

Berechnet C 76.12 pCt. H 7.46 pCt. N 10.44 pCt.
 gefunden C 75.91 - H 7.78 - N 10.79 -

Durch Destillation des Cumenylharnstoffs, wie auch des Cyanats mit Kali erhielt ich das Amin, welches mit Schwefelkohlenstoff unter starker Wärmeentwicklung zu einem Krystallbrei gestand. Aus alkoholischer Lösung wird dieser Körper, vermuthlich das cumenylsulfocarbonsaure Cumenylamin, in schönen Krystallen erhalten. Mit Quecksilberchlorid, nach der bekannten Hofmann'schen Reaction zum Sieden erhitzt, liefert diese Verbindung das Senföl, welches ich indess noch nicht näher untersucht habe.

Noch mag schliesslich erwähnt werden, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf Cuminol ein nur sehr schwer zu reinigender Körper entsteht, wahrscheinlich das von Cahour und von Sieveking¹⁾ gesuchte Hydrocuminamid. Ebenso wird durch Behandlung des Cuminols mit nascentem Wasserstoff ein Körper, der wohl das Hydrocuminoin sein dürfte, in sehr geringer Menge erhalten. Ich musste diese Untersuchungen des Semesterschlusses wegen vorläufig abbrechen, hoffe jedoch baldigst in der Lage zu sein, der Gesellschaft des Weiteren über diese Körper berichten zu können.

340. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Monochloressigsäure und einige ihrer Derivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXII;
 vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juli vom Verfasser.)

Mit einer Untersuchung über die Einwirkung des krystallisirten Toluidins auf Monochloressigsäure und ihre Derivate beschäftigt, habe ich auch einige Reactionen von Ammoniak und Anilin auf dieselbe ausgeführt, deren Resultate ich in Folgendem mittheile.

Als Ausgangsmaterial dienten dabei neben der Monochloressigsäure noch Monochloressigsäureäthyl- und -methyläther, Monochloracetamid, -anilid und -toluidid; der erstere wurde nach der gewöhnlichen Methode durch Einleiten von Salzsäuregas in die in vier- bis fünffachem Volum absoluten Alkohols gelöste Säure dargestellt, für den Methyläther ergab diese Methode nur ungenügende Resultate.

Monochloressigsäuremethyläther.

Um den Monochloressigsäuremethyläther $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOCH}_3$ zu erhalten, liess ich daher nach de Wilde's Angabe²⁾ dargestelltes

¹⁾ Sieveking, Ann. Chem. Pharm. CVI, 257.

²⁾ P. de Wilde, Ann. Chem. Pharm. CXXX, 372.

Monochloracetylchlorid auf absoluten Methylalkohol einwirken. Das Chlorid wurde unter Abkühlung so lange mit dem Alkohol versetzt, als noch eine Reaction eintrat, und hierauf das gebildete Product mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die im Wasser untersinkt und einen unangenehmen, jedoch nicht so reizenden Geruch besitzt, wie der Aethyläther; ihr Siedepunkt liegt bei 129° ; mit Ammoniak behandelt, geht sie in das Amid über.

Monochloracetamid.

Die Gewinnung des Amids versuchte ich zunächst, nach dem von Menschutkin und Jermolajew ¹⁾ empfohlenen Verfahren, durch Einwirkung von concentrirtem wässrigen Ammoniak auf Monochloressigäther, doch lieferte mir dasselbe keine Ausbeute. Nachdem ich den Aether 24 Stunden lang mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Volum concentrirten wässrigen Ammoniaks hatte stehen lassen, war noch keine Spur von Krystallisation zu bemerken; beim Eindampfen erhielt ich neben Chlorammonium nur Zersetzungsproducte der Monochloroessigsäure. Da das Gelingen dieser Reaction wahrscheinlich von der grösseren oder geringeren Concentration des Ammoniaks abhängig ist, umging ich diese Schwierigkeit, indem ich unter Abkühlung Ammoniak direct in den Aether leitete; nach etwa einstündigem Einleiten war die gesammte Flüssigkeitsmenge zu einem festen Krystallkuchen erstarrt, und der bei der Reaction gebildete Alkohol, der abgepresst wurde, enthielt nur noch geringe Mengen unzersetzten Aethers, die auf gleiche Weise behandelt wurden.

