

Mitteilungen.

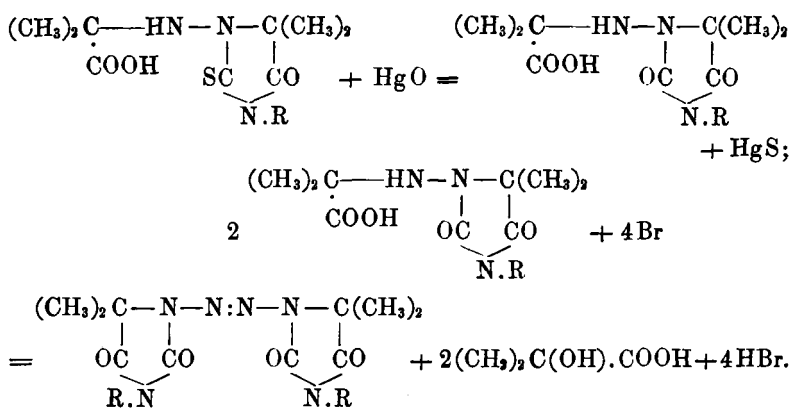
421. J. R. Bailey und C. P. Randolph: Über die Entschweflung der Thiohydantoine.

(I. Mitteilung)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Texas, Vereinigte Staaten.]

(Eingegangen am 17. Juni 1908.)

Wie der eine von uns nachgewiesen hat¹⁾, lassen sich 5.5-Dimethyl-3-*R*-1-isobuttersäureamino-2-thiohydantoine, in welchen *R* eine Alkyl- oder auch eine Arylgruppe bedeuten kann, mittels Quecksilberoxyd leicht entschwefeln; weiterhin konnte dann auch festgestellt werden, daß die so gewonnenen 5.5-Dimethyl-3-*R*-1-isobuttersäureamino-hydantoine von Bromwasser zu Verbindungen mit 4 Stickstoffatomen (»Tetrazonen«) oxydiert werden, die man am besten als 1-Azo-5.5-dimethyl-3-*R*-hydantoine bezeichnet:



Aus dem experimentellen Teil dieser Abhandlung geht nun hervor, daß die Entschweflung und die Umwandlung in die »Tetrazone« zu einer Operation vereinigt werden können, wenn man die 5.5-Dimethyl-3-*R*-1-isobuttersäureamino-2-thiohydantoine direkt mit Bromwasser behandelt. Diese Beobachtungen gaben die Veranlassung zu einer allgemeineren Untersuchung der Thiohydantoine. Wie sich bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur ergab, ist bisher kein einziges der durch Einwirkung von Senfölen auf einfacher gebaute α -Amino-

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1006 [1904].

säuren erhaltenen Thiohydantoine durch direkte Entschweflung in das zugehörige eigentliche (Sauerstoff-) Hydantoin übergeführt worden. Aschan¹⁾, der Thiohydantoine durch Erhitzen von α -Aminosäuren mit aromatischen Senfölen darstellte, führt zum Beweis der von ihm angenommenen Konstitutionsformel Folgendes an: »Ihr charakteristisches Verhalten, beim Kochen mit Silber- resp. Bleioxyd und Wasser entschwefelt zu werden, beweist, daß das Schwefelatom an ein Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist. Marckwald, Neumark und Stelzner²⁾ stellten gelegentlich ihrer umfassenden Studien über die Thiohydantoine fest, daß »die Thiohydantoine alle die charakteristischen Eigenschaften der Thioharnstoffe zeigen; so geben sie z. B. mit den Salzen der Schwermetalle, besonders mit Silber- und Quecksilbersalzen, unlösliche Niederschläge, die sich leicht unter Bildung der Schwefelmetalle zersetzen«.

