

Nadeln, die sich durch alle ihre Eigenschaften als unveränderte Hydroxylsäure zu erkennen geben. Zur Sicherheit wurde die Substanz titriert in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator.

0.0885 g Subst. verbrauchen 11.16 ccm Kalilauge (1 ccm = 0.00804 g KOH).

$C_6H_5N_4OK$. Ber. K 20.63. Gef. K 21.12.

Alkalischmelze.

1 g Hydroxylsäure wurden in 10 g auf 280° erhitztes Ätznatron eingetragen und die Schmelze 5 Minuten auf gleicher Temperatur erhalten. Man löst sie in Wasser, filtriert die Lauge von geringen Mengen brauner Flocken ab und leitet Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein. Da nichts ausfällt, neutralisiert man die Lösung genau mit Salzsäure, wobei sich ein starker Geruch nach Blausäure bemerkbar macht. Extraktionsversuche ergaben negative Resultate; überhaupt mißlang die Isolierung weiterer Zersetzungsprodukte, so daß die »Hydroxylsäure« durch diese Behandlung völlig zerstört zu sein scheint.

313. Heinrich Biltz und Otto Behrens:

Einwirkung von unterchloriger Säure und von Natriumhypochlorit auf Hydantoine und Acetylen-diureine.

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

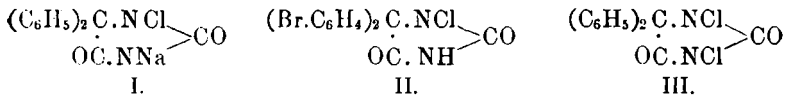
Wasserstoff, der an Stickstoff steht, kann, wie in zahlreichen Fällen nachgewiesen worden ist, durch Halogen ersetzt werden. Diese Reaktion erfolgt besonders leicht bei der Einwirkung von Hypochloriten oder freier, unterchloriger Säure. Neuerdings hat O. Stark¹⁾ gezeigt, daß auch am Kohlenstoff haltender Wasserstoff glatt mit unterbromiger Säure reagiert und durch Brom ersetzt werden kann; vielleicht beruht die Jodierung von Acetylen²⁾ und anderen Stoffen auf der gleichen Reaktion.

¹⁾ O. Stark, diese Berichte **43**, 670 [1910].

²⁾ H. Biltz und E. Küppers, diese Berichte **37**, 4412 [1904]. Die bei der damaligen Untersuchung meines Wissens zum ersten Male verwandte Methode, mit Alkalimetallhydroxyd und Jod zu jodieren, ist in der Folgezeit öfters mit Erfolg benutzt worden. So von Lassar-Cohn und F. Schultze (diese Berichte **38**, 3298 [1905]) für Salicylsäure; von J. W. Lawrie (Amer. Chem. Journ. **36**, 495 [1906]) für 1,2-Dibrom-1-jodäthylen; von C. Neuberg (Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1915) für Tryptophan; von H. Pauly und K. Gundermann (diese Berichte **41**, 3999 [1908]) für Indol, Glyoxalin usw.

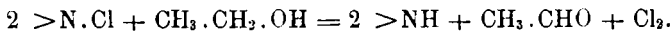
Stoffe, die am Stickstoff halogenisiert sind, wurden bisher in großer Zahl aus primären und sekundären offenen Aminen hergestellt, z. B. Äthylchloramin, $C_2H_5.NH.Cl$, Äthylchloramin, $C_2H_5.NCl_2$, Amyläthylchloramin, $(C_5H_{11})(C_2H_5)N.Cl$; ferner aus Säureamiden, z. B. Acetylmonobromamid, $CH_3.CO.NHBr$, Acetyldibromamid, $CH_3.CO.NBr_2$, Acetylchloranilid, $CH_3.CO.NCl.C_6H_5$, Dichlorharnstoff, $ClNH.CO.NHCl$; nur in wenigen Fällen sind cyclische, sekundäre Amine untersucht worden, z. B. *N*-Chlorpiperidin, und cyclische Imide zweibasischer Säuren, z. B. Succinimidchlorid. Schließlich sind einige Imidchloride bekannt, deren Stickstoff doppelt an Kohlenstoff gebunden ist, z. B. Chlorimidokohlensäureester, Chlorimidochinon.

Im Folgenden wird gezeigt, daß Hydantoine und Acetylen-diureine durch Hypochlorite oder unterchlorige Säure am Stickstoff chloriert werden können. Die Wirkung beider Mittel ist verschieden. Unter dem Einflusse von Hypochlorit wurde nur das eine der vorhandenen Imidwasserstoffatome durch Chlor ersetzt und ein zweites, demselben Harnstoffreste angehöriges durch Natrium, so daß Natriumsalze der entsprechenden *N*-monochlorierten Stoffe entstanden (z. B. I);



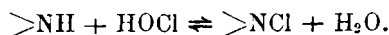
wurde die wäßrige Lösung solcher Natriumsalze angesäuert, so fielen die Monochloride (z. B. II) aus. Wurde aber die wäßrige, überschüssiges Hypochlorit enthaltende Lösung angesäuert, so ersetzte die dabei frei werdende unterchlorige Säure sämtlichen Imidwasserstoff durch Chlor (z. B. III).

