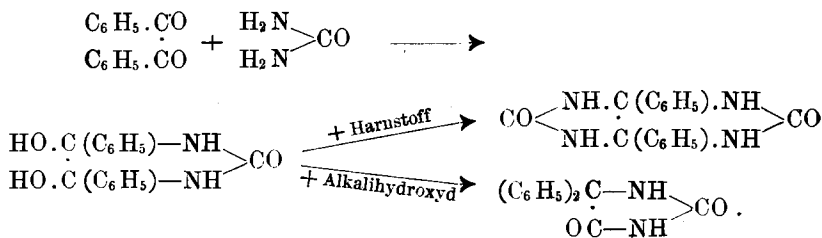
²⁾ H. Biltz, diese Berichte **40**, 4800 [1907].

³⁾ C. Harries und M. Weiss, Ann. d. Chem. **327**, 374 [1903].

⁴⁾ L. Siemonsen, Ann. d. Chem. **333**, 129 [1904].

daß sie sich sämtlich bei Atmosphärendruck destillieren lassen; die an beiden Stickstoffatomen substituierten ohne jede Zersetzung, die an einem Stickstoffatome substituierten unter eben beginnender und die am Stickstoff nicht substituierten unter geringer Zersetzung. Bekanntlich sind die Hydantoinen sehr beständig. Aber auch die Glyoxalone zeigen bei der Destillation das gleiche Verhalten wie die fraglichen Stoffe und würden durch Hinzutreten eines neuen Ringsystems beim Übergange in Glyoxaloxoxyde ihren Beständigkeitscharakter wohl kaum erheblich ändern.

Anschließend sei eine weitere, neue und sehr bequeme Methode zur Herstellung von Hydantoinen gegeben, die diese Stoffe jetzt leicht zugänglich macht. Sie besteht darin, daß Benzil oder substituierte Benzile bezw. andere α -Diketone mit Harnstoff oder monosubstituierten Harnstoffen in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumhydroxyd einige Stunden gekocht werden. Die mit Wasser verdünnte und filtrierte Lösung läßt beim Ansäuern das Hydantoin in oft quantitativer Ausbeute und fast rein ausfallen; wenn durch Einleiten von Kohlendioxyd angesäuert wird, so fällt das Hydantoin meist rein in wohl ausgebildeten, kleinen Kryställchen aus. Diese Umsetzung beruht nicht, wie man nach den Angelischen Erfahrungen erwarten sollte, darauf, daß das Benzil zunächst in Benzilsäure übergeht und diese mit dem Harnstoff reagiert; denn Benzilsäure vermag sich unter den gleichen Bedingungen nicht mit den Harnstoffen zu Hydantoinen zu vereinigen. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß das Benzil und der Harnstoff sich zunächst zum Glyoxalonglykol zusammenlagern, und daß dieses unter dem Einflusse des Alkalis sich sofort zum beständigen Hydantoin umlagert. Diese Umlagerung der Glykole unter dem Einfluß von Alkali ist in zahlreichen Fällen, von denen einige weiter unten beschrieben sind, experimentell festgestellt worden. Wird die Kondensation in Abwesenheit von Alkali vorgenommen, also das umlagernde Moment ferngehalten, so reagiert das Glykol mit einer zweiten Molekel Harnstoff, und es entstehen, wie früher eingehend gezeigt worden ist¹⁾, die Acetylendiureine:



¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 40, 4806 [1907].

Diese Auffassung wurde bestätigt durch die Erfahrungen, die bei der Einwirkung von Benzil auf symmetrische Dialkylharnstoffe gemacht wurden. Hierbei gelang es nämlich, die Zwischenprodukte zu fassen, nämlich die Glyoxalonglykole, die sich als einzige Produkte der Umsetzung zunächst bilden; sie werden ihrerseits nach den früher angegebenen Methoden, nämlich durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkte oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Hydantoine umgelagert.

Experimenteller Teil.

5.5-Diphenyl-hydantoin aus 4.5-Diphenyl-glyoxalonglykol.

