Mittheilung aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium
zu Berlin.

Ueber das Hydantoïn und Isomerien bei den
Methylhydantoïnen;

von C. Harries und Maurus Weiss.

(Eingelaufen am 20. März 1903.)

In einer im December des Jahres 1900 erschienenen Mittheilung¹⁾ haben wir eine bequeme Darstellungsweise des Hydantoïns beschrieben. Sie besteht darin, dass man salzsauren Glycollester zunächst mit Kaliumcyanat umsetzt und darauf den entstandenen Hydantoïnsäureester entweder schmilzt oder mit 25 procentiger Salzsäure eindampft:

In dieser Mittheilung wurde der Schmelzpunkt des Hydantoïns etwas höher angegeben (217—220°), als bisher für gewöhnlich beobachtet war und deshalb eine Isomerie vermuthet; inzwischen haben Tafel und Reindl²⁾ das Hydantoïn als Product der elektrolytischen Reduction der Parabansäure isolirt und für ihr Präparat diesen höheren Schmelzpunkt ebenfalls gefunden. Wir bemerken deshalb ausdrücklich, dass das aus dem Ester gewonnene Hydantoïn in allen seinen Eigenschaften mit dem bisher bekannten Hydantoïn übereinstimmt und dass auch seine Derivate denselben Schmelzpunkt wie die bereits früher gewonnenen anzeigen. Der Schmelzpunkt ist lediglich von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig, da dasselbe hier-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3418 (1900).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3288 (1901).

bei einer Zersetzung erfährt. Erhitzt man langsam, so findet man den Schmelzpunkt häufig schon bei 214° , während er bei schnellerem Erhitzen bis auf 220° steigen kann.

Wie mit dem Kaliumcyanat zu Hydantoinsäure, setzt sich in analoger Weise das Glycocollesterchlorhydrat mit Rhodankalium zu Thiohydantoinsäureester,

um. Ein Versuch, den Thiohydantoinsäureester durch Schmelzen oder Behandeln mit Salzsäure in das normale Thiohydantoin:

umzuwandeln, führte zu keinem positiven Erfolge. Es sei hierbei daran erinnert, dass das von mehreren Forschern³⁾ auf mannigfaltige Art erhaltene geschwefelte Hydantoin, nach den von Liebermann und Lange⁴⁾ angestellten Versuchen, nicht als das oben bezeichnete normale Thiohydantoin zu betrachten ist. Vielmehr stellt es sich als Derivat der Imidocarbamidthioessigsäure dar und liefert, entsprechend der Formel:

bei der Spaltung Thioglycolsäure.

Für das methylierte Hydantoin ergibt sich auf den ersten Blick die Möglichkeit von drei isomeren Monomethylderivaten und zwar:

³⁾ Volhard, diese Annalen **166**, 383; Maly, ebenda **168**, 133; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1264; **10**, 1853; Dixon, Proc. chem. soc. **123**, 115; Andreasch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1422; Monatsh. **8**, 424; Claesson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1349; Miolati, Gaz. chim. ital. **23**, 94.

⁴⁾ Diese Annalen **207**, 132.

Das Methylhydantoïn I., als das erste Homologe des Hydantoïns betrachtet, führt den Namen „Lactylharnstoff“ und stellt das Anhydrid der zugehörigen Lacturaminsäure:

dar. Diese wurde 1873 von Urech⁵⁾ durch Verdunsten einer Lösung von Alaninsulfat und Kaliumcyanat dargestellt und durch Schmelzen in Lactylharnstoff übergeführt. Eine von Urech⁶⁾ und von Heintz⁷⁾ zu gleicher Zeit aufgefundene Bildungsweise dieses Körpers beruht darauf, dass man Aldehydammoniak mit Cyankalium und Kaliumcyanat in stark schwefelsaurer Lösung längere Zeit stehen lässt und dann bis zur Krystallisation eindampft.

Wir erhielten nach einem der Darstellungsmethode des Hydantoïns analogen Verfahren den Lactylharnstoff aus dem Aethylester der Lacturaminsäure. Letzteren erhielten wir aus Alanin, indem wir dasselbe mit kochendem Alkohol im Salzsäurestrom esterificirten und den so bereiteten salzsauren Alaninester mit Kaliumcyanat in concentrirter wässriger Lösung bei 50° condensirten. Die Bildung des Esters vollzieht sich beinahe mit derselben Leichtigkeit, wie die seines niederen Homologen, doch in minder guter Ausbeute. Die Alkoholabspaltung aus dem Ester wird ebenfalls durch Kochen mit 25 procentiger Salzsäure bewirkt.

Die Constitution des unter II. angeführten Methylhydantoïns steht ganz zweifellos fest. Es beansprucht insofern ein grösseres Interesse, als es von Schultzen⁸⁾ nach Fütterung von Sarkosin im Harn von Hunden aufgefunden wurde. Seine Constitution ergibt sich unmittelbar aus seinen Darstellungsweisen, von denen hauptsächlich drei erwähnenswerth sind.

⁵⁾ Diese Annalen **165**, 199.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1113.

⁷⁾ Diese Annalen **169**, 125.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 579.

Neubauer gewann es, indem er Kreatinin⁹⁾ im Einschlussrohr mit Aetzbaryt auf 100° erhitzte, oder sein Hydrat, das Kreatin¹⁰⁾, mit Barythydrat in wässriger Lösung kochte. Huppert¹¹⁾ und Horbaczewski¹²⁾ erhielten dasselbe Methylhydantoïn durch Zusammenschmelzen von Sarkosin mit Harnstoff. Endlich gewannen es E. Fischer und Ach¹³⁾ durch Reduction des α -Methylallantoïns,

mit 60 procentiger Jodwasserstoffsäure. Bislang ist es aber durch directe Methylierung des Hydantoïns noch nicht bereitet worden.

Das dritte Methylhydantoïn (III.) wurde von Franchimont und Klobbie¹⁴⁾ durch directe Methylierung dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in kurzen Prismen und schmilzt bei 184°. Seine Constitution ergibt sich aus seinem Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure und aus dem Verhalten seines Nitroderivates gegen heisses Wasser. Denn, wie Franchimont und Klobbie¹⁵⁾ gezeigt haben, ist die Nitrirbarkeit der Ureïde durch concentrirte Salpetersäure im allgemeinen auf die Anwesenheit von CH₂ zurückzuführen. Dies folgt aus der Thatsache, dass die Parabansäure, die kein Methylen enthält, sich überhaupt nicht nitriren lässt und dass das Hydantoïn ein und nur ein Mononitroderivat liefert, während z. B. der Aethylenharnstoff, in welchem zwei CH₂ vorhanden sind, mit Leichtigkeit in einen Dinitrokörper überführbar ist. Daraus kann man schon a priori mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Nitrogruppe immer an demjenigen Stick-

⁹⁾ Diese Annalen **137**, 288.

