

einiger Tropfen 2 *n* NaOH. Die sich beim Erkalten abscheidenden Kristalle werden aus Toluol umkristallisiert. Gelbliche Blättchen, Schmp. 202°.

p-Diacetylbenzol: 400 mg XI werden mit 1 g Schwefel 30 Min. bei 180–190° erhitzt, dabei setzt sich das *p*-Diacetylbenzol in farblosen Kristallen an der kälteren Wandung des Kolbens ab. Der Kolbeninhalt wird mit Alkohol und A-Kohle gekocht und filtriert. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleiben farblose Kristalle, Schmp. 108°¹²⁾.

WALTER RIED und ADAM URSCHEL¹⁾

Äthinierungsreaktionen, II²⁾

UMSETZUNG VON MONOSUBSTITUIERTEN ACETYLEN-DERIVATEN MIT CYCLOHEXANDION-(1.4) UND CYCLOHEXANDION-(1.2)

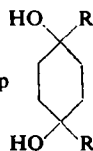
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 31. Juli 1957)

Cyclohexandion-(1.4) und Cyclohexandion-(1.2) reagieren mit Acetylenderivaten zu Dialkinolen, die sich durch Hydrierung oder Hydratisierung in eine Reihe anderer Di-tert.-carbinole überführen lassen. Glykolspaltung der hydrierten 1.2-substituierten 1.2-Cyclohexandiole ergibt die entsprechenden offenkettigen Diketone.

Die Anlagerung von Phenylacetylen, Propargylalkohol oder Methoxybutenin an Cyclohexandion-(1.4) bzw. Cyclohexandion-(1.2) führt zu den in Tab. 1 und 2 aufgeführten Verbindungen. Die Umsetzungen wurden entweder nach der sog. FAVORSKI-Methode³⁾ (Methode a) oder mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak⁴⁾ (Methode b) durchgeführt.

Tab. 1. Reaktionsprodukte des Cyclohexandions-(1.4) vom Typ



Verb.	R	Bezeichnung	Darst.-Methode	Schmp.
I	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	1.4-Bis-phenyläthynyl-cyclohexandiol-(1.4)	b	183°
II	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	1.4-Bis-[3-hydroxy-propin-(1)-yl-(1)]-cyclohexandiol-(1.4)	a	205°
III	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{OCH}_3$	1.4-Bis-[4-methoxy-buten-(3)-in-(1)-yl-(1)]-cyclohexandiol-(1.4)	b	168°

¹²⁾ P. PFEIFFER, K. KOLLBACH und E. HAACK, Liebigs Ann. Chem. **460**, 138 [1928], geben für das *p*-Diacetylbenzol einen Schmp. von 110–111° an.

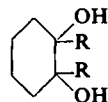
¹⁾ A. URSCHEL, Diplomarb. Univ. Frankfurt a. M. 1957.

²⁾ I. Mitteil.: W. RIED und H.-J. SCHMIDT, Chem. Ber. **90**, 2499 [1957], vorstehend.

³⁾ A. FAVORSKI und M. SKOSSAREWSKI, C. **1905** II, 1018.

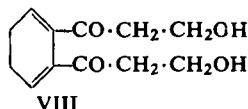
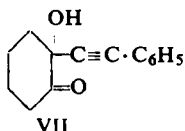
⁴⁾ T. H. VAUGHN, R. R. VOGT und J. A. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2120 [1934].

Tab. 2. Reaktionsprodukte des Cyclohexandions-(1.2) vom Typ



Verb.	R	Bezeichnung	Darst.-Methode	Schmp.
IV	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	1.2-Bis-phenyläthinyll-cyclohexandiol-(1.2)	b	115°
V	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	1.2-Bis-[3-hydroxy-propin-(1)-yl-(1)]-cyclohexandiol-(1.2)	b	192°
VI	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{OCH}_3$	1.2-Bis-[4-methoxy-buten-(3)-in-(1)-yl-(1)]-cyclohexandiol-(1.2)	b	109°

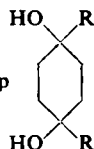
Bei der Umsetzung von Cyclohexandion-(1.2) mit Phenylacetylen wurde auch die Bildung eines Monoalkinols (1-Phenyläthinyll-cyclohexanol-(1)-on-(2)) (VII) beobachtet.



