

3. die Darstellung von Calciumborid aus Boroxyd und Calciumcarbid wahrscheinlich gemacht;

4. bei Borstickstoff der Beginn der Abgabe von Stickstoff im Kohlen-schiffchen bei ca. 2450° festgestellt;

5. aus Boroxyd, Kohle und Stickstoff bei einem Temperaturoptimum von 1500–1700° unter gewöhnlichem Druck in maximo 26–28% BN, unter höherem Druck jedoch mehr als 85% BN erhalten;

6. aus Borocalcit, Kohle und Stickstoff bei 1800° → 1400° nahezu die theoretische Ausbeute (46%) an gebundenem Stickstoff erhalten, wobei eine Druckerhöhung ohne jeden Einfluß bleibt;

7. ein elektrischer Druckofen konstruiert für Drucke bis zu 500 kg pro qcm und Temperaturen bis zu ca. 2500°.

Die Untersuchung soll in ähnlicher Weise auf die Synthese von Cyaniden ausgedehnt werden. Zur Beschaffung der — auch anderen Zwecken dienenden — Hochdruckapparatur standen uns zum Teil Mittel aus der städtischen Jagor-Stiftung zu Berlin zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei.

263. Wilhelm Traube und Richard Ascher: Über das Isohydantoin 2-Imino-4-keto-tetrahydro-oxazol und seine Homologen.

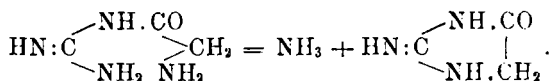
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juni 1913.)

Guanidin wirkt, wie der eine von uns kürzlich gezeigt hat¹⁾, auf die Ester der Fettsäuren und der α -halogen-substituierten Fettsäuren unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von Acidyl-guanidinen ein.

Etwas komplizierter verläuft die Reaktion zwischen Guanidin und α -Amino- und α -Oxy-säureestern. Wir fanden, daß diese Ester mit der Base nicht nur Alkohol abspalten, sondern daß bei der Reaktion gleichzeitig Ammoniak in Freiheit gesetzt wird.

Aus Guanidin und Glykokollester entsteht so Glykocyamidin, indem die Reaktion, wie man annehmen muß, in zwei Phasen verläuft. Es bildet sich zuerst [Amino-acetyl]-guanidin, das dann unter Verlust von Ammoniak und Schließung des Glyoxalin-ringes in das Glykocyamidin übergeht:



¹⁾ B. 43, 3586 [1910].

Bei der Reaktion zwischen Guanidin und α -Oxysäureestern, z. B. Glykolsäureester, entsteht dementsprechend zweifellos zuerst ebenfalls als Zwischenprodukt ein einfaches Acidylderivat der Base, das [Oxy-acetyl]-guanidin, $\text{NH}_2\text{.C}(\text{:NH})\text{.NH.CO.CH}_2\text{.OH}$.

Wenn dann aus diesem letzteren Ammoniak eliminiert wird, so sind zwei Möglichkeiten gegeben; es kann entweder ein Cyanamid-Derivat (Formel I) oder aber ein ringförmig konstituierter Körper, ein Derivat eines hydrierten Oxazols entstehen (Formel II):



in welchem letzterem Falle die Ammoniakabspaltung zwischen der Amino- und der Hydroxylgruppe des Oxyacetyl-guanidins erfolgt.

Da, wie festgestellt wurde, der in der Hydroxylgruppe äthylirte Glykolsäureester, der Äthoxy-essigsäureester mit Guanidin glatt unter Bildung nur von [Äthoxy-acetyl]-guanidin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CH}_2\text{.CO.NH.C}(\text{:NH})\text{.NH}_2$, reagiert, und da andererseits auch dieses letztere nicht zur Ammoniakabspaltung neigt, so war es von vornherein wahrscheinlich, daß bei der Ammoniak-Abspaltung aus dem Oxyacetyl-guanidin die freie Hydroxylgruppe dieses letzteren beteiligt ist, daß die Reaktion also unter Ringschluß erfolgt in analoger Weise wie bei dem oben erwähnten Übergange des Aminoacetyl-guanidins in Glykocyamidin.

Die chemischen Eigenschaften des aus der Reaktion zwischen Guanidin und Glykolsäureester hervorgehenden Körpers lassen vollends keinen Zweifel, daß ein der Formel II entsprechender Körper, d. h. ein 2-Imino-4-keto-tetrahydro-oxazol vorliegt.

Dasselbe ist einerseits ein Analogon des Malyschen Pseudothiohydantoin, andererseits ein Isomeres des Baeyerschen Hydantoin, weshalb man es auch als Iso- oder Pseudo-hydantoin bezeichnen kann.