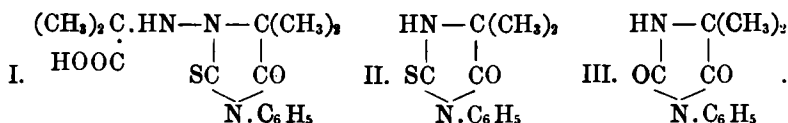
Die zitierten Textstellen mußten den Eindruck erwecken, daß es ein Leichtes sein würde, das Schwefelatom in den Thiohydantoinen durch Sauerstoff zu ersetzen; zahlreiche Versuche jedoch, die wir unter verschiedenen Bedingungen anstellten, um die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf eine Anzahl von Thiohydantoinen kennen zu lernen, welche in den beiden erwähnten Abhandlungen beschrieben sind, führten uns in keinem einzigen Fall zur Isolierung des der Schwefelverbindung entsprechenden Sauerstoff-Hydantoin. Das Mißlingen dieser Versuche kann nicht den Eigenschaften der erwarteten schwefelfreien Substanzen zur Last gelegt werden, durch welche diese etwa schwierig zu isolieren sein würden, denn im Gegenteil: die Hydantoine sind durchgängig ausgezeichnet krystallisierende Stoffe, deren günstige Löslichkeitsverhältnisse sie zur Isolierung und Reinigung sehr geeignet machen. Unter diesen Umständen beabsichtigen wir, uns in nächster Zeit noch eingehender mit dem Verhalten der Thiohydantoine gegen Quecksilberoxyd zu beschäftigen. Wie nicht anders zu erwarten, sind in der Literatur zahlreiche Beispiele dafür angegeben, daß sich die Gruppe C:S bzw. C.SH durch Entschweflung in den Komplex C:O bzw. C.OH verwandeln läßt, aber die Möglichkeit, das primäre Entschweflungsprodukt zu fassen, ist auch dann noch nicht notwendigerweise gegeben, wenn bei der Umsetzung der Schwefelverbindungen mit den Oxyden des Quecksilbers, Bleis oder Silbers eine rasche Bildung der entsprechenden Metallsulfide zu bemerken ist.

Wenn nun auch die Thiohydantoine selbst sich mittels Quecksilberoxyd nicht bequem entschwefeln lassen, so tauschen doch die Alkalisalze der zugehörigen Thiohydantoinensäuren ihr Schwefel-

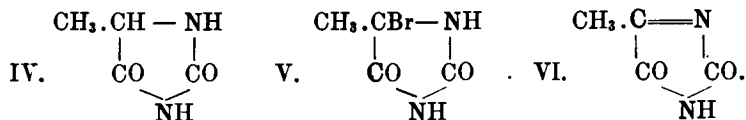
¹⁾ Diese Berichte **17**, 425 [1884]. ²⁾ Diese Berichte **24**, 3287 [1891].

atom hierbei leicht gegen Sauerstoff aus, und da nun diese Hydantoinensäuren ohne Schwierigkeit zu den Hydantoinen anhydriert werden können, gewinnt es den Anschein, daß diese Methode zur Darstellung von Hydantoinen in gewissen Fällen von einigem präparativen Wert sein könnte.

Wie bereits weiter oben erwähnt wurde, ist die C:S-Gruppe im 1-Isobuttersäureamino-5.5-dimethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin sehr empfindlich sowohl gegen Quecksilberoxyd als auch gegen Bromwasser. Da diese Substanz im Sinne der Formel I ein Substitutionsprodukt des 5.5-Dimethyl-1-phenyl-2-thiohydantoin (II) ist, so erwarteten wir, daß auch letztere Verbindung selbst gegen entschwefelnde Mittel ein analoges Verhalten zeigen würde; in der Tat reagiert Quecksilberoxyd auch mit dem in Rede stehenden Thiohydantoin, aber das sich hierbei bildende Produkt ist, wie die allerdings noch nicht abgeschlossenen Versuche erkennen lassen, nicht das entsprechende 5.5-Dimethyl-1-phenyl-hydantoin (III.).



Bromwasser dagegen entschweifelt ohne Schwierigkeit sämtliche Thiohydantoin aus der α -Amino-isobuttersäure, d. h. die 5.5-Dimethyl-3-*R*-thiohydantoin, in normaler Weise. Die anderen Thiohydantoin dagegen, die am Kohlenstoffatom 5 noch ein ersetzbares Wasserstoffatom enthalten, z. B. die aus dem Glykokoll und dem Alanin darstellbaren Verbindungen werden zwar von Bromwasser ebenfalls leicht entschweifelt, hier wirkt aber aller Wahrscheinlichkeit nach das Halogen gleichzeitig substituierend. Ein Beweis dafür, daß auch bei diesen Thiohydantoinen Entschwefelung eintritt, liegt in der Menge der sich bildenden Schwefelsäure, doch besteht der Eingriff des Broms, wie schon angedeutet, nicht in einem einfachen Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff. Einen gewissen Einblick in den Verlauf der Reaktion bei den 5-Monoalkyl-thiohydantoinen gewinnt man bereits aus der interessanten Untersuchung von Andreasch¹⁾ über die Einwirkung des Broms auf das 5-Methyl-hydantoin (IV), aus dem sich hierbei die Substanzen mit den Formeln V. und VI. bilden; es muß



¹⁾ Monatsh. für Chem. 23, 803 [1902].

demnach als recht wahrscheinlich gelten, daß die bei der Umsetzung der Thiohydantoine mit Brom auftretenden Endprodukte mit den Verbindungen identisch sind, welche die korrespondierenden Sauerstoff-Hydantoine mit dem Brom liefern. Wir haben bereits einige Versuche in dieser Richtung angestellt und werden über deren Ergebnisse später in einer besonderen Mitteilung berichten.