1 g Diphenylglyoxalonglykol, das aus Diphenylglyoxalon in einer demnächst zu beschreibenden Weise durch Oxydation leicht gewonnen werden kann, wird in etwa 60 g siedendem Alkohol gelöst und mit 5 ccm etwa 66-prozentiger Kalilauge $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Farbe geht dabei über gelb, violett, weinrot in braunrot über. Beim Ansäuern der mit Wasser reichlich verdünnten Lösung fällt ein heller Niederschlag aus, der sich aus Alkohol krystallisieren läßt. Schmp. 286° (kurzes Thermometer) ohne Zersetzung. Ausbeute 0.55 g. Leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform und nicht in Wasser löslich. Auch in verdünnter Natriumhydroxydlösung löst es sich, schon bei Zimmertemperatur, leicht, nicht aber in Natriumcarbonatlösung. Statt Diphenylglyoxalonglykol können mit gleichem Erfolg seine Äther verwandt werden.

0.2462 g Sbst.: 0.6430 g CO_2 , 0.1156 g H_2O . — 0.1970 g Sbst.: 19.9 ccm N (25° , 758 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 71.4, H 4.8, N 11.1.

Gef. » 71.2, » 5.2, » 11.2.

Gegen Oxydationsmittel ist das Diphenylhydantoin sehr beständig: aus kochender, konzentrierter Salpetersäure läßt es sich bequem unverändert umkrystallisieren. Auch verändert es sich weder bei Wasserbadtemperatur, noch bei halbstündigem Kochen einer Lösung von 0.5 g mit 0.5 g Chromsäureanhydrid in 10 g Eisessig. Bei Atmosphärendruck läßt es sich unter nur geringer Zersetzung destillieren.

Dieses 5.5-Diphenylhydantoin ist isomer dem von Bischoff und Hausdörfer¹⁾ und später von Hentschel²⁾ dargestellten 1.3-Diphenylhydantoin, dessen beide Phenylgruppen am Stickstoff stehen, und das in wäßriger Natronlauge jedenfalls nicht löslich ist.

¹⁾ C. A. Bischoff, A. Hausdörfer, diese Berichte **25**, 2273 [1892].

²⁾ W. Hentschel, diese Berichte **31**, 508 [1898].

Monoacetat. Eine Lösung von 1 g Diphenylhydantoin in 10–15 g Essigsäureanhydrid wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann etwas eingengt und mit Wasser zersetzt. Aus Alkohol unter Zugabe von etwas Wasser krystallisierte das Acetat in rechteckigen oder fast rechteckigen Tafelchen, aus Benzol in zugespitzten Nadeln. Schmp. 215–217° ohne Zersetzung. Es ist in Alkohol und Aceton leicht, etwas weniger in Äther und Benzol und sehr wenig in Ligroin löslich.

0.1425 g Sbst.: 12.1 ccm N (20°, 746.5 mm).

$C_{17}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.5.

Durch alkoholische Kaliumhydroxydlösung wird das Acetat leicht zum Diphenylhydantoin verseift. Darauf, das jedenfalls auch existenzfähige, aber unbeständige Diacetat zu gewinnen, wurde keine besondere Mühe angewandt.

5.5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin aus 5.5-Diphenyl-hydantoin.

Eine Lösung von 0.5 g Diphenylhydantoin in verdünnter Natriumhydroxydlösung wurde mit 0.7 g Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten begann die Abscheidung eines weißen Niederschlages und war nach 30 Minuten beendet. Der Niederschlag wurde aus Alkohol krystallisiert und war nach Löslichkeit, Krystallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem aus Benzil und Monomethylharnstoff¹⁾ hergestellten Präparate völlig identisch. Die Ausbeute war quantitativ. In verdünnter Natronlauge löste es sich bei Zimmertemperatur nicht auf, wohl aber etwas und zwar langsam bei Kochhitze²⁾. In Anbetracht des hohen Preises von Methylharnstoff, andererseits der leichten Zugänglichkeit von Diphenylhydantoin (vergl. später) ist dies zweifellos die empfehlenswerteste Methode zur Darstellung des Stoffes.

5.5-Diphenyl-3-äthyl-hydantoin aus 5.5-Diphenylhydantoin.

Die Äthylierung wurde in der eben beschriebenen Weise mit Äthylsulfat durchgeführt; nur war es nötig, die Mischung auf etwa 50° zu erhalten. Der Niederschlag wurde aus Alkohol krystallisiert: schöne, derbe, durchsichtige Rhomboeder. Schmp. 155° ohne Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol, schwerer in Äther und kaum in Ligroin löslich. Natronlauge gegenüber verhält es sich wie die Methylverbindung.