Das Isohydantoin ist eine schwache Base, die in der Kälte mit Mineralsäuren gut krystallisierende Salze bildet. Beim Erwärmen mit Säuren erfolgt dagegen eine Reaktion, die völlig derjenigen entspricht, die bei der Einwirkung von Säuren auf Pseudothiohydantoin vor sich geht. Es spaltet sich in beiden Fällen hydrolytisch Ammoniak ab, indem bekanntlich aus dem Pseudothiohydantoin die sogenannte Senfölessigsäure, das Diketo-tetrahydrothiazol sich bildet, während aus dem hier in Rede stehenden Isohydantoin ein Körper der Formel $\text{O:C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH.CO} \\ \searrow \text{O-CH}_2 \end{array}$ ein Diketo-tetrahydro-oxazol entsteht. Dieses letztere, ein bei 89—90° schmel-

zender und unter vermindertem Druck unzersetzt destillierender Körper, stellt mithin das sauerstoffhaltige Analogon der Senföl-essigsäure dar.

Die so leicht unter dem Einflusse von Säuren erfolgende hydrolytische Ammoniak-Abspaltung würde, wie hervorgehoben sei, nicht zu deuten sein, wenn man dem aus Guanidin und Glykolsäureester entstehenden Körper die obige Formel I, d. h. die Formel eines Oxyacetyl-cyanamids¹⁾ zuerteilen würde.

Die Homologen des Isohydantoin entstehen aus Guanidin und den Estern der Homologen der Glykolsäure. Wir haben unter Verwendung des Milchsäure- und Mandelsäureesters das Methyl- und Phenyl-isohydantoin dargestellt und beide in die entsprechenden Diketo-tetrahydro-oxazole übergeführt.

Ein [Oxy-methyl]-isohydantoin haben wir durch Einwirkung von Guanidin auf Glycerinsäureester gewonnen.

Isohydantoin (2-Imino-4-keto-tetrahydro-oxazol), $C_3H_4N_2O_2$.

Zur Gewinnung des Isohydantoin werden 20 g Glykolsäureester mit etwa der berechneten Menge 50-prozentiger alkoholischer Guanidinlösung versetzt, wonach alsbald lebhaft Erwärmung und Entwicklung von Ammoniak einsetzt. Nach kurzer Zeit beginnen Krystallnadeln sich abzuscheiden, bis schließlich das Gemisch zu einem festen Brei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann aus etwa der 10-fachen Menge verdünnten Alkohols umkrystallisiert.

Die Ausbeuten an Rohprodukt schwanken zwischen 40 und 50% der theoretisch berechneten.

Der aus Alkohol in großen, starkbrechenden Prismen krystallisierende Körper beginnt bei 240° zu sintern und schmilzt bei 246—247° unter völliger Zersetzung.

0.1393 g Sbst.: 0.1835 g CO_2 , 0.0497 g H_2O . — 0.1543 g Sbst.: 37.5 cm N (20°, 750 mm).

$C_3H_4N_2O_2$. Ber. C 36.00, H 4.00, N 28.00.
Gef. » 35.93, » 3.99, » 27.61.

Das Isohydantoin ist in Wasser, besonders in der Wärme, sehr leicht löslich. Absoluter Alkohol löst es schwer und die übrigen gewöhnlichen organischen Lösungsmittel so gut wie gar nicht.

¹⁾ Ein der obigen Formel I entsprechender Körper bzw. das nächste Homologe dieses Körpers, das Cyanamid-Derivat der Milchsäure, $HO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CN$, liegt nach den Untersuchungen von Mertens (J. pr. [2] 17, 34) in einer Verbindung vor, die bei der Einwirkung von Cyanamid auf Lactid bei Gegenwart von Kalium- oder Natriumäthylat entsteht. Ob diese Verbindung tatsächlich ein Derivat des Cyanamids, oder ob sie etwa identisch ist mit dem hier weiter unten beschriebenen Methyl-isohydantoin, welches wir aus Guanidin und Milchsäureester dargestellt haben, müßte noch untersucht werden.

Auf Lackmuspapier reagiert die wäßrige Lösung neutral; doch ist die Substanz offenbar basisch und es gelang, auf folgendem Wege ein gut krystallisierendes salzsaures Salz zu erhalten.

1 g Isohydantoin wurde in einem Überschuße alkoholischer Salzsäure gelöst und die Lösung im Exsiccator über Natronkalk verdunstet. Hierbei schied sich das Chlorhydrat in rhombischen Tafeln ab, die bei 152° zu sintern begannen und bei 164° unter Zersetzung schmolzen.