Die so erhaltenen *N*-Chloride konnten meist aus Chloroform oder Benzol bequem umkrystallisiert werden; nur mußte bei einigen vermieden werden, die Lösung längere Zeit zu kochen oder auch nur stärker zu erwärmen. Hydroxylhaltige Lösungsmittel leiteten Zersetzung ein; beim Kochen der alkoholischen Lösungen wurde alles Chlor durch Wasserstoff ersetzt: das Chlor entwich als solches, während Alkohol zu Aldehyd oxydiert wurde:

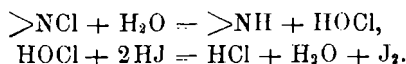


Im festen Zustande konnten die *N*-Chloride, ohne Zersetzung zu erfahren, beliebig aufbewahrt werden. Auch gegen kaltes Wasser zeigten sie sich beständig. Dagegen setzten sie sich mit wäßriger Kaliumjodidlösung um, wobei Chlor durch Wasserstoff ersetzt, und für jedes Chlor zwei Atome Jod frei gemacht wurden. Dies Verhalten gegen Wasser und Kaliumjodidlösung erklärt sich jedenfalls so, daß

Wasser aus dem *N*-Chloride etwas unterchlorige Säure frei macht¹⁾; die Reaktion ist umkehrbar:



Die Gleichgewichtslage liegt stark nach rechts, da die Hydrolyse durch den chlorierenden Einfluß der unterchlorigen Säure bald zum Stehen gebracht wird. Wird die unterchlorige Säure aber durch Kaliumjodid entfernt, so geht ihre Bildung aus dem *N*-Chloride weiter, bis das *N*-Chlorid vollkommen von Chlor befreit ist.



Alle im Verlaufe dieser Arbeit neu hergestellten *N*-Chloride waren farblos und geruchlos. Letzteres scheint mit der Nachbarschaft stark negativer Substituenten zusammenzuhängen. Soweit die in der Literatur vorhandenen Angaben ein Urteil gestatten, besitzen sämtliche am Stickstoff halogenisierten Acylamine keinen wesentlichen Geruch; auch die *N*-Halogen-chinonimine riechen, wohl unter dem Einflusse der Doppelbindungen, nur chinonähnlich. Sämtliche *N*-Halogen-alkylamine dagegen, auch die cyclischen, wirken außerordentlich reizend auf die Nase. Abweichend verhalten sich nur die Chlorimidokohlensäureester, von denen ein eigentümlicher, reizender Geruch angeführt ist.

Zu den in dieser Arbeit beschriebenen *N*-Chlorhydantoinen gehört nach seinem ganzen Verhalten das Dichlorhydantoin, das Harries und Weiß²⁾ aus Hydantoin beim Einleiten von Chlor in seine wäßrige Lösung erhielten. Es ist als 1.3-Dichlorhydantoin aufzufassen, worauf schon Siemonsen³⁾ aufmerksam machte.

Über Hydantoin-*N*-chloride.

5.5-Diphenyl-1.3-dichlor-hydantoin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NCl} \\ \text{OC.NCl} \end{array} \text{>CO}.$

5 g 5.5-Diphenylhydantoin wurden mit 100 ccm *n*-Natriumhypochloritlösung⁴⁾ verrieben, wobei die Hauptmenge sich löste. Der Rest wurde durch Zugabe von etwas Wasser in Lösung gebracht. Beim Einleiten von Kohlendioxyd fiel in Flocken reichlich eine weiße Fällung aus. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Jetzt ließ sie sich gut

¹⁾ Th. Seliwanow, diese Berichte **25**, 3617 [1892].

²⁾ C. Harries und M. Weiß, Ann. d. Chem. **327**, 380 [1903].

³⁾ L. Siemonsen, Ann. d. Chem. **333**, 104 [1904].

⁴⁾ Die Natriumhypochloritlösung wurde nach der vortrefflichen Vorschrift von F. Raschig (diese Berichte **40**, 4586 [1907]) dargestellt. Die Lösung war etwa normal und enthielt ein wenig freies Alkali.

aus Chloroform krystallisieren, wobei schön ausgebildete, sechsseitige Prismen kamen. Die Ausbeute war fast quantitativ. Auch aus Benzol ließ sich der Stoff gut krystallisieren, schied sich dabei aber mit $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol aus. Diese Krystalle wurden zunächst analysiert.