Weiter sei erwähnt, daß sich bei der Umsetzung von Propargylalkohol mit Cyclohexandion-(1.2) als Nebenprodukt in einigen Fällen 2.3-Bis-[3-hydroxy-propionyl]-cyclohexadien-(1.3) (VIII) bildete. Offenbar erfolgt schon im schwach sauren Medium Umlagerung des Dialkinols V im Sinne einer sog. RUPE-Umlagerung⁵⁾ in VIII, dessen Konstitution durch Bildung eines Bis-2.4-dinitrophenylhydrazons bewiesen werden konnte. Diese leichte Umlagerung ist insofern bemerkenswert, als es z.B. im Falle des 1.2-Diäthinyll-cyclohexandiols-(1.2) nicht möglich ist, mit konz. Ameisensäure selbst unter energischen Bedingungen zum 2.3-Diacetyl-cyclohexadien-(1.3) zu gelangen²⁾.

Die Hydrierung der dargestellten Dialkinole zu den gesättigten tert. Dicarbinolen wird mit Raney-Nickel in absol. Alkohol durchgeführt und ergibt die in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten Verbindungen.

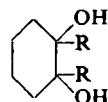
Tab. 3. Gesättigte Dicarbinole vom Typ



Verb.	R	Bezeichnung	Schmp.	durch Hydrier. v. Verb.
IX	$-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	1.4-Bis-[2-phenyl-äthyl-(1)]-cyclohexandiol-(1.4)	141—142°	I
X	$-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	1.4-Bis-[3-hydroxy-propyl-(1)]-cyclohexandiol-(1.4)	192—193°	II
XI	$-(\text{CH}_2)_4\cdot\text{OCH}_3$	1.4-Bis-[4-methoxy-butyl-(1)]-cyclohexandiol-(1.4)	88—89°	III

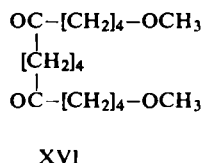
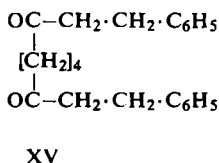
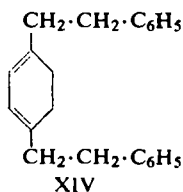
⁵⁾ H. RUPE und E. KAMBLI, *Helv. chim. Acta* **9**, 672 [1926]; vgl. auch M. F. ANSELL, J. W. HANCOCK und W. J. HICKINBOTTOM, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 911.

Tab. 4. Gesättigte Dicarbinole vom Typ



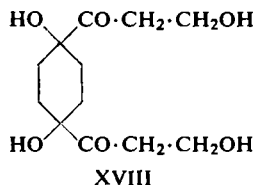
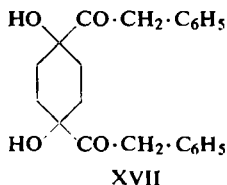
Verb.	R	Bezeichnung	Schmp.	durch Hydrier. v. Verb.
XII	$-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	1.2-Bis-[2-phenyl-äthyl-(1)]-cyclohexandiol-(1.2)	112–113°	IV
XIII	$-\text{[CH}_2\text{]}_4\cdot\text{OCH}_3$	1.2-Bis-[4-methoxy-butyl-(1)]-cyclohexandiol-(1.2)	50°	VI

Bei dem Versuch, IX mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin in das Bis-*p*-nitrobenzoat überzuführen, trat unter Wasserabspaltung Bildung des 1.4-Bis-[2-phenyl-äthyl-(1)]-cyclohexadiens-(1.3) (XIV) ein. Die Lage der Doppelbindungen hierin ist nicht völlig gesichert.



Die Oxydation des gesättigten Dicarbinols XII mit Bleitetraacetat führt unter Aufspaltung des Ringes zu 1.10-Diphenyl-decandion-(3.8) (XV). Entsprechend erhält man aus XIII das 1.14-Dimethoxy-tetradecandion-(5.10) (XVI). Beide Diketone geben gut kristallisierende 2.4-Dinitrophenylhydrazone.