Die für unsere Versuche benutzte α -Amino-isobuttersäure wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Acetyl-amino-isobuttersäurenitril¹⁾ gewonnen. Diese Reaktion vollzieht sich so glatt, daß sie zweifellos die zurzeit beste Methode zur Gewinnung dieser Säure darstellt. Wie in der folgenden Mitteilung gezeigt werden wird, entsprechen die auf diesem Wege gewonnenen 5,5-Dimethyl-3-R-thiohydantoine allerdings in keiner Hinsicht bezüglich ihrer Eigenschaften den von Marckwald, Neumark und Stelzner beschriebenen; wir möchten jedoch auch hier der Überzeugung Ausdruck geben, daß der von uns erbrachte Beweis in der Hinsicht als schlüssig anzusehen ist, daß wir die wirklichen Thiohydantoine in Händen gehabt haben.

Experimenteller Teil.

Darstellung des 5,5-Dimethyl-3-phenyl-1-azo-hydantoins²⁾. Das Aminoisobuttersäure-dimethyl-phenyl-thiohydantoin wird in Alkohol gelöst und Bromwasser in geringem Überschuß hinzugefügt; nachdem die Mischung wenige Minuten gestanden hat, entfernt man den Halogenüberschuß mittels schwelliger Säure. Die Reduktion des Broms tritt hierbei momentan ein, und gleichzeitig scheidet sich auch das »Tetrazon« ab, das in wäßrigem Alkohol fast vollständig unlöslich ist. Die Ausbeute betrug hierbei ungefähr 30% der Theorie. Der Azokörper wird am besten durch Umkrystallisieren aus Acetessigester gereinigt. Das auf diesem Wege gewonnene Präparat erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem schon früher von Bailey beschriebenen.

0.3565 g Sbst.: 0.7961 g CO₂, 0.1636 g H₂O. — 0.2434 g Sbst.: 43.7 ccm N (26°, 740 mm).

C₂₂H₂₃O₄N₆. Ber. C 60.83, H 5.07, N 19.35.

Gef. » 60.90, » 5.09, » 19.34.

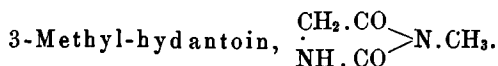
Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Alkalisalze der Thiohydantoinensäuren.

Die Thiohydantoine lassen sich durch Kochen mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge in die Salze der entsprechenden Thiohydantoinensäuren ver-

¹⁾ Hellsing, diese Berichte **37**, 1921 [1904].

²⁾ loc. cit.

wandeln; hierauf wird auf mehrere hundert Kubikzentimeter verdünnt und solange mit Quecksilberoxyd erhitzt, bis eine filtrierte Probe sich auf Zugabe weiterer Mengen des Oxyds nicht mehr schwärzt. In dieser Weise kann auch die Lösung von thiohydantoinsaurem Salz, wie man sie beim Erhitzen von je 1 Mol.-Gew. Ätzkali, Aminosäure und Senföhl erhält, in verdünntem Alkohol ohne voraufgehende Isolierung des Thiohydantoin direkt entschwefelt werden. Ist die Bildung des Schwefelquecksilbers beendet, so filtriert man, dampft die nunmehr das hydantoinsaure Salz enthaltende Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen ein und fügt Salzsäure hinzu. Falls die Hydantoinensäure nicht sehr löslich ist, krystallisiert sie hierbei aus; andernfalls gewinnt man sie am besten in der Weise, daß man das entsprechende Hydantoin mit Bariumhydroxyd behandelt. Will man nur das Hydantoin isolieren, so kann man die Abscheidung der Hydantoinensäure ganz umgehen, da sich letztere durch Eindampfen mit starker Salzsäure ohne Schwierigkeit in das ringförmige Anhydroprodukt verwandeln läßt.