0.1410 g Sbst.: 24.7 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1991 g Sbst.: 0.2140 g AgCl.

$C_3H_4N_2O_3 \cdot HCl$. Ber. N 20.53, Cl 25.97.

Gef. » 20.22, » 26.43.

Andererseits bildet das Isohydantoin auch mit einigen Schwermetallen Salze. Fügt man zu der ammoniakalischen Lösung des Körpers eine ebensolche von Silbernitrat, so fällt eine in viel heißem Wasser lösliche Silberverbindung aus. Ammoniakalische Kupferlösung gibt eine hellblau gefärbte Fällung des Kupfersalzes des Isohydantoin.

Durch Kochen mit Barytwasser wird das Isohydantoin in Ammoniak, Kohlensäure und Glykolsäure gespalten.

2.4-Diketo-tetrahydro-oxazol, $C_3H_3NO_3$.

Kocht man Isohydantoin mit alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler, so tritt zunächst klare Lösung ein; nach einiger Zeit erfolgt indessen Abscheidung von Chlorammonium. Nach 1—1½-stündigem Kochen läßt man abkühlen, trennt die Flüssigkeit vom auskrystallisierten Salmiak und dampft sie im Vakuum unter mehrfacher Erneuerung des Alkohols bis zum Vertreiben aller Salzsäure ein.

Es verbleibt eine aus Diketo-tetrahydro-oxazol und Ammoniumchlorid bestehende farblose Krystallmasse, der man das erstere durch Behandeln mit Äther entzieht.

Das Gewicht des nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Körpers beträgt 40 % vom Gewichte des Ausgangsmaterials.

Läßt man die wäßrige Lösung des 2.4-Diketo-tetrahydro-oxazols langsam verdunsten, so scheiden sich wohlausgebildete Tafeln ab, die bei 89—90° zu einem farblosen Öl schmelzen, das seinerseits unter 11 mm Druck bei 173° unzersetzt destilliert.

In Wasser, Alkohol und Essigester ist das 2.4-Diketo-tetrahydro-oxazol sehr leicht löslich, etwas schwerer in Äther; von Ligroin wird es fast gar nicht aufgenommen. Die wäßrige Lösung zeigt saure Reaktion.

0.1489 g Sbst.: 0.1931 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.2746 g Sbst.: 33 ccm N (17°, 753 mm).

$C_3H_3O_3N$. Ber. C 35.63, H 2.99, N 13.87.

Gef. » 35.37, » 2.99, » 13.79.

Methyl-isohydantoin (2-Imino-4-keto-5-methyl-tetrahydro-oxazol), $C_4H_6N_2O_2$.

Vermischt man Milchsäureester mit einer konzentrierten, etwa 50-prozentigen, alkoholischen Guanidinlösung, so erfolgt unter lebhafter Erwärmung Abscheidung des Methyl-isohydantoins, die nach etwa 10–15 Stdn. beendet ist.

Die aus heißem Wasser umkrystallisierte Verbindung bildet irisierende Blättchen vom Schmp. 226° . Aus 12 g Milchsäureester erhält man etwa 8 g Methylisohydantoin, entsprechend 70% der theoretischen Ausbeute.

0.1205 g Sbst.: 0.1870 g CO_2 , 0.0608 g H_2O . — 0.0778 g Sbst.: 16.3 ccm N (19° , 761 mm).

$C_4H_6N_2O_2$. Ber. C 42.10, H 5.30, N 24.56.

Gef. » 42.32, » 5.64, » 24.14.

Das Methyl-isohydantoin wird von Wasser nur schwer benetzt, löst sich in der Hitze aber leicht darin. Von warmem Alkohol wird es ebenfalls leicht aufgenommen; schwer löslich ist es in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

Es löst sich ferner leicht in Säuren und wird aus einer solchen Lösung durch Neutralisieren mit Ammoniak oder Alkalien wieder abgeschieden. Aus heißer alkoholischer Salzsäure krystallisiert beim raschen Erkalten das Chlorhydrat des Methyl-isohydantoins in spitzen, zu Rosetten vereinigten Nadelchen aus.

Die Analyse dieses letzteren ergab:

0.1781 g Sbst.: 0.2069 g CO_2 , 0.0757 g H_2O . — 0.1090 g Sbst.: 17.4 ccm N (17° , 766). — 0.1260 g Sbst.: 0.1198 g AgCl.

$C_4H_6N_2O_2 \cdot HCl$. Ber. C 31.89, H 4.68, N 18.62, Cl 23.55.