0.1703 g Sbst.: 0.3744 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1991 g Sbst.: 13.9 ccm N (19°, 756.5 mm). — 0.1422 g Sbst.: 0.1136 g AgCl.

C₁₅H₁₀O₂N₂Cl₂ + $\frac{1}{2}$ C₆H₆. Ber. C 60.0, H 3.6, N 7.8, Cl 19.7.
Gef. » 60.0, » 3.8, » 8.0, » 19.8.

Beim Erhitzen von 0.1992 g Substanz im Toluolbade auf etwa 108° bis zur Gewichtskonstanz entwichen 0.0223 g Benzol, d. h. 11.2 %; ber. 10.9 %.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Chlors wurden 0.2590 g krystallbenzolfreie Substanz in Benzol gelöst; die Lösung wurde mit 300 ccm verdünnter Kaliumjodidlösung geschüttelt, und das Gemisch nach Zugabe von etwa 5 g Natriumhydrocarbonat mit $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Verbrauch wurden 32.0 ccm.

Ber. Cl 22.1. Gef. Cl 21.9.

5.5-Diphenyl-1.3-dichlor-hydantoin schmolz bei 164° unter Zersetzung. Es löste sich leicht in Alkohol, Äthylacetat, Eisessig, Chloroform, Aceton und Benzol (Löslichkeit etwa 10), wenig in Ligroin und Äther. Beim Aufkochen mit konzentrierter, wäßriger Natriumhydroxydlösung zersetzte es sich, wobei Benzophenon-Geruch auftrat. In verdünnter Natronlauge löste es sich und zwar, wie spätere Versuche zeigten, als 5.5-Diphenyl-1-chlorhydantoin-3-natrium; beim Ansäuern der Lösung bildete es sich zum größeren Teile zurück und fiel, allerdings verunreinigt, wieder aus.

Diphenyldichlorhydantoin wurde beim Kochen seiner alkoholischen Lösung vollkommen zu Diphenylhydantoin reduziert; Schmp. 264°. Dabei entwich Aldehyd und freies Chlor, die beide am Geruche und auch sonst zu erkennen waren.

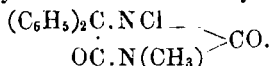
Methylierung. Eine Lösung von 1 g 5.5-Diphenyl-1.3-dichlorhydantoin in verdünnter Natronlauge wurde unter Umschütteln nach und nach mit 4 g Methylsulfat versetzt. Langsam kamen weiße Flocken, im ganzen 0.7 g (ber. 0.87 g). Nach Krystallisation aus Alkohol erwies sich der Stoff als 5.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-hydantoin, Schmp. 197°; ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem Präparat dieses Stoffes¹⁾.

Der Verlauf der Umsetzung ist der, daß zunächst eine Lösung von 5.5-Diphenyl-1-chlor-hydantoin-3-natrium entsteht. In ihm wird in bekannter Weise das Natrium durch Methyl und außerdem das Chlor durch Methyl ersetzt.

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte **41**, 170, 1379 [1908].

Es sei darauf hingewiesen, daß bei der in gleicher Weise durchgeführten Methylierung von Diphenylglyoxalon nur der an Stelle 3 stehende Wasserstoff durch Methyl ersetzt wird. Durch neue Versuche wurde diese früher¹⁾ schon gefundene Tatsache bestätigt.

5.5-Diphenyl-1-chlor-3-methyl-hydantoin,



Beim Verreiben von 2 g 5.5-Diphenyl-3-methylhydantoin¹⁾ mit 40 ccm Natriumhypochloritlösung entstand ein dicker Brei amorpher Flocken. Zuletzt wurde $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei als Produkt einer geringfügigen Zersetzung sich etwas Benzophenon bildete. Dann wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Wasserdampf-Trockenschranke getrocknet (1.8 g). Zur Krystallisation wurde das Rohprodukt in 20 g Chloroform gelöst und das Filtrat stark eingeeengt; so wurden 1.7 g schief abgeschnittene Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 186° (Zers.) und blieb bei mehrmaliger Krystallisation konstant. Trotzdem war dem Präparate, wie die Analyse zeigte, noch ein wenig vom Ausgangsmateriale beigemischt.

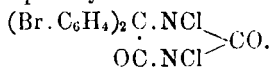
0.1053 g Sbst.: 0.2526 g CO₂, 0.0461 g H₂O. — 0.0694 g Sbst.: 5.8 ccm N (21°, 748 mm). — 0.1580 g Sbst.: 0.0734 g AgCl.

C₁₆H₁₃O₂N₂Cl. Ber. C 63.9, H 4.4, N 9.3, Cl 11.8.

Gef. » 65.4, » 4.9, » 9.3, » 11.5.

Diphenyl-methyl-chlor-hydantoin löste sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig in Äther und Petroläther.