¹⁰⁾ Diese Annalen **137**, 295.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1278.

¹²⁾ Monatsh. f. Chem. **8**, 586.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2748.

¹⁴⁾ Rec. trav. chim. **8**, 289.

¹⁵⁾ Rec. trav. chim. **6**, 219; **7**, 237.

stoffatome substituiert, welches sich zwischen dem Carbonyl des Harnstoffrestes und dem Methylen des Säureradicals befindet. In dieser Annahme wird man durch den Umstand bestärkt, dass z. B. ein Hydantoin, welches ein an diesem Stickstoffatome haftendes Methyl enthält, nicht nitrirbar ist. Der Ort der Substitution durch NO_2 lässt sich übrigens jedesmal durch Kochen des betreffenden Nitrokörpers mit Wasser experimentell erkennen.

Das unter III. angeführte Methylhydantoin liefert beim Eindampfen mit höchst concentrirter Salpetersäure eine Nitroverbindung. Diese Thatsache allein lässt nach dem oben Gesagten ersehen, dass das dem CH_2 benachbarte NH nicht substituiert ist, dass es vielmehr die andere Imidogruppe sein muss, deren Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist. Aus diesem Nitromethylhydantoin entsteht beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung Nitroamidoacetmethylamid:

entsprechend einem Nitromethylhydantoin von der Formel:

Eine von E. Fischer und Ach¹⁶⁾ aufgefundene Darstellungsmethode dieses Methylhydantoïns durch Reduction des β -Methylallantoïns,

mittels 60 procentiger Jodwasserstoffsäure war für seine Constitution ebenfalls beweisend und stellt also ausser allen Zweifel, dass das Methyl an dem N-Atome haftet, welches sich zwischen den beiden Carbonylen des Hydantoinringes befindet.

Wenn wir uns bei Erörterung dieser Configurationsverhältnisse keiner auf die Constitution der verschiedenen Methyl-

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2746.

hydantoïne bezogenen Namen bedienten, so liegt das daran, dass bislang überhaupt keine consequente Nomenclatur betreffs des substituirten Hydantoïnrings eingeführt wurde¹⁷⁾. Da nun aber, wie unten zu besprechen ist, noch nicht beobachtete Isomerieverhältnisse eintreten können, möchten wir, nach Analogie anderer Fünfringe, die Orte der Substitution durch die Buchstaben des griechischen Alphabets nach folgendem Schema bezeichnen:

Danach behielte das unter II. angeführte, schon als β -Methylhydantoïn bezeichnete Substitutionsproduct seinen alten Namen bei, während Lactylharnstoff als γ - und das zweite, am Stickstoff substituirte, als ϵ -Methylhydantoïn zu bezeichnen wären.

Dieses letzte Methylhydantoïn nun ist von speciellem Interesse, weil unsere Versuche zu einem, diesem Substitutionsproducte isomeren, noch nicht beobachteten Methylhydantoïn führten. Wie bereits oben dargethan, entsteht das Franchimont'sche ϵ -Methylhydantoïn:

durch directe Methylierung des Kaliumsalzes des Hydantoïns in alkalischer Lösung. Wir gewannen unser neues Methylhydantoïn ebenfalls durch directe Methylierung des Hydantoïns, indem wir sein Silbersalz mit der $1\frac{1}{4}$ fachen Menge Jodmethyl im Einschlussrohre auf $110-120^{\circ}$ erhitzen. Durch Extrahiren des neuen Productes mit Methylalkohol und Sublimiren des mehrfach umkrystallisirten Körpers erhielten wir ein Methylhydantoïn, welches constant den Schmelzp. 171° zeigt, also um 13° niedriger schmilzt, als das Franchimont'sche und das von E. Fischer und Ach durch Reduction von β -Methylallan-

¹⁷⁾ Siehe Beilstein, Handb. d. organ. Chem., 3. Aufl., **1**, 1310 und 1311.

toïn erhaltene ε -Methylhydantoïn. Das von Neubauer aus Kreatinin dargestellte β -Methylhydantoïn:

schmilzt bei 156° , also um 15° tiefer, als unser Methylproduct. Indem das β -Methylhydantoïn die Möglichkeit eines Nitroderivates ausschliesst, stellt sich das neu aufgefundene, durch sein Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure, in nahe Beziehung zum ε -Methylhydantoïn. Denn es liefert, wie dieses, einen Nitrokörper, der denselben Schmelzp. 168° zeigt, wie das Franchimont'sche β -Nitro- ε -methylhydantoïn. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass hier eine ähnliche Isomerie vorliegt, wie sie bei einzelnen monomethylirten Harnsäuren festgestellt wurde, und es besitzt dieser Isomeriefall deshalb ein erhöhtes Interesse, weil hier die Verhältnisse einfachere sind, als bei der complicirteren Harnsäure.

Bekanntlich sind durch die Anwesenheit von vier NH-Gruppen in der Harnsäure vier monomethylirte Harnsäuren voranzusehen und auch bereits dargestellt. In Wirklichkeit sind aber ausser diesen noch zwei Isomere aufgefunden worden, eines von Loeben¹⁸⁾, nach der synthetischen Methode von Behrend und Roosen, durch Condensation von Methylisodialursäure mit Harnstoff und ein zweites von E. Fischer und Ach¹⁹⁾ durch Methylierung des harnsauren Kaliums in schwach essigsaurer Lösung. Wie nun die letztgenannten Autoren bewiesen haben, befindet sich in ihrer ζ -Methylharnsäure und in der Loeben'schen δ -Methylharnsäure das Methyl in derselben Stellung wie in der Hill'schen α -Methylharnsäure, nämlich in Stellung 3. Es kommt also allen drei substituirten Säuren die Formel:

¹⁸⁾ Diese Annalen **298**, 181.

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2721.

zu. Obwohl aber die δ - und ζ -Methylharnsäure und einzelne ihrer Salze durch ihre physikalischen Eigenschaften kaum zu unterscheiden sind, zeigen sie doch einen ganz charakteristischen Unterschied in ihrem Verhalten gegen Phosphoroxychlorid. Während die ζ -Methylharnsäure bei 130° von Phosphoroxychlorid leicht angegriffen wird und eine in diesem Agens schwer lösliche Chlorverbindung liefert, wird die δ -Methylharnsäure dadurch nur schwer angegriffen und in kein schwerlösliches Chlorid übergeführt. Was nun für beide Säuren denselben Ort der Substitution wahrscheinlich macht, ist der Umstand, dass beide durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140 — 145° dasselbe 3-Methylchlorxanthin geben. Da letzteres durch Erhitzen mit Salzsäure in α -Methylharnsäure übergeht, ist die nahe Beziehung der α -, δ - und ζ -Methylharnsäure festgelegt. Und zwar schlossen E. Fischer und Ach aus der Umwandlungsfähigkeit der beiden neuen Säuren in 3-Methylchlorxanthin auf den oben angedeuteten Ort der Substitution, der sich dann für die α -Methylharnsäure von selbst ergibt. Fischer und Ach haben es aber nicht allein bei diesem Versuche bewenden lassen, sondern diese Annahme auch auf andere Weise bekräftigt, indem sie zeigten, dass alle diese drei Methylharnsäuren durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Bleisuperoxyd dasselbe Methylallantoïn liefern.