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte **41**, 169 [1908].

²⁾ Diese, wie gesagt, geringe Löslichkeit in Natronlauge beruht auf der schwachen Acidität des Imidwasserstoffatoms in Stellung 1, die sich durch die Nachbarstellung von Carbonyl und zwei Phenylgruppen erklärt. Merkwürdigerweise noch schwächer sauer sind die Glyoxalone mit freier Imidgruppe, welche letztere außer der Carbonylgruppe nur ein Phenyl benachbart hat. (H. Biltz, diese Berichte **40**, 4805 [1907].)

0.1278 g Sbst.: 0.3379 g CO₂, 0.0691 g H₂O — 0.1613 g Sbst.: 14.1 ccm N (14.5°, 748.1 mm).

C₁₇H₁₆O₂N₂. Ber. C 72.8, H 5.8, N 10.0.

Gef. » 72.1, » 6.0, » 10.1.

5.5-Bis-*p*-bromphenyl-hydantoin.

Das Dibromdiphenylhydantoin war das erste bei unseren Studien in der Glyoxalonreihe uns entgegen tretende Hydantoin. Es wurde in kleiner Menge als Nebenprodukt erhalten, als 5 g Diphenylglyoxalon¹⁾ mit 20 g Brom und 125 ccm Eisessig 1¹/₂ Stunde und dann nach Zugabe von 10 ccm Wasser noch weitere 10 Minuten gekocht wurde. Aus der Lösung krystallisierte zunächst Dibrombenzil, das demnächst näher beschrieben werden soll, und aus dem eingeeengten Filtrate Dibromdiphenylacetylendurein, welches letzteres durch eine Beimengung von Dibromdiphenylhydantoin verunreinigt war. Dieses konnte durch verdünnte, zweckmäßig warme, wäßrige Natriumhydroxydlösung gelöst und aus dem Filtrate durch Ansäuern gefällt werden. Es krystallisierte aus Alkohol (Löslichkeit 1.4 in 100 g kochendem Alkohol) in kurzen, derben, wohl ausgebildeten Rhomboedern oder Wachstumsformen. Auch in Eisessig löst es sich, und zwar etwas reichlicher; in den übrigen üblichen Lösungsmitteln ist es sehr schwer oder gar nicht löslich; in verdünnter, wäßriger Natriumhydroxydlösung löst es sich langsam, aber reichlich bei Zimmertemperatur auf und fällt beim Ansäuern mit Kohlensäure oder anderen Säuren wieder aus. Am langen Thermometer schmilzt es ohne Zersetzung bei 307°, am kurzen Thermometer bei 310°. Es destilliert bei Atmosphärendruck unter nur geringer Zersetzung.

0.1724 g Sbst.: 0.2802 g CO₂, 0.0385 g H₂O. — 0.1750 g Sbst.: 0.1608 g AgBr.

C₁₅H₁₀O₂N₂Br₂. Ber. C 43.9, H 2.5, Br 39.0.

Gef. » 44.3, » 2.5, » 39.1.

Dasselbe Dibromdiphenylhydantoin entsteht bei halbstündigem Kochen einer Lösung von Dibromdiphenylglyoxalonglykol oder dessen Äthern, über die demnächst berichtet werden soll, mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung. Die mit Wasser stark verdünnte gelbe Lösung gab beim Ansäuern in reichlicher Ausbeute einen fast farblosen Niederschlag, der durch Krystallisieren aus Alkohol leicht völlig gereinigt werden konnte.

Diacetat. 2 g Dibromdiphenylhydantoin wurden mit 15—20 g Essigsäureanhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der eingeeengten Lösung kamen Krystalle, die sich ohne Zersetzung nur schwierig umkrystallisieren

¹⁾ Dissertation H. Edlefsen. Kiel 1907, S. 20 und 28.

ließen; am besten gelang es aus Acetonlösung — eventuell unter Zugabe von etwas Alkohol. Schmp. 187° ohne Zersetzung. In den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol, in dem es etwas schwerer löslich ist, löst es sich reichlich.

0.1810 g Sbst.: 8.8 ccm N (23°, 763.8 mm).

$C_{19}H_{14}O_4N_2Br_2$. Ber. N 5.7. Gef. N 5.5.