5.5-Bis-bromphenyl-1.3-dichlor-hydantoin,



Beim Verreiben von 2 g 5.5-Bis-*p*-bromphenylhydantoin mit 40 ccm Natriumhypochloritlösung bildete sich eine amorphe, schmierige Masse, die sich nach Zugabe von 300 ccm Wasser auf dem Wasserbade löste. Beim Einleiten von Kohlendioxyd fiel das Umsetzungsprodukt in amorphen Flocken aus; es wurde im Exsiccator getrocknet und aus Benzol krystallisiert; es kamen schön ausgebildete Tafeln von rhombischem Umrisse. Schnmp. 241° (Zers.); einige Grade vorher Sintern. Ausbeute 2.2 g.

0.1345 g Sbst.: 0.1835 g CO₂, 0.0230 g H₂O. — 0.1816 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 753 mm). — 0.1467 g Sbst.: 0.2034 g AgCl + AgBr und nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0.1760 g AgCl.

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 41, 1386 [1903].

$C_{15}H_8O_2N_2Cl_2Br_2$. Ber. C 37.6, H 1.7, N 5.9, Cl 14.8, Br 33.4.

Gef. » 37.2, » 1.9, » 5.8, » 14.8, » 33.5.

Eine in der oben beschriebenen Weise ausgeführte titrimetrische Chlorbestimmung ergab: 0.1466 g Sbst.: 12.1 ccm $\frac{N}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung. Gef. Cl 14.6. Dabei schied sich Bisbromphenylhydantoin aus. (Schmp. 310°).

Bei halbstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Bisbromphenyl-dichlorhydantoin ging die gleiche Reduktion vor sich; dabei entwich Chlor und Aldehyd.

Bisbromphenyl-dichlorhydantoin war leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigsäureäthylester, Aceton, Benzol, Chloroform, schwer in Äther und Ligroin.

Methylierung: Eine Lösung von 1 g Bisbromphenyl-dichlorhydantoin in einem Gemische von 20 ccm Alkohol und wenig Natronlauge wurde mit 80 ccm Wasser verdünnt und unter häufigem Schütteln nach und nach mit 9 ccm Methylsulfat versetzt. Durch gelegentliches Zufügen von Natronlauge wurde die Reaktion stets alkalisch erhalten. Dabei schied sich sehr langsam ein amorpher Stoff ab, der chlorfrei war und nach Krystallisation aus Alkohol bei 199° schmolz und sich durch Krystallform und Mischschmelzpunkt als das gleich zu beschreibende 5.5-Bis-bromphenyl-1.3-dimethyl-hydantoin erwies. Ausbeute 0.4 g.

5.5-Bis-bromphenyl-1.3-dimethyl-hydantoin.

Eine Lösung von 1 g 5.5-Bisbromphenylhydantoin in 5 ccm Alkohol und wenig Natronlauge wurde mit 25 ccm Wasser verdünnt und unter häufigem Schütteln und gelegentlichem Nachgeben von Natronlauge nach und nach mit 7 g Methylsulfat versetzt. Nach 2 Stunden war reichlich ein weißer, flockiger Niederschlag ausgefallen, der nach Krystallisation aus Alkohol bei 199° schmolz und schöne, glänzende Tafeln von rhombischem Umrisse bildete. Ausbeute 1 g.

0.1298 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2Br_2$. Ber. N 6.4. Gef. N 6.5.

Interessant ist, daß hierbei beide Imidwasserstoffatome durch Methyl ersetzt werden, während beim Diphenylhydantoin nur das in Stellung 3 stehende methyliert wird. Offenbar sind die Bromphenyleimstande, das benachbarte Imidwasserstoffatom reaktionsfähig zu machen, ebenso wie es ein Carbonyl vermag, während zwei Phenyle dazu nicht imstande sind¹⁾.

Derselbe Stoff entstand bei sechsständigem Erhitzen von 2 g Dibrombenzil, 1 g symmetrischem Dimethyl-harnstoff und 30 g Eisessig im Rohre auf 210°. Als die mit Wasser erhaltene Fällung aus Alkohol krystallisiert wurde, war als Beimengung etwas Dibrombenzil zu erkennen. Dies konnte durch mehrständiges Stehenlassen

¹⁾ Vergl. H. Biltz, diese Berichte 41, 1386 Anm. 2 [1908].

des Krystallgemisches mit alkoholischer Natriumhydroxydlösung in Dibrombenzilsäure übergeführt und dadurch gelöst werden. Nach Zugabe von wenig Wasser wurde filtriert und das Produkt nochmals aus Alkohol krystallisiert. Jetzt war es rein.

Bis-bromphenyl-dimethylhydantoin löste sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther und Ligroin. In Natronlauge löste es sich nicht. Ein aus Dibrombenzil gewonnenes Präparat gab bei der Analyse:

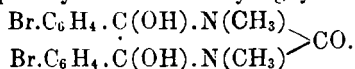
0.1660 g Sbst.: 0.2844 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 770 mm).