Monochloracetanilid.²⁾

Das Monochloracetanilid $\text{CH}_2\text{Cl} \text{---} \text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ entsteht leicht durch Einwirkung von $\text{CH}_2\text{Cl} \text{---} \text{COCl}$ auf $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)$. Zu dem Zweck wird ein Mol. in absolutem Aether gelösten Monochloracetylchlorids vorsichtig und unter starker Abkühlung mit 2 Mol. Anilin, die gleichfalls in Aether gelöst sind, versetzt, der Aether abgedampft, und das fast farblose Product in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich sofort fast reines Monochloracetanilid aus, das nach ein- bis zweimaligem Unkrystallisiren den Schmelzpunkt 134.5° besitzt. Es krystallisirt in feinen mikroskopischen Nadeln, ist silberglänzend, fühlt sich fettig an, sublimirt unzersetzt und zeigt dabei, ebenso wie beim Kochen mit Wasser, einen scharfen, die Schleimhaut stark reizenden Geruch; seine Lösung erregt auf der Haut heftiges Brennen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie

¹⁾ Menschutkin und Jermolajew, Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 5.

²⁾ Vergl. Tommasi, Bull. de la soc. chim. 1878, 400.

in heissem Wasser, schwer in kaltem; eine der Quecksilberverbindung des Monochloracetamids¹⁾ entsprechende Verbindung



konnte durch Behandeln mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd nicht erhalten werden.

Monochloracettoluidid²⁾.

Das Monochloracettoluidid $\text{CH}_2 \text{ Cl} \text{ --- CONH} (\text{C}_7 \text{ H}_7)$ wurde auf gleiche Weise wie das Anilid durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf festes Toluidin in ätherischer Lösung dargestellt, doch gehen nach dem Abdampfen des Aethers durch Auskochen mit Wasser neben dem salzsauren Toluidin nur geringe Mengen des Toluidids in Lösung. Der weisse Rückstand wird daher wiederholt mit Alkohol ausgekocht; aus der Lösung wird das Toluidid durch Wasser in grossen Flocken gefällt. Aus sehr verdünnter siedender Weingeistlösung krystallisirt der Körper beim Erkalten in schönen weissen Nadeln, die bei 161.5° schmelzen. Er sublimirt unzersetzt und besitzt nicht die unangenehmen Eigenschaften des Anilids; er ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem, von Wasser wird er selbst in der Siedehitze nur wenig gelöst. Auch mit ihm konnte durch frisch gefälltes Quecksilberoxyd eine Quecksilberverbindung nicht dargestellt werden.

Was die Einwirkung des Ammoniaks auf Monochloressigsäure betrifft, so haben schon Perkin und Duppa³⁾, sowie Cahours⁴⁾ die Bildung von Glycocoll nachgewiesen, Heintz⁵⁾ fand neben diesem und der Triglycolamidsäure als Hauptproduct Diglycolamidsäure, ebenso wie er durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigäther⁶⁾ die Aether dieser Verbindungen und in Folge ihrer leichten Umsetzung auch ihre Amide⁷⁾ erhielt. Ich untersuchte daher nur noch die Einwirkung des Ammoniaks auf Monochloracetanilid und -toluidid.

Einwirkung von Ammoniak auf Monochloracetanilid.

Schliesst man Monochloracetanilid mit mässig concentrirtem alkoholischen Ammoniak ein, digerirt das Gemisch mehrere Stunden im Wasserbade und dampft das Product ein, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, so wird durch Wasser ein weisser krystallinischer Körper gefällt, während in Lösung Chlorammonium mit nur geringen

¹⁾ Menschutkin und Jermolajew, Zeitschr. f. Chem. 1871, 5.

²⁾ Vergl. Tommasi, Bull. de la soc. chim. 1873, 400.

³⁾ Perkin und Duppa, Jahresber. f. Chem. 1858, 285; Quarterly journal of the chemical society Vol. XI, 29 und Ann. Chem. Pharm. CVIII, 112.