Nach Marckwald dargestelltes methylthiohydantoin saures Kalium wurde mittels Quecksilberoxyd entschwefelt und die so gewonnene Lösung von methylhydantoin saurem Salz mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft. Das aus dem Rückstand mit absolutem Alkohol extrahierte Hydantoin wurde zunächst aus Wasser unter Zugabe von etwas Tierkohle, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt¹⁾ lag bei 182°, bei welcher Temperatur er auch von Franchimont und Klobbie²⁾ beobachtet worden ist.

0.1129 g Sbst.: 25.7 ccm N (27°, 742 mm).

C₄H₆O₂N₂. Ber. N 24.56. Gef. N 24.51.

3-Äthyl-hydantoin. — Diese Verbindung wurde ähnlich wie das Methylderivat dargestellt, dem sie auch in den Löslichkeitsverhältnissen gleicht. Sie scheidet sich aus Wasser und Alkohol in langgestreckten, prismatischen Tafeln ab und schmilzt bei 103°. Harries und Weiss³⁾ geben den Schmp. 102° an. 5 g Glykokoll lieferten 2.3 g Äthyl-hydantoin.

0.2567 g Sbst.: 0.4424 g CO₂, 0.1467 g H₂O. — 0.1735 g Sbst.: 33.4 ccm N (17°, 750 mm).

C₅H₈O₂N₂. Ber. C 46.88, H 6.25, N 21.88.

Gef. » 47.00, » 6.34, » 22.05.

¹⁾ Die sämtlichen von uns angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 8, 289 [1889].

³⁾ Ann. d. Chem. 327, 378 [1903].

Das Hydantoin wurde in die Äthyl-hydantoinensäure verwandelt und diese durch Umlösen aus Alkohol gereinigt. Sie schmolz dann bei 132° unter Zersetzung und erwies sich als leicht löslich in Alkohol und Wasser, dagegen nur wenig löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

0.1498 g Sbst.: 24.6 ccm N (15° , 756 mm).

$C_5H_{10}O_3N_2$ Ber. N 19.18. Gef. N 19.13.

Bei einem Versuch, die Säure zu esterifizieren, bildete sich das Hydantoin zurück.

3-Allyl-hydantoin. — Bei der Darstellung dieses Hydantoin entstehen gleichzeitig beträchtliche Mengen schmieriger Produkte. Die aus dem Rohmaterial durch Extrahieren mit Äther isolierte und dann aus dem gleichen Solvens umkrystallisierte Verbindung schied sich hierbei in Aggregaten langer und dünner Nadeln ab, die bei 78° schmolzen.

0.1918 g Sbst.: 0.3608 g CO_2 , 0.1020 g H_2O . — 0.1751 g Sbst.: 30 ccm N (12° , 754 mm).

$C_6H_8O_2N_2$. Ber. C 51.42, H 5.71, N 20.00.

Gef. » 51.30, » 5.89, » 20.16.

Das 3-Phenyl-hydantoin konnte auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt werden; auf das angewendete Glykokoll berechnet, betrug die Ausbeute 50 % der Theorie. Hierbei gelang es auch ohne irgendwelche Schwierigkeit, die sich intermediär bildende Phenyl-hydantoinensäure zu isolieren, die dann behufs weiterer Identifizierung nach den Angaben von Bailey und Norby¹⁾ esterifiziert wurde. Den korrigierten Schmelzpunkt des Hydantoin fanden wir bei 154.5° , während Guareschi²⁾ $154-154.5^{\circ}$ angegeben hat. Die Säure verflüssigte sich bei 197° , ihr Ester bei 111° ; Paal³⁾ hat für die Säure den Schmp. 195° und für den Ester 114° angegeben. Zum Überfluß wurde auch noch eine Stickstoffbestimmung mit der Säure ausgeführt.

0.1856 g Sbst.: 25.4 ccm N (28° , 742 mm).

$C_9H_{10}O_3N_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.66.

3-*p*-Tolyl-hydantoinensäure. — Aus 2 g Glykokoll wurden 3 g dieser Säure erzielt, die sich durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol reinigen ließ und sich dann bei 203° zersetzte. Bei der Herstellung des zu diesen Versuchen benötigten *p*-Tolylsenföls⁴⁾ fanden wir es vorteilhaft, das Präparat durch Destillieren im Vakuum,

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 28, 394 [1902].

²⁾ Beilsteins Handbuch (3. Aufl.) Bd. 2, S. 383.