Es waren dies die ersten Fälle von Isomerie in der Harnsäuregruppe, welche nur durch Heranziehung von Lactam- und Lactim-Formen hinlänglich zu deuten waren. So hat dann E. Fischer neben der obigen, gebräuchlichen Lactamformel die folgenden vier Formeln mit einer Lactimgruppe:

und vier weitere mit zwei Lactimgruppen abgeleitet:

Das neue Methylhydantoin nun weist auf die Möglichkeit ähnlicher Isomerieverhältnisse im Hydantoinringe hin, die ebenfalls nur durch Annahme von Lactimformen zu erklären sind. Von einer Polymerie kann auch hier nicht gut die Rede sein, wenigstens macht die ähnliche Krystallgestalt der beiden Methylhydantoine eine solche sehr unwahrscheinlich. Der Fischer'schen Auffassungsweise der Stickstoffisomerie entsprechend, kommen also zu den bereits bekannten monomethylirten Hydantoïnen noch drei hinzu, und zwar:

Alle drei Formeln enthalten ein saures Hydroxyl, demgemäss ist das in Rede stehende Methylhydantoin in Alkali löslich. Doch kann demselben — gestützt auf die beim α -Methylhydantoin auseinandergesetzte Theorie der Nitroderivate — die Formel II. oder III. nicht zukommen. Liefert das neue Methylhydantoin einen Nitrokörper, so bleibt nur Formel I. übrig, die auch die Wanderfähigkeit des Hydroxylwasserstoffs und darauffolgende Substitution durch NO_2 leicht erscheinen lässt.

Sind nun auch die den Formeln II. und III. entsprechenden Verbindungen noch nicht aufgefunden und konnten auch die etwaige Stabilität, sowie andere Eigenschaften unseres Methylhydantoïns wegen Substanzmangels leider nicht erprobt werden, so ist dasselbe doch geeignet, die Fischer'sche Annahme der Isomerieverhältnisse zu bekräftigen. Namentlich gilt dies für den Fünfring in der jetzt gebräuchlichen Harnsäureformel. Betrachtet man nämlich in dieser:

den durch die punktirte Linie abgetrennten Theil als Hydantoïnring, so lässt die an diesem festgestellte Isomerie zunächst Bindungsunterschiede im Sinne der Lactimformen als möglich gelten. Andererseits lässt sie solche Isomere voraussehen, bei denen das Methyl in den NH-Gruppen dieses Ringes enthalten ist.

Durch Kochen einer Lösung von Hydantoïn in Essigsäureanhydrid erhielten wir ein bei 143—144° schmelzendes Acetylderivat, welches auf Grund der Theorie der Nitroderivate als β -Monoacetylhydantoïn,

anzusprechen ist; es wird nämlich durch Salpetersäure nicht nitriert.

Gechlorte Hydantoïne waren bislang nicht bekannt. Wir gewannen eines in Form schöner, weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121° durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung des Hydantoïns. Die Analyse ergab einen Gehalt von zwei At. Chlor und wir sind deshalb geneigt, demselben die Constitutionsformel

γ -Dichlorhydantoïn

zuzusprechen. Es geschieht dies nach Analogie des Verhaltens der Barbitursäure, welche dem Hydantoïn in der Alloxanreihe entspricht und in welcher bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid zwei At. H durch Cl_2 in der CH_2 -Gruppe substituiert werden. Einen Beweis für diese Annahme zu erbringen, ist indessen nicht möglich gewesen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche finden sich nebst anderen, weniger wichtigen Hydantoïnderivaten im experimentellen Theile dieser Arbeit.

Experimenteller Theil.

1. Hydantoïnsäureester und Hydantoïn²⁰⁾.

Wie in dem einleitenden Theile vorliegender Arbeit bereits dargelegt, diente zur Darstellung des für die Synthese des Hydantoïns angewandten Hydantoïnsäureesters das Glycocoll als das eine Ausgangsmaterial und möchten wir deshalb vorerst über die

Darstellung des Glycocolläthylesterhydrochlorats

einige Bemerkungen vorausschicken.

Steht zur Bereitung kleinerer Mengen dieses Körpers reines Glycocoll zur Verfügung, so kann man zweckmässig nach folgender Methode verfahren: Das für sich in Alkohol fast gänzlich unlösliche Glycocoll wird in fein gepulvertem Zustande in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit absolutem Alkohol übergossen — und zwar nimmt man am besten für je 25 g Glycocoll 80 ccm absoluten Alkohol —, leitet in das zum Sieden erhitzte Gemenge bis zur vollständigen Lösung, dem Endpunkte der Esterificirung, gut getrocknetes Salzsäuregas ein und bringt das syrupöse Reactionsgemisch durch Einstellen in ein Kältegemisch zum raschen Erstarren. Der aus langen, glänzenden Nadeln bestehende Krystallkuchen wird abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen, sodann im Wasserbade getrocknet. Lässt

²⁰⁾ Harries und M. Weiss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3418 (1900).

man die Mutterlauge erstarren, was erst nach tagelangem Stehenlassen erfolgt und behandelt auch die zweite Krystallisation auf dieselbe Weise, so gestaltet sich die Ausbeute an reinem salzsauren Glycocollester zu einer fast quantitativen.

Für die Darstellung grösserer Mengen dieses Esters eignet sich das von Curtius und Goebel²¹⁾ angegebene, von Hantzsch und Silberrad²²⁾ in ausgezeichneter Weise ausgebaute Verfahren. Nach dieser Methode gelangt man — von der Chloressigsäure ausgehend — auf eine sehr bequeme Weise zum Ziele, indem man die umständliche Darstellung des freien Glycocolls umgehen kann.

Das nach diesen Methoden gewonnene Glycocolläthylesterhydrochlorat kann direct zur

Darstellung des Hydantoïnsäureäthylesters

verwandt werden.