⁴⁾ Cahours, Jahresber. f. Chem. 1858, 321; Ann. Chem. Pharm. CVII, 148.

⁵⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXXII, 257. Ebendas. CXXXVI, 213.

⁶⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 355.

⁷⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 188.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf halogensubstituirte Essigsäuren haben zuerst Michaelson und Lippmann¹⁾ Versuche an- gestellt, indem sie aus Monobromessigsäure und Anilin das Phenylglycocoll $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---COOH}$ darstellten, das wir nach der oben angedeuteten Anschauungsweise auch als Phenyläthylamin- säure bezeichnen dürfen. Schulzen und Nencki²⁾ erhielten den- selben Körper auch aus Monochloressigsäure und Anilin; ich stellte ihn ebenso dar und fand Lippmann und Michaelson's Angaben bestätigt bis auf den Schmelzpunkt, der bei dem von mir erhaltenen Körper statt bis „gegen 110° “, erst bei $126\text{---}127^{\circ}$ liegt. Wird das so erhaltene Phenylglycocoll mit etwas überschüssigem Anilin längere Zeit erhitzt, das Product mit Salzsäure ausgeschüttelt und das zurück- bleibende dickflüssige Oel mit viel Wasser ausgekocht, so scheidet sich beim Erkalten das von Wischin und Wilm³⁾ dargestellte Anilidoacetanilid, das Anilid des Phenylglycocolls oder der Diphenyl- oxäthylenharnstoff in schönen weissen Nadeln, jedoch nur in geringer Menge aus; ihren Schmelzpunkt fand ich statt bei 107° erst bei 110 bis 111° .

Wischin und Wilm hatten diesen Körper erhalten, indem sie Monochloressigsäureäthyläther (1 Mol.) mit überschüssigem Anilin (etwa 4 Mol.) und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° erhitzen, und später das sich hierbei abscheidende Oel, um es vom überschüssigen Anilin zu befreien, mit Salzsäure ausschüttelten. Vielleicht ist ihnen in Folge dieser Behandlungsweise ein zweites Pro- duct, das sich allerdings besser unter etwas modificirten Umständen bildet und durch längeres Kochen mit Anilin in das obengenannte Anilid übergeführt wird, entgangen.

Phenylglycocolläthyläther.

Erhitzt man nämlich 1 Mol. Monochloressigsäureäthyläther mit genau 2 Mol. Anilin über freiem Feuer bis zum Eintritt einer Reac- tion, entfernt alsdann die Wärmequelle und lässt die Reaction ruhig zu Ende gehen, so ist der Geruch nach dem Aether vollkommen ver- schwunden, und die ganze Masse erstarrt schön krystallinisch. Sie wird hierauf zur Entfernung des salzsauren Anilins mit Wasser aus- gekocht, das zurückbleibende Oel in Alkohol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung tropfenweise Wasser hinzugefügt, wodurch ein fester Körper gefällt wird. Nach öfterem Wiederholen dieser Opera- tion scheiden sich farblose, perlmutterglänzende Blättchen ab, die bei $57\text{---}58^{\circ}$ schmelzen; sie sind selbst in heissem Wasser nur schwer

¹⁾ Michaelson und Lippmann, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 235.

²⁾ Schulzen und Nencki, diese Ber. II, 570.

³⁾ Wischin und Wilm, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 74. Jahresber. 1868, S. 757.

löslich, dagegen ziemlich leicht schon in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol und Aether, sowie in Salzsäure. Man thut daher gut, bei der Darstellung dieses Körpers etwas überschüssigen Aethyläther anzuwenden, um die Anwesenheit von freiem Anilin und seine Entfernung mit Salzsäure zu vermeiden. Die Analysen führen zu einem Körper von der Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---COOC}_2\text{H}_5$, d. h. dem Phenylglycocoläthyläther oder dem Aethylurethan des Phenyl-oxäthylenharnstoffs.

Phenylglycocolmethyläther.