Durch Ausfällen seiner Lösung mit Wasser wird es leicht zu einem etwas beständigeren Monoacetat verseift.

Monoacetat. 3 g Dibromdiphenylhydantoin wurden durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Die etwas eingekochte Lösung wurde mit Wasser zerlegt und die getrocknete Fällung aus Benzol krystallisiert, wobei etwas Dibromdiphenylhydantoin ungelöst blieb: farblose, flache, dachförmig endigende Prismen. Schmp. 230° ohne Zersetzung.

0.1902 g Sbst.: 10.3 ccm N (15°, 762.3 mm).

$C_{17}H_{12}O_3N_2Br_2$. Ber. N 6.2. Gef. N 6.4.

Durch Verseifung mit Kalilauge wurde Dibromdiphenylhydantoin zurück- erhalten. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol geht diese Umsetzung schon teilweise vor sich — ein Zeichen für die leichte Verseifbarkeit des Acetats, die sich durch die der Imidogruppe benachbarten zwei negativen Bromphenylgruppen und die Carbonylgruppe erklärt.

Oxydation des 4.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-glyoxalons zu Dibenzoyl-dimethyl-harnstoff.

1 g Diphenyldimethylglyoxalon (aus Benzoin und symmetrischem Dimethylharnstoff) wurde mit 0.9 g Chromsäureanhydrid und 10 g Eisessig 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die Lösung aufgeköcht, in Wasser gegossen, und die weiße Ausfällung aus Alkohol krystallisiert; es kamen Blättchen von rhombischem Umriss, häufig mit zwei abgestumpften Ecken, und aus ihnen zusammengelagerte Tafelaggregate, oft mit Mutterlauge-Einschlüssen. Im Gegensatz zum Dibenzoylharnstoff schmilzt der Dibenzoyldimethylharnstoff ohne Zersetzung, so daß die Schmelzpunktsbestimmung mehrfach hintereinander mit derselben Probe vorgenommen werden kann. Am kurzen Thermometer wurden beobachtet 162—163°. Ausbeute 0.9 g Reinprodukt.

0.1207 g Sbst.: 0.3312 g CO_2 , 0.0660 g H_2O .

$C_{17}H_{16}O_3N_2$. Ber. C 68.9, H 5.4.

Gef. » 69.1, » 5.6.

Der Stoff ist in Eisessig, Benzol, Chloroform und kochendem Alkohol reichlich, etwas weniger in Essigsäureäthylester und Methylalkohol, sehr wenig in Äther und Ligroin löslich. Er krystallisiert am bequemsten aus Äthylalkohol, und noch schöner in flächenreichen, derben, wohlausgebildeten Kryställchen aus Methylalkohol.

Beim Mischen mit wenig alkoholischer Kaliumhydroxydlösung verseift er sich leicht zu Benzoesäure und Dimethylharnstoff. Letzterer wurde durch mehrfaches Ausschütteln der mit Wasser erhaltenen Lösung mittels Essigsäureäthylester isoliert und durch seine Art, krystallinisch zu erstarren, die Fähigkeit, zu destillieren und nach der Destillation in charakteristischer Weise strahlig zu erstarren, erkannt; zum Krystallisieren behufs scharfer Schmelzpunktbestimmung reichte die Menge nicht aus. Die Benzoesäure wurde nach Ansäuern der alkalischen, wäßrigen Lösung ausgeäthert und am Schmelzpunkte, an ihrer Krystallisation aus Wasser, am Geruch des Dampfes usw. erkannt. Aus 0.5 g wurden 0.4 g Benzoesäure erhalten (ber. 0.46 g).

Oxydation des 4.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-glyoxalonglykols mit Chromsäure.

0.5 g Diphenyl-*N, N*-dimethylglyoxalonglykol wurden mit 0.3 g Chromsäureanhydrid in 10 g Eisessig gelöst und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Der durch Eingießen in Wasser gefällte Niederschlag wurde aus Alkohol krystallisiert; es kamen 0.45 g schöne, flache, rhombische bzw. sechseckige Täfelchen vom Schmp. 162—163°; ein Gemisch mit Dibenzoyl-dimethylharnstoff zeigte denselben Schmelzpunkt. Es ist also bei der Oxydation des Glykols derselbe Dibenzoyl-dimethylharnstoff wie bei der Oxydation des Glyoxalons entstanden.