Für dieselbe wurden, als am geeignetsten, folgende Bedingungen befunden: Molekulare Mengen salzsauren Glycocollesters und möglichst frisch bereiteten Kaliumcyanats²³⁾ werden in concentrirten wässrigen Lösungen rasch vermischt und bis zum Erscheinen der ersten, sich abscheidenden Krystalle heftig umgerührt, sodann in ein Kältegemisch gestellt, worauf sich der Ester als compacte Masse fest zusammenhaftender, weisser Krystallnadeln abscheidet. Bei den vorhandenen Mengen Wassers wird eine fast quantitative Trennung von Ester und Chlorkalium erzielt und man entfernt noch geringe Antheile des letzteren, indem man die auf Thonplatten getrockneten Krystalle aus vier Theilen absoluten Alkohols umkrystallisirt, aus dem die Substanz in vieleckigen, glänzenden Krystallen anschiesst. Die Ausbeute beträgt 90 pC. der Theorie.

Der Hydantoïnsäureester ist in Aether unlöslich und wird aus der Lösung in Alkohol durch Aether krystallinisch gefällt.

²¹⁾ Journ. f. pract. Chem. **37**, 159.

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 70.

²³⁾ Erdmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2442.

In heissem Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt er daraus in derben Nadeln vom Schmelzp. 135° . Die Analyse ist bereits publicirt worden.

Es wurde das Verhalten des Esters gegen salpetrige Säure und gegen Ammoniak studirt. Während er mit ersterer einen Nitrosokörper liefert, erleidet er durch Einwirkung von Ammoniak eine unten zu besprechende Spaltung.

Der

Nitrosohydantoïnsäureäthylester

wurde auf folgende Weise erhalten: 5 g Ester wurden bei gewöhnlicher Temperatur in 60 ccm zehnprocentiger Salzsäure gelöst und mit der wässrigen Lösung der berechneten Menge (2,36 g) Natriumnitrit versetzt. Nachdem man das Reaktionsgemisch in einer Kältemischung hat stehen lassen, scheidet sich der Nitrosokörper in Form eines leichten Schaumes an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Zu seiner Isolirung schüttelt man mit Aether aus, lässt letzteren bei niedriger Temperatur verdunsten und krystallisirt den Nitrosokörper aus Alkohol-Aether um. Die Ausbeute betrug 0,3 g.

Der Nitrosohydantoïnsäureäthylester, eine sehr leicht zersetzliche Verbindung, ist löslich in einem Theil heissen Alkohols, woraus er in viereckigen Tafeln krystallisirt; aus Wasser, wovon er einen halben Theil zur Lösung bedarf, schießt er in langen Nadeln vom Schmelzp. $66-67^{\circ}$ an.

0,2524 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3152 CO_2 und 0,1122 H_2O .
0,1538 g gaben 31,8 ccm Stickgas bei 20° und 764 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$	
C	34,28	34,06
H	5,14	4,93
N	24,00	23,78

Bei der Reduction mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung wird die Nitrosogruppe glatt abgespalten und es entsteht der Hydantoïnsäureäthylester zurück.

Bei der

Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf den Hydantoïn-säureäthylester

findet ganz glatt Spaltung in Glycocollamid und Harnstoff, wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:

statt.

Nach fünfstündigem Erhitzen des Esters (5 g) mit concentrirtem alkoholischen Ammoniak (75 ccm) im Einschlussrohre auf 100° scheidet sich das Glycocollamid aus der erkalteten Mutterlauge in wohlausgebildeten Krystallen aus. Dieselben wurden mit Alkohol ausgekocht und durch wiederholtes Auflösen in Wasser und darauffolgender Fällung mit Alkohol gereinigt.

0,2644 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,3120 CO₂ und 0,1898 H₂O.

0,1498 g gaben 49,8 ccm Stickgas bei 24° und 766 mm Druck.

	Berechnet für C ₂ H ₅ ON ₂	Gefunden
C	32,43	32,18
H	8,11	7,97
N	37,83	37,60

Der nach dem Eindampfen der Mutterlauge verbleibende Rückstand besitzt den Schmelzpunkt des Harnstoffs von 130° bis 132°, nachdem er mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Seine Identität wurde auch durch die Analyse bestätigt.

0,2700 g gaben 0,1962 CO₂ und 0,1584 H₂O.

	Berechnet für CH ₄ ON ₂	Gefunden
C	20,00	19,82
H	6,66	6,52

*Darstellungsweisen des Hydantoïns.**a. Durch Schmelzen des Hydantoïnsäureesters.*

2 g des Esters wurden im Schwefelsäurebade auf 135° bis 140° erhitzt. Im Laufe des Erhitzens scheiden sich aus der im Flusse befindlichen Masse nach und nach blättrige Krystalle ab, während das Reaktionsgemisch eine schmutziggrüne Farbe annimmt. Als Endpunkt der Umwandlung wurde jener Moment betrachtet, in welchem beinahe die ganze Schmelze krystallinisch erstarrt war, was bei Anwendung der oben angegebenen Menge des Esters nach circa sieben Stunden der Fall war.

Nach dem Erkalten wurde in Alkohol gelöst und die grünlche Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Das beim Einengen der Mutterlauge sich abscheidende Product wurde aus demselben Lösungsmittel nochmals umkrystallisirt, woraus das Hydantoïn in warzenförmig angeordneten Nadeln anschiesst. Das auf diese Weise gewonnene Hydantoïn zeigt den schon bekannten Schmelzpunkt von 216°. Die Ausbeute betrug 0,7 g oder 60 pC. der Theorie, für Glycocoll berechnet 51 pC. der Theorie.

Ueberschreitet man beim Schmelzen des Hydantoïnsäureesters die genannte Temperatur, so erhält man eine schmierige Masse, die nur wenig Hydantoïn enthält.

b. Durch Behandeln des Hydantoïnsäureesters mit Salzsäure
gestaltet sich die Darstellungsweise des Hydantoïns zu einer eleganteren als die vorhergehende und ist derselben auch wegen besserer Ausbeute vorzuziehen.

Diese bereits von Mounceyrat²⁴⁾ bei der Darstellung substituirter Hydantoïne angewandte Methode wurde für die Bereitung des Hydantoïns in mehreren Fällen erprobt und folgendes Verfahren für das beste befunden:

Von beliebigen Mengen des Hydantoïnsäureesters wird in kochender 25procentiger Salzsäure eine fast gesättigte Lösung

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2393.

bereitet und diese verhältnissmässig kurze Zeit im Wasserbade weiter erwärmt. Es genügt z. B. $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen von 200 g des Esters, um seine vollständige Umwandlung in Hydantoïn zu bewirken. Lässt man nach genügend langem Erhitzen langsam erkalten, so scheidet sich die grösste Menge des Hydantoïns in schon fast reinem Zustande in Form langer Nadeln ab, die man aus Wasser nochmals umkrystallisirt. Durch Einengen der Mutterlauge und Umkrystallisiren der zweiten und auch der dritten Krystallisation aus Wasser gestaltet sich die Ausbeute an reinem Hydantoïn zu einer der Theorie nahezu entsprechenden.