Wendet man statt des Aethyläthers den Monochloressigsäuremethyläther an und erbitzt 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Anilin einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich in dem dickflüssigen Oele ebenfalls Krystalle ab, die beim Ausschütteln mit Wasser leicht in Lösung gehen und nur salzsaures Anilin sind. Das zurückbleibende Oel wird darauf mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach kurzer Zeit krystallisiren aus dem trüben Destillat prachtvoll irisirende Nadeln und Prismen, die durch nochmalige Destillation gereinigt werden; ihr Schmelzpunkt liegt bei 48° . Sie sind fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Salzsäure. Der Analyse nach haben sie die Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---COOCH}_3$, d. h. das gebildete Product ist der Phenylglycocolmethyläther oder das Methylurethan des Phenyl-oxäthylenharnstoffs.

Phenylglycocolamid.

Wird 1 Mol. Monochloracetamid mit 2 Mol. Anilin bis zum Eintritt einer Reaction über freiem Feuer erhitzt und das gebildete Product mit viel heissem Wasser ausgekocht, so erhält man nach öfterem Umkrystallisiren das schon oben beschriebene Wischin und Wilm'sche Phenylglycocolanilid vom Schmelzpunkt $110\text{---}111^\circ$. In Folge einer secundären Reaction setzen sich also der gebildete Monophenyl-oxäthylenharnstoff und salzsaures Anilin in Diphenyl-oxäthylenharnstoff und Chlorammonium um. Dies kann man vermeiden, wenn man die Mengenverhältnisse anders wählt und das Gemisch von 1 Mol. Monochloracetamid mit nur 1 Mol. Anilin vorsichtig gerade soweit erhitzt, bis das Amid geschmolzen ist. Diese Temperatur hält man inne, bis eine starke Salzsäurereaction sich nachweisen lässt. Das gebildete Product löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, beim Erkalten scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 133° schmilzt. Er krystallisirt in mikroskopischen Nadeln und ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, ziemlich leicht auch in kaltem. Durch Analyse wurde die Substanz als $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---CONH}_2$ festgestellt, d. h. als Phenylglycocolamid oder Monophenyl-oxäthylenharnstoff.

Phenylglycocollanilid.

Kocht man Monochloracetanilid mit etwas überschüssigem Anilin, bis die ganze Menge des Anilids im Anilin gelöst ist, lässt erkalten und entfernt das überschüssige Anilin durch Ausschütteln mit Salzsäure, so erhält man durch Auskochen des zurückbleibenden Oeles mit viel heissem Wasser wieder den von Wischin und Wilm dargestellten, auch durch Behandeln des Phenylglycocolls und seiner Aether mit Anilin, des Phenylglycocollamids mit salzsaurem Anilin, sowie direct durch Kochen von Chloracetylchlorid mit überschüssigem Anilin sich bildenden Körper $\text{CH}_2 \text{NH}(\text{C}_6 \text{H}_5) \text{--- CONH}(\text{C}_6 \text{H}_5)$ vom Schmelzpunkt $110 \text{---} 111^\circ$. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sowie in Alkohol und Aether; in heisser concentrirter Salzsäure gelöst, bildet er ein schön krystallisirendes salzsaures Salz.

Phenylglycocolltoluidid.

Wird Monochloracetolluidid auf dieselbe Weise mit überschüssigem Anilin behandelt, d. h. wird es bis zur Lösung erhitzt, so setzen sich nach dem Erkalten grosse Tropfen ab, die alsbald krystallinisch erstarren. Das Product wird hierauf mit verdünnter Salzsäure versetzt und filtrirt, der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die Flüssigkeit mit Wasser gefällt und der Niederschlag schliesslich aus sehr verdünntem siedenden Alkohol umkrystallisirt. Der neugebildete Körper bildet sehr schöne weisse, seideweiche, flockenförmig gruppirte Nadeln, die bei $171 \text{ bis } 172^\circ$ schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser; in heisser concentrirter Salzsäure und verdünnter Salpetersäure löst er sich gleichfalls. Die Werthe der Analyse entsprachen dem Körper $\text{CH}_2 \text{NH}(\text{C}_6 \text{H}_5) \text{--- CONH}(\text{C}_7 \text{H}_7)$, dem Phenylglycocolltoluidid oder dem Toluylphenyloxäthylenharnstoff.

341. Paul J. Meyer: Ueber das Toluylglycocoll und seine Derivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXIII; