Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institute der
Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Beiträge zur Kenntnis der Arylhydantoine.

Von G. Frerichs und M. Hollmann.

(Eingegangen den 17. XII. 1905.)

Wie H. Beckurts und G. Frerichs¹⁾ nachgewiesen haben, bilden sich Arylhydantoine von der Formel

in denen das Wasserstoffatom in der β -Stellung durch ein aromatisches Radikal ersetzt ist, durch Einwirkung von primären Arylaminen auf Chloracetylarnstoff und Chloracetylurethan, wobei man als Zwischenprodukte Harnstoff- bzw. Urethanderivate der Arylamidoessigsäuren erhält. So entsteht z. B. durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetylarnstoff zunächst Phenylglycinylnharnstoff $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, welcher beim Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak in β -Phenylhydantoin

übergeht.

Chloracetylurethan und Anilin liefern zunächst Phenylglycinylnurethan $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{NHCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, welches beim Erhitzen Alkohol abspaltet und ebenfalls in β -Phenylhydantoin übergeht.

Eine Reihe der auf diese Weise leicht erhältlichen β -Arylhydantoine wurden von G. Frerichs und G. Breustedt²⁾ näher untersucht.

Homologe dieser Arylhydantoine, welche in der CH_2 -Gruppe Alkylradikale enthalten, sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Es ist nur ein α -Methylhydantoin³⁾

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1899, 331.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 66, 231.

³⁾ Beilstein I, 1311.

und ein α -Methyl- γ -Phenylhydantoin ¹⁾

bekannt.

Es war anzunehmen, daß Homologe der β -Arylhydantoine entstehen würden durch Einwirkung primärer Arylamine auf Harnstoff- bzw. Urethanderivate der α -Chlorpropionsäure, welche man durch Einwirkung von α -Chlorpropionylchlorid auf Harnstoff bzw. Urethan erhalten konnte.

Da das α -Brompropionylbromid leichter zugänglich ist, wie das α -Chlorpropionylchlorid, so wurde ersteres als Ausgangsprodukt gewählt. Zunächst wurde versucht, durch Einwirkung von α -Brompropionylbromid auf Urethan das α -Brompropionylurethan darzustellen, welches zur Darstellung der Hydantoine geeigneter erschien als der Brompropionylharnstoff. Während es nun aber ein leichtes ist, durch Erhitzen von Urethan mit Chloracetylchlorid das Chloracetylurethan zu erhalten, gelang es nicht, das Brompropionylurethan darzustellen. Es fand zwar eine Einwirkung des α -Brompropionylbromids auf das Urethan statt, aus der erhaltenen öligen Flüssigkeit konnte aber das erwartete α -Brompropionylurethan nicht rein erhalten werden. Es mußte deshalb auf den Brompropionylharnstoff $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ zurückgegriffen werden, welcher nach H. Frerichs ²⁾ leicht durch Einwirkung von α -Brompropionylbromid auf Harnstoff erhalten werden kann.

Durch Einwirkung von Arylaminen auf den α -Brompropionylharnstoff wurden, wie die im nachstehenden beschriebenen Versuche ergaben, nicht nur die analogen Zwischenprodukte wie bei der Einwirkung auf Chloracetylharnstoff, sondern auch die Hydantoine erhalten. Es entstanden also sowohl die Arylamidopropionylharnstoffe, z. B.: $\text{NH}_2 \text{CONH} \cdot \text{COCH} \cdot (\text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, α -Anilidopropionylharnstoff, als auch die zyklischen Verbindungen, z. B. α -Methyl- β -Phenylhydantoin:

Diese Hydantoine zeigen ein ganz ähnliches Verhalten, wie die einfachen β -Arylhydantoine. Sie bilden mit Alkalien Verbindungen, welche nicht als einfache Salze von Karbonsäuren aufzufassen sind, sondern als additionelle Verbindungen der Hydantoine mit Kalium- bzw. Natriumhydroxyd angesehen werden müssen. Der Ort der

¹⁾ Beilstein II, 383.

²⁾ Arch. d. Pharm. 241, 195.

Bindung zwischen dem Hydantoin und dem Alkali ist jedenfalls die NH-Gruppe. Dieses geht mit Sicherheit daraus hervor, daß Frerichs und Breustedt¹⁾ durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Alkaliverbindungen der Hydantoine zahlreiche Derivate dargestellt haben, in denen das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.:

Kaliumsalz des β -Phenylhydantoin. β -Phenyl- γ -Methylhydantoin.

In ganz analoger Weise liefern auch die α -Methyl- β -Arylhydantoine Alkaliverbindungen, welche durch Einwirkung von Halogenalkyl Derivate ergaben, in denen das Wasserstoffatom der γ -NH-Gruppe durch ein aliphatisches Radikal ersetzt ist.

Die Darstellung und die Eigenschaften einer größeren Anzahl solcher Derivate sollen im nachstehenden beschrieben werden.

Der als Ausgangsprodukt dienende α -Brompropionylharnstoff $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ wurde nach H. Frerichs auf folgende Weise dargestellt: 100 g gut getrockneter Harnstoff wurden fein zerrieben in Aether suspendiert, und das Gemisch mit 350 g α -Brompropionylbromid, welches mit etwa 1000 ccm Aether gemischt war, versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Verdunstung des Aethers erwärmt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen. Für die weiteren Umsetzungen war es nicht erforderlich, den Brompropionylharnstoff durch Umkrystallisieren zu reinigen, sondern es konnte das bei der Einwirkung von Brompropionylbromid auf Harnstoff erhaltene, mit Wasser gut ausgewaschene Produkt direkt verwendet werden.

α -Anilidopropionylharnstoff:

2 g Brompropionylharnstoff, 2 g Anilin und etwa 20 ccm Alkohol wurden in einem Kolben am Steigerrohr eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen des Alkohols schieden sich Krystalle von bromwasserstoffsauerm Anilin aus. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wodurch das Anilinsalz in Lösung ging, während sich der Anilidopropionylharnstoff ausschied. Derselbe wurde abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so Krystallnadeln erhalten, die bei 143° schmolzen und in Alkohol,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 66, 231.

Eisessig und Essigäther löslich, in Aether schwer löslich und in Wasser unlöslich waren.

1. 0,2225 Substanz gaben 0,4732 CO_2 = 57,98 % C und 0,1282 H_2O = 6,40 % H.