Auch das nach dieser Methode dargestellte Hydantoïn zeigt den Schmelzp. 216° bei mittlerem Erhitzen.

Auch nach dem Eindampfen einer Lösung von einem Theil des Esters mit fünf Theilen concentrirter Salpetersäure und Umkrystallisiren des weissen Rückstandes aus Alkohol erhält man Hydantoïn vom oben angegebenen Schmelzpunkt.

Das Hydantoïn bedarf zur Lösung zwei bis drei Theile heissen Wassers und ungefähr 60 Theile siedenden Alkohols. In Aether so gut wie unlöslich, wird es aus seiner wässrigen Lösung beim Schütteln derselben mit Aether krystallinisch gefällt, scheidet sich aber aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether flockig ab. Das Hydantoïn ist nicht sublimirbar.

Wie mit dem Kaliumcyanat zu Hydantoïnsäureester, setzt sich der salzsaure Glycocollester in analoger Weise mit Kaliumsulfoeyanat zu dem entsprechenden Thiohydantoïnsäureester,

um. Schon beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen der beiden Agentien in der Kälte findet spontan Einwirkung statt, was sich durch die sofort erfolgende Fällung von Chlorkalium kundgibt. Wahrscheinlich bildet sich aber zunächst der rhodanwasserstoffsäure Glycocollester, dessen Umlagerung

in den isomeren Thiohydantoïnsäureester sich erst bei andauern-
dem Erhitzen seiner Lösung vollzieht. Zur

Darstellung des Thiohydantoïnsäureäthylesters

wurden concentrirte alkoholische Lösungen von 5 g salzsaurem Glycocollester und der berechneten Menge (ein Mol.) Rhodan-
kalium vier bis fünf Stunden in einem lebhaft siedenden Wasser-
bade erhitzt, nachher die vom Chlorkalium abfiltrirte Lösung im
Vacuum bei 40° eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig
Alkohol gelöst und durch freiwilliges Verdunstenlassen auskry-
stallisirt. Ausbeute 4,5 g, also 77,5 pC. der Theorie.

Der Thiohydantoïnsäureester ist leicht löslich in Wasser,
Alkohol und Benzol; unlöslich in Aether und Petroläther, wird
durch diese aus seiner alkoholischen Lösung als Oel abge-
schieden. Schmelzpunkt circa 65°.

0,2838 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3840 CO₂ und 0,1584 H₂O.
0,1662 g gaben 24,8 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ S	
C	37,04	36,89
H	6,17	6,20
N	17,28	17,07

Die Hoffnung, durch Schmelzen des Thiohydantoïnsäure-
esters zum normalen Thiohydantoïn,

zu gelangen, hat sich nicht verwirklicht. Erhitzt man nämlich
den Ester im Schwefelsäurebade auf 120°, so tritt unter Braun-
färbung langsam Zersetzung ein, die zu einem dicken, nach
Mercaptan riechenden Syrup führt. Denselben erhält man auch
bei längerem Verweilen des Esters im Wasserbade.

Ebensowenig ist es gelungen, durch Behandeln des Esters
mit Salzsäure zum Ziele zu kommen. Salzsäure bewirkt eine
die Verseifung überschreitende Spaltung, was aus der Bildung
von Chlorammonium zu ersehen war.

Auch der Versuch, durch längeres Erhitzen des Hydantoins selbst mit Phosphortrisulfid den Thiokörper zu erhalten, zeitigte kein positives Resultat, indem auch auf diese Weise ein unerquicklicher Syrup entsteht.

Endlich wurde versucht, durch Heranziehung der von E. Fischer²⁵⁾ in der Harnsäuregruppe mit Erfolg angewandten Sulfurierungsmethode ein geschwefeltes Hydantoin zu erhalten, es zeigte sich aber, dass bei der

Einwirkung von Schwefelammonium auf Hydantoin

letzteres eine Spaltung erleidet, wobei Glycocoll auftritt.

2 g Hydantoin, in 30 ccm gelbem Schwefelammonium, wie es zu analytischen Zwecken gebraucht wird, gelöst, wurden im Einschlussrohre zwei Stunden auf 150—155° erhitzt. Die nach dem Erhitzen fast farblos gewordene Lösung wurde im Wasserbade eingedampft und der weisse Rückstand — nach erfolgter Prüfung seines Verhaltens gegen Lösungsmittel — durch wiederholtes Auflösen in Wasser und darauffolgender Fällung mit dem doppelten Volum Alkohol gereinigt. So verfahren, wurde 1 g einer weissen Substanz gewonnen, die nicht die geringste Spur Schwefel enthält und annähernd den Schmelzpunkt des Glycocolls (230—236°) zeigt. Als solches wurde sie durch die Analyse identificirt.

0,2121 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2476 CO₂ und 0,1234 H₂O.

0,1851 g gaben 29,4 ccm Stickgas bei 18,5° und 769 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₃ H ₅ O ₂ N	
C	32,00	31,83
H	6,66	6,46
N	18,66	18,52

2. Derivate des Hydantoins.

Mit dem aus dem Hydantoinsäureester durch Behandeln mit Salzsäure in grösseren Mengen gewonnenen Hydantoin wurden — in Anbetracht der geringen Anzahl von bekannten

²⁵⁾ Diese Annalen **288**, 159.

Abkömmlingen — Versuche zur Darstellung von Derivaten angestellt. Bei dieser Gelegenheit hat sich die schon von anderer Seite gemachte Beobachtung der leichten Spaltbarkeit des Hydantoïnrings bestätigt. Während aber das Hydantoin schon bei der Einwirkung verhältnissmässig wenig energischer Agentien, wie z. B. von Schwefelammonium, eine Spaltung erfährt, zeigt es andererseits doch eine gewisse Resistenz, indem es z. B. sehr häufig die Neigung äussert, sich aus seinen Derivaten zurückzubilden.

Bei Besprechung der Hydantoïnderivate möchten wir zunächst über einen

Versuch zur Reduction des β -Nitrohydantoïns

berichten.

Nach der von Franchimont und Klobbie²⁶⁾ angegebenen, in dieser Körperklasse ganz allgemein brauchbaren Nitrirungsmethode löst man einen Theil Hydantoin in fünf Theilen „höchst concentrirter Salpetersäure“ und lässt diese Lösung langsam verdunsten. Um, nach häufigen Misserfolgen, den oft gebrauchten Begriff der „höchst concentrirten Salpetersäure“ festzulegen, wurden mehrere Nitrirungsversuche vorgenommen und es hat sich für diesen Zweck als am brauchbarsten die Salpetersäure erwiesen, welche man erhält, wenn rothe rauchende Salpetersäure in einem enghalsigen Kolben im Wasserbade so lange erhitzt wird, bis sie fast ganz farblos geworden ist. Nitriert man mit dieser Säure, so verläuft die Reaction stets ohne Entwicklung gefärbter Dämpfe; enthält sie — wenn auch nur geringe Mengen — salpetriger Säure, so entstehen, unter Freiwerden nitroser Dämpfe, nebenher schmierige Oxydationsproducte, die das Krystallisiren der festen Substanz erschweren.