Oxydation des 5.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-hydantoinis mit Chromsäure.

Diphenyldimethylhydantoin wird in Eisessiglösung durch Chromsäure bei Zimmertemperatur nur langsam angegriffen. Beim Kochen findet Einwirkung, aber keine Aufspaltung des Kernes statt. Eine Lösung von 1.4 g mit 1.4 g Chromsäureanhydrid in 30 g Eisessig wurde eine halbe Stunde in schwachem Sieden erhalten. Die durch Eingießen in Wasser erhaltene Fällung ließ sich durch Krystallisation aus Alkohol in einen zunächst kommenden Hauptteil und ein Nachprodukt trennen, die sich je durch Umkrystallisieren aus Eisessig völlig reinigen ließen. Das Nachprodukt schmolz dann bei 216—217° (k. Th.) ohne Zersetzung und erwies sich durch Mischschmelzpunkt und Eigenschaften als 5.5-Diphenyl-3-methylhydantoin; es ist durch Wegoxydieren einer Methylgruppe entstanden. Das Hauptprodukt krystallisierte in rechteckigen Täfelchen, manchmal mit abgestumpften Ecken; häufig Aggregate solcher Täfelchen; es schmolz bei 162—163° (k. Th.) ohne Zersetzung. In Alkohol und Eisessig war es leicht, in Benzol schwerer, in Äther kaum und in Wasser gar nicht löslich.

Die weitere Untersuchung erwies es als das erste Produkt der Oxydation, nämlich als 5.5-Diphenyl-1-formyl-3-methylhydantoin, das sich durch Übergang der Methylgruppe 1 in eine Formylgruppe gebildet hat. Es löst sich langsam in kochender *n*-Natronlauge; aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern Diphenyl-3-methylhydantoin aus. Es sei bemerkt, daß dieses letztere sich bei Zimmertemperatur in *n*- oder 2-*n*. Natronlauge nicht löst, wohl aber langsam und unvollständig beim Kochen. 5.5-Diphenyl-1.3-dimethylhydantoin löst sich in wäßriger Natronlauge auch beim Kochen nicht auf. Im Filtrate von der Verseifung des Formiats ist Natriumformiat vorhanden, das mit Silberammoniaksalz-Lösung beim Erwärmen Silberabscheidung bewirkt. Auch ließ sich die Ameisensäure aus der angesäuerten Lösung ausäthern, aus der Ätherschicht mit wäßriger Ammoniaklösung aufnehmen und durch ihre Reduktionswirkung gegen eine mit etwas Natriumhydroxydlösung versetzte Silberammoniaksalz-Lösung nachweisen.

0.1293 g Subst.: 0.3188 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1283 g Subst.: 0.2952 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1678 g Subst.: 13.6 ccm N (13°, 749.4 mm).

C₁₇H₁₄O₃N₂. Ber. C 69.3, H 4.8, N 9.5.
Gef. » 67.2, 62.8, » 5.4, 5.2, » 9.4.

Die angegebene Formel ist durch die Stickstoff- und die Wasserstoffbestimmungen gestützt. Die Kohlenstoffbestimmungen ergaben — bei Verwendung von Kupferoxyd — zu niedrige und wechselnde Werte, wie dies bei Stoffen, die bei der Verbrennung Kohlenoxyd liefern, gewöhnlich der Fall ist. In der Tat spaltet sich der vorliegende Stoff beim Erwärmen glatt in Kohlenoxyd, das mit blauer Flamme verbrannt werden konnte, und Diphenyl-3-methylhydantoin, das teilweise in den kälteren Teil des Röhrchens destillierte. Diese glatte Spaltung beweist im Vereine mit dem Obenstehenden die Natur des Stoffes. Versuche, ihn aus Diphenylmethylhydantoin durch Kochen mit Ameisensäure, ev. unter Zugabe von etwas konzentrierter Schwefelsäure zu erhalten, führten nicht zum Ziele.

Oxydation von Diphenyl-glyoxalon mit Salpetersäure.