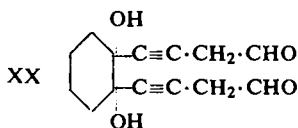
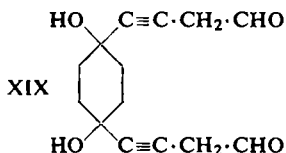
Einwirkung von Quecksilber(II)-acetat in essigsaurer Lösung auf das Dialkinol I liefert unter Hydratisierung der Dreifachbindung das 1.4-Bis-phenylacetyl-cyclohexandiol-(1.4) (XVII), und analog erhält man aus II das 1.4-Bis-[3-hydroxy-propionyl]-cyclohexandiol-(1.4) (XVIII). Beide Verbindungen wurden durch Bildung des Bis-2.4-dinitrophenylhydrazons von unverändertem Ausgangsmaterial getrennt und als solches nachgewiesen.



Die Verseifung der Methoxygruppen in den Methoxybutenincarbinolen III bzw. VI zum Aldehyd versuchten wir in verd. Schwefelsäure oder Oxalsäure durchzuführen, in Analogie zu Versuchen von Th. HERBERTZ⁶⁾ mit anderen Methoxybuteninverbindungen. Dabei erhielten wir jedoch nur zähe Polymerisationsprodukte.

⁶⁾ Chem. Ber. **85**, 476 [1952].

Verwendet man dagegen an Stelle der genannten Säuren eine salzsaure 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung, so lassen sich der aus III entstandene Dialdehyd 1,4-Bis-[butin-(1)-al-(4)-yl-(1)]-cyclohexandiol-(1,4) (XIX) und der aus VI gebildete Dialdehyd 1,2-Bis-[butin-(1)-al-(4)-yl-(1)]-cyclohexandiol-(1,2) (XX) als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachweisen.



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS A.G., insbesondere Herrn Dr. W. FRANKE, danken wir für die Überlassung von Chemikalien, Frau H. SPIETSCHKA und Frl. D. DETIG für die Anfertigung der Mikroanalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Methode a

1,4-Bis-[3-hydroxy-propin-(1)-yl-(1)]-cyclohexandiol-(1,4) (II): 10 g Cyclohexandion-(1,4) und 15 g Propargylalkohol werden in 200 ccm Toluol gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren setzt man 30 g gepulvertes Kaliumhydroxyd zu, rührt 2 Stdn. bei Zimmertemperatur und 3 Stdn. bei Wasserbadtemperatur, nimmt dann mit 200 ccm Eiswasser auf und neutralisiert mit 4*n* H₂SO₄. Die Toluolschicht wird verworfen. Die wäßrige Lösung wird mit Tierkohle gereinigt und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Den festen Rückstand kocht man 2 Stdn. unter Rückfluß mit 200 ccm absol. Alkohol, filtriert und dampft das Filtrat auf 30 ccm ein. Nach 2–3 tägigem Aufbewahren bei –15° fällt das Produkt pulverig aus. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 205°. Ausb. 2–3 g (10–15 %).

C₁₂H₁₆O₄ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.25 H 7.28

Die beiden primären Hydroxylgruppen lassen sich in 2*n* NaOH in der Kälte mit Benzoylchlorid verestern. Schmp. des Dibenzoats 139° (aus Alkohol).

C₂₆H₂₄O₆ (432.5) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 72.35 H 5.64

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dialkinole nach Methode b

Zu einer in üblicher Weise aus der berechneten Menge Natrium (2 Moll. Natrium pro Mol. der Dicarbonylverbindung) hergestellten Lösung von Natrium in flüss. Ammoniak gibt man etwa 200 mg fein pulverisiertes Eisen(III)-nitrat. Die Umsetzung des Natriums zu Natriumamid ist beendet, wenn die Blaufärbung verschwunden ist. Zu dem Reaktionsgemisch gibt man nun das Acetylenderivat, in Toluol gelöst, tropfenweise zu. Nach 30 Min. setzt man die Dicarbonylverbindung, ebenfalls in Toluol gelöst, zu und setzt das Rühren bei –35° den ganzen Tag fort. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks über Nacht werden die restlichen Spuren NH₃ an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, der Rückstand wird vorsichtig in Eiswasser gegossen und sofort mit 4*n* H₂SO₄ neutralisiert. Man filtriert und trennt die Toluolschicht ab. Der Rückstand und die Toluolphase werden mit Wasser gut gewaschen und vereinigt. Man kocht auf und reinigt mit A-Kohle. Nach Einengung der Toluollösung i. Vak. kristallisiert das Anlagerungsprodukt aus. Nach dieser Methode wurden die unter a–e aufgeführten Verbindungen hergestellt:

a) *1.4-Bis-phenyläthynyl-cyclohexandiol-(1.4) (I)*: Schmp. 183° (aus Toluol oder Alkohol). Ausb. 13 % d. Th.