Das nach dieser Methode dargestellte β -Nitrohydantoin zeigt den von den Verfassern mitgetheilten Schmelzp. 170°.

²⁶⁾ Rec. trav. chim. **7**, 12.

Dasselbe wurde in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Zinnchlorür zusammengebracht und das Reactionsgemisch nach einigem Stehen gelinde erwärmt, sodann bis zur quantitativen Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoffgas in der Wärme gesättigt. Der nach dem Abdampfen der filtrirten Lösung verbleibende Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt den Schmelzpunkt des Hydantoïns.

0,1246 g, bei 100° getrocknet, gaben 30,2 ccm Stickgas bei 20,5° und 763 mm Druck.

	Berechnet für Hydantoïn	Gefunden
N	28,00	27,45

Demnach findet hier keine Reduction, sondern directe Abspaltung der Nitrogruppe statt.

β-Acetylhydantoïn,

Die Constitution dieser Verbindung wurde in der Einleitung erörtert. Zu ihrer Darstellung wurden 5 g Hydantoïn mit einem Ueberschusse der zur Lösung nöthigen Menge Essigsäureanhydrids am Steigrohre drei Stunden lang erhitzt, dann aus dem etwas braun gefärbten Reactionsgemische der Acetylkörper durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vacuum bei 50—60° isolirt und aus vier Theilen Alkohol, woraus er in warzenförmig angeordneten, glänzenden Nadelchen anschießt, umkrystallisirt. Die Ausbeute ist eine der Theorie entsprechende. Das Acetylhydantoïn ist, ausser in Alkohol, auch in zwei Theilen Wasser von 100° löslich, woraus es sich in derben Nadeln abscheidet; unlöslich in Aether. Schmelzp. 143—144°.

0,2344 g, bei 80° getrocknet, gaben 0,3630 CO₂ und 0,0904 H₂O.
0,1568 g gaben 27 ccm Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.

	Berechnet für C ₅ H ₆ O ₃ N ₂	Gefunden
C	42,25	42,23
H	4,22	4,28
N	19,71	19,46

Dieses Acetylhydantoin bleibt nach dem Abdampfen seiner Lösung in fünf Theilen höchst concentrirter Salpetersäure ganz unverändert, aus welcher Thatsache auf die oben angeführte Constitutionsformel geschlossen wurde.

Ein nicht näher untersuchtes Bleisalz des Acetylhydantoins erhält man in büschelförmig angeordneten, glänzenden Nadeln, wenn man die mit Bleiacetat versetzte ammoniakalische Lösung des Acetylhydantoins längere Zeit sich selbst überlässt. Durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Acetylkörpers findet keine Abscheidung eines schwer löslichen Silbersalzes statt.

Iso-ε-methylhydantoin,

Diese Verbindung ist — wie bereits erwähnt — dem von Franchimont²⁷⁾ beschriebenen Methylhydantoin stereomer und stellt den ersten beobachteten Isomeriefall in der Klasse der einfachen Ureide dar. Das der Bereitungsweise dieses Körpers zu Grunde liegende Silbersalz des Hydantoins ist schon von Baeyer²⁸⁾ anlässlich der Entdeckung des Hydantoins aufgefunden worden; er erhielt es als amorphes Pulver durch Zusammenbringen von Silbernitrat mit Hydantoin in ammoniakalischer Lösung.

Zur präparativen Darstellung grösserer Mengen dieses Salzes ist es nöthig, die Ausfällung des Silberhydantoins in ziemlich verdünnter Lösung vorzunehmen; wendet man zu concentrirte Lösungen an, so wird durch den käsigen Niederschlag auch freies Hydantoin mitgerissen, dessen Entfernung aus dem sehr lichtempfindlichen Silberhydantoin mit einer nicht unbedeutenden Zersetzung des letzteren verbunden ist. Wir haben in mehreren Fällen bei Einhaltung nachstehender Arbeitsmethode sofort ein reines, fast ganz weisses Silberhydantoin erhalten.

²⁷⁾ Rec. trav. chim. **8**, 289.

²⁸⁾ Diese Annalen **130**, 160.

Zu einer Lösung von 17 g Silbernitrat in 300 ccm Wasser liessen wir unter fortwährendem Umrühren die mit der berechneten Menge (ein Mol.) Ammoniak versetzte Lösung von 10 g Hydantoïn in 200 ccm Wasser aus einem Tropftrichter langsam hinzufließen. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so erwärmt man über freier Flamme, bis sich derselbe zusammengeballt hat und gut filtrirbar geworden ist, worauf man ihn, nach dem Filtriren, mit heissem Wasser und dann mit Alkohol-Aether auswäscht und unter Lichtabschluss bei 100° trocknet. Das auf diese Weise in quantitativer Ausbeute gewonnene Material wurde in sehr fein zerriebenem Zustande zur Bereitung von Methylhydantoïn verwandt.

Die Methylierung selbst wurde durch Erhitzen des Silberhydantoïns mit Jodmethyl, ohne Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel, bewerkstelligt. Zu 5 g fein zerriebenem trockenem Silberhydantoïn, welches in ein Einschlussrohr gebracht war, wurde soviel Jodmethyl hinzugefügt, bis die ganze Masse von der Flüssigkeit eben durchtränkt erscheint, wozu es ungefähr der $1\frac{1}{4}$ fachen Menge Jodmethyls bedarf. Hierauf wurde während fünf Stunden auf 110—120° erhitzt. Das erkaltete Reactionsgemisch, mit Methylalkohol extrahirt, giebt an das Lösungsmittel einen tiefbraun gefärbten Körper ab, der sich beim Einengen der Lösung in gelben Krusten abscheidet. Diese bestehen aus dem zu gewinnenden Methylhydantoïn und zum grossen Theile aus regenerirtem Hydantoïn; sie wurden mit Methylalkohol noch einige Male gereinigt und dann, aus dem aus Hydantoïn und Methylhydantoïn bestehenden Gemenge, letzteres durch Sublimation im Sandbade bei 130—140° isolirt. Das ziemlich rasch sublimirende Methylhydantoïn setzt sich — wenn das Rohproduct von gefärbten Verunreinigungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol genügend befreit war — in einer Ausbeute von 6—8 pC. in schneeweissen, glänzenden Nadeln oder Flittern in reinem Zustande an.