Gef. » 31.68, » 4.98, » 18.67, » 23.51.

2.4-Diketo-5-methyl-tetrahydro-oxazol, $C_4H_5NO_3$.

10 g Methyl-isohydantoin wurden $1\frac{1}{2}$ Stunden mit einem Überschuße verdünnter alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Es erfolgte zuerst Lösung, bald schieden sich indessen reichliche Mengen Chlorammonium ab, welche abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde darauf bis zum Verdampfen alles Chlorwasserstoffs eingengt und der zum Teil noch aus Salmiak bestehende Rückstand öfters mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat, Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb eine klare sirupöse Flüssigkeit, deren Gewicht 3.2 g betrug und welche unter einem Druck von 15 mm bei $156\text{--}161^\circ$ überdestillierte.

Durch Einstellen des Destillates in eine Kältemischung und andauerndes Reiben mit einem Glasstabe gelang es, den Sirup zum Krystallisieren zu bringen. Die Krystalle erwiesen sich indessen als stark hygroskopisch und zerflossen beim Liegen an der Luft. Sie sinterten bei 39° und waren bei $44\text{--}45^\circ$ völlig geschmolzen.

Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals destilliert und der bei 169—170° unter einem Druck von 18—19 mm übergehende Anteil besonders aufgefangen. Trotzdem die Substanz sofort in Kügelchen gefüllt wurde, hatte sie bereits Wasser angezogen, so daß die Analysenresultate nicht genau stimmend ausfielen.

0.1165 g Sbst.: 0.1732 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1259 g Sbst.: 0.1920 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.2675 g Sbst.: 28.2 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1579 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 755 mm).

C₉H₈NO₃. Ber. C 41.72, H 4.38, N 12.17,
Gef. » 40.55, 41.59, » 5.22, 4.96, » 11.98, 11.83.

Das 2.4-Diketo-5-methyl-tetrahydrooxazol ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester, schwer löslich in Benzol und Ligroin und scheidet sich aus allen diesen Solvenzien als Öl aus.

Phenyl-isohydantoin (2-Imino-4-keto-5-phenyl-tetrahydro-oxazol), C₉H₈N₂O₂.

Durch Vermischen von Mandelsäureester mit einer äquivalenten Menge Guanidin in konzentrierter alkoholischer Lösung erhält man in einer fast 90-prozentigen Ausbeute das bei 256—257° unter Zersetzung schmelzende Phenyl-isohydantoin.

Die Krystalle der Verbindung lösen sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser und kommen beim Abkühlen der Lösungsmittel fast vollständig wieder heraus.

0.1015 g Sbst.: 0.2284 g CO₂, 0.0417 g H₂O. — 0.1052 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 761 mm).

C₉H₈N₂O₂. Ber. C 61.34, H 4.58, N 15.91.
Gef. » 61.37, » 4.59, » 15.44.

Das Nitrat des Phenylisohydantoins scheidet sich aus einer Auflösung des letzteren in verdünnter Salpetersäure nach einigem Stehenlassen in Form prismatischer Krystalle ab, welche sich bei 133° zersetzen.

0.1994 g Sbst.: 0.2464 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1519 g Sbst.: 22.6 ccm N (18°, 762 mm).

C₉H₈N₂O₂·HNO₃. Ber. C 45.17, H 3.79, N 17.58.
Gef. » 44.98, » 4.01, » 17.22.

5-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydro-oxazol, C₉H₇NO₃.

Zur Überführung in das 5-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydro-oxazol werden 3 g Phenyl-isohydantoin mit etwa 50 ccm verdünnter Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Zunächst geht alles in Lösung, bald aber setzen sich am Boden des Gefäßes schwach gelblich gefärbte Öltröpfchen ab und beim darauf folgenden Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit farblosen, großblättrigen Krystallen des Phenyl-diketo-tetrahydro-oxazols.

Diese werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann aus etwa der 15-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert.

Die Verbindung wird so in glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 108° liegt und welche sich in Alkohol, Äther, Essigester leicht, schwerer in Ligroin und Benzol lösen.

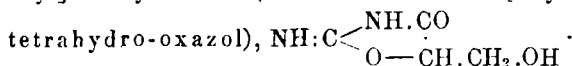
0.1318 g Sbst.: 0.2950 g CO_2 , 0.0517 g H_2O . — 0.0921 g Sbst.: 6.6 ccm N (20° , 763 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$. Ber. C 61.00, H 3.98, N 7.91.

Gef. » 61.04, » 4.38, » 8.05.