2. 0,1028 Substanz gaben bei 18,5° C. und 744 mm Druck = 18,5 ccm N = 0,02086 N = 20,29 % N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$:

C = 57,97

H = 6,28

N = 20,29

Gefunden:

57,98 %

6,40 „

20,29 „

α -Methyl- β -Phenylhydantoin:

2 g Anilidopropionylharnstoff wurden in einem Reagensglase etwa $\frac{3}{4}$ Stunden im Paraffinbade über den Schmelzpunkt (ca. 160°) erhitzt. Es trat dabei eine deutliche Entwicklung von Ammoniak auf. Der Inhalt des Glases, welcher beim Erkalten erstarrte, wurde in heißem Alkohol gelöst, und die Lösung mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt, wodurch nach kurzer Zeit eine krystallinische Ausscheidung hervorgerufen wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose Blättchen erhalten, welche bei 146° schmolzen und in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigäther löslich, in Wasser unlöslich waren.

Derselbe Körper wurde dann noch auf die Weise dargestellt, daß Brompropionylharnstoff und Anilin in geringem Ueberschuß in einem Kolben direkt über freier Flamme zusammengeschmolzen wurden. Es war dabei ebenfalls eine Entwicklung von Ammoniak wahrnehmbar. Der Kolbeninhalt wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgeweicht, dann mit Natronlauge im Ueberschuß versetzt, wobei sich freies Anilin abschied, und außerdem eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers zurückblieb. Die von letzterem getrennte alkalische anilinhaltige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, wodurch das Hydantoin ausfiel, während das Anilin in Lösung ging. Nach dem Umkrystallisieren schmolz das auf diese Weise dargestellte Hydantoin ebenfalls bei 146°.

1. 0,1980 Substanz gaben 0,4616 CO_2 = 63,53 % C und 0,0970 H_2O = 5,43 % H.

2. 0,1156 Substanz gaben bei 752 mm Druck und 18,5° C. = 14,8 ccm N = 0,01687 N = 14,59 % N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$:

C = 63,16

H = 5,26

N = 14,74

Gefunden:

63,53 %

5,43 „

14,59 „

Das Kaliumsalz des α -Methyl- β -Phenylhydantoins wurde erhalten, indem 2 g desselben in 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst wurden. Aus der Lösung schieden sich nach einiger Zeit tafelförmige Krystalle aus. Das Salz ist leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich.

Das α -Methyl- β -Phenylhydantoin wurde ferner dargestellt durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf α -Brompropionylphenylharnstoff.

Der

α -Brompropionylphenylharnstoff:

wurde dargestellt, indem einerseits 9 g pulverisierter Phenylharnstoff mit etwa 70 ccm Aether angerieben, andererseits 14 g Brompropionylbromid in etwa 70 ccm Aether gelöst, und diese Lösung dem phenylharnstoffhaltigen Aether allmählich hinzugefügt wurde. Nachdem alsdann der Aether abdestilliert war, wurde der erkaltete Rückstand mit Wasser gewaschen und abgesogen. Es hinterblieb ein weißer Körper, der aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten, farblosen Nadeln krystallisierte, die bei 158° schmolzen und in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analyse:

0,1102 Substanz gaben 0,0770 AgBr = 29,72% Br.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$:

Br = 29,52%.

Um aus diesem Brompropionylphenylharnstoff das α -Methyl- β -Phenylhydantoin zu erhalten, wurden einige Gramme desselben in alkoholischer Kalilauge gelöst, diese Lösung eine kurze Zeitlang erwärmt und dann Salzsäure zugefügt, wodurch sich das Hydantoin ausschied. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in Nadeln erhalten, die bei 146° schmolzen.

Der bei der Darstellung des α -Methyl- β -Phenylhydantoins aus Brompropionylharnstoff und Anilin entstandene, in Natronlauge unlösliche Körper erwies sich nach der Analyse und dem Schmelzpunkt — 235° — als α - β -Diphenylharnstoff $\text{CO}(\text{NH C}_6\text{H}_5)_2$, dessen Bildung leicht erklärlich ist.

α -Methyl- β -Phenyl- γ -Methylhydantoin:

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α -Methyl- β -Phenylhydantoin mit 2 g Jodmethyl und 21 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge

im geschlossenen Rohr drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann zur Trockne verdampft, der krystallinische Rückstand zur Entfernung des frei gewordenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung versetzt und mit Wasser aufgenommen, um das gebildete Jodkalium zu entfernen. Die in Wasser unlösliche Verbindung wurde abgesogen, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so Krystallnadeln erhalten, die bei 128° schmolzen, in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser dagegen unlöslich waren.

1. 0,1841 Substanz gaben 0,4348 CO₂ = 64,41% C und 0,0962 H₂O = 5,80% H.

2. 0,1328 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 21° C. = 16,5 ccm N = 0,01879 N = 14,14% N.

Berechnet für die Formel C₁₁H₁₃N₂O₂:

C = 64,70

H = 5,88

N = 13,72

Gefunden:

64,41%

5,80%

14,14%

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Aethylhydantoin:

1 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin wurde in einem Kolben am Steigerrohr mit 1 g Jodäthyl und 10,5 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion — ca. vier Stunden lang — erwärmt. Dann wurde die Flüssigkeit eingedampft, der krystallinische Rückstand mit Wasser aufgenommen, ausgewaschen und abgesogen.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden nadelartige Krystalle erhalten, die bei 114° schmolzen, in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1252 Substanz gaben 0,3052 CO₂ = 66,48% C und 0,0694 H₂O = 6,16% H.

2. 0,1314 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 19° C. = 15 ccm N = 0,01725 N = 13,12% N.

Berechnet für die Formel C₁₃H₁₄N₂O₂:

C = 66,65

H = 6,42

N = 12,84

Gefunden:

66,48%

6,16%

13,12%

α -Methyl- β -Phenyl- γ -Allylhydantoin:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α -Methyl- β -Phenylhydantoin in 21 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst und 2 g Allyljodid hinzugefügt wurden. Diese Lösung wurde alsdann in einem Kolben am Steigerrohr vier Stunden lang — bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion — auf dem Wasserbade erwärmt und darauf eingedampft. Es hinterblieb ein öliges Rückstand, der mit Wasser aufgenommen bald krystallinisch wurde. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen, um das gebildete Jodkalium zu entfernen, abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden auf diese Weise tafelförmige Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 88° lag, und die in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1497 Substanz gaben 0,3749 $\text{CO}_2 = 68,29\%$ C und 0,0820 $\text{H}_2\text{O} = 6,08\%$ H.

2. 0,1551 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 19° C. = 16,7 ccm N = 0,0193 N = 12,44% N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$:

Gefunden:

C = 67,82

68,29%

H = 6,08

6,08 "

N = 12,17

12,44 "

 α -Methyl- β -Phenyl- γ -Brompropylhydantoin:

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α -Methyl- β -Phenyl- γ -Allylhydantoin in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst und diese Lösung im geschlossenen Rohr fünf Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, wobei sich ein weißer Körper ausschied, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form feiner Nadeln erhalten wurde, die bei 89° schmolzen und in Alkohol und Essigäther und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

0,1265 Substanz gaben 0,0770 AgBr = 25,89% Br.

Die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ verlangt 25,72% Br.

α -Methyl- β -Phenyl- γ -Dibrompropylhydantoin:

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 2 g α -Methyl- β -Phenyl- γ -Allylhydantoin in 20 ccm Eisessig gelöst und 7 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig — = 1,4 g Brom — in kleinen Mengen hinzugefügt. Sowohl die Lösung des Hydantoins als auch die Bromlösung wurden hierbei durch Eis gut gekühlt, um das Eintreten von Brom in den Benzolkern, welches bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, zu verhindern. Darauf wurde durch Zusatz von Wasser der Körper zur Abscheidung gebracht, abgesogen, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so farblose, nadelförmige Krystalle erhalten, die bei 137° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,0851 Substanz gaben 0,1245 CO_2 = 39,89% C und 0,0250 H_2O = 3,26% H.

2. 0,0836 Substanz gaben 0,0806 AgBr = 41,01% Br.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$: Gefunden:

C = 40,00	39,89%
H = 3,59	3,26 „
Br = 41,02	41,01 „

 α -Methyl- β -Bromphenyl- γ -Dibrompropylhydantoin:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 0,5 g α -Methyl- β -Phenyl- γ -Allylhydantoin in 10 ccm Eisessig gelöst und zu der nicht abgekühlten Lösung 6 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig hinzugefügt wurden. Der durch Wasserzusatz abgeschiedene Körper war bräunlich gefärbt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, welche bei 148° schmolzen, in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

0,0788 Substanz gaben 0,0943 AgBr = 50,91% Br.

Die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_3$ verlangt einen Gehalt von 51,17%.

 α -Methyl- β -Phenylhydantoinessigsäure:

5,7 g α -Methyl- β -Phenylhydantoin und 2,8 g Monochloressigsäure wurden in 120 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge gelöst und die

Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine Ausscheidung von Chlorkalium eintrat. Die Flüssigkeit wurde dann durch Filtrieren vom Chlorkalium getrennt und eingedampft. Es hinterblieb ein weißer, krystallinischer Körper: das Kaliumsalz der Säure. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Salzsäure versetzt, wodurch die Säure als ölicher Körper ausgefällt wurde, der nach einiger Zeit fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol wurde die Säure in Form von zu Büscheln zusammengelagerten Nadeln erhalten, die bei 163° schmolzen. Die Säure ist in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Wasser dagegen schwer löslich.

1. 0,0860 Substanz gaben $0,1825 \text{ CO}_2 = 57,87\% \text{ C}$ und $0,0372 \text{ H}_2\text{O} = 4,80\% \text{ H}$.

2. 0,1370 Substanz gaben bei 758 mm Druck und $16^{\circ} \text{ C.} = 13,2 \text{ ccm N} = 0,01535 \text{ N} = 11,20\% \text{ N}$.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$:

C = 58,06

H = 4,84

N = 11,29

Gefunden:

57,87%

4,80 „

11,20 „

Das Baryumsalz der α -Methyl- β -Phenylhydantoinessigsäure wurde dadurch erhalten, daß 3 g der Säure mit angeschlammtem kohlensauren Baryum zehn Minuten lang gekocht, filtriert und das Filtrat eingedampft wurde. Der weiße krystallinische Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form feiner Nadeln erhalten. Das Salz ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Essigäther.

1. 0,1074 Substanz verloren beim Trocknen bei $105^{\circ} \text{ C.} = 0,0086 = 8,00\% \text{ Wasser}$.

Hieraus berechnet sich der Krystallwassergehalt zu drei Molekülen, da die Formel $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Ba} + 3 \text{ H}_2\text{O} = 7,88\% \text{ Wasser}$ verlangt.

2. 0,0537 des getrockneten Salzes gaben $0,0197 \text{ BaSO}_4 = 21,56\% \text{ Ba}$.

Die Formel $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Ba}$ verlangt $21,71\% \text{ Ba}$.

α -Methyl- β -Phenylhydantoinessigsäureamid:

2 g α -Methyl- β -Phenylhydantoin wurden in 21 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge gelöst und 1 g Monochloracetamid hinzugefügt. Diese Lösung wurde drei Stunden auf dem Dampfbade erwärmt, vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und eingedampft; es hinterblieb ein weißer krystallinischer Rückstand, der durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in Form nadelförmiger Krystalle erhalten

wurde, die bei 225° schmolzen. In Alkohol und Eisessig löst sich die Verbindung leicht, schwer in Aether und Essigäther, während sie in Wasser ganz unlöslich ist.

1. 0,0810 Substanz gaben 0,1740 CO_2 = 58,58 % C und 0,0364 H_2O = 4,98 % H.

2. 0,1230 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 23° C. = 18 ccm N = 0,02034 N = 16,54 % N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$:

C = 58,30

H = 5,26

N = 17,00

Gefunden:

58,58 %

4,98 "

16,54 "

Di-(α -Methyl- β -Phenyl)- γ -Aethylenhydantoin:

Zur Darstellung wurden 2 g α -Methyl- β -Phenylhydantoin in 21 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge gelöst, 0,95 Aethylenbromid hinzugefügt und diese Lösung 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Dabei schied sich der Körper zunächst als zähe Masse aus, wurde aber bald fest und dann aus Alkohol umkrystallisiert und so in Form von Tafeln erhalten, die bei 200° schmolzen, in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Aether und Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,0533 Substanz gaben 0,1272 CO_2 = 65,08 % C und 0,0240 H_2O = 4,99 % H.

2. 0,0614 Substanz gaben bei 748 mm Druck und 24° C. = 7,5 ccm N = 0,008272 N = 13,47 % N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$:

C = 65,02

H = 5,42

N = 13,79

Gefunden:

65,08 %

4,99 "

13,47 "

α -Toluididopropionylharnstoff:

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3 g Brompropionylharnstoff mit 3 g o-Toluidin und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerrohr zwei Stunden lang erwärmt. Beim Verdampfen des Alkohols schieden sich rötlich braune Krystallnadeln von bromwasserstoffsauerm o-Toluidin ab. Mit wenig Alkohol aufgenommen

und mit Wasser versetzt, ging das bromwasserstoffsäure o-Toluidin in Lösung, während sich der α -o-Toluididopropionylharnstoff ausschied. Derselbe wurde abgesogen, in verdünntem Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat schied sich der Körper in Form von Krystallnadeln aus, die bei 160° schmolzen, in Alkohol Essigäther und Eisessig löslich, in Aether schwer löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,2052 Substanz gaben $0,4510 \text{ CO}_2 = 59,94\% \text{ C}$ und $0,1208 \text{ H}_2\text{O} = 6,54\% \text{ H}$.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2$:

C = 59,73

H = 6,78

Gefunden:

59,94%

6,54 „

α -Methyl- β -o-Tolyhydantoin:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 24 g Brompropionylharnstoff mit 15 g o-Toluidin in einem Kolben über freier Flamme zusammengeschmolzen wurden. Dabei wurde die Mischung zunächst flüssig, dann trat eine lebhafte Entwicklung von Ammoniak ein. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolbeninhalt erkalten gelassen, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und der unlösliche Anteil abgesogen. Derselbe wurde mit Natronlauge angerührt, wodurch das Hydantoin in Lösung ging, während ein unlöslicher Körper zurückblieb. Derselbe wurde abgesogen und dann aus der alkalischen Lösung das Hydantoin durch Salzsäure abgeschieden. Es wurde abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden Täfelchen erhalten, die bei 167° schmolzen, in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,1324 Substanz gaben $0,3142 \text{ CO}_2 = 64,72\% \text{ C}$ und $0,0688 \text{ H}_2\text{O} = 5,77\% \text{ H}$.

2. 0,1910 Substanz gaben bei 762 mm Druck und $14^{\circ} \text{ C.} = 22 \text{ ccm N} = 0,02956 \text{ N} = 13,59\% \text{ N}$.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$:

C = 64,70

H = 5,88

N = 13,72

Gefunden:

64,72%

5,77 „

13,59 „

Der bei der Darstellung des Hydantoins erhaltene in Natronlauge unlösliche Körper erwies sich als α - β -o-Ditolyharnstoff.

Das Kaliumsalz des α -Methyl- β -o-Tolyhydantoins wurde in analoger Weise hergestellt wie das Salz des α -Methyl- β -Phenylhydantoins. Es bildete tafelförmige Krystalle, die in Wasser, Eisessig, Essigäther und Alkohol sehr leicht, in Aether unlöslich waren.

α -Methyl- β -o-Tolyl- γ -Methylhydantoin:

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1,5 g α -Methyl- β -o-Tolylhydantoin in 15 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge gelöst, 1,5 g Methyljodid hinzugefügt und diese Lösung mehrere Stunden im Autoklaven im Wasserbade erhitzt. Darauf wurde sie in einer Porzellanschale eingedampft und der ölige, braune Rückstand mit Wasser aufgenommen. Derselbe wurde bald fest, abgesogen, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert in Form nadelförmiger Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 114° lag, und die in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1182 Substanz gaben 0,2876 CO_2 = 66,35% C und 0,0674 H_2O = 6,33% H.

2. 0,0795 Substanz gaben bei 14° C. und 766 mm Druck = 8,6 ccm N = 0,01019 N = 12,82% N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$:

Gefunden:

C = 66,05

66,35%

H = 6,42

6,33 "

N = 12,84

12,82 "

 α -Methyl- β -o-Tolyl- γ -Aethylhydantoin:

Eine Lösung von 2 g α -Methyl- β -o-Tolylhydantoin und 2 g Aethyljodid in 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge wurden drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das dabei ausgeschiedene Jodkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Körper als eine zähe Masse aus, die auf keine Weise krystallinisch erhalten werden konnte. Dieselbe wurde ausgeäthert und so der Körper als ein hellbraunes Oel erhalten, das in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich war.

0,1404 Substanz gaben 0,3468 CO_2 = 67,36% C und 0,0815 H_2O = 6,41% H.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$:

Gefunden:

C = 67,24

67,36%

H = 6,89

6,41 "

α -Methyl- β -o-Tolyl- γ -Allylhydantoin:

1,5 g α -Methyl- β -o-Tolylhydantoin wurden in 15 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst, 1,5 g Allyljodid hinzugefügt und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das dabei frei gewordene Jod wurde durch Natriumthiosulfat entfernt, die Flüssigkeit eingedampft und mit Wasser versetzt, wodurch sich der Körper ölig abschied. Es gelang nicht, denselben krystallinisch zu erhalten. Die Verbindung wurde deshalb ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers als ein gelbbraunes Oel erhalten, welches in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich war.

1. 0,1140 Substanz gaben 0,2862 CO_2 = 68,47% C und 0,0640 H_2O = 6,23% H.

2. 0,1322 Substanz gaben bei 772 mm Druck und 22° C. = 13,2 ccm N = 0,01619 N = 11,49% N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$:

C = 68,85

H = 6,55

N = 11,47

Gefunden:

68,47%

6,23%

11,49%

 α -Methyl- β -o-Tolyl- γ -Brompropylhydantoin:

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α -Methyl- β -o-Tolyl- γ -Allylhydantoin mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Ueberschuß versetzt und im geschlossenen Rohr im Wasserbade sechs Stunden lang erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zu dem Reaktionsprodukt schied sich der Körper ölig ab. Alle Versuche, ihn krystallinisch zu erhalten, mißlangen. Er wurde deshalb in Aether gelöst, diese Lösung mit Chlorcalcium entwässert und eingedampft. Der Körper hinterblieb so als ein gelbbraunes Oel, welches in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich war.

0,0664 Substanz gaben 0,0384 AgBr = 24,60% Br.

Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ verlangt 24,61% Br.

 α -Methyl- β -o-Tolyl- γ -Dibrompropylhydantoin:

Dieser Körper wurde dargestellt, indem 2,4 g α -Methyl- β -o-Tolyl- γ -Allylhydantoin in 25 ccm Eisessig gelöst und dieser Lösung 8 g einer

20%igen Lösung von Brom in Eisessig in Absätzen hinzugefügt wurden. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Körper als ein gelbliches Oel aus. Nachdem er mehrere Male in Alkohol gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt war, krystallisierte er aus verdünntem Alkohol in Form von derben Nadeln aus, die bei 104° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,2360 Substanz gaben 0,2184 AgBr = 39,37% Br.

Die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2$ verlangt 39,60% Br.

Di-(α -Methyl- β -o-Tolyl-) γ -Aethylenhydantoin:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 3,8 g α -Methyl- β -o-Tolylhydantoin und 1,9 g Aethylenbromid in 44 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das hierbei ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und dem Filtrat Wasser zugefügt, wodurch der Körper sich als ein Oel ausschied, das auf keine Weise krystallinisch erhalten werden konnte. Dasselbe war in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Aether schwerer löslich, in Wasser dagegen ganz unlöslich.

0,1071 Substanz gaben 0,2600 CO_2 = 66,19% C und 0,0560 H_2O = 5,81% H.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$:

C = 66,36

H = 5,99

Gefunden:

66,19%

5,81 „

α -Methyl- β -o-Tolylhydantoinessigsäure:

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von 3 g α -Methyl- β -o-Tolylhydantoin und 1,5 g Monochloressigsäure in 60 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge fünf Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure versetzt. Dadurch schied sich der Körper als ein weißliches Oel ab, das nach einiger Zeit fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser wurden nadelförmige Krystalle erhalten,

die bei 182° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser und Aether schwer löslich waren.

1. 0,1312 Substanz gaben 0,2880 CO₂ = 59,86% C und 0,0630 H₂O = 5,33% H.

2. 0,1221 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 19° C. = 11,5 ccm N = 0,01322 N = 10,83% N.

Berechnet für die Formel C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ :	Gefunden:
C = 59,54	59,86%
H = 5,34	5,33%
N = 10,68	10,83%

Das Baryumsalz der α -Methyl- β -o-Tolyhydantoinessigsäure wurde in der Weise erhalten, daß die alkoholisch-wässrige Lösung derselben mit kohlensaurem Baryum gesättigt wurde. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz krystallisierte so in kleinen Nadeln, die in Wasser, Eisessig und Alkohol löslich, in Aether unlöslich waren.

1. 0,8584 des Salzes verloren bei 105° = 0,0666 H₂O = 7,75% H₂O.

Hieraus berechnet sich der Krystallwassergehalt zu drei Molekülen, da die Formel (C₁₈H₁₈N₂O₄)₂Ba + 3H₂O = 7,57% H₂O verlangt.

2. 0,1450 des getrockneten Salzes gaben 0,0510 BaSO₄ = 20,68% Ba.

Die Formel (C₁₈H₁₈N₂O₄)₂Ba verlangt 20,78% Ba.

α -Methyl- β -o-Tolyhydantoinessigsäureamid:

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α -Methyl- β -o-Tolyhydantoin und 1,2 g Monochloracetamid in 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das dabei ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser versetzt und dadurch bald fest. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde der Körper in Form von kleinen Täfelchen erhalten, die bei 166° schmolzen und in Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Aether schwer löslich, in Wasser vollständig unlöslich waren.

1. 0,1126 Substanz gaben 0,2478 CO₂ = 60,02% C und 0,0605 H₂O = 5,97% H.

2. 0,1170 Substanz gaben bei 766 mm Druck und 19° C. = 16 ccm N = 0,01854 N = 15,84% N.

Berechnet für die Formel C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₃ :	Gefunden:
C = 59,77	60,02%
H = 5,74	5,97%
N = 16,09	15,84%

α -m-Toluididopropionylharnstoff:

2 g Brompropionylharnstoff und 2 g m-Toluidin wurden in etwa 20 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung etwa zwei Stunden lang auf dem Dampfbade im Kolben am Steigerrohr erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde dann eingedampft und der ölige, braune Rückstand mit Wasser versetzt. Dadurch schied sich der Körper schmutzig rotbraun ab. Derselbe wurde abgesogen, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde der Körper in Form von Täfelchen erhalten, die bei 156° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig, auch in Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1450 Substanz gaben 0,3173 CO_2 = 59,68% C und 0,0840 H_2O = 6,43% H.

2. 0,0876 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 19°C. = 14,5 ccm N = 0,01667 N = 19,03% N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$:

C = 59,73

H = 6,78

N = 19,00

Gefunden:

59,68%

6,43 „

19,03 „

 α -Methyl- β -m-Tolyhydantoin:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 24 g Brompropionylharnstoff mit 15 g m-Toluidin in einem Kolben über freiem Feuer zusammengeschmolzen wurden. Der Inhalt wurde zunächst flüssig, dann trat eine lebhafte Entwicklung von Ammoniak auf. Das beim Erkalten erhärtete Reaktionsprodukt wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgeweicht, abgesogen und mit Natronlauge im Ueberschuß versetzt, wobei der größte Teil desselben in Lösung ging, aber eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers zurückblieb. Derselbe wurde abgesogen und aus der alkalischen Lösung das Hydantoin durch Salzsäure wieder gefällt. Dasselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form gut ausgebildeter Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 137° lag, und die in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1224 Substanz gaben 0,2898 CO_2 = 64,57% C und 0,0640 H_2O = 5,80% H.

2. 0,1240 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 21°C. = 15,2 ccm N = 0,01740 N = 14,03% N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 64,70	64,57 %
H = 5,88	5,80 "
N = 13,72	14,03 "

Das Kaliumsalz des α -Methyl- β -m-Tolylhydantoin krystallisierte aus einer Lösung von 2 g α -Methyl- β -m-Tolylhydantoin in 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge in Täfelchen aus. Dasselbe ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich.

Der bei der Darstellung des α -Methyl- β -m-Tolylhydantoin in Natronlauge unlösliche Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so in Form von feinen Nadeln erhalten, die bei 217° schmolzen. Durch den Schmelzpunkt sowohl wie durch die Krystallform erwies sich derselbe als α - β -m-Ditolylharnstoff.

α -Methyl- β -m-Tolyl- γ -Methylhydantoin:

Eine Lösung von 2 g α -Methyl- β -m-Tolylhydantoin in 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge wurde mit 2 g Methyljodid versetzt und im Autoklaven vier Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Dieselbe wurde dann eingedampft, das freigewordene Jod durch Natriumthiosulfat entfernt und der Rückstand mit Wasser angerührt. Der Körper schied sich dadurch zunächst ölig ab, wurde aber bald fest. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde er in Form großer Nadeln erhalten, die bei 89° schmolzen, und die in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,0550 Substanz gaben 0,1332 CO_2 = 66,05 % C und 0,0320 H_2O = 6,45 % H.

2. 0,1054 Substanz gaben bei 756 mm Druck und 20° C. = 12,3 ccm N = 0,01399 N = 13,27 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 66,05	66,05 %
H = 6,42	6,45 "
N = 12,84	13,27 "

α -Methyl- β -m-Tolyl- γ -Aethylhydantoin:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α -Methyl- β -m-Tolylhydantoin in 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst und 2 g Aethyljodid hinzugefügt wurden. Diese Lösung wurde im Autoklaven vier Stunden lang im Wasserbade erhitzt, dann zur Entfernung des

frei gewordenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung versetzt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, wodurch sich der Körper zunächst ölig abschied. Nach längerem Stehen an einem kühlen Orte wurde er fest und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form farbloser Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 76° lag. Dieselben sind in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich.

1. 0,0940 Substanz gaben 0,2324 CO_2 = 67,42% C und 0,0560 H_2O = 6,62% H.

2. 0,1252 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 16° C. = 13 ccm N = 0,01515 N = 12,10% N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$:

C = 67,24
H = 6,89
N = 12,07

Gefunden:

67,42%
6,62%
12,10%

α -Methyl- β -m-Tolyl- γ -Allylhydantoin:

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 8 g α -Methyl- β -m-Tolylhydantoin und 8 g Allyljodid in 80 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung vier Stunden lang auf dem Dampfbade erwärmt. Zur Entfernung des dabei frei gewordenen Jods wurde Natriumthiosulfatlösung hinzugefügt und die Flüssigkeit eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, wodurch sich der Körper zunächst ölig abschied, aber nach einigem Stehen fest wurde. Er wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form von Täfelchen erhalten, die bei 58° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1464 Substanz gaben 0,3721 CO_2 = 69,26% C und 0,0850 H_2O = 6,45% H.

2. 0,1350 Substanz gaben bei 754 mm Druck und 16° C. = 14 ccm N = 0,01619 N = 11,99% N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$:

C = 68,85
H = 6,55
N = 11,47

Gefunden:

69,26%
6,45%
11,99%

α -Methyl- β -m-Tolyl- γ -Brompropylhydantoin:

Dieser Körper wurde dargestellt, indem 2 g α -Methyl- β -m-Tolyl- γ -Allylhydantoin in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst

und diese Lösung im geschlossenen Rohr sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurde. Aus dem Reaktionsprodukt fiel auf Zusatz von Wasser der Körper als ein gelbliches Oel aus, welches nach längerem Stehen fest wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert wurde der Körper in Form derber Nadeln erhalten, die bei 92° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

0,1368 Substanz gaben 0,0796 AgBr = 24,76% Br.

Die Formel $C_{14}H_{17}N_2O_2Br$ verlangt 24,61% Br.

α -Methyl- β -m-Tolyl- γ -Dibrompropylhydantoin:

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2,4 g α -Methyl- β -m-Tolyl- γ -Allylhydantoin in etwa 25 ccm Eisessig gelöst und 8 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig in Absätzen hinzugefügt. Dieser Zusatz geschah unter Kühlung beider Lösungen mit Eis, um den Eintritt von Brom in den Benzolkern zu vermeiden, was bei gewöhnlicher Temperatur eingetreten wäre. Durch Hinzufügung von Wasser trat eine milchige Trübung ein und der Körper schied sich als eine harzartige, grünlich braune Masse ab. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wurde der Körper schließlich aus verdünntem Alkohol in Form sehr feiner Nadeln erhalten, die bei 85° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,0836 Substanz gaben 0,0780 AgBr = 39,70% Br.

Die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2$ verlangt 39,60% Br.

α -Methyl- β -m-Bromtolyl- γ -Dibrompropylhydantoin:

Diese Verbindung wurde erhalten, indem 2,4 g α -Methyl- β -m-Tolyl- γ -Allylhydantoin in etwa 25 ccm Eisessig gelöst und dieser Lösung 16 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur in Absätzen hinzugefügt wurden. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Körper milchig aus, setzte sich dann bald ölig ab und wurde nach einigem Stehen fest. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wurde er in Form gut ausgebildeter Nadeln erhalten, die bei 89° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,1332 Substanz gaben 0,1550 AgBr = 49,58% Br.

Die Formel $C_{14}H_{15}N_2O_2Br_3$ verlangt 49,68% Br.

Di-(α -Methyl- β -m-Tolyl-) γ -Aethylenhydantoin:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 3,8 g α -Methyl- β -m-Tolylhydantoin und 1,9 g Aethylenbromid in 44 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung vier Stunden lang im Autoklaven im Wasserbade erhitzt wurde. Das dabei ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und dem Filtrat Wasser zugefügt, wodurch sich der Körper ölig abschied. Es war nicht möglich, ihn krystallinisch zu bekommen. Er ist in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Aether weniger löslich, in Wasser unlöslich.

0,0870 Substanz gaben 0,2112 $\text{CO}_2 = 66,20\%$ C und 0,0460 $\text{H}_2\text{O} = 5,87\%$ H.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$:

Gefunden:

C = 66,36

66,20 %

H = 5,99

5,87 „

 α -Methyl- β -m-Tolylhydantoinessigsäure:

1,5 g Monochloressigsäure und 3 g α -Methyl- β -m-Tolylhydantoin wurden in 60 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung fünf Stunden lang im Kolben am Steigerrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der weiße krystallinische Rückstand wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wodurch sich der Körper als ein weißliches Oel ausschied, das aus alkoholhaltigem Wasser krystallinisch in Form von dörben Nadeln erhalten wurde, die bei 148° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser schwerer löslich waren.

1. 0,1284 Substanz gaben 0,2808 $\text{CO}_2 = 59,64\%$ C und 0,0588 $\text{H}_2\text{O} = 5,09\%$ H.

2. 0,1412 Substanz gaben bei 756 mm Druck und 16° C. = 13 ccm N = 0,01508 N = 10,68 % N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$:

Gefunden:

C = 59,54

59,64 %

H = 5,34

5,09 „

N = 10,68

10,68 „

Das Baryumsalz der α -Methyl- β -m-Tolylyhdantoinessigsäure wurde dadurch erhalten, daß eine alkoholisch-wässrige Lösung derselben mit angeschlammtem Baryumkarbonat zehn Minuten lang gekocht, dann filtriert und das Filtrat eingedampft wurde. Der krystallinische Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so das Salz in nadelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser und Eisessig leicht, in Aether, Essigäther und Alkohol schwerer löslich waren.

1. 0,1642 des Baryumsalzes verloren bei $105^{\circ} = 0,0090 \text{ H}_2\text{O} = 5,48\% \text{ H}_2\text{O}$.

Hieraus berechnet sich der Krystallwassergehalt zu zwei Molekülen, da die Formel $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} = 5,18\% \text{ H}_2\text{O}$ verlangt

2. 0,1098 des getrockneten Salzes gaben $0,0382 \text{ BaSO}_4 = 20,45\% \text{ Ba}$. Die Formel $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Ba}$ verlangt $20,78\% \text{ Ba}$.

α -Methyl- β -m-Tolylyhdantoinessigsäureamid:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α -Methyl- β -m-Tolylyhdantoin und 1,2 g Monochloracetamid in 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerrohr erhitzt wurde. Das abgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein weißer krystallinischer Rückstand, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form von Täfelchen erhalten wurde, die bei 159° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1520 Substanz gaben $0,3340 \text{ CO}_2 = 59,93\% \text{ C}$ und $0,0852 \text{ H}_2\text{O} = 6,22\% \text{ H}$.

2. 0,0946 Substanz gaben bei 766 mm Druck und $24^{\circ} \text{ C.} = 13,5 \text{ ccm N} = 0,01526 \text{ N} = 16,13\% \text{ N}$.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$:

C = 59,77

H = 5,74

N = 16,09

Gefunden:

59,93%

6,22 "

16,13 "

α -p-Toluididopropionylharnstoff:

6 g Brompropionylharnstoff wurden mit 6,5 g p-Toluidin und etwa 60 ccm Alkohol auf dem Wasserbade in einem Kolben am Steigerrohre eine Stunde lang erwärmt. Beim Verdampfen des Alkohols schieden sich Krystalle von bromwasserstoffsäurem p-Toluidin aus.

Durch Zusatz von Wasser gingen dieselben in Lösung, während sich der p-Toluididopropionylharnstoff ausschied. Derselbe wurde abgesogen, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so tafelförmige Krystalle erhalten, die bei 160° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Aether schwer löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,2086 Substanz gaben 0,455 CO₂ = 60,0% C und 0,1228 H₂O = 6,59% H.

2. 0,1580 Substanz gaben bei 752 mm Druck und 24° C. = 26,5 ccm N = 0,02939 N = 18,60% N.

Berechnet für die Formel C₁₁H₁₃N₃O₂:

C = 59,73

H = 6,78

N = 19,00

Gefunden:

60,00%

6,59 „

18,60 „

α-Methyl-β-p-Tolyhydantoin:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 24 g Brompropionylharnstoff mit 15 g p-Toluidin in einem Kolben über freiem Feuer zusammengeschmolzen wurden. Es trat dabei eine Entwicklung von Ammoniak ein. Nach dem Erkalten wurde der erstarrte Inhalt mit salzsäurehaltigem Wasser aufgeweicht, abgesogen und dann in Natronlauge gelöst, wobei ein kleiner Teil eines krystallinischen Körpers ungelöst zurückblieb. Aus der alkalischen Lösung wurde das Hydantoin durch Salzsäure wieder ausgefällt, abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so Krystallnadeln erhalten, die bei 173° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1222 Substanz gaben 0,2906 CO₂ = 64,85% C und 0,0644 H₂O = 5,85% H.

2. 0,1537 Substanz gaben bei 754 mm Druck und 22° C. = 19,5 ccm N = 0,02181 N = 14,13% N.

Berechnet für die Formel C₁₁H₁₃N₃O₂:

C = 64,70

H = 5,88

N = 13,72

Gefunden:

64,85%

5,85 „

14,13 „

Das Kaliumsalz des α-Methyl-β-p-Tolyhydantoins wurde erhalten, indem 3 g desselben in 30 ccm alkoholischer 1/2-Normal-Kalilauge gelöst wurden. Aus der eingeeengten Lösung krystallisierte es in Form von feinen Nadeln aus, die zu Häufchen zusammengelagert waren.

Der bei der Darstellung des α -Methyl- β -p-Tolylhydantoins erhaltene in Natronlauge unlösliche Körper wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Durch seine Krystallform, seinen Schmelzpunkt (255°) und die Analyse wurde er als α - β -p-Ditolylharnstoff erkannt.

α -Methyl- β -p-Tolyl- γ -Methylhydantoin:

Eine Lösung von 2 g α -Methyl- β -p-Tolylhydantoin und 2 g Methyljodid in 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge wurde im Autoklaven fünf Stunden lang im Wasserbade erhitzt, und das Reaktionsprodukt eingedampft. Es hinterblieb ein öliges Rückstand, der durch Zusatz von Wasser bald fest wurde. Derselbe wurde abgesogen und mit Wasser gewaschen. Der Körper wurde dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form derber Nadeln erhalten, die bei 96° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1198 Substanz gaben 0,2916 $\text{CO}_2 = 66,38\%$ C und 0,0688 $\text{H}_2\text{O} = 6,38\%$ H.

2. 0,0980 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 13° C. = 10,6 ccm N = 0,01259 N = 12,84% N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$:

C = 66,05

H = 6,42

N = 12,84

Gefunden:

66,38%

6,38%

12,84%

α -Methyl- β -p-Tolyl- γ -Aethylhydantoin:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α -Methyl- β -p-Tolylhydantoin und 2 g Aethyljodid in 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung im Kolben am Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach etwa drei Stunden war die Umsetzung beendet. Die Flüssigkeit wurde eingedampft und der krystallinische Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dadurch schied sich der Körper zunächst ölig ab, wurde aber bald fest. Er wurde abgesogen, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form von Blättchen erhalten, die bei 86° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,1238 Substanz gaben 0,3053 CO_2 = 67,25% C und 0,0746 H_2O = 6,69% H.

2. 0,1272 Substanz gaben bei 754 mm Druck und 19,5° C. = 13,7 ccm N = 0,01558 N = 12,24% N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$:

C = 67,24

H = 6,89

N = 12,07

Gefunden:

67,25%

6,69%

12,24%

α -Methyl- β -p-Tolyl- γ -Allylhydantoin:

6 g α -Methyl- β -p-Tolylhydantoin wurden in 60 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge gelöst und dieser Lösung 6 g Allyljodid hinzugefügt. Nachdem dieselbe dann im Kolben am Steigerrohr drei Stunden lang auf dem Dampfbade erwärmt und die alkalische Reaktion verschwunden war, wurde die Lösung eingedampft. Der krystallinische Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wodurch sich der Körper abschied. Derselbe wurde abgesogen, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form langer Nadeln erhalten, die bei 96° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1612 Substanz gaben 0,4074 CO_2 = 68,92% C und 0,0936 H_2O = 6,45% H.

2. 0,2200 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 17° C. = 22,5 ccm N = 0,02625 N = 11,93% N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$:

C = 68,85

H = 6,55

N = 11,47

Gefunden:

68,92%

6,45%

11,93%

α -Methyl- β -p-Tolyl- γ -Brompropylhydantoin:

Dieser Körper wurde dargestellt, indem 1 g α -Methyl- β -p-Tolyl- γ -Allylhydantoin mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Ueberschuß im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, wodurch sich der Körper in öligen Tropfen ausschied. Nach einigen Stunden wurde er fest. Er wurde dann abgesogen, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert in Form von Nadeln erhalten, die bei 85° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,1034 Substanz gaben 0,0598 AgBr = 24,60% Br.

Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ verlangt 24,61% Br.

α -Methyl- β -p-Tolyl- γ -Dibrompropylhydantoin:

2,4 g α -Methyl- β -p-Tolyl- γ -Allylhydantoin wurden in etwa 25 ccm Eisessig gelöst und 8 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig in Absätzen hinzugegeben. Der Körper wurde darauf durch Zusatz von Wasser zur Ausscheidung gebracht, abgesogen und aus Alkohol umkrystallisiert. Er wurde so in nadelförmigen Krystallen erhalten, die bei 101° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,1260 Substanz gaben 0,1168 AgBr = 39,44 % Br.

Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ verlangt einen Gehalt von 39,60 % Br.

 α -Methyl- β -p-Tolylhydantoinessigsäure:

Die Darstellung dieses Körpers geschah in der Weise, daß eine Lösung von 3 g α -Methyl- β -p-Tolylhydantoin und 1,5 g Monochlor-essigsäure in 60 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge fünf Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Das dabei abgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure versetzt. Dadurch schied sich der Körper als ein weißliches Oel aus, das durch Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol in Form feiner Nadeln erhalten wurde, die bei 179° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser schwer löslich waren.

1. 0,1476 Substanz gaben 0,3212 CO_2 = 59,34 % C und 0,0700 H_2O = 5,26 % H.

2. 0,1336 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 24° C. = 13 ccm N = 0,01461 N = 10,93 % N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$:

C = 59,54

H = 5,34

N = 10,68

Gefunden:

59,34 %

5,26 "

10,93 "

Das Baryumsalz der α -Methyl- β -p-Tolylhydantoinessigsäure wurde erhalten, indem deren alkoholisch-wässrige Lösung mit angeschlammtem Baryumkarbonat zehn Minuten lang gekocht, filtriert und das Filtrat eingedampft wurde. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so daß Salz in nadelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser und Eisessig leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Essigäther und Aether unlöslich waren.

1. 0,1638 Substanz verloren bei $105^{\circ} = 0,0086 \text{ H}_2\text{O} = 5,25\% \text{ H}_2\text{O}$.

Hieraus berechnet sich der Kristallwassergehalt zu zwei Molekülen, da die Formel $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = 5,18\% \text{ H}_2\text{O}$ verlangt.

2. 0,1442 des getrockneten Salzes gaben $0,05009 \text{ BaSO}_4 = 20,42\% \text{ Ba}$.

Die Formel $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Ba}$ verlangt $20,78\% \text{ Ba}$.

α -Methyl- β -p-Tolylhydantoinessigsäureamid:

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 1 g α -Methyl- β -p-Tolylhydantoin und 0,5 Monochloracetamid in 10 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst, und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerrohr erhitzt wurde. Das ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der kristallinische Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und der Körper so in Form von Nadeln erhalten, die bei 205° schmolzen und in Alkohol und Eisessig leicht, in Aether und Essigäther schwer löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,1640 Substanz gaben $0,3608 \text{ CO}_2 = 60\% \text{ C}$ und $0,0836 \text{ H}_2\text{O} = 5,66\% \text{ H}$.

2. 0,1150 Substanz gaben bei 762 mm Druck und $26^{\circ} \text{ C.} = 16,6 \text{ ccm N} = 0,01847 \text{ N} = 16,06\% \text{ N}$.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$:

C = 59,77

H = 5,74

N = 16,09

Gefunden:

60,00%

5,66 "

16,06 "

Di-(α -Methyl- β -p-Tolyl)- γ -Aethylenhydantonin:

2,4 g α -Methyl- β -p-Tolylhydantoin und 0,94 g Aethylenbromid wurden in 29 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung vier Stunden lang auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerrohr erhitzt. Das ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Durch Zusatz von Wasser zu dem Rückstand wurde der Körper zunächst als ein Oel erhalten, welches aber bald fest wurde und aus Alkohol umkristallisiert in feinen Nadeln erhalten wurde, die bei 173° schmolzen und in Essigäther, Eisessig und Alkohol löslich, in Aether und Wasser unlöslich waren.

0,0866 Substanz gaben 0,2110 $\text{CO}_2 = 66,45\%$ C und 0,0454 $\text{H}_2\text{O} = 5,82\%$ H.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$:

C = 66,36

H = 5,99

Gefunden:

66,45%

5,82 „

Daß in der Tat die dargestellten Verbindungen Derivate des Phenyl- respektive des o-m-p-Tolyhydantoins sind, wurde durch die Verseifung des α -Methyl- β -Phenyl- γ -Aethylhydantoins bewiesen. Es wurden hierzu 3 g dieses Hydantoins in einem Kolben mit ca. 100 g Wasser angeschüttelt, Aetzkali im Ueberschuß hinzugefügt und diese Mischung der Destillation unterworfen. Das alkalisch reagierende Destillat wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen unter öfterem Ersatz der abdestillierten Flüssigkeit. Nach ungefähr sechsständiger Destillation war die Verseifung beendet, das Destillat wurde bis auf eine geringe Menge eingedampft, filtriert und mit Platinchlorid versetzt, wodurch sich orangegelbe Blättchen von Aethylaminplatinchlorid ausschieden. Dieselben wurden abgesogen und mit Alkohol gewaschen.

Die Platinbestimmung dieses Aethylaminplatinchlorids ergab 38,91 % Pt. 0,0956 desselben gaben 0,0372 Pt = 38,91 % Pt.

Die Formel $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ verlangt 38,94 % Pt.

Der Rückstand im Kolben wurde vorsichtig mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei eine Gasentwicklung stattfand, und sich dann ein weißer Körper ausschied, der aus heißem Wasser umkrystallisiert in Form farbloser Blättchen erhalten wurde, die bei 162° schmolzen und sich als α -Anilidopropionsäure erwiesen.

Die Spaltung des α -Methyl- β -Phenyl- γ -Aethylhydantoins vollzieht sich nach der Gleichung:

Es ist also durch diese Spaltung mit Kalilauge Aethylamin und Anilidopropionsäure erhalten worden und dadurch die Richtigkeit der für die Hydantoine angenommenen Konstitution bewiesen.

Berichtigung.

Scopolinplatinchlorid l. S. 562: $(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ statt $(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.