0,2542 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3916 CO₂ und 0,1152 H₂O.
0,1462 g gaben 32,2 ccm Stickgas bei 25° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_6O_2N_2$	Gefunden
C	42,10	42,00
H	5,26	5,04
N	24,56	24,64

Das wiederholt auf diese Weise dargestellte Methylhydantoïn zeigt den Schmelzpt. 171° , während das ihm stereomere, nach der „Alkalimethode“ von Franchimont bereitete Methylderivat bei 184° schmilzt. Eine Depression des Schmelzpunktes war im Gemenge der beiden Isomeren nicht zu constatiren, vielmehr zeigte dasselbe genau das arithmetische Mittel der beiden Schmelzpunkte.

Das diesem neuen Methylhydantoïn entsprechende

β -Nitro- ε -methylhydantoïn,

hat sich in allen seinen Eigenschaften mit dem Franchimont'schen Nitromethylhydantoïn²⁹⁾ als identisch erwiesen.

Es wurde ebenso wie dieses durch Eindampfen mit einem Theil unseres Methylhydantoïns mit fünf Theilen höchst concentrirter Salpetersäure gewonnen; hierbei findet keine Gasentwicklung, ebensowenig ein Freiwerden rother Dämpfe statt, während der Rückstand völlig weiss erscheint. Derselbe wurde aus absolutem Alkohol, in dem er ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt und daraus in seideglänzenden, breiten Blättchen erhalten. Dieses Nitromethylhydantoïn zeigt denselben Schmelzpunkt wie das Franchimont'sche Product: 168° .

0,1512 g, im Vacuum getrocknet, gaben 35,8 ccm Stickgas bei 26° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_5O_4N_3$	Gefunden
N	26,41	26,27

Der Versuch, das noch unbekannte homologe Aethylhydantoïn nach diesen beiden Methoden — der „Alkali-“ und der

²⁹⁾ Rec. trav. chim. **8**, 289.

„Silbermethode“ — darzustellen, verlief in beiden Fällen nicht mit gleichem Resultate. Während die Einwirkung von Jodmethyl in Bezug auf die Ausbeute sich bei der „Silbermethode“ als günstiger erweist, zeigt das Jodäthyl ein ganz entgegengesetztes Verhalten. Es konnte bei Anwendung der „Alkalimethode“ ein gut charakterisirtes Aethylderivat, in besserer Ausbeute als das gleiche Methylhydantoin, gewonnen werden, keines aber durch die „Silbermethode“, bei der immer freies Hydantoin als Reactionsproduct auftrat.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass ein Aethylhydantoin bereits bekannt ist. Es ist von Heintz³⁰⁾ beschrieben und durch Zusammenschmelzen von Aethylglycocoll mit Harnstoff gewonnen worden. Doch hat der Autor die Constitution seiner Verbindung dahingestellt sein lassen. Da die Bildungsweise dieses Aethylhydantoins der des β -Methylhydantoins aus Sarkosin und Harnstoff entspricht, muss es aus den im ersten Theile vorliegender Arbeit erörterten Gründen (siehe Seite 356) als β -Aethylhydantoin,

betrachtet werden.

ϵ -Aethylhydantoin,

Diese Verbindung wurde unter Beibehaltung der von Franchimont für die Bereitung des Methylhydantoins angegebenen Mengenverhältnisse dargestellt. Danach wurde eine Lösung von zwei Theilen Kalilauge in 16 Theilen absoluten Alkohols mit drei Theilen Hydantoin und sechs Theilen Jodäthyl drei bis vier Stunden auf 100—110° erhitzt. Auf diese Weise erhält man ein rothbraun gefärbtes Reactionsgemisch, welches im Wasserbade zur Trockne eingedampft wird. Zur

³⁰⁾ Diese Annalen **133**, 65.

Isolirung des Aethylkörpers wird mehrere Male mit absolutem Aether extrahirt und der nach dem Abdunsten des letzteren verbleibende Rückstand aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt. Das Aethylhydantoïn krystallisirt aus Alkohol in concentrisch angeordneten, durchsichtigen Prismen, aus Wasser in rechtwinkligen Blättchen vom Schmelzp. 102° .

0,2500 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,4286 CO_2 und 0,1368 H_2O .
0,1018 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 23° und 766 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$	
C	46,87	46,75
H	6,25	6,08
N	21,88	21,65

Sein entsprechendes

β -Nitro- ε -Aethylhydantoïn,

wurde durch Eindampfen einer Lösung von einem Theile Aethylhydantoïn in der fünffachen Menge höchst concentrirter Salpetersäure, als ganz schwach gelb gefärbtes Oel, das im Vacuum leicht erstarrt, erhalten. Durch Waschen mit Aether lassen sich aus dem erstarrten Abdampfungsrückstande geringe Mengen schmieriger Verunreinigungen leicht entfernen, worauf man das trockne Rohproduct aus absolutem Alkohol, in dem es nicht leicht löslich ist, umkrystallisirt. Das Nitroäethylhydantoïn schießt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden, dünnen Blättchen vom Schmelzp. $95-96^{\circ}$ an.

0,1580 g, im Vacuum getrocknet, gaben 33,2 ccm Stickgas bei 23° und 768 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$	
N	24,27	23,92

Dichlorhydantoin,

Versuche, das Hydantoin durch Chlorphosphor in ein Chlorderivat überzuführen, waren von stetem Misserfolge begleitet. Erhitzt man nämlich Hydantoin mit Phosphoroxychlorid im Einschlussrohre, so erfolgt schon bei 80° vollständige Zersetzung, indem die ganze Masse verkohlt; diese Zerstörung tritt sogar schon beim Erhitzen bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke ein. Nachdem sich Phosphorpentachlorid und eine Auflösung von diesem in Phosphoroxychlorid zu Chlorirungszwecken ebenfalls als unbrauchbar erwiesen haben, wurde zu einem gelinder wirkenden Mittel, dem Chlorwasser, gegriffen und mit seiner Hülfe ein gut charakterisirtes Dichlorhydantoin gewonnen.

Zur Bereitung desselben wurden 3 g Hydantoin in 50 ccm Wasser gelöst und in diese Lösung bei einer Temperatur von 9—10° und Ausschluss directen Sonnenlichts drei Stunden lang aus einer Bombe Chlor eingeleitet. In dieser Zeit haben sich aus der Lösung prächtig seideglänzende Nadeln in reinem Zustande abgeschieden, die sofort abgesaugt und mit kaltem Wasser, dann mit Aether gewaschen werden, nachher im Vacuum zu trocknen sind. Die Ausbeute beträgt 3,6 g, also 72 pC. der Theorie.

Die in trockenem Zustande schneeweissen Krystalle zeigen den Schmelzp. 120—121° und sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Lässt man das Dichlorhydantoin auch nur kurze Zeit mit der chlorhaltigen Mutterlauge in Berührung, so zersetzt es sich unter Gasentwicklung.

