

stillierten. Das Übergegangene lieferte mit Petroläther nicht das kristallisierte Dibenzylderivat.

Die Ausbeute an Monobenzylester entspricht 89 % der Theorie.

Acetyl-chlorvalerolacton¹⁾.

Die verwendeten Mengen waren: 65 g Acetessigester ($\frac{1}{2}$ Mol.), 5.75 g Natrium ($\frac{1}{4}$ Grammatom), 75 ccm absoluter Alkohol, 23.2 g Epichlorhydrin ($\frac{1}{4}$ Mol.). Das letztere wurde bei 5° zugefügt, worauf eine Erwärmung um etwa 20° eintrat, die fünf Stunden andauerte. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Lösung noch eine Stunde auf 40—50° erwärmt, dann mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert, in Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen und schließlich im Vakuum destilliert. Es gingen über unter 16 mm Druck: 25 g unveränderter Ester und 32.5 g Acetylchlorvalerolacton von 160—175°. Hauptmenge bei 168°.

Rückstand im Kolben 3—4 g. Die Ausbeute ist gleich 74 % der Theorie.

198. Heinrich Biltz und Ernst Topp: Kaffolid-Abbau des 7.9-Diäthyl-harnsäure-4.5-glykols.

(Eingegangen am 20. Mai 1911.)

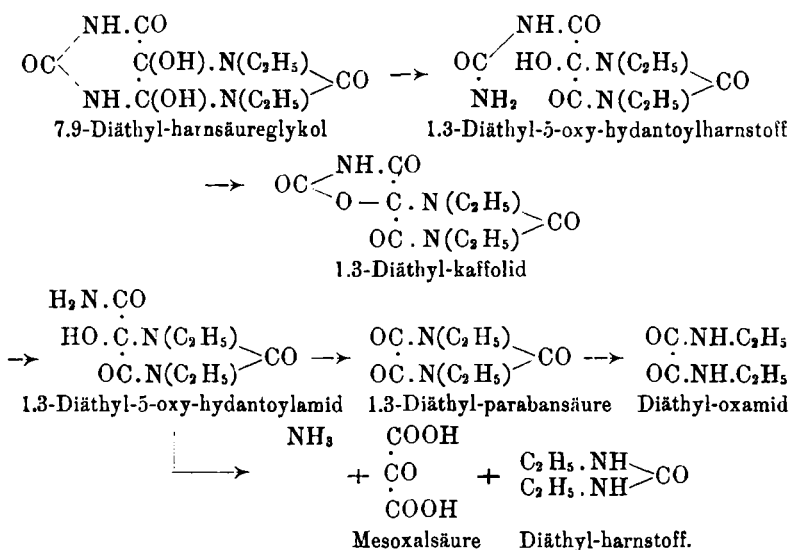
Vor einem Jahre zeigte H. Biltz²⁾, daß das 4.5-Glykol der 7.9-Dimethyl-harnsäure über das 1.3-Dimethyl-kaffolid vollständig abgebaut werden kann. Diese Erkenntnis war von Wert für die Aufklärung des Apokaffeins und Allokkaffeins, die sich als 1.7-Dimethyl-kaffolid und 1.3.7-Trimethyl-kaffolid herausstellten. Demnach kann Apokaffein aus 1.3.7-Trimethyl-harnsäure oder aus 1.7-Dimethyl-harnsäure, Allokkaffein aus 1.7.9-Trimethyl-harnsäure oder aus Tetramethyl-harnsäure entstehen. Beim Apo- und Allokkaffein gelang es trotz aller Bemühungen nicht, die zugehörigen, zwischen den betreffenden Harnsäuren und den methylierten Kaffoliden liegenden Zwischenprodukte zu fassen. Der zuerst erwähnte Abbau der 7.9-Dimethyl-harnsäure war das einzige-Beispiel eines vollständigen Kaffolid-Abbaues einer Harnsäure. Unter diesen Umständen war es erwünscht, nach weiteren vollständigen Kaffolid-Abbauten zu suchen; wir fanden einen solchen im Abbau des 7.9-Diäthyl-harnsäure-4.5-glykols, das, wie schon früher³⁾ beschrieben wurde, bequem aus Alloxan und *symm.* Diäthylharnstoff synthetisch gewonnen werden kann. Es gelang, sämtliche Glieder des Abbaues ebenso wie bei der 7.9-Dimethyl-harn-

¹⁾ B. 34, 1980 [1901].

²⁾ H. Biltz, B. 43, 1589 [1910]. ³⁾ H. Biltz, B. 43, 1517 [1910].

säure zu fassen; nur wurde die Arbeit durch die erhöhte Löslichkeit der Stoffe und ihre vielfach zutage tretende geringe Neigung zur Krystallbildung erheblich erschwert. Mehrfach mußten auch die Versuchsbedingungen wesentlich geändert werden. Deshalb ist eine etwas eingehendere Beschreibung der gefundenen Methoden am Platze.

Zur Erleichterung des Überblicks seien die Formeln der Abbauprodukte zusammengestellt.



Über das Verhalten und über Derivate der einzelnen Stoffe ist im experimentellen Teile gehandelt.

Experimenteller Teil.

1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylharnstoff.

7.9-Diäthyl-harnsäureglykol geht beim Erhitzen für sich oder mit Lösungsmitteln auf etwa 100° bald in ein Isomeres über, das als 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylharnstoff erkannt wurde. Als Lösungsmittel verwandten wir meist Eisessig.

In einem kleinen Fraktionierkolben wurden je 5 g fein zerriebenes Diäthyl-harnsäureglykol mit 15 g heißem Eisessig übergossen. Beim Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade und gelegentlichem Umschwenken trat in 15–20 Minuten unter schwacher Rotfärbung völlige Lösung ein. Nun wurde evakuiert. Bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade destillierte zunächst die Essigsäure und zum Schlusse etwas Ammoniumacetat über, das im Halse erstarrte. Der Rückstand wurde aus dem Fraktionierkolben mit wenig Essigester herausgelöst und die auf etwa 10 ccm gebrachte Lösung

zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach 5 Tagen war die Hauptmenge (2.5—3.0 g, d. h. 50—60 % der berechneten Ausbeute) in großen Krystallen ausgeschieden. Es erschien nicht zweckmäßig, größere Portionen auf einmal zu verarbeiten, da bei der dadurch bedingten längeren Erhitzungsdauer weitere Zersetzung eintrat, die sich durch ein Herabgehen der Ausbeute und durch vermehrte Ammoniumacetat-Bildung bemerkbar machte. Die Krystallisation konnte beschleunigt werden durch portionsweise Zugabe von Ligroin zur Essigesterlösung je bis zur beginnenden Trübung und Anreiben der Wände des Gefäßes.

Derselbe Stoff entstand, als 2 g Diäthyl-harnsäureglykol mit 20 ccm wasserfreiem Alkohol 4 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt wurden. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Essigester aufgenommen. Es krystallisierte 0.8 g aus (40 % der berechneten Ausbeute). Etwa die gleiche Ausbeute wurde erhalten, als statt Alkohols Chloroform verwandt wurde.

Schließlich wurden 2 g Diäthyl-harnsäureglykol während 2 Stunden im Ölbad auf 105° erhitzt. Dabei entwich etwas Ammoniak. Aus der mit 1 ccm Wasser erhaltenen Lösung der roten Schmelze krystallisierte zunächst 0.2 g Ausgangsmaterial. Das Filtrat ging beim Stehen im Exsiccator langsam in eine Krystallmasse über, die nach Absaugen und Waschen mit wenig Essigester 0.4 g wog. Sie bestand aus Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoff.

Der Stoff löste sich etwa in der gleichen Masse Wasser und etwa ebenso reichlich in Eisessig und Methylalkohol. Er löste sich leicht in Äthylalkohol und Aceton (vergl. unten), wenig in Chloroform und Essigester (Löslichkeit¹⁾ etwa 2), noch weniger in Äther und kaum in Benzol und Ligroin. Die Rohprodukte, die noch Spuren Eisessig oder Alkohol enthielten, lösten sich leicht in Essigester. Schmp. 144—146° unter geringer Zersetzung.

Nach Beobachtungen von Hrn. Prof. A. Johnsen sind die Krystalle triklin. Es waren vier Paare von Flächen vorhanden.

0.1751 g Sbst.: 0.2672 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.1088 g Sbst.: 20.4 ccm N (20°, 770 mm).

C₉H₁₄O₅N₄. Ber. C 41.8, H 5.5, N 21.7.

Gef. » 41.6, » 5.6, » 21.7.

Wie die Formeln erwarten lassen, ist 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylharnstoff reaktionsfähiger als 7.9-Diäthyl-harnsäureglykol. Das tritt im Verhalten Natriumhypochloritlösung gegenüber zutage, worüber in der Dissertation von Hrn. Dr. E. Topp berichtet ist. Noch auf-

¹⁾ Über Löslichkeit ist die in 100 g Lösungsmittel zu einer gesättigten Lösung gelöste Masse des Stoffes in Grammen angegeben. Wenn nichts anderes bemerkt ist, wurde die Löslichkeit bei Siedetemperatur bestimmt. Es handelt sich dabei nicht um exakte Messungen, sondern um Annäherungswerte, die bei Gelegenheit des Umkrystallisierens ermittelt wurden und für diesen und ähnliche Zwecke brauchbar erscheinen.

fallender ist der Unterschied in der Beständigkeit Chlorwasserstoff gegenüber¹⁾.

Bei Zimmertemperatur gab eine Lösung von 1 g des Glykols in 75 ccm Essigester, die mit Chlorwasserstoff gesättigt war, bei zehnstündigem Stehen keine Spur Ammoniumchlorid; eine Lösung von 1 g des Hydantoylharnstoffs gab schon in 2 Minuten 0.18 g Ammoniumchlorid; für die Abspaltung eines Mols Ammoniak berechnet sich 0.2 g. Erst als die Glykollösung unter dauerndem Chlorwasserstoff-Einleiten 10 Stunden unter Rückfluß gekocht wurde, schieden sich Spuren Ammoniumchlorid ab.

Ähnlich war das Verhalten beider Isomere in alkoholischer Lösung gegen Chlorwasserstoff. Aus einer Lösung von 1 g Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoff in 50 ccm Alkohol fiel beim Einleiten von Chlorwasserstoff sofort 0.19 g Ammoniumchlorid (ber. 0.2 g) aus. Das Glykol dagegen gab bei zehnstündigem Kochen unter Rückfluß unter sonst gleichen Bedingungen nur 0.07 g Ammoniumchlorid, d. h. etwa ein Drittel der für 1 Mol Ammoniak berechneten Menge. Aus dem Filtrate wurden unverändertes Glykol und Diäthyl-äthoxy-hydantoylamid isoliert.

Über die Einwirkung von 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylharnstoff auf Aceton.

1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylharnstoff löst sich, wie schon bemerkt wurde, leicht und reichlich in Aceton; er kommt aus der Lösung aber beim Eindunsten nicht wieder heraus. Eine nähere Untersuchung zeigte, daß beide Stoffe auf einander eingewirkt haben.

Zur Darstellung des Umsetzungsproduktes wurde fein zerriebener Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoff in der fünffachen Gewichtsmenge warmen Acetons gelöst und die Lösung über Nacht in offener Schale eindunsten gelassen. Der bräunliche, sirupöse Rückstand wurde in wenig Chloroform gelöst und durch Zugabe von etwas Tetrachlorkohlenstoff zur Krystallisation gebracht. Es kamen tafelige Krystalle von triklinem Habitus. Durch Umkrystallisieren aus wenig warmem Wasser (Löslichkeit etwa 65 bei 70—80°) wurden besser ausgebildete Krystalle erhalten. Ausbeute 40—50 %.

Der neue Stoff löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Tetrachlorkohlenstoff, in dem er wenig, und von Äther und Ligroin, in denen er kaum löslich ist. Schmp. 127—128°; beim Schmelzen schäumt die Probe stark auf und färbt sich bräunlich-gelb.

Die Analyse zeigte, daß bei Bildung des Stoffes zwei Mole Aceton aufgenommen sind und ein Mol Wasser ausgetreten ist.

¹⁾ H. Biltz, B. 43, 1590 [1910].

0.2001 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.1288 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 0.3675 g CO₂, 0.1240 g H₂O. — 0.1108 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 753 mm). — 0.1232 g Sbst.: 17.0 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₅H₂₄O₆N₄. Ber. C 50.5, H 6.8, N 15.7.
Gef. » 50.7, 50.4, » 7.2, 7.0, » 15.9, 15.5.

Die Molegewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Chloroformlösung ergab das Doppelte des dieser Formel entsprechenden Wertes.

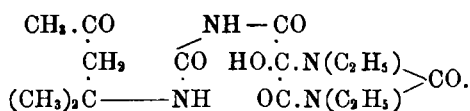
In 25.95 g (25.75 g in Rechnung gesetzt) Chloroform verursachten 0.2258 und 0.5549 g Sbst. die Erhöhungen 0.044° und 0.105°.

(C₁₅H₂₄O₆N₄)₂. Ber. M 712. Gef. M 718, 739.

Aus der Chloroformlösung konnte der Stoff unverändert zurückerhalten werden.

Über das Verhalten des Stoffes ist zu berichten, daß seine Lösung in Benzol beim Einleiten von Chlorwasserstoff kein Ammoniumchlorid ausscheidet. Ebenso wenig spaltet sich beim Übergießen mit Natronlauge Ammoniak ab, sondern eine deutlich von Ammoniak verschiedene Base, die nach dem Geruche Diacetonamin sein konnte; zur Identifizierung reichte das Material nicht aus. Das spricht dafür, daß die Aceton-Molekeln an das in Stellung 9 stehende Stickstoffatom des Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoffes getreten sind. Mit dieser Auffassung steht auch das Verhalten des Stoffes bei der Oxydation im Einklange. Als eine Lösung von 1 g mit 1 g Kaliumpyrochromat, 2 g Schwefelsäure und 15 g Wasser zwei Stunden gekocht wurde, krystallisierte aus der eingeengten Lösung 0.5 g 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylamid (ber. 0.6 g) aus.

Hiernach käme folgende Formel in Betracht:



Die Bildung dieses Stoffes könnte in der Weise erfolgt sein, daß sich zunächst zwei Mole Aceton zu Diacetonalkohol zusammenlagern, und daß dann dessen Hydroxyl mit einem Wasserstoff der in Stellung 9 des Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoffes stehenden Amidogruppe austritt. Demgemäß läge ein Derivat des Diacetonamins¹⁾ vor, nämlich 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoyl-diacetonharnstoff. Es gelang aber nicht, den Stoff aus Diacetonalkohol und Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoff zu erhalten; ebensowenig führten Versuche, ihn durch Addition von Mesityloxyd an Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoff herzustellen, zum Ziele. Deshalb hat es größere Wahrscheinlichkeit, an-

¹⁾ Vergl. W. Traube, B. 27, 277 [1894].

zunehmen, daß sich zunächst ein Mol Aceton an das freie Amid des Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoffes anlagert, und daß erst das so gebildete Additionsprodukt unter Wasseraustritt mit dem zweiten Mol Aceton reagiert.

Das beschriebene Aceton-Produkt steht zurzeit in der ganzen Reihe isoliert da. Weder 1.3-Diäthyl-kaffolid, noch 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylamid konnten mit Aceton kondensiert werden; ebensowenig 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylharnstoff, der aus Aceton vielmehr bequem umkrystallisiert werden konnte.

Mit Methyläthylketon, das bekanntlich weniger Neigung zur Polymerisation als Aceton besitzt, reagierte Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoff nicht.

Zusammenfassend sei gesagt, daß die angeführte Formel für das Aceton-Produkt zwar wahrscheinlich ist, daß ein zwingender Beweis für sie aber nicht erbracht werden konnte.

1.3-Diäthyl-kaffolid.

Zur Darstellung von 1.3-Diäthyl-kaffolid war es nicht erforderlich, von reinem 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylharnstoff auszugehen; vielmehr genügte das beim Eindampfen der Eisessiglösung im Vakuum erhaltene Rohprodukt vollkommen.

Es wurden je 5 g Diäthyl-harnsäureglykol in der beschriebenen Weise isomerisiert und der Abdampfungsrückstand mit 50 g heißem Essigester aufgenommen. Die rotstichige Lösung wurde bei Zimmertemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt und ohne Filtration auf dem Wasserbade unter Evakuieren zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit Chloroform ausgezogen, wobei rund 0.9 g Ammoniumchlorid (ber. 1.0 g) zurückblieb. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit 10 ccm Essigester aufgenommen. Innerhalb eines Tages krystallisierte dann das gebildete Diäthyl-kaffolid mikrokrystallinisch aus. Ausbeute etwa 4.0 g (ber. 4.67 g).

Dies an und für sich fast reine Produkt konnte durch Krystallisation aus Wasser völlig gereinigt werden, wobei allerdings ein Verlust von etwa 20% nicht zu vermeiden war. Zweckmäßig wurde auf 1 g Kaffolid ein heißes Gemisch von 4 ccm Wasser und 2–3 ccm Alkohol verwandt, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden; das Filtrat wurde sofort abgekühlt, um weitergehende Zersetzung möglichst hintan zu halten. Diäthyl-kaffolid hat die Neigung, ebenso wie Apokaffein sich aus konzentrierten, wäßrigen Lösungen ölig abzuscheiden und erst nach einiger Zeit — schneller nach Animpfen — in die Krystallform überzugehen. Auch hier entsteht ein feinkrystallinisches Pulver aus Täfelchen von monoklinem Habitus.

1.3-Diäthyl-kaffolid löst sich äußerst leicht in Chloroform, auch bei Zimmertemperatur; sehr leicht in Essigester und Benzol, leicht in Alkohol, Wasser (Löslichkeit etwa 10 bei 70–80°, viel weniger bei Zimmertemperatur) und in Tetrachlorkohlenstoff, weniger in Äther und

Schwefelkohlenstoff und kaum in Ligroin. Außer in der angegebenen Weise ließ es sich aus Essigester, Benzol oder Chloroform auf Zusatz von Ligroin krystallisieren. Solche Präparate hielten aber hartnäckig eine Spur Lösungsmittel zurück und schmolzen deshalb unscharf zwischen 117° und 122°, während aus Wasser umkrystallisierte Präparate scharf bei 123—124° ohne Zersetzung schmolzen.

0.1578 g Sbst.: 0.2586 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 17.45 ccm N (21°, 758 mm).

C₉H₁₁O₅N₃. Ber. C 44.8, H 4.6, N 17.4.

Gef. » 44.7, » 4.7, » 17.7.

1.3-Diäthyl-kaffolid-7-silber. 3 g Diäthyl-kaffolid wurden mit 15 ccm heißem Wasser übergossen und unter Umschütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt, bis ein Überschuß davon ungelöst blieb. Dabei löste sich alles Diäthyl-kaffolid. Dann wurde sofort durch einen vorgewärmten Trichter in eine Krystallisationsschale filtriert. Beim Einengen der Lösung im Vakuum-exsiccator auf etwa die Hälfte krystallisierte das Silbersalz in halbkugeligen Aggregaten von tafelig ausgebildeten, meist in der Prismenzone gestreckten Krystallen aus. Zuweilen war das Präparat durch ein wenig ausgeschiedenes Silber dunkler. Umkrystallisation gelang nicht. Ausbeute 3.6 g (ber. 4.3 g).

0.4209 g Sbst.: 0.1329 g Ag.

C₉H₁₀O₅N₃Ag. Ber. Ag 31.0. Gef. Ag 31.6.

1.3.7-Triäthyl-kaffolid.

Je 2 g des eben beschriebenen Silbersalzes wurden mit 20 g Jodäthyl übergossen. Schon bei Zimmertemperatur begann Umsetzung, die durch zweistündiges Kochen auf dem Wasserbade beendet wurde. Dann wurde der Jodäthyl-Überschuß abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Das Filtrat gab nach Verdampfen des Alkohols einen hellgelben, sirupösen Rückstand, der auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Er ließ sich unter 15 mm Druck destillieren. Siedepunkt ungefähr 155°. Eine Analyse dieses Destillats zeigte, daß annähernd reines Triäthyl-kaffolid vorlag.

0.2032 g Sbst.: 0.3566 g CO₂, 0.1172 g H₂O. — 0.1577 g Sbst.: 21.9 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₁H₁₅O₅N₃. Ber. C 49.1, H 5.6, N 15.6.

Gef. » 47.9, » 6.4, » 15.9.

In entsprechender Weise wurde 1.3-Diäthyl-7-methyl-kaffolid dargestellt. Da auch hier eine Reinigung durch Krystallisation nicht gelang, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylamid.

Eine Lösung von 4 g 1.3-Diäthyl-kaffolid in 80 ccm Wasser wurde eine Stunde im Sieden erhalten, wobei reichlich Kohlendioxyd entwich.

Nach Eindampfen auf dem Wasserbade erstarrte der Rückstand zu einer strahligen Krystallmasse. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zweimal aus wenig Alkohol krystallisiert. — Ausbeute 3.4 g (ber. 3.6 g) und nach zweimaliger Krystallisation 2.9 g.

Diäthyl-oxy-hydantoylamid löst sich sehr leicht in Methylalkohol, etwas weniger in Äthylalkohol, Aceton, Essigester, Eisessig und Wasser; in Äther löst es sich wenig und anscheinend gar nicht in Benzol, Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Es schmilzt ohne Zersetzung 180—182° (k. Th.); die Schmelzpunktsbestimmung konnte mit derselben Probe mehrfach wiederholt werden. Bei stärkerem Erhitzen trat Zersetzung ein; doch destillierte mit den Zersetzungsprodukten ein Teil unverändert über.

Über das krystallographisch-optische Verhalten stellte Hr. Prof. A. Johnsen Folgendes fest:

Krystallsystem monoklin. Flächen (001) (100) (110) (101) ($\bar{1}01$) (111) ($\bar{1}\bar{1}1$). Tafelig nach (001). Winkel β fast 90°. Optische Achsenebene senkrecht zu (010). Auf (100) schräger Austritt der spitzen Bisectrix.

0.2295 g Sbst.: 0.3776 g CO₂, 0.1260 g H₂O. — 0.1623 g Sbst.: 28.0 ccm N (21°, 758 mm).

C₈H₁₂O₄N₂. Ber. C 44.6, H 6.1, N 19.5.

Gef. » 44.9, » 6.1, » 19.6.

Der Hydroxylwasserstoff ließ sich durch Acetyl, Äthyl und Methyl ersetzen.

1.3-Diäthyl-5-acetoxy-hydantoylamid. Eine Lösung von 1.5 g Diäthyl-oxy-hydantoylamid in 15 g Essigsäureanhydrid wurde unter Rückfluß $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht und dann auf ein kleines Volumen eingengt. Beim Stehen im Vakuumexsiccator kamen innerhalb zweier Tage 0.5 g Krystalle, anscheinend rechteckige Tafeln. Nach Krystallisation aus Benzol war das Präparat rein. Schmp. 157—159°.

Der Stoff löst sich sehr leicht in Essigsäureanhydrid, Eisessig und Methylalkohol, leicht in Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Wasser, weniger in Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und kaum in Äther und Ligroin. In heißem Benzol löste er sich mit der Löslichkeit etwa 5; in kaltem Benzol war er viel weniger löslich.

0.1678 g Sbst.: 0.2862 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.1041 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 765 mm).

C₁₀H₁₅O₅N₂. Ber. C 46.7, H 5.9, N 16.3.

Gef. » 46.5, » 6.1, » 16.4.

Der gleiche Stoff entstand beim Acetylieren von 7.9-Diäthyl-harnsäureglykol. Es genügte $\frac{3}{4}$ -ständiges Kochen mit dem 15-fachen Gewichte Essigsäureanhydrid. Ausbeute etwa 30% der Theorie.

1.3-Diäthyl-5-äthoxy-hydantoylamid.

Im Diäthyl-oxy-hydantoylamid läßt sich das in Stellung 5 stehende Hydroxyl mit Alkohol und Chlorwasserstoff veräthern. Der Vorgang entspricht ganz der Verätherung des Dimethyl-oxy-hydantoylamids und der Allokaffursäure. In allen diesen Fällen ist die Ausbeute schlecht; im vorliegenden ganz besonders. Wirkt nämlich chlorwasserstoffhaltiger Alkohol bei Zimmertemperatur ein, so findet nur in beschränktem Maße Verätherung statt, während bei höherer Temperatur die Säureamidgruppe weitgehend verseift wird.

Eine Lösung von 1 g 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylamid in 15 ccm wasserfreiem Alkohol, die durch Kühlen mit Wasser auf 20—25° erhalten wurde, wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, zwei Tage stehen gelassen und dann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd eingedunstet. Beim Aufnehmen des zurückbleibenden Sirups mit Chloroform hinterblieb 0.07 g Ammoniumchlorid; also war etwa $\frac{1}{4}$ der angewandten Substanz verseift worden. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand aus wenig Alkohol krystallisiert. Es krystallisierte 0.5 g Diäthyl-oxy-hydantoylamid wieder aus. Erst aus der Mutterlauge kam auf Ligroin-Zusatz 0.1 g 1.3-Diäthyl 5-äthoxy-hydantoylamid. Der Stoff konnte durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol gereinigt werden, wobei langsam flache Prismen mit domatischer Endigung kamen. Schmp. 128—129° ohne Zersetzung; die Schmelzpunktbestimmung konnte mit derselben Probe mehrfach wiederholt werden.

Der Stoff löste sich in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther und Ligroin leicht. Er ließ sich aus wenig Wasser, ferner aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von etwas Ligroin krystallisieren. Er konnte unzersetzt sublimiert oder destilliert werden.

0.1587 g Sbst.: 0.2853 g CO₂, 0.0993 g H₂O. — 0.0859 g Sbst.: 13.25 ccm N (21°, 747 mm).

C₁₀H₁₇O₄N₃. Ber. C 49.4, H 7.0, N 17.3.

Gef. » 49.0, » 7.0, » 17.2.

Beim Abrauchen mit Salzsäure auf dem Wasserbade wurde die Säureamidgruppe verseift und durch Aufnehmen des Rückstandes mit Chloroform die 1 Mol. entsprechende Masse Ammoniumchlorid gewonnen. Aus der Lösung konnte das andere Verseifungsprodukt nicht isoliert werden.

Bequemer und ergiebiger ließ sich der gleiche Äther aus 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylharnstoff herstellen. In einem Fraktionierkolben wurden 1.2 g davon in 12 g wasserfreiem Alkohol gelöst und die Lösung unter Kühlung durch Wasser mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann wurde, ohne das ausgeschiedene Ammoniumchlorid abzufiltrieren, auf dem Wasserbade eingedampft, zuletzt unter Evakuieren. Der Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen, wobei etwa 0.3 g

Ammoniumchlorid (ber. für 1 Mol. 0.25 g) zurückblieb. Das Filtrat wurde wieder eingedampft und der Rückstand aus 3 ccm Alkohol kristallisiert. Ausbeute 0.3 g.

Wurde die alkoholische Lösung von Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoff aber unter starker Kühlung mittels eines Gemisches von Eis und Kochsalz mit Chlorwasserstoff gesättigt, so bildete sich neben der theoretischen Menge Ammoniumchlorid 1.3-Diäthyl-kaffolid in 70 % des angewandten Ausgangsmaterials. Diese Beobachtung lehrt, wie anscheinend kleine Änderungen der Versuchsanordnung den Weg der Reaktion beeinflussen können.

Über die Verseifung der Säureamidgruppe des Diäthyl-oxy-hydantoylamids liegen einige Beobachtungen vor. Bei Zimmertemperatur in äthylalkoholischer Lösung wird beim Sättigen mit Chlorwasserstoff unter den oben angegebenen Bedingungen etwa $\frac{1}{4}$, in methylalkoholischer Lösung etwa die Hälfte verseift; bei Kühlung mit Eis und Kochsalz entsprechend etwa 3 bzw. 6%. Beim Abdunsten mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade wurde alles Amid verseift, und 1 Mol. Ammoniumchlorid durch Aufnehmen des Rückstandes mit Chloroform erhalten. Beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in eine zimmerwarmer, wäßrige Lösung 1:15 konnte nur beginnende Verseifung beobachtet werden; nach Einengen der Lösung im Vakuum-exsiccator wurden 70% des Ausgangsmaterials zurückerhalten.

1.3-Diäthyl-5-methoxy-hydantoylamid.

Der Stoff wurde aus Diäthyl-oxy-hydantoylamid in entsprechender Weise wie der Äthyläther erhalten. Die Ausbeute betrug nur 10% der berechneten.

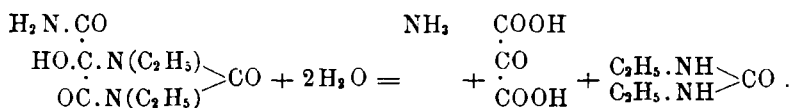
Die Löslichkeitsverhältnisse waren die gleichen, nur war der Methyläther je ein wenig schwerer löslich als der Äthyläther. Auch er ließ sich unzeretzt destillieren. Schmp. 115–117°.

0.1124 g Sbst.: 18.0 ccm N (19°, 752 mm).

$C_9H_{15}O_4N_3$. Ber. N 18.3. Gef. N 18.2.

Hydrolytische Spaltung von 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylamid.

Diäthyl-oxy-hydantoylamid wird durch Basen leicht in Ammoniak, Mesoxalsäure und symmetrischen Diäthylharnstoff gespalten:



Das Ammoniak entwich beim Erwärmen mit wäßriger Bariumhydroxydlösung auf dem Wasserbade und konnte am Geruche und der

Krystallform des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes identifiziert werden. Die Mesoxalsäure fiel als Bariumsalz aus; dies wurde abfiltriert, gewaschen, mit Salzsäure gelöst und durch Schwefelsäure von Barium befreit. Aus dem Filtrate wurde mit Phenylhydrazinsalz-Lösung das charakteristische Phenylhydrazon der Mesoxalsäure (Schmp. 160—162° unter Zersetzung) gefällt. Das Filtrat von mesoxalsäurem Barium gab nach Entfernung des Bariumüberschusses beim Eindampfen auf dem Wasserbade den Diäthylharnstoff, der durch den Schmp. 112—113° und den gleichen Schmelzpunkt seines Gemisches mit reinem Diäthylharnstoff identifiziert wurde.

Die gleichen Produkte gab bei gleicher Behandlung 1.3-Diäthyl-5-äthoxy-hydantoylamid.

Oxydation von 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylamid.

Diäthyl-oxy-hydantoylamid ist gegen Oxydation im sauren Medium auffallend beständig. Als 0.5 g mit 0.5 g Kaliumpyrochromat, 1 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß gekocht wurden, schlug die Farbe nur schwach ins Grünstichige um. Aus der auf etwa $\frac{1}{3}$ eingeeengten Lösung krystallisierten 0.3 g Diäthyl-oxy-hydantoylamid unverändert wieder heraus. Im Einklang damit steht, daß derselbe Stoff bei der in gleicher Weise durchgeführten Oxydation des oben beschriebenen Aceton-Produkts von Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoff gewonnen werden kann.

Wir machten von dieser Beständigkeit gelegentlich Anwendung, indem wir sirupöse Mutterlaugenreste von der Krystallisation des Diäthyl-oxy-hydantoylharnstoffs oder Diäthyl-kaffolids oxydierten und so Diäthyl-oxy-hydantoylamid gewannen.

Erst durch starke Verlängerung der Oxydationsdauer gelang es, Diäthyl-oxy-hydantoylamid anzugreifen. 0.5 g wurden mit 1 g Kaliumpyrochromat, 1.5 g konzentrierter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser 5 Stunden gekocht. Aus der auf etwa 5 ccm eingeeengten Lösung kamen 0.1 g lange Nadeln vom Schmp. 49—51°. Also war Diäthyl-parabansäure entstanden.

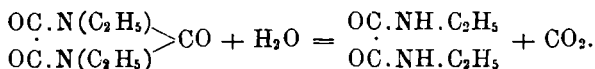
Zum Vergleich wurde nach der Vorschrift von Andreasch¹⁾ ein Präparat hergestellt, das mit unserem Oxydationsprodukte in jeder Beziehung identisch war. Über ein viel bequemerer Verfahren zur Gewinnung von Diäthyl-parabansäure soll später berichtet werden.

Anders verlief die Oxydation von Diäthyl-oxy-hydantoylamid in alkalischer Lösung. Auch hierbei trat zunächst die bemerkens-

¹⁾ R. Andreasch, Jahresbericht der K. K. Staats-Oberrealschule im 18. Bezirk Wien 1898. C. 1899, II, 805.

werte Beständigkeit¹⁾ des Stoffes zutage. Er veränderte sich nicht, als seine mit etwas Ammoniak versetzte Lösung in 3-prozentigem Wasserstoffsperoxyd wochenlang stehen blieb. Nur wenig stärker wirkte 10-prozentiges Wasserstoffsperoxyd. Als aber eine Lösung von 1 g Diäthyl-oxy-hydantoylamid und etwas Ammoniak in 25 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsperoxyd 4 Wochen stehen gelassen wurde, kamen 0.3 g langgestreckte Nadeln, die von einer geringen Menge derber Kryställchen durch Auslesen getrennt wurden. Sie ließen sich aus Wasser umkrystallisieren, waren sehr sublimationsfähig und schmolzen bei 174—175°. Ein nach Wallach²⁾ aus Oxalsäureäthylester und Äthylamin hergestelltes Vergleichspräparat von symmetrischem Diäthyl-oxamid war mit dem Stoffe in jeder Hinsicht identisch. Zur weiteren Identifizierung wurde eine Probe unseres Oxydationsprodukts mit Natronlauge erhitzt: es entwich Äthylamin, dessen platinchlorwasserstoffsaures Salz aus Blättchen von 3- und 6-seitiger Begrenzung bestand. Aus der Lösung fiel nach Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Calciumchloridlösung ein feinkrystallinischer Niederschlag von Calciumoxalat.

Diäthylloxamid ist ersichtlich aus primär gebildeter Diäthylparabansäure entstanden:



Analog ist die schon unter dem Einfluß von Bariumcarbonat vor sich gehende Spaltung von Dimethylparabansäure zu Dimethylloxamid³⁾.

Lactimid der 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-5-carbonsäure.

1.3-Diäthyl-kaffolid färbte sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt schwach gelblich und begann dann aufzuschäumen; das entweichende Gas war Kohlendioxyd. Quantitative Messungen ergaben, daß bei einer bis auf 200° gesteigerten Temperatur 1 Mol. Kohlendioxyd austritt.

0.50 g Diäthyl-kaffolid verloren 0.09 g CO₂. — 0.2618 g verloren 0.0473 g. Für 1 Mol. Kohlendioxyd berechnet sich 18.2%; gef. 18.0 und 18.1%.

Bis hierher entsprach das Verhalten des Diäthyl-kaffolids vollkommen dem des 1.3-Dimethyl-kaffolids⁴⁾. Während der aus Dimethylkaffolid beim Erhitzen gebildete Stoff aber in allen Lösungsmitteln

¹⁾ Dimethyl-oxy-hydantoylamid wird unter den entsprechenden Bedingungen leicht in Dimethylparabansäure übergeführt. Vergl. H. Biltz, B. 43, 1598 [1910].

²⁾ O. Wallach, A. 184, 33 [1876].

³⁾ R. Maly und F. Hinteregger, M. 2, 132 [1881].

⁴⁾ H. Biltz, B. 43, 1599 [1910].

unlöslich war, löste sich der aus Diäthyl-kaffolid erhaltene Stoff reichlich in Eisessig und Äthylalkohol, weniger in Methylalkohol, Essigester, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; in Wasser löste er sich kaum und in Äther oder Ligroin gar nicht. Beim Verdunsten seiner Eisessiglösung im Vakuumexsiccator hinterblieb er als lackartige, feste Masse. Durch Wasser konnte er aus der Lösung in leichten Flocken gefällt werden. Beide Präparate erwiesen sich als gleich. Zur Analyse wurden sie unter Evakuieren bei 175° getrocknet. Die Präparate schmolzen unscharf bei 280—290° unter Zersetzung und Dunkelfärbung.

0.0916 g Sbst.: 16.65 ccm N (19°, 759 mm). — 0.1042 g Sbst.: 18.9 ccm N (19°, 752 mm).

$C_8H_{11}O_3N_2$. Ber. N 21.3. Gef. N 20.9, 20.6.

Das Präparat der ersten Stickstoffbestimmung war durch Fällung, das der zweiten durch Eintrocknen der Eisessiglösung gewonnen worden.

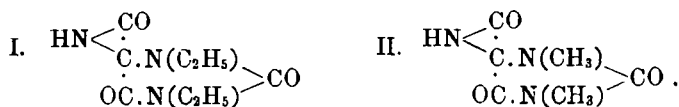
Für den analogen Stoff aus 1.3-Dimethyl-kaffolid war seinerzeit — entsprechend der Formel des Lactimids¹⁾ — eine Formel von doppelter Molekelgröße angenommen worden mit einem Diacipiperazin-Ringe. Die Löslichkeit der Diäthylverbindung erlaubte eine Molekelgewichtsbestimmung nach der Gefriermethode. Diese ergab das einfache Molekelgewicht.

In 15.60 g Eisessig gaben 0.1087 und 0.1683 g Sbst. die Erniedrigungen 0.156° und 0.231°. — In 17.10 g Eisessig gaben 0.1063 und 0.2248 g Sbst. die Erniedrigungen 0.159° und 0.299°.

$C_8H_{11}O_3N_2$. Mol.-Gew. Ber. 197. Gef. 174, 182, 152, 171.

Durch Eindunsten der Lösung oder durch Fällen mit Wasser konnte der Stoff unverändert zurück erhalten werden.

Hiernach kommt dem aus Diäthyl-kaffolid erhaltenen Lactimid die Formel I und dem aus Dimethyl-kaffolid erhaltenen zweifellos die Formel II zu. Die im vorigen Jahre vorgeschlagene Formel ist entsprechend zu ändern.



Das Diäthyl-lactimid veränderte sich weder bei vielstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, noch beim Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ E. Hoyer, C. 1902, I, 631.