$C_{22}H_{20}O_2$ (316.4) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.78 H 6.32

b) *1.4-Bis-(4-methoxy-buten-(3)-in-(1)-yl-(1))-cyclohexandiol-(1.4) (III)*: Schmp. 168° (aus Toluol). Ausb. 15 % d. Th.

$C_{16}H_{20}O_4$ (276.3) Ber. C 69.54 H 7.30 Gef. C 69.94 H 7.31

c) *1-Phenyläthynyl-cyclohexanol-(1)-on-(2) (VII) und 1.2-Bis-phenyläthynyl-cyclohexanol-(1.2) (IV)*: Nach Aufnahme des Produktes in Wasser wird die Toluolschicht abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Äther nachextrahiert. Man wäscht die vereinigten organischen Extrakte gut mit Wasser und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab. Es resultiert eine zähe Flüssigkeit, die i. Hochvak. unter Stickstoff fraktioniert destilliert wird.

Frakt. I, Sdp._{0.7} 137—139°, stellt eine schwach gelbe, viskose Flüssigkeit dar, die *Verb. VII* entspricht. Sie gibt ein orangerotes *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, Schmp. 174°.

$C_{20}H_{18}O_5N_4$ (394.4) Ber. N 15.21 Gef. N 15.17

Frakt. II, Sdp._{0.7} 230—235°, Schmp. 115° (aus Toluol), entspricht *Verb. IV*. Ausb. 13% d.Th.

$C_{22}H_{20}O_2$ (316.4) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.27 H 6.45

d) *1.2-Bis-(3-hydroxy-propin-(1)-yl-(1))-cyclohexandiol-(1.2) (V)*: Nach der Aufnahme des Reaktionsproduktes in Wasser erfolgt die weitere Aufarbeitung analog Methode a. Schmp. 192° (aus Alkohol), Ausb. 5—7 %.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 63.86 H 7.26

Dihenzoat, Schmp. 137°.

$C_{26}H_{24}O_6$ (432.5) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 72.68 H 5.80

Nebenprodukt: *2.3-Bis-(3-hydroxy-propionyl)-cyclohexadien-(1.3) (VIII)*. Ist der Alkohol nach der Abtrennung des obigen Produktes noch gelb gefärbt, so scheidet sich nach Einengen und Aufbewahren im Tiefkühlschrank das Produkt als gelbe Kristalle aus. Schmp. 210—212° (aus Alkohol).

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.68 H 6.98

Bis-2.4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 178° (Zers.).

$C_{24}H_{24}O_{10}N_8$ (584.5) Ber. N 19.17 Gef. N 18.79

e) *1.2-Bis-(4-methoxy-buten-(3)-in-(1)-yl-(1))-cyclohexandiol-(1.2) (VI)*: Nach Aufnahme des Reaktionsproduktes in Wasser wird die Toluolphase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Äther nachextrahiert. Schmp. 109° (aus Toluol). Leicht löslich in Alkohol, etwas säureempfindlich. Ausb. 30 %.

$C_{16}H_{20}O_4$ (276.3) Ber. C 69.54 H 7.30 Gef. C 69.88 H 7.52

Durch Hydrierung mit Raney-Nickel in absol. Alkohol erhält man die nachstehend aufgeführten gesättigten Dicarbinole:

1.4-Bis-(2-phenyl-äthyl-(1))-cyclohexandiol-(1.4) (IX), Schmp. 141—142°.

$C_{22}H_{28}O_2$ (324.4) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 81.51 H 8.30

1.4-Bis-(3-hydroxy-propyl-(1))-cyclohexandiol-(1.4) (X), Schmp. 192—193°.

$C_{12}H_{24}O_4$ (232.3) Ber. C 62.06 H 10.41 Gef. C 61.72 H 10.31

1.4-Bis-(4-methoxy-butyl-(1))-cyclohexandiol-(1.4) (XI), Schmp. 88—89°.