³⁾ Diese Berichte 27, 974 [1894].

⁴⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 15, 986 [1882].

statt, wie sonst gebräuchlich, durch Übertreiben mit Wasserdampf zu reinigen.

0.2249 g Sbst.: 0.4762 g CO₂, 0.1207 g H₂O. — 0.1466 g Sbst.: 17.9 ccm N (24°, 744 mm).

C₁₀H₁₂O₃N₂. Ber. C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » 57.75, » 5.96, » 13.39.

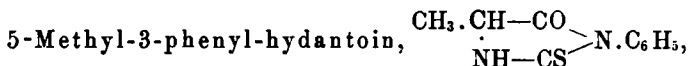
Die Säure wurde nach der Methode von E. Fischer esterifiziert, wobei wir sie in einer 3-prozentigen alkoholischen Salzsäure zwei Wochen stehen ließen. Der Ester war in Äther wenig löslich und ließ sich durch Umlösen aus Benzol, Alkohol oder Wasser reinigen. Er schmolz dann bei 166°. Auf die Ausführung einer Analyse mußten wir aus Mangel an Material verzichten.

3-*p*-Tolyl-hydantoin. Die aus der Hydantoinensäure durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure gewonnene Verbindung fiel aus Wasser in langen, dünnen Nadeln aus und konnte durch Kristallisation aus diesem Solvens oder aus Benzol gereinigt werden. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 211°; Quenda¹⁾ hat 205° angegeben.

0.2056 g Sbst.: 0.4766 g CO₂, 0.1006 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 19.7 ccm N (21°, 742 mm).

C₁₀H₁₀O₃N₂. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.

Gef. » 63.22, » 5.44, » 15.00.



läßt sich leicht gewinnen, wenn man nach Marckwald eine Lösung des entsprechenden thiohydantoin-sauren Salzes herstellt und diese alsdann in der beschriebenen Weise mit Quecksilberoxyd behandelt. Die hierbei resultierende Lösung läßt sich nicht klar vom Sulfid abfiltrieren; gibt man aber zu dem ersten Filtrat ein wenig Salzsäure, so bietet die abermalige Filtration nunmehr keine Schwierigkeit dar, und aus der klaren Lösung erhält man alsdann auf bekanntem Wege die freie Methyl-phenyl-hydantoin-säure, die sich bei 170° zersetzt und die von Kühn²⁾ angegebenen Eigenschaften besitzt.

0.2210 g Sbst.: 25.8 ccm N (14°, 754 mm).

C₁₀H₁₂O₃N₂. Ber. N 13.46. Gef. N 13.62.

Das aus der Säure durch Einwirkung von Salzsäure erhaltene 5-Methyl-3-phenyl-hydantoin ist in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in Äther aber schwierig löslich. In

¹⁾ Beilstein's Handbuch (3. Aufl.), Bd. 2, S. 494.

²⁾ Diese Berichte 17, 2884 [1884].

Übereinstimmung mit der Angabe von Mouneyrat¹⁾, der den Schmp. zu 172—173° beobachtet hat, wurde unser aus Alkohol sehr schön in kurzen, dünnen Nadeln krystallisierendes Präparat bei 172° flüssig.

0.2648 g Sbst.: 0.6131 g CO₂, 0.1292 g H₂O. — 0.2057 g Sbst.: 26.9 ccm N (20°, 749 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.73.

Gef. » 63.14, » 5.42, » 14.73.

Die übrigen in dieser Mitteilung beschriebenen Hydantoine wurden durch Entschwefeln der entsprechenden 5.5-Dimethyl-3-*R*-thiohydantoine dargestellt, wobei wir uns des Broms als entschwefelnden Mittels bedienten. Die von uns hierbei angewendete allgemeine Methode bestand darin, daß wir Bromwasser in geringem Überschuß zu einer alkoholischen Lösung des Thiohydantoinis hinzugaben und dann, nachdem die Lösung eine Zeitlang gestanden hatte, den Überschuß des Halogens mit schwefliger Säure fortnahmen. Durch Einengen im Vakuum wurde dann die Hauptmenge der entstandenen Bromwasserstoffsäure entfernt und die durch Oxydation des Hydantoin-Schwefels und der schwefligen Säure gebildete Schwefelsäure, falls dies ratsam erschien, durch Kochen mit Bariumcarbonat in Bariumsulfat verwandelt. Die Ausbeuten waren hierbei ganz ausgezeichnete, sodaß sich die Umwandlung der Thiohydantoine in die zugehörigen 5.5-Dimethyl-3-*R*-hydantoine auf diesem Wege nahezu quantitativ bewerkstelligen ließ. Um einen Einblick in die Wirkungsweise des Broms zu gewinnen, haben wir beim 3.5-Dimethyl-, 3.5.5-Trimethyl- und 5-Methyl-3-*p*-tolyl-thiohydantoin die Menge der Schwefelsäure ermittelt, die sich bei Anwendung überschüssigen Bromwassers in der Kälte bildete. Bei dem erstgenannten Thiohydantoin waren 14.99% der Gesamtmenge (22.22%) des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt worden; im zweiten Fall war das Verhältnis 14.52% : 20.25% und im dritten 9.68% : 13.67%, d. h. es wurden annähernd $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge des im Thiohydantoin vorhandenen Schwefels in Form von Schwefelsäure abgespalten.