Diphenylglyoxalon löst sich in »konzentrierter« Salpetersäure unter Wärmeabgabe und Entwicklung von Stickoxyden leicht auf. Durch Eingießen in Wasser und Krystallisieren der Fällung aus Alkohol wurden etwa 60% der berechneten Ausbeute an Benzil erhalten. In etwa 80% der berechneten Ausbeute entstand Benzil, als 5 ccm »konzentrierte« oder wasserfreie Salpetersäure in eine Lösung von 2 g Diphenylglyoxalon in 50 g Eisessig gegeben wurden, wobei es sich als gleichgültig herausstellte, ob mit Eis gekühlt wurde oder bei etwa

60° oxydiert wurde. Daneben bildeten sich 0.2 g Diphenyl-acetylen-diurein. Analog verhält sich Dibromdiphenylglyoxalon.

Behandlung der Hydantoin mit Salpetersäure.

Diphenyl-hydantoin. 0.3 g Diphenylhydantoin lösten sich in 10 g kochender, »konzentrierter« Salpetersäure; beim Abkühlen entstand ein Brei langer, flacher, beiderseits zugespitzter Nadelchen, die auf Zusatz von Wasser sich vermehrten. Sie zeigten den unveränderten Schmelzpunkt des Diphenylhydantoin.

Dibrom-diphenyl-hydantoin wurde durch Kochen mit einem Gemische von Eisessig und konzentrierter Salpetersäure nicht verändert; in konzentrierter, auch kochender Salpetersäure löste es sich nur sehr wenig und konnte aus der Lösung durch Wasserzusatz unverändert ausgefällt werden. Mit rauchender Salpetersäure bildete sich ein Nitrierungsprodukt, das aus viel Alkohol oder Eisessig in rhombischen oder sechseckigen Blättchen krystallisierte und bei etwa 325° schmolz. Auf keinen Fall bildete sich Dibrombenzil.

Diphenyl-dimethyl-hydantoin. Bei 10-minutenlangem Kochen einer Lösung von 0.5 g Diphenyldimethylhydantoin in 5 g Eisessig und 2 g konzentrierter Salpetersäure, wobei die Mischung auf zwei Drittel eindampfte, trat keine Veränderung des Diphenyldimethylhydantoin ein; auf Zugabe von etwas Wasser krystallisierte es unverändert und unvermindert wieder aus. Das Gleiche wurde beobachtet an einer bei 40—50° bereiteten Lösung von 0.3 g Substanz in 10 g konzentrierter Salpetersäure. Mit rauchender Salpetersäure bildete sich ein Nitrierungsprodukt, aber keine Spur Benzil.

Synthese der 5.5-Dialkyl-hydantoin aus α -Diketonen und Harnstoffen.

5.5-Diphenyl-hydantoin¹⁾.

Eine Lösung von 2 g Benzil und 1 g Harnstoff in 30—40 g Alkohol wurde nach Zugabe von 5 ccm etwa 66-prozentiger wäßriger Kaliumhydroxydlösung zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser fiel etwa 0.5 g Diphenyl-acetylendiurein aus. Aus dem Filtrate wurde das Diphenylhydantoin durch Sättigen mit Kohlendioxyd gefällt. Es schieden sich 1.8 g reines, krystallisiertes Präparat vom Schmp. 286° ab. Wurde statt mit Kohlendioxyd mit Mineral-

¹⁾ Denselben Stoff scheint A. Michael, Amer. Chem. Journ. 9, 221 [1887] in Händen gehabt zu haben. Er gibt aber keine näheren Angaben über die Eigenschaften, scheint ihn aber analysiert zu haben; denn er führt die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$ an.

säuren gefällt, so kam eine mikrokrystallinische Abscheidung des Stoffes.

5.5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin.

Eine Lösung von 3 g Benzil und 2 g Monomethylharnstoff in etwa 30 g Alkohol wurde mit 7 ccm etwa 66-prozentiger Kalilauge 1 $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Durch Eingießen in Wasser wurden 3.6 g Diphenylmethylhydantoin in Kryställchen gefällt. Durch die Krystallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wurde die Identität mit einem aus Benzil und Monomethylharnstoff durch Zusammenschmelzen erhaltenen Präparate erwiesen.

5.5-Bis-*p*-bromphenyl-hydantoin.