$C_{16}H_{32}O_4$ (288.4) Ber. C 66.63 H 11.19 Gef. C 66.53 H 11.12

1.2-Bis-[2-phenyl-äthyl-(1)]-cyclohexandiol-(1.2) (XII), Schmp. 112–113°.

$C_{22}H_{28}O_2$ (324.4) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 80.87 H 8.63

1.2-Bis-[4-methoxy-butyl-(1)]-cyclohexandiol-(1.2) (XIII), Schmp. 50°.

$C_{16}H_{32}O_4$ (288.4) Ber. C 66.63 H 11.19 Gef. C 66.53 H 11.12

1.4-Bis-[2-phenyl-äthyl-(1)]-cyclohexadien-(1.3) (XIV): *1.4-Bis-[2-phenyl-äthyl-(1)]-cyclohexandiol-(1.4) (IX)* wird mit der berechneten Menge *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin 6 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird in kaltes Wasser gegossen und abfiltriert. Den festen Rückstand schüttelt man mit 2*n* NaOH, filtriert das darin unlösliche Produkt ab, wäscht es gut mit Wasser und kristallisiert zweimal aus wenig heißem Alkohol um. Schmp. 78°.

$C_{22}H_{24}$ (288.4) Ber. C 91.60 H 8.39 Gef. C 92.07 H 8.29

1.10-Diphenyl-decandion-(3.8) (XV): *1.2-Bis-[2-phenyl-äthyl-(1)]-cyclohexandiol-(1.2) (XII)* wird in absol. Benzol mit der berechneten Menge *Bleitetraacetat* 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Man nimmt mit Wasser auf, filtriert und trennt die Benzolschicht ab. Nach Einengung der benzolischen Lösung wird der feste Rückstand mit Äther aufgenommen und mit A-Kohle gereinigt. Der Ätherrückstand wird aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadelchen, Schmp. 56°. Ausb. quantitativ.

$C_{22}H_{26}O_2$ (322.4) Ber. C 81.94 H 8.13 Gef. C 81.85 H 8.30

2.4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 226–227°, gelbe Kristalle.

$C_{34}H_{34}O_8N_8$ (682.7) Ber. N 16.42 Gef. N 16.63

Analog erhält man das *1.14-Dimethoxy-tetradecandion-(5.10) (XVI)* aus *1.2-Bis-[4-methoxy-butyl-(1)]-cyclohexandiol-(1.2) (XIII)* und $Pb(OAc)_4$. Kristalline Blättchen, Schmp. 53°. Ausb. 90%.

$C_{16}H_{30}O_4$ (286.4) Ber. C 67.10 H 10.56 Gef. C 66.79 H 10.70

2.4-Dinitrophenylhydrazon, gelbe Kristalle, Schmp. 140°.

$C_{28}H_{38}O_{10}N_8$ (646.7) Ber. N 17.33 Gef. N 17.89

1.4-Bis-phenylacetyl-cyclohexandiol-(1.4) (XVII): 1 g *1.4-Bis-phenyläthynyl-cyclohexandiol-(1.4) (I)* wird in einer Lösung aus 70 ccm 90-proz. Essigsäure, 0.25 ccm konz. Schwefelsäure und 0.5 g Quecksilberacetat 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Man nimmt mit viel kaltem Wasser auf und läßt das Gemisch 1 bis 2 Stdn. stehen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, in Methanol gelöst und mit Tierkohle gereinigt. Von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt wird das Diketon als *2.4-Dinitrophenylhydrazon* getrennt. Schmp. 240° (Zers.).

$C_{34}H_{32}O_{10}N_8$ (712.7) Ber. N 15.73 Gef. N 15.69

1.4-Bis-[3-hydroxy-propionyl]-cyclohexandiol-(1.4) (XVIII): Die Darstellung erfolgt analog dem vorstehenden Versuch aus *1.4-Bis-[3-hydroxy-propin-(1)-yl-(1)]-cyclohexandiol-(1.4) (II)*. Hierbei wird fast das ganze Quecksilbersalz reduziert (Graufärbung). Nach der Aufnahme mit Wasser wird mit Alkali neutralisiert und mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherrückstand fällt nach dem Kochen mit *2.4-Dinitrophenylhydrazin*-Lösung ein hellrotes *2.4-Dinitrophenylhydrazon* aus. Schmp. 130° (Zers.).