Die von uns verwendete α -Amino-isobuttersäure stellten wir wie folgt dar: 12.6 g Acetylamino-isobuttersäurenitril, das wir uns nach den Angaben von Hellsing²⁾ bereiteten, wurden mit einer kalten verdünnten Schwefelsäure überschichtet, die wir durch Verdünnen von 8 ccm der konzentrierten Säure mit 29 ccm Wasser hergestellt hatten. Beim Zufügen dieser Säure zu dem Acetylderivat trat sofort Lösung ein, und das Gemisch erhitzte sich freiwillig bis fast zum Sieden. Die schwefelsaure Flüssigkeit wurde dann abgekühlt und blieb nunmehr einige Tage stehen, damit das Nitril Zeit fand, sich in das Säureamid zu verwandeln. Wurde nach dieser

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2394 [1900].

²⁾ Diese Berichte **37**, 1921 [1904.]

Zeit zum Kochen erhitzt, so trat ein starker Geruch nach Essigsäure auf, und das Amid wurde verseift. Beim Einengen ergab die Lösung 11.7 g fast reines Aminoisobuttersäure-Sulfat. Letzteres wurde mittels Bariumhydroxyds in die freie Aminosäure verwandelt, die den charakteristischen hohen Sublimationspunkt aufwies. Eine weitere Bestätigung dafür, daß tatsächlich die erwartete Aminosäure vorlag, ließ sich in der Weise erbringen, daß das Sulfat mittels Natriumnitrits nach dem Verfahren von Tiemann und Friedländer¹⁾ in α -Oxy-isobuttersäure übergeführt wurde, welche letztere dann durch Bestimmung des Schmelzpunktes identifiziert wurde.

Eine Stickstoffbestimmung mit der so dargestellten Amino-isobuttersäure gab folgendes Resultat:

0.2764 g Stbst.: 34.7 ccm N (23°, 747 mm).

$C_4H_9O_2N$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.89.

Zur Umwandlung der α -Amino-isobuttersäure oder ihrer Salze in die Thiohydantoine wurde das schon erwähnte Verfahren von Marckwald, Neumark und Stelzner benutzt. Die gleichen Thiohydantoine konnten auch aus dem α -Amino-isobuttersäurenitril gewonnen werden, waren dann aber durchgängig weit schwerer rein zu erhalten.

Als Beispiel dafür, wie wir die letztere Methode ausführten, sei die Darstellung des 5.5-Dimethyl-3-phenyl-thiohydantoin (Formel II, S. 2496) beschrieben: Eine ätherische Lösung von α -Amino-isobuttersäurenitril, $(CH_3)_2C(NH_2).CN$, blieb im Gemisch mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl so lange stehen, bis sich der Thioharnstoff, $(CH_3)_2C(CN).NH.CS.NH.C_6H_5$, vollständig abgeschieden hatte. Dann gab man die zur Lösung erforderliche Menge Alkohol hinzu und kochte mit Salzsäure, bis das Nitril verseift war. Nach beendeter Reaktion wurden der Alkohol und die überschüssige Salzsäure weggedampft, worauf das in Wasser sehr schwer lösliche Thiohydantoin auskristallisierte. Es ist leicht löslich in Benzol, sehr leicht löslich selbst in kaltem Chloroform und schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol kristallisiert es sehr schön in diamantglänzenden, übereinander gelagerten, flachen Prismen mit gut ausgebildeten Domen und Flächen. Der Schmelzpunkt lag bei 174°. Die alkoholische Lösung wurde durch Zufügen von Quecksilber- oder Platinchlorid gefällt.