Eine Lösung von 5 g Dibrombenzil, 3 g Harnstoff, 75 g Alkohol, 10 ccm 66-prozentiger Kalilauge wurde während zweier Stunden gekocht. Mit Wasser fiel etwa 0.5 g sattgelber, aus Alkohol krystallisierbarer, hochschmelzender Stoff in feinen Flöckchen aus. Das Filtrat lieferte beim Sättigen mit Kohlendioxyd das Dibromdiphenylhydantoin, das nach Krystallisation aus Alkohol 3.2 g Reinprodukt lieferte. Aus dem mit Kohlendioxyd gesättigten Filtrate kam schließlich auf Zusatz von Mineralsäuren 0.8 g *p*-Brombenzoesäure.

Einwirkung von Benzil auf Dimethyl-harnstoff.

Symmetrisch disubstituierte Harnstoffe wirken bei der gleichen Versuchsanordnung auf α -Diketone anders: es bilden sich unter direkter Zusammenlagerung beider Stoffe die Glykole.

Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 2.5 g Benzil und 1 g Dimethylharnstoff mit 7 ccm 66-prozentiger Kalilauge entstanden 3 g Diphenyl-dimethyl-glyoxalonglykol, Schmp. 205 $^{\circ}$ (k. Th.), das in der früher von mir beschriebenen Weise leicht in Diphenyldimethylhydantoin verwandelt werden konnte. Völlig analog wirkte Diäthylharnstoff auf Benzil. Es sei bemerkt, daß diese beiden Glykole in wäßriger Natriumhydroxydlösung löslich sind.

Über die Einwirkung von Harnstoff auf Benzilsäure.

Zur Feststellung, ob bei der oben beschriebenen Methode der Hydantoinarstellung sich zunächst Benzilsäure bilde und diese sich erst mit dem Harnstoff unter Kondensation vereine, oder ob zunächst Addition von Benzil und Harnstoff statthat und das dabei entstehende Glykol sich unter dem Einflusse des Alkalis zum Hydantoin umwandelt, wurde die Einwirkung von Benzilsäure auf Harnstoff in alkalischer, alkoholischer Lösung versucht.

1 g Benzilsäure und 1 g Harnstoff wurden mit 5 ccm 66-prozentiger Kalilauge in etwa 30 g Alkohol zwei Stunden gekocht. Beim Ansäuern der mit Wasser reichlich verdünnten Lösung fiel die Benzilsäure unverändert wieder aus. Ebenso wenig bildete sich Diphenylhydantoin, als statt der Kalilauge 3 ccm konzentrierte Salzsäure verwandt wurden. Hieraus und ebenso aus dem vorhergehenden Versuche mit Dimethyl- bzw. Diäthylharnstoff ergibt sich die Berechtigung der im theoretischen Teile gegebenen Erklärung. Die Angelische Synthese der Diphenylhydantoinen aus Benzilsäure scheint also nur unter dem energischen Einflusse einer höheren Temperatur zu erfolgen.

Die Untersuchung zahlreicher, in dieser Arbeit gestreifter Stoffe ist schon weit gediehen und soll nach Abschluß ausführlich veröffentlicht werden; auch sollen die neuen Methoden zur Darstellung von Hydantoinen weiter auf ihre allgemeine Verwendbarkeit geprüft werden.

Für seine ausgezeichnete Mitarbeit möchte ich Hrn. Dr. Rimpel auch an dieser Stelle herzlichen Dank sagen.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

243. H. Rupe und F. Emmerich: Über die Einwirkung von Magnesiummethylhaloiden auf Carvon und Dihydrocarvon.

(Eingegangen am 18. April 1908.)

Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumhaloiden auf Carvon entsteht leicht, wie Rupe und Liechtenhan¹⁾, sowie Klages und Sommer²⁾ gezeigt haben, ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$. Isomer mit dem 2-Methyl-*p*-cymol und wie dieses 3 doppelte Bindungen besitzend, unterscheidet es sich in seiner Konstitution von ihm dadurch, daß eine der Doppelbindungen in der Stellung 8,9, also in der Seitenkette, sich befindet. Rupe und Liechtenhan ließen seinerzeit die Frage nach der Konstitution dieser Verbindung noch offen, doch schien Formel I (S. 1397) eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu haben; Klages und Sommer verwerfen diese Formel, weil der Körper sehr leicht unter dem Einflusse von Säuren in das Benzolderivat, das

¹⁾ Rupe und Liechtenhan, diese Berichte **39**, 1119 [1906].

²⁾ Klages und Sommer, diese Berichte **39**, 2306 [1906].