$C_{24}H_{28}O_{12}N_8$ (620.5) Ber. N 18.06 Gef. N 17.55

1.4-Bis-[butin-(1)-al-(4)-yl-(1)]-cyclohexandiol-(1.4) (XIX): *1.4-Bis-[4-methoxy-buten-(3)-in-(1)-yl-(1)]-cyclohexandiol-(1.4) (III)* wird in salzsaurer *2.4-Dinitrophenylhydrazin*-Lösung gekocht. Es entsteht ein dunkelrotes *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, Zers.-P. 105°.

$C_{26}H_{24}O_{10}N_8$ (608.5) Ber. N 18.42 Gef. N 18.19

1,2-Bis- β -butin-(1- α -(4)-yl-(1))-cyclohexandiol-(1,2) (XX): Die Darstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons erfolgt aus VI, analog der vorstehenden Verbindung. Dunkelrote Kristalle, Zers.-P. 135°.

$C_{26}H_{24}O_{10}N_8$ (608.5) Ber. N 18.42 Gef. N 17.76

HANS BEHRINGER und KARL SCHMEIDL

ÜBER DIE HYDRIEREND-HYDROLYTISCHE AUFSPALTUNG VON 2-THIO-HYDANTOINEN ZU α -N-FORMYL-AMINOSÄUREAMIDEN

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 1. August 1957)

Die Entschwefelung von 5-monosubstituierten sowie von 5-Aryliden- oder Alkyliden-2-thio-hydantoinen (V bzw. VII) mit Raney-Nickel in feuchtem Tetrahydrofuran ergibt α -N-Formyl-aminosäureamide (VI), welche schon unter milden Bedingungen sauer oder alkalisch zu α -Aminosäuren verseift werden.

Bei gemäßigter Alkalieinwirkung läßt sich der Hydantoin- bzw. Thiohydantoin-Ring bekanntlich nur bis zur Stufe der Hydantoin- bzw. Thiohydantoin-säuren aufspalten. Hingegen erfordert die Verseifung zu den α -Aminosäuren langdauerndes Kochen mit einem großen Überschuß an Bariumhydroxyd oder Alkali, oft bei erhöhter Temperatur, oder Erhitzen mit konzentrierten Mineralsäuren auf 130 bis 160°¹⁾. In manchen Fällen ist eine derartige Aufspaltung zu den Aminosäuren ohne tiefgreifende Veränderung des Moleküls überhaupt nicht durchführbar, so z. B. bei den 3-Phenyl-2-thio-hydantoinen aus Serin, Threonin, Arginin, Asparagin und Glutamin sowie aus Cystin²⁾. In jedem Fall aber geht man unter dem Einfluß des Alkalis der optischen Aktivität der Hydantoine bzw. Thiohydantoine, die sich von optisch aktiven Aminosäuren ableiten, verlustig³⁾, falls dies nicht schon bei ihrer Darstellung eintritt⁴⁾.

Die schwierige Verseifbarkeit der Hydantoine und Thiohydantoine ist ein großer Nachteil der bekannten Aminosäure-Synthese, die sich der Kondensation aromatischer oder aliphatischer Aldehyde mit Hydantoin bzw. Thiohydantoin bedient. Die Überlegenheit der „Hydantoinmethode“, die sie gegenüber der Erlenmeyerschen Hippursäuresynthese wegen der bedeutend schonenderen Kondensationsbedingungen besitzt, geht dadurch vielfach wieder verloren. Es darf noch daran erinnert werden, daß es sich bei Benutzung des Hydantoin-Verfahrens zum Aufbau von Aminosäuren fast immer empfiehlt, den Aldehyd statt mit Hydantoin mit Thiohydantoin zu kondensieren, da

¹⁾ E. WARE, Chem. Reviews **46**, 441 [1950].

²⁾ P. EDMAN, Acta chem. scand. **4**, 277, 283 [1950]; J. SJÖQUIST, ebenda **7**, 447 [1953].

³⁾ H. D. DAKIN, Amer. chem. J. **44**, 48 [1910]; J. chem. Soc. [London] **107**, 434 [1915]; M. BOVARNIK und H. T. CLARKE, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2426 [1938].

⁴⁾ H. D. DAKIN, J. biol. Chemistry **146**, 237 [1942]; B. SJOLLEMA und L. SEEKLES, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45**, 233 [1926].