0.2936 g Stbst.: 0.6450 g CO_2 , 0.1494 g H_2O . — 0.1854 g Stbst.: 21.7 ccm N (23°, 743 mm). — 0.1618 g Stbst.: 0.1678 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}ON_2S$. Ber. C 60.00, H 5.45, N 12.73, S 14.55.

Gef. » 59.91, » 5.65, » 12.89, » 14.24.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1973 [1881].

Der Methyläther dieses Thiohydantoin, der wahrscheinlich die nebenstehende Formel hat, wurde nach der Methode von Marckwald, Neumark und Stelzner¹⁾ hergestellt. Er ist in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien sehr leicht löslich, wird aber von Wasser nur schwer aufgenommen. Behufs Reinigung wurde er aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er schmolz dann, anscheinend ohne Zersetzung, bei 96° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.2475 g Sbst.: 0.5571 g CO₂, 0.1383 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 745 mm).

C₁₂H₁₄ON₂S. Ber. C 61.54, H 5.98, N 11.97.
Gef. » 61.39, » 6.22, » 12.01.

Dieser Methyläther entfärbt Bromwasser ebenfalls und geht dabei in eine schwefelfreie Verbindung über, die in allen ihren Eigenschaften mit dem 5.5-Dimethyl-3-phenyl-hydantoin übereinstimmt. Die Entschwefelung vollzieht sich jedoch in diesem Fall in etwas anderer Weise wie beim 5.5-Dimethyl-3-phenyl-thiohydantoin selbst, denn der Verbrauch an Brom ist nur sehr gering, und gleichzeitig tritt ein übelriechendes Nebenprodukt — wahrscheinlich ein Disulfid — auf.

Das Platinsalz des Methylesters wurde durch Aufnehmen desselben in Salzsäure und Zufügen von Platinchlorid gewonnen. Da das Salz nur sehr wenig löslich ist, wurde es für die Analyse durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther vorbereitet. In dieser Weise gewonnen, bildet es ein körniges, hell orangefarbenes Pulver, das sich bei etwa 240° zersetzt.

0.4111 g Sbst.: 0.0910 g Pt.

(C₁₂H₁₄ON₂S)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 22.14. Gef. Pt 22.14.

Das Pikrat kann erhalten werden durch Zugeben der berechneten Menge Pikrinsäure zu einer alkoholischen Lösung des Esters. Es krystallisiert aus Alkohol in dünnen Nadeln von kanariengelber Farbe, die bei 194° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

0.1719 g Sbst.: 23.6 ccm N (21°, 748 mm).

C₁₂H₁₄ON₂S, C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. N 15.12. Gef. N 15.38.

Das 5.5-Dimethyl-3-phenyl-hydantoin kann bei Anwendung der oben beschriebenen Entschwefelungsmethode unter Benützung von Brom leicht erhalten werden. Die Substanz krystallisiert aus Wasser prachtvoll in dünnen, breiten Prismen mit gut ausgebildeten Domen und Flächen; bei 171° geht sie ohne Zersetzung in eine klare Flüssigkeit über. Bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung wurde die

¹⁾ Diese Berichte 24, 3294 [1891].

gleiche Substanz von dem einen von uns¹⁾ aus dem Amino-isobuttersäurenitril und Phenylisocyanat dargestellt.

0.1825 g Sbst.: 22.8 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 13.58. Gef. N 13.67.

Das 3.5.5-Trimethyl-thiohydantoin kann ähnlich wie die entsprechende Phenylverbindung aus α -Amino-isobutyronitril oder besser aus α -Amino-isobuttersäure selbst hergestellt werden. Es ist leicht löslich in organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und läßt sich durch Umlösen aus Wasser oder Ligroin rein erhalten. Aus ersterem Mittel scheidet es sich in langen, dünnen, mikroskopischen Prismen ab, die ohne Zersetzung bei 145° schmelzen. Die wäßrige Lösung dieses Thiohydantoin schwärzt auch beim Kochen Quecksilberoxyd nicht, scheint vielmehr mit diesem Oxyd eine wenig lösliche Verbindung zu bilden.

0.2671 g Sbst.: 0.4483 g CO₂, 0.1558 g H₂O. — 0.1392 g Sbst.: 21.7 ccm N (17°, 749 mm).

$C_6H_{10}ON_2S$. Ber. C 45.57, H 6.33, N 17.72.
Gef. » 45.77, » 6.47, » 17.82.