C₁₇H₁₄O₂N₂Br₂. Ber. C 46.6, H 3.2, N 6.4.

Gef. » 46.7, » 3.3, » 6.4.

Schließlich entstand derselbe Stoff beim Schmelzen von Bis-bromphenyl-dimethyl-glyoxalonglykol.

4.5-Bis-bromphenyl-1.3-dimethyl-glyoxalon-4.5-glykol,



Eine Lösung von 2 g Dibrombenzil und 0.8 g symmetrischem Dimethylharnstoff in einer aus 1 g Natrium und 50 ccm absolutem Alkohol bereiteten Auflösung wurde 2 Stunden gekocht¹⁾. Dann wurde mit Wasser stark verdünnt und durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt. Ausbeute 1.5 g. Aus Alkohol kamen schöne Täfelchen von rhombischem Umriß. Schmp. 212°.

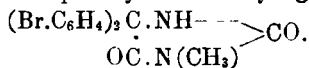
0.1326 g Sbst.: 7.2 ccm N (16°, 761 mm).

C₁₇H₁₆O₃N₂Br₂. Ber. N 6.2. Gef. N 6.3.

Das Glykol löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Aceton, weniger in Benzol, Äther und Ligroin. Auch in verdünnter Natronlauge löst es sich leicht²⁾.

Zur Überführung in Bisbromphenyl-dimethylhydantoin wurden 0.2 g im Probierrglase bis zum Schmelzen erhitzt, wobei Wasser-Abspaltung bemerkt wurde. Der Rückstand gab nach Krystallisation aus Alkohol 0.15 g des Hydantoins, das durch Krystallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt leicht identifiziert wurde.

5.5-Bis-bromphenyl-3-methyl-glyoxalon,



Eine Lösung von 0.5 g Natrium in 30 g Alkohol wurde nach Zugabe von 1 g Dibrombenzil und 0.5 g Methylharnstoff drei Stun-

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte **41**, 1392 [1908].

²⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 167 [1909].

den unter Rückfluß gekocht. Mit Wasser fiel das Umsetzungsprodukt fein krystallinisch aus und konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden; es kamen Täfelchen von rhombischem Umriß oder Prismen. Aus der vom Rohprodukte abfiltrierten Flüssigkeit konnte mit Salzsäure etwas Dibrombenzilsäure gefällt werden.

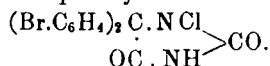
0.1543 g Sbst.: 0.2576 g CO₂, 0.0422 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂N₂Br₂. Ber. C 45.3, H 2.8.

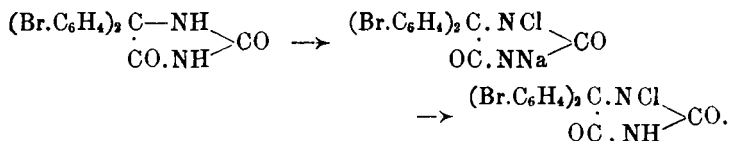
Gef. » 45.5, » 3.1.

Das Bisbromphenyl-3-methylhydantoin löste sich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, weniger in Benzol und kaum in Äther und Ligroin. In wäßriger Natronlauge löste es sich nicht. Es schmolz bei 267°.

5.5-Bis-bromphenyl-1-chlor-hydantoin,



Bei der Beschreibung des Bisbromphenyl-1.3-dichlorhydantoinis ist angegeben worden, daß beim Verreiben von Bisbromphenylhydantoin mit *n*-Natriumhypochloritlösung zunächst eine weiße, schmierige Masse entsteht. Nach den im folgenden Abschnitte niedergelegten Erfahrungen liegt zweifellos das in Wasser schwer lösliche Bisbromphenyl-1-chlorhydantoin-3-natrium vor; von seiner Reindarstellung wurde abgesehen. Dagegen wurde es durch Abgießen der Hypochloritlauge, Nachspülen mit wenig Wasser, Lösen in einer reichlichen Menge Wasser und Fällen durch Kohlendioxyd in Bisbromphenyl-1-chlorhydantoin übergeführt. Das Natrium hat in der Natriumverbindung seinen Platz wahrscheinlich an Stelle 3, wie das sonst für Hydantoinnatriumverbindungen festgestellt¹⁾ wurde, woraus sich für das Chlor die Stellung in 1 ergibt. Die Stofffolge wäre also folgendermaßen zu formulieren:



2 g Bisbromphenylhydantoin wurden mit 40 ccm Natriumhypochloritlösung verrieben; nach 1/2 Stunde wurde die Lauge abgegossen, die zurückbleibende schmierige Masse mit wenig Wasser nachgespült und dann in 300 ccm Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fielen beim Sättigen mit Kohlendioxyd weiße Flocken, die nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator aus Chloroform krystallisiert wurden; es kamen derbe Rhomboeder, Schmp. 203° (Zers.). Ausbeute 1—1.4 g.