Durch Kochen mit Baryt wird das 5-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydro-oxazol in Mandelsäure, Ammoniak und Kohlendioxyd gespalten.

[Oxy-methyl]-isohydantoin (2-Imino-4-keto-5-[oxy-methyl]-



3 g Glycerinsäure-methylester wurden in absolut methylalkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Guanidin — gleichfalls in Methylalkohol gelöst — versetzt, wobei nach kurzer Zeit infolge der Reaktionswärme der Alkohol ins Sieden geriet. Aus der resultierenden dicken öligen Masse schieden sich im Verlauf mehrerer Tage Krystalle ab, die scharf abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und dann auf Ton gebracht wurden.

Durch Umkrystallisieren aus sehr wenig Wasser erhielt man kleine Prismen vom Schmp. 197° .

Aus der angewandten Menge des Glycerinsäureesters wurden so nur 0.5 g reines Oxymethyl-isohydantoin erhalten; etwas gesteigert wurde die Ausbeute, als man in äthylalkoholischer Lösung arbeitete.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und sehr schwer in den anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

0.1264 g Sbst.: 0.1708 g CO_2 , 0.0554 g H_2O . — 0.0961 g Sbst.: 18.0 ccm N (23° , 758 mm).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 36.92, H 4.61, N 21.54.

Gef. » 36.85, » 4.90, » 21.10.

Glykocyamidin aus Glykokollester und Guanidin.

Vermischte man Glykokollester mit der äquivalenten Menge freien Guanidins, so trat lebhafte Reaktion ein, in deren Verlauf reichliche Abspaltung von Ammoniak zu bemerken war, und schließlich erstarrte das Gemisch zu einem dicken Krystallbrei.

Der nach dem Abpressen auf Ton aus wenig Wasser umkrystallisierte Körper erwies sich als Glykocyamidin sowohl durch sein Verhalten gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, Quecksilberchlorid-, Zinkchlorid-, Kupferacetat- und Ferrichlorid-Lösung, als auch durch die Analyse.

0.1712 g Sbst.: 0.2292 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1590 g Sbst.: 57.6 ccm N (15°, 748 mm).

C₃H₅N₃O. Ber. C 36.36, H 5.05, N 42.42.

Gef. » 36.51, » 5.31, » 41.70.

[Äthoxy-acetyl]-guanidin und [Äthoxy-propionyl]-guanidin.

Äquivalente Mengen des nach der Methode von Schreiner dargestellten Äthoxy-essigesters und Guanidins wurden in konzentrierter absolut alkoholischer Lösung gemischt, worauf alsbald starke Erwärmung, aber keine Abspaltung von Ammoniak wahrzunehmen war. Nach wenigen Stunden war die Lösung von auskrystallisiertem Äthoxyacetyl-guanidin erfüllt, welches abfiltriert und für die Analyse aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1144 g Sbst.: 0.1744 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.1372 g Sbst.: 35.2 ccm N (26°, 763 mm).

C₅H₁₁N₃O₂. Ber. C 41.38, H 7.60, N 29.03.

Gef. » 41.56, » 7.71, » 28.91.

Das Äthoxyacetyl-guanidin ist leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer löslich in Aceton und fast unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßrige Lösung zeigt alkalische Reaktion. Der Schmelzpunkt des Äthoxyacetyl-guanidins liegt bei 162°.

Das Äthoxypropionyl-guanidin wurde durch Einwirkung von Guanidin auf Äthoxy-propionsäureester in konzentrierter alkoholischer Lösung erhalten und entstand dabei in einer Ausbeute, die 80 % der theoretisch berechneten entspricht. Die Verbindung schmilzt bei 196° und entspricht in ihrem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln ungefähr dem Äthoxyacetyl-guanidin.

0.1505 g Sbst.: 0.2488 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.1351 g Sbst.: 30.2 ccm N (20°, 767 mm).

C₆H₁₃N₃O₂. Ber. C 45.28, H 8.17, N 26.41.

Gef. » 45.08, » 8.32, » 25.84.

264. C. Liebermann: Erwiderung an Hrn. A. Kronstein.

(Eingegangen am 17. Juni 1913.)

In einer in der vorletzten Nummer dieser Berichte (S. 1812) erschienenen Notiz: »Zur Kenntnis der Polymerisation« beschwert sich Hr. A. Kronstein darüber, daß M. Kardos und ich in unserer letzten Abhandlung über Polyzimtsäure¹⁾ in sein Arbeitsgebiet eingegriffen und seine früheren Arbeiten über diesen Gegenstand nicht genügend berücksichtigt hätten.

¹⁾ B. 46, 1055 [1913].