

209. Heinrich Biltz und Dorothea Heidrich: 5-Oxy-1.3-dimethyl-hydantoin.

(Eingegangen am 19. Mai 1921.)

5-Oxy-1.3-dimethyl-hydantoin wurde von Andreasch¹⁾ aus 1.3-Dimethyl-parabansäure durch Reduktion erhalten. Die hiesigen Untersuchungen über 5-Oxy-hydantoin, die in der voranstehenden Abhandlung niedergelegt sind, machten eine nähere Untersuchung dieser Dimethylverbindung wünschenswert, weil sie sowohl in der Gewinnungsweise wie in den Eigenschaften, soweit diese bekannt waren, vom Glyoxyl-harnstoffe, den man bis jetzt als Oxy-hydantoin auffaßte, wesentlich abwich. Andreasch hatte die Konstitutionsformel seines Stoffes erwiesen einmal durch Oxydation mit Chromsäure, wobei Dimethyl-parabansäure zurückerhalten wurde, und dann durch Spaltung mit Bariumhydroxyd. Dabei entstehen zunächst Glyoxylsäure und *N,N'*-Dimethyl-harnstoff, von denen die erstere sich in bekannter Weise zu Oxalsäure und Glykolsäure umsetzt; beide wurden nachgewiesen und bei einem Versuche quantitativ bestimmt. Auch Dimethyl-harnstoff konnte als solcher herausgearbeitet werden; zum Teil erlitt er Aufspaltung zu Methylamin und Kohlensäure.

Diese Feststellungen hätten zur Charakterisierung der Stoffe genügt, wenn nicht das abweichende Verhalten des Glyoxyl-harnstoffs eine Erweiterung wünschenswert gemacht hätte. Beim Nacharbeiten wurden zunächst die Angaben von Andreasch völlig bestätigt. In einigen Punkten gelang es uns, die Darstellung von Dimethyl-parabansäure und Oxy-dimethyl-hydantoin etwas zu verbessern. Wir reduzierten Oxy-dimethyl-hydantoin zu dem inzwischen bekannt gewordenen 1.3-Dimethyl-hydantoin²⁾. Besonderen Wert legten wir auf den Nachweis des Hydroxyls. Es gelang leicht, wohl beständige Benzoesäure- und Phenyl-carbaminsäure-ester zu erhalten, die durch ihre Schmelzpunkte charakterisiert waren. Mit Diazo-methan wurde das flüssige 5-Methoxy-1.3-dimethyl-hydantoin dargestellt; in ihm konnte Methyl nach Zeisel bestimmt werden; als zweites Spaltungsstück wurde 1.3-Dimethyl-hydantoin gefaßt.

Inzwischen war das wahre 5-Oxy-hydantoin bekannt geworden. Ein Vergleich mit ihm zeigte volle Analogie beider Homologen.

Beschreibung der Versuche.

1.3-Dimethyl-parabansäure.

1.3-Dimethyl-parabansäure wird meist durch Oxydation von Kaffein mit Chromsäure hergestellt³⁾. Die Ausbeute, die man zu-

¹⁾ R. Andreasch, M. 3, 436 [1882].

²⁾ H. Biltz und M. Heyn, B. 45, 1670 [1912].

³⁾ R. Maly und Fr. Hinteregger, M. 2, 88 [1881].

nächst erhält, läßt zu wünschen übrig, weil ein Teil in der Mutterlauge bleibt; er krystallisiert aus ihr nicht mehr aus, kann aus ihr aber mit Äther herausgelöst werden; doch ist das bei der geringen Löslichkeit in Äther nicht bequem. Wir fanden, daß sich Dimethyl-parabansäure aus der Mutterlauge leicht mit Chloroform ausziehen läßt. Unsere Arbeitsweise war die folgende:

Ein Gemisch von 30 g Kaffein, 60 g Kaliumpyrochromat, 90 g konz. Schwefelsäure und 500 ccm Wasser wurde in einem Kolben auf dem Babotrichter 6 Stdn. gekocht. Die dabei auf 200–250 ccm eingeengte, dunkelgrüne Lösung wurde mit Eiswasser gekühlt, wobei sich etwa 7 g Dimethyl-parabansäure als oben auf schwimmende Decke von Krystallblättchen eisschollenartig absetzte. Das Filtrat wurde zweimal mit je etwa 200 ccm Chloroform ausgeschüttelt; beim Eindampfen der Auszüge blieben etwa 4 g Dimethyl-parabansäure. Das Rohprodukt wurde aus der dreifachen Menge siedenden Wassers umkrystallisiert. Gesamtausbeute 11 g; also ebensoviel als Maly und Hinteregger durch oftmaliges Ausäthern erhielten.

Da Dimethyl-parabansäure etwas mit Wasserdämpfen flüchtig ist, befürchteten wir, daß mit dem vielstündigen Kochen und starken Einengen größere Verluste verbunden seien. Deshalb verdichteten wir bei einem Versuch die entweichenden Dämpfe; wir fanden im Destillate aber nur eine ganz unbedeutende Menge Dimethyl-parabansäure.

5-Oxy-1.3-dimethyl-hydantoin.

Nach dem Verfahren von Andreasch¹⁾ wurden in ein Gemisch von 5 g Dimethyl-parabansäure und 60 ccm Wasser einige Streifen Zinkblech gestellt. Auf Zugabe von etwa 30 Tropfen konz. Schwefelsäure setzte lebhafte Wasserstoff-Entwicklung ein, die nach Bedarf durch weiteres Hinzufügen je einiger Tropfen Schwefelsäure langsam in Gang gehalten wurde. Als nach 24 Stdn. alle Dimethyl-parabansäure gelöst war, wurde mit etwas Zinkoxyd neutralisiert und das Filtrat bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der mit Krystallen durchsetzte Rückstand wurde mit entwässertem Alkohol ausgekocht. Das vom Zinksulfate abgesogene Filtrat wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Nötigenfalls wurde die Behandlung mit Alkohol wiederholt.

Das Rohprodukt (5 g) besaß, genau wie Andreasch angab, nur geringe Neigung zum Krystallisieren. Bei zweimonatigem Stehen im Vakuum-Exsiccator schieden sich aus ihm Büschel von Prismen ab. Etwas schneller konnte man zu Krystallen kommen, wenn man eine von Wasser und Alkohol sorg-

¹⁾ R. Andreasch, M. 3, 436 [1882].

fältig befreite, ziemlich konzentrierte Lösung in Essigester in einem verschlossenem Erlenmeyer-Kolben vorsichtig unter langsamem Zutropfen je bis zur beginnenden Trübung mit niedrigsiedendem Petroläther versetzte. So kamen derbe Krystallnadeln; aber die Krystallisation dauerte rund 8 Tage.

Schließlich wurde folgende Vorschrift zum Krystallisieren gefunden. Das Rohprodukt wird 1—2 Tage im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Dann wird es mit einigen Tropfen warmem, entwässertem Alkohol gemischt, mit entwässertem Äther überschichtet und unter Kühlung durch Eis und Kochsalz mit einem Glasstabe stark angerieben. Dabei geht die Bodenschicht in etwa $\frac{1}{2}$ Stde. in eine mit Krystallen durchsetzte, zähe Masse über. Werden nun noch 1—2 Tropfen entwässerter Alkohol hinzugesetzt und wird weiter gerührt, so verschwinden die schmierigen Anteile, die Krystallisation schreitet vor; und nach einigen Stunden können 6 g Krystalle aus 10 g Rohprodukt abgesogen werden. Ausgewaschen wird mit Äther. Durch gleiche Verarbeitung der Mutterlauge werden noch etwa 2.5 g erhalten; die dabei abfallende Mutterlauge zu verarbeiten lohnt nicht. Diese Art des Krystallisierens führt schnell und bequem zu einer befriedigenden Ausbeute, erfordert aber Sorgfalt und glückt vielleicht beim ersten Versuch nicht. Zur weiteren Reinigung kann in derselben Weise umkrystallisiert werden. Sintern von 65° ; Schmp. 70° (k. Th.) ohne Zersetzung. Eine Siedepunkts-Bestimmung nach Siwoloboff gab den ungefähren Wert $283\text{--}284^{\circ}$ (k. Th.).

0.1476 g Sbst.: 25.3 ccm N (16° , 757 mm).

$C_5H_8O_3N_2$. Ber. N 19.4. Gef. N 19.9.

Oxy-dimethyl-hydantoin löst sich außerordentlich leicht schon bei Zimmertemperatur in Wasser, Alkohol, Essigester, Aceton, Chloroform; ferner in warmem Benzol; weniger in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther; kaum in Äther. Es wirkt nicht sauer, wie es Glyoxylharnstoff tut, und macht z. B. aus Carbonaten nicht Kohlensäure frei; es entspricht in dieser Beziehung also ganz dem wahren Oxy-hydantoin.

Reduktion: 0.2 g machte aus 1 g entfärbter konz. Jodwasserstoffsäure sofort Jod frei. Die Reduktion wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt, wobei freiwerdendes Jod durch Phosphoniumjodid gebunden wurde. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft, der Rückstand mit entwässertem Alkohol und dann mit entwässertem Essigester abgeraucht, und der nunmehrige Rückstand mit Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte beim Einengen 1.3-Dimethyl-hydantoin, Schmp. $45\text{--}46^{\circ}$ (k. Th.). Ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

Es interessierte, das Hydroxyl durch einige Abkömmlinge nachzuweisen.

Benzoessäure-ester des Oxy-dimethyl-hydantoin.

1 g Oxy-dimethyl-hydantoin und 2 g Benzoessäure-anhydrid wurden 4—5 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde wiederholt mit Äther ausgezogen und dadurch von Benzoesäure und überschüssigem Benzoessäure-anhydrid befreit. Es hinterblieb 1.5 g Krystallmasse. Beim Umkrystallisieren aus 25 ccm entwässertem Alkohol kamen kleine Prismen, die meist weißförmig zugespitzt waren; oft Zwillinge. Schmp. 122—123° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0.0967 g Sbst.: 0.2060 g CO₂, 0.0447 g H₂O. — 0.1472 g Sbst. 15.0 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₂H₁₂O₄N₂. Ber. C 58.0, H 4.9, N 11.3.

Gef. » 58.1, » 5.2, » 11.6.

Der Stoff löste sich außerordentlich leicht schon bei Zimmer-temperatur in Essigester, Aceton, Chloroform; ferner in warmem Äthyl- und Methylalkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff; weniger in heißem Wasser, Ligroin; sehr wenig in Äther. Zur Herstellung der Benzoyl-Verbindung konnte auch das amorphe Rohprodukt verwendet werden. Dagegen gelang ihre Herstellung mit Benzoylchlorid und Pyridin nicht.

Phenyl-carbaminsäure-ester des Oxy-dimethyl-hydantoin.

Ein Gemisch von 1 g Oxy-dimethyl-hydantoin und 1½—2 g Phenylisocyanat wurde mit einigen ccm Chloroform in ein Röhrchen eingeschmolzen und im Wasserbade zunächst 3 Stdn. auf 50—60°, dann ½ Stde. auf 95° erwärmt. Der Inhalt des Röhrchens gab auf Zusatz von erwärmtem wasserfreiem Äther sofort Krystalle; sie wurden abgesogen und mit entwässertem Äther gewaschen. Ausbeute 1.7 g. Umkrystallisiert wurde aus Benzol, wobei bequem kleine, schlecht ausgebildete Kryställchen erhalten wurden. Sintern von 145° ab; Schmp. 147—148° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0.1030 g Sbst.: 0.2070 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.1389 g Sbst.: 19.4 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₂H₁₃O₄N₃. Ber. C 54.7, H 5.0, N 16.0.

Gef. » 54.8, » 5.3, » 16.0.

Der Stoff löste sich sehr leicht in Essigester, Aceton, Chloroform; leicht in warmem Methyl- oder Äthylalkohol, Benzol; wenig in heißem Wasser; kaum in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Petroläther.

Mißerfolge wurden erzielt bei Versuchen, Oxy-dimethyl-hydantoin mit Diphenyl-harnstoffchlorid durch Zusammenschmelzen oder in Chloroform mit Natriumcarbonat umzusetzen; die dabei entstehenden Präparate hatten wechselnde Eigenschaften und Zusammensetzung. Auch mit Am-

moniak oder mit Anilin war kein reines Umsetzungsprodukt zu fassen; die zu erwartenden Amine hätten interessiert. Dagegen gelang es, zu methylieren.

5-Methoxy-1.3-dimethyl-hydantoin.

Ätherische Diazo-methan-Lösung wirkte auf Oxy-dimethyl-hydantoin lebhaft ein. In einigen Stunden löste sich 1 g in 50 ccm ätherischer Diazo-methan-Lösung. Der Abdampfungsrückstand dieser Lösung wurde mit neuer Diazo-methan-Lösung 2 Tage stehen gelassen; dann wurde die noch gelbe Lösung eingedunstet. Einmal glückte es, das Rohprodukt durch Aufnehmen in wenig Alkohol, starkes Kühlen und Verreiben mit etwas Äther in Krystallform überzuführen; es entstanden Nadelbüschel. Später wurden die Bedingungen nicht wieder gefunden. Deshalb wurde ein Rohprodukt analysiert.

0.1148 g Sbst.: 0.1872 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1130 g Sbst. 17.2 ccm N (17°, 757 mm).

C₆H₁₀O₃N₂. Ber. C 45.5, H 6.4, N 17.7.

Gef. » 44.5, » 5.3, » 17.6.

Methoxyl-Bestimmung: 0.1084 g Sbst.: 0.1507 g AgJ.

C₆H₁₀O₃N₂. Ber. OCH₃ 19.6. Gef. OCH₃ 18.4.

Aus dem Rückstande von der Methoxyl-Bestimmung wurde in der eben beschriebenen Weise 1.3-Dimethyl-hydantoin herausgearbeitet.

Oxydation: 0.3 g wurde mit 0.5 g Kaliumpyrochromat, 0.5 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm Wasser etwa 10 Min. gekocht und dann 15 Min. auf siedendem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen krystallisierte 0.1 g 1.3-Dimethyl-parabansäure, die durch Krystallform, Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt leicht erkannt wurde.

Breslau, Chem. Institut d. Universität.

210. J. Halberkann: Umlagerung oder (und) Verseifung der Toluol-*p*-sulfonsäure-Verbindungen einiger *p*-substituierter Aniline und ihrer *N*-Alkyl-Derivate.

(Eingegangen am 6. Juni 1921.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ war festgestellt worden, daß Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-(methoxy-4'-phenyl)-amid] durch Einwirkung von Schwefelsäure (D. 1.62—1.84) bei Temperaturen von 100—150° sich infolge Wanderung des Toluol-*p*-sulfonsäure-Restes in das Sulfon umlagert, wie dies Witt²⁾ an ähnlichen Verbindungen ge-

¹⁾ J. Halberkann, B. 54, 1665 [1921].

²⁾ O. N. Witt und D. Uerményi, B. 46, 296 [1913]; O. N. Witt und H. Truttwin, B. 47, 2786 [1914].