0,2742 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,2119 CO₂ und 0,0248 H₂O.

0,1540 g gaben 22,2 ccm Stickgas bei 22° und 767 mm Druck.

0,1922 g „ 0,3264 AgCl.

	Berechnet für C ₃ H ₂ N ₂ O ₂ Cl ₂	Gefunden
C	21,30	21,07
H	1,18	1,00
N	16,57	16,48
Cl	42,01	42,00

Einen Constitutionsbeweis zu erbringen ist wegen der grossen Zersetzlichkeit dieser Verbindung in Lösungsmitteln nicht möglich gewesen. Es findet so z. B. schon beim Auflösen dieses Chlorderivates in Wasser Rückbildung von Hydantoin statt. Von der Vermuthung geleitet, das Chlor könne in γ -Stellung getreten sein, versuchten wir, den Chlorkörper in Parabansäure überzuführen, wodurch seine Constitution bewiesen wäre. In dieser Absicht liessen wir auf das Dichlorhydantoin in alkoholischer Lösung frisch bereitetes Silberoxyd einwirken, das isolirte Product erwies sich aber sowohl durch seinen Schmelzpunkt, als auch durch die Analyse als Hydantoin. Den gleichen Misserfolg hatte ein Oxydationsversuch mit Salpetersäure aufzuweisen, indem hierbei Nitrohydantoin erhalten wurde.

Ammoniak wirkt auf das Dichlorhydantoin in wässriger und in alkoholischer Lösung unter explosionsartiger Erscheinung ein, indem sich Hydantoin bildet.

3. Lacturaminsäureester und Lactylharnstoff.

Zum Lactylharnstoff, diesem nächsten Homologen des Hydantoïns, gelangt man, indem man vom

Alaninäthylesterchlorhydrat

ausgeht und analog wie beim Hydantoin verfährt. Zur Bereitung desselben übergiesst man je 10 g Alanin mit 30 cm absolutem Alkohol und leitet unter Erwärmen bis zum Sieden wohlgetrocknetes Salzsäuregas ein, bis vollständige Lösung erfolgt, was in sehr kurzer Zeit der Fall ist. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch nicht, vielmehr muss es für längere Zeit in das Vacuum gebracht und häufig umgerührt werden. Nach dem Erstarren der Masse saugt man ab, wäscht zweimal mit wenig Alkohol und trocknet im Vacuum. Die Mutterlauge erstarrt im luftverdünnten Raume nochmals, wodurch die Ausbeute an reinem Alaninester zu einer der Theorie nahezu entsprechenden ergänzt werden kann.

Die Darstellung des

Lacturaminsäureäthylesters,

wird bewerkstelligt durch Digestion concentrirter wässriger Lösungen von Alaninesterchlorhydrat und frisch präparirtem Kaliumcyanat. Nachdem man die beiden Lösungen zusammengebracht hat, erwärmt man zweckmässig unter stetem Umrühren auf 50° und bringt, sobald man die erste Abscheidung fester Substanz wahrnimmt, in ein Kältegemisch und lässt darin geraume Zeit verweilen, bis keine Abscheidung mehr erfolgt. Der so erhaltene Krystallbrei wird abgesaugt, mit wenig Wasser, nachher mit etwas Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Das trockne Rohproduct wird in Alkohol gelöst, von geringen Mengen mitgerissenen Chlorkaliums abfiltrirt und das eingeengte Filtrat zur Beschleunigung der Krystallisation mit wenig Aether versetzt. Daraus krystallisirt der Lacturaminsäureester, eine ziemlich stark hygroskopische Substanz, in langen, glänzenden Nadeln in einer Ausbeute von 76 pC. der Theorie. — Der Ester ist unlöslich in Aether, löslich in drei Theilen warmen Alkohols, in zwei Theilen Wasser, woraus er, wie aus Alkohol, in Nadeln vom Schmelzp. 93—94° krystallisirt.

0,2564 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,4214 CO₂ und 0,1702 H₂O.
0,1662 g gaben 25 cem Stickgas bei 19° und 762 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₂ O ₃ N ₂	
C	45,00	44,80
H	7,50	7,38
N	17,50	17,34

Die Alkoholabspaltung aus dem Ester wurde nach der zweckmässigeren Methode durch Behandeln mit Salzsäure bewirkt. Zwecks Bereitung des

Lactylharnstoffs³¹⁾,

nach diesem Verfahren wurden 1,5 g des Lacturaminsäureesters mit 50 ccm 25 procentiger Salzsäure im Wasserbade eine Stunde lang gekocht. In Folge seines geringen Krystallisationsvermögens scheidet sich der Lactylharnstoff aus der wässrigen Mutterlauge nicht ab; es muss nach erfolgter Filtration von schleimigen Verunreinigungen zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt werden. Aus diesem Lösungsmittel schiesst der Lactylharnstoff ziemlich träge in concentrisch angeordneten Nadeln an, die schon nach dem ersten Umkrystallisiren den von Urech³²⁾ angegebenen Schmelzpunkt 145° zeigen. Aus der angewandten Menge des Esters erhielten wir 0,9 g reinen Lactylharnstoff, d. i. 84 pC. der Theorie, für Alanin berechnet 65,7 pC. der Theorie.

0,2636 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4052 CO₂ und 0,1206 H₂O.
0,1422 g gaben 30 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.

	Berechnet für C ₄ H ₆ O ₂ N ₂	Gefunden
C	42,10	41,92
H	5,26	5,08
N	24,56	24,31

Acetyllactylharnstoff.

Diese Verbindung wurde durch längeres Kochen von Lactylharnstoff mit einem Ueberschusse der zur Lösung nöthigen Menge Essigsäureanhydrids erhalten. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum hinterbleibt ein gelb gefärbtes Oel, welches erst nach tagelangem Stehen im Exsiccator er-

³¹⁾ Vergl. Andreasch: Zur Kenntniss des Lactylharnstoffs, Monatsh. f. Chemie **23**, 803 (1902).

³²⁾ Diese Annalen **165**, 99 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1113. Vergl. Heintz, diese Annalen **169**, 125, der den Schmelzpunkt des Lactylharnstoffs mit 140° angiebt.

startet. Ist dies erfolgt, so krystallisirt man das Rohproduct aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, um; aus der alkoholischen Mutterlauge scheidet sich nach freiwilligem Verdunstenlassen des Lösungsmittels der Acetyllactylharnstoff in schönen sechsseitigen, dünnen und ganz durchsichtigen Blättchen vom Schmelzp. 129—131° ab.

0,2498 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,4214 CO₂ und 0,1106 H₂O.

0,1558 g gaben 24,8 ccm Stickgas bei 24° und 758 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₈ O ₂ N ₂	
C	46,15	46,00
H	5,13	4,92
N	17,95	17,80

(Geschlossen am 9. Juni 1903.)