3.5.5-Trimethyl-hydantoin, durch Entschwefelung der soeben beschriebenen Verbindung gewonnen, ließ sich der Lösung am besten mittels Chloroform entziehen; es ist in Äther schwer, aber in Wasser viel leichter löslich als das zugehörige Thiohydantoin und krystallisiert in langen Prismen, an denen man gut entwickelte Domen und Flächen erkennt. Der Schmelzpunkt liegt bei 149°

0.2529 g Sbst.: 0.4705 g CO₂, 0.1632 g H₂O. — 0.1358 g Sbst.: 23.3 ccm N (17°, 748 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$. Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.72.
Gef. » 50.74, » 7.17, » 19.66.

5.5-Dimethyl-3-*p*-tolyl-thiohydantoin krystallisiert aus Alkohol in zu Büscheln verwachsenen, hübschen Nadeln vom Schmp. 223°. Es ist löslich in Benzol, Chloroform und Äther, aber nur wenig löslich in Wasser und Petroläther.

0.2360 g Sbst.: 0.5308 g CO₂, 0.1307 g H₂O.

$C_{12}H_{14}ON_2S$. Ber. C 61.53, H 5.98, N 11.97.
Gef. » 61.34, » 6.15, » 12.13.

Das 5.5-Dimethyl-3-*p*-tolyl-hydantoin besitzt ähnliche Eigenschaften wie die entsprechende Schwefelverbindung. Zur Analyse wurde es aus Alkohol umkrystallisiert es besaß dann den Schmp. 175°.

¹⁾ Vorläufige Mitteilung über Hydantointetrazone, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, August-Nummer [1908].

0.2623 g Sbst.: 0.6368 g CO₂, 0.1548 g H₂O. — 0.2073 g Sbst.: 24.3 ccm N (25°, 748 mm).

C₁₂H₁₄O₂N₂. Ber. C 66.06, H 6.42, N 12.84.

Gef. » 66.20, » 6.55, » 12.86.

422. J. R. Bailey und C. P. Randolph:
Kritische Bemerkungen zu einer Abhandlung von W. Marckwald, M. Neumark und R. Stelzner: »Über Thiohydantoin
und von diesen derivierende Basen«.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Texas, Vereinigte Staaten.]

(Eingegangen am 17. Juni 1908.)

Bei ihren in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Versuchen über die Entschwefelung von Thiohydantoinen hatten die Verfasser Gelegenheit, sich auch mit dem 5.5-Dimethyl-3-phenyl-thiohydantoin zu beschäftigen, dessen Schmelzpunkt sie bei 174° fanden. In der in der Überschrift genannten Abhandlung von Marckwald, Neumark und Stelzner¹⁾ ist dagegen als Schmelzpunkt der gleichen Substanz 67° angegeben. Wir glaubten zunächst, daß diese Differenz in unseren beiderseitigen Beobachtungen auf einen Druckfehler in der älteren Abhandlung zurückzuführen sei, gewannen dann aber bei der weiteren Beschäftigung mit einigen anderen, ebenfalls aus der α -Aminoisobuttersäure durch Kondensation mit verschiedenen Senfölen dargestellten Thiohydantoinen die Überzeugung, daß die früher von Stelzner²⁾, jetzt von uns aus dieser Säure gewonnenen Verbindungen, denen wir beide die gleiche Strukturformel zugeschrieben haben, nicht mit einander identisch sein können. Da nun aus den Ergebnissen unserer Mitteilung über die Entschwefelung von Thiohydantoinen mit größter Wahrscheinlichkeit zu folgern ist, daß wir die wirklichen Thiohydantoinen erhalten haben, so kann die von Stelzner den be-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3278 [1891].

²⁾ Die betreffenden Verbindungen sind seiner Zeit von Hrn. Stelzner (Dissertation, Berlin 1892) dargestellt worden. — Nach einer mit den Hrn. Marckwald und Stelzner getroffenen Verabredung wird letzterer im nächsten Wintersemester seine Versuche über die Kondensation der α -Amino-isobuttersäure mit einer Reihe von Senfölen wiederholen und nach verschiedenen Richtungen erweitern. Er hofft, hierbei die von ihm vor 18 Jahren innegehaltenen Reaktionsbedingungen wieder aufzufinden und klarstellen zu können, auf welche Umstände die von einander völlig verschiedenen Ergebnisse unserer beiderseitigen Untersuchungen zurückzuführen sind.