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 41, 1381 [1908].

0.1638 g Sbst.: 0.2417 g CO₂, 0.0305 g H₂O.

C₁₅H₉O₂N₂ClBr₂. Ber. C 40.5, H 2.0.

Gef. » 40.2, » 2.1.

Zur Bestimmung des Chlors wurde eine Essigesterlösung von 0.1130 g Sbst. nach Zugabe von verdünnter Kaliumjodidlösung und festem Natriumhydrocarbonat mit $\frac{2}{10}$ -Thiosulfatlösung titriert. Verbrauchte wurden 4.9 ccm, entsprechend 7.7% Cl, ber. 8.0% Cl.

Bisbromphenyl-1-chlorhydantoin löste sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äther und Ligroin. Beim Kochen der alkoholischen Lösung ging es leicht und glatt in Bisbromphenylhydantoin über. In warmer, verdünnter Natronlauge löste es sich schwer und zwar entsprechend der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes; beim Erwärmen mit konzentrierter Natronlauge trat Zersetzung ein, wobei ein schwacher, an Benzophenon erinnernder Geruch zu bemerken war.

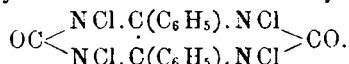
Über die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Diphenylthiohydantoin.

Beim Verreiben von 1 g Diphenylthiohydantoin mit 20 ccm Natriumhypochloritlösung war deutlich Wärmeentwicklung wahrzunehmen. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde der Brei in 150 ccm Wasser und einigen Tropfen Natronlauge gelöst, und die Lösung mit Kohlendioxyd ausgefällt. Die Ausscheidung wurde getrocknet und aus Benzol kristallisiert; der kristallisierende Stoff war schwefelfrei und bestand aus Diphenyl-dichlor-hydantoin, das durch etwas Diphenylhydantoin und vielleicht auch Diphenylchlorhydantoin verunreinigt war. Zwei Chlorbestimmungen ergaben 16.7% und 16.5% Chlor, ber. für C₁₅H₁₀O₂N₂Cl₂ + $\frac{1}{2}$ C₆H₆ 19.7% Chlor. Durch Kochen mit Alkohol konnte der Stoff von Chlor befreit und in Diphenylhydantoin übergeführt werden. Der bei der Umsetzung abgespaltene Schwefel wurde durch das Hypochlorit völlig zu Schwefelsäure oxydiert, die bei einem Versuche im Filtrate quantitativ ermittelt wurde.

Diphenyl-thiohydantoin wird durch Hypochloritlösung also in erster Linie entschwefelt, worauf das dabei gebildete Diphenylhydantoin in der beschriebenen Weise chloriert wird.

Über N-Chloride des Diphenyl-acetylendiureins.

4.5-Diphenyl-1.3.7.9-tetrachlor-acetylendiurein¹⁾.



2 g Diphenyl-acetylendiurein wurden mit 40 ccm Natriumhypochloritlösung zu einem dicken Brei verrieben; nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde

¹⁾ Über die Bezifferung vergl. Ann. d. Chem. 368, 243 [1909].

wurde er mit 300 ccm Wasser gelöst. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Sättigen mit Kohlendioxyd in quantitativer Ausbeute ein flockiger Stoff ab, der nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator aus Chloroform krystallisiert wurde. Zu dem Zweck wurden je 2.5 g Rohprodukt mit 25 g Chloroform auf etwa 30° erwärmt, wobei ein geringer Teil ungelöst blieb, und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Langsam krystallisierten 2 g schiefe abgeschnittene, sechskantige Prismen. Schmp. 249° (Zers.).

0.1139 g Subst.: 0.1863 g CO₂, 0.0235 g H₂O. — 0.1258 g Subst.: 14.6 ccm N (23°, 770 mm). — 0.2142 g Subst.: 0.2831 g AgCl.

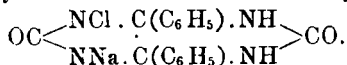
C₁₆H₁₀O₂N₄Cl₄. Ber. C 44.4, H 2.3, N 13.0, Cl 32.8.

Gef. » 44.6, » 2.3, » 13.2, » 32.7.

Bei der Titration verbrauchten 0.2146 g Subst. 39.6 ccm ⁿ/₁₀-Natriumthio-sulfatlösung, d. h. 32.7% Cl, ber. 32.8% Cl. Bei dieser Bestimmung schied sich Diphenyl-acetylendiurein aus.

Diphenyl-tetrachlor-acetylendiurein löste sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, schwerer in Eisessig und kaum in Äther und Petroläther. Beim Kochen mit Alkohol ging es quantitativ in Diphenyl-acetylendiurein über, wobei Aldehyd und Chlor entwichen.

4.5-Diphenyl-1-chlor-3-natrium-acetylendiurein,



Der eben genannte Stoff ist das erste Produkt der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Diphenyl-acetylendiurein. Ihn rein darzustellen, war nicht ganz einfach und erforderte längere Versuche; doch wurde darauf Wert gelegt, weil seine Existenz für die Aufklärung der in dieser Arbeit studierten Verhältnisse wichtig erschien. Von speziellem Interesse ist die Substitution eines Imidwasserstoffs durch Natrium, die beim Diphenyl-acetylendiurein in Gegenwart von Wasser nicht erfolgt; auch zwei Phenyle reichen dazu nicht aus, wie daraus folgt, daß in dem 5.5-Diphenylhydantoin das zwischen (C₆H₅)₂C und CO stehende Imidwasserstoffatom 1 in Gegenwart von Natronlauge nicht mit Methylsulfat reagiert. Methylierung ist, wie im Vorstehenden gezeigt wurde, erst möglich, wenn die Phenyle des Diphenylhydantoin durch Brom substituiert sind. In gleicher Weise wirkt beim Diphenyl-acetylendiurein der Eintritt eines Chlors an das andere Stickstoffatom desselben Harnstoff-Restes.

2 g Diphenyl-acetylendiurein wurden mit 40 ccm Natriumhypochloritlösung verrieben und nach 1/2 Stunde durch Zugabe von 100 ccm Wasser von 70° in Lösung gebracht, wobei sich ein geringer Beginn von Zersetzung meist nicht vermeiden ließ. Aus dem Filtrate kry-

stallisierten beim Stehen im Vakuumexsiccator langsam schöne, glänzende, oft zentimeterlange, rechtwinklig abgeschnittene Prismen. Sie wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute wechselte und betrug im Durchschnitt etwa 1 g.

Zur weiteren Reinigung wurde die Natriumverbindung in wenig Aceton gelöst und das Filtrat durch vorsichtigen Ätherzusatz im geschlossenen Erlenmeyer-Kolben zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle waren jetzt kleiner, glichen aber im übrigen den aus Wasser erhaltenen Krystallen.

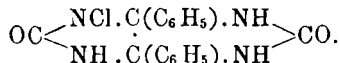
0.1170 g Sbst.: 0.2338 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 17.7 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1561 g Sbst.: 0.0633 g AgCl — 0.1505 g Sbst. 0.0293 g Na₂SO₄.

C₁₆H₁₂O₂N₄ClNa. Ber. C 54.7, H 3.4, N 16.0, Cl 10.1, Na 6.6.
Gef. » 54.5, » 3.5, » 15.8, » 10.0, » 6.3.

Diphenyl-1-chlor-3-natrium-acetylendiurein löste sich sehr leicht in Aceton, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und kaum in den übrigen üblichen Lösungsmitteln. Eine wäßrige Lösung gab mit Kaliumjodid eine farblose, jodhaltige Fällung, die beim Erhitzen von etwa 200° ab Jod abgab.

Überführung in Diphenyl-tetrachlor-acetylendiurein: 1.5 g der Natriumverbindung wurden mit 30 ccm Natriumhypochloritlösung verrieben und durch Zugabe von 100 ccm Wasser gelöst. Beim Einleiten von Kohlendioxyd kam eine weiße Fällung, die im Vakuumexsiccator getrocknet und dann aus Chloroform krystallisiert wurde. Ausbeute 1 g. Sie erwies sich nach Löslichkeit, Krystallform Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit Diphenyl-tetrachlor-acetylendiurein.

4.5-Diphenyl-1-chlor-acetylendiurein,



Eine unter Zusatz von wenig Natronlauge bereitete Lösung von 2 g Diphenyl-1-chlor-3-natrium-acetylendiurein in 200 ccm Wasser gab beim Sättigen mit Kohlendioxyd eine farblose, flockige Fällung. Diese wurde getrocknet und aus Aceton krystallisiert. Es wurden sechseckige Prismen erhalten. Schmp. 218° (Zers.).

0.1355 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.1179 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 768 mm). — 0.1265 g Sbst.: 0.0555 g AgCl.

C₁₆H₁₃O₂N₄Cl. Ber. C 58.4, H 4.0, N 17.1, Cl 10.8.
Gef. » 58.0, » 4.1, » 17.0, » 10.8.

Diphenyl-monochlor-acetylendiurein löste sich leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäureäthylester, schwerer in Chloroform und Benzol und nicht in Äther und Ligroin. In verdünnter Natronlauge löste es sich leicht und konnte durch Ansäuern wieder ausgefällt werden. Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung wurde es glatt zu Diphenyl-acetylendiurein reduziert.

Über die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Acetylendiurein und auf 4,5-Dimethyl-acetylendiurein.

Acetylendiurein ist gegen Natriumhypochlorit weniger beständig als sein Diphenylderivat. Es zersetzt sich langsam unter Stickstoff-Entwicklung; bei höherer Temperatur wird die Zersetzung lebhafter. Durch Messung des entweichenden Stickstoffs nach einer in der folgenden Arbeit näher beschriebenen Methode wurde die Umsetzung quantitativ verfolgt. Dabei wurden gefunden:

	Substanz g	Zeit Std.	Stickstoff ccm	Temperat.	Druck mm	N %
Unter Eiskühlung	0.1415	24	4.8	21°	763	3.9
Bei Zimmertemperat.	0.1963	4	11.6	17°	760	6.8
Bei 95°	0.0553	2	9.9	15°	764	20.9
Bei 95°	0.0988	5	26.0	21°	764	30.0

Acetylendiurein enthält 38.5 % N. Bei den Versuchen mit Ausnahme des dritten wurde gewartet, bis die Gasentwicklung vollkommen beendet war. Zum Zurückhalten von Kohlendioxyd und Chlor war die Natriumhypochloritlösung mit etwas starker Natronlauge versetzt worden.

Diese Spaltung des Acetylendiureins wird nicht durch eine Reaktion der in Stellung 4 und 5 stehenden Wasserstoffatome mit den an den Stickstoff tretenden Chloratomen eingeleitet, denn 4,5-Dimethyl-acetylendiurein wird ebenfalls durch Natriumhypochlorit unter Stickstoff-Abgabe zersetzt. Es gab:

	Substanz	Zeit	Stickstoff	Temp.	Druck	N
Bei Zimmertemperatur	0.1548 g	24 Std.	6.4 ccm	20°	758 mm	4.7%

Dimethyl-acetylendiurein enthält 32.8 % Stickstoff.

Im Sinne meiner letzthin geäußerten Ansicht¹⁾ über die Affinität zwischen Kohlenstoff und Stickstoff beruht die größere Beständigkeit

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 43, 1632 [1910].

des Diphenyl-acetylendiureins Natriumhypochlorit gegenüber auf einer Verstärkung der sauren Natur der in Stellung 4 und 5 stehenden Kohlenstoffatome durch die an ihnen haftenden Phenyle; dadurch wird die Bindung dieser Kohlenstoffatome zum Stickstoff gefestigt.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

314. Heinrich Biltz und Otto Behrens: Spaltung einiger cyclischer Iminostoffe mit Hypochlorit.

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

In der vorhergehenden Arbeit ist die Einwirkung von Hypochloriten und von unterchloriger Säure auf Hydantoine und Acetylendiureine behandelt worden, wobei eine Reihe wohl charakterisierter Stoffe erhalten wurde. Nunmehr soll über einige Versuche berichtet werden, bei denen die angewandten Stoffe durch Hypochlorit im wesentlichen zerstört wurden. Die Umsetzung wurde in einer mit freiem Natriumhydroxyd versetzten Natriumhypochloritlösung durchgeführt und der entweichende Stickstoff gemessen.

Folgende Versuchsanordnung wurde angewandt. Ein Probierglas von 15 ccm Inhalt mit einem nahe dem oberen, offenen Ende angebrachten, seitlichen, engen Gasableitungsrohre wurde mit einem rechtwinklig gebogenen, kurzen, einseitig geschlossenen Glasrohre von gleichem Durchmesser mittels eines Stückes Kautschukschlauch verschlossen. In den durch den wagerechten, geschlossenen Teil dieses Glasrohres gebildeten Warteraum kam die Substanz als Krystallstück oder Pastille. In das Probierglas selbst wurde ein Gemisch von 7 ccm *n*-Natriumhypochloritlösung und 3 ccm 60-proz. Kalilauge gegeben. Das seitliche Ansatzrohr wurde durch ein kurzes Stück Kautschukschlauch mit einer Gasbürette verbunden. Die Versuche wurden in einem Raume des Erdgeschosses von ziemlich konstanter Temperatur ausgeführt. Zur Prüfung der Versuchsanordnung wurde zunächst ein Versuch mit Harnstoff bei Zimmertemperatur gemacht.

Harnstoff¹⁾.

0.0841 g Sbst. gab in $\frac{1}{2}$ Stunde 34.4 ccm N (20°, 760 mm).

Ber. N 46.7. Gef. N 46.6.

¹⁾ Als Methylharnstoff und symmetrischer Dimethylharnstoff in der gleichen Weise untersucht wurden, zeigte sich ein unerwartetes Verhalten. Bei dem Methylharnstoff war zu erwarten, daß 1 Atom Stickstoff austräte; es entstand aber kaum halb so viel Gas, und dazu äußerst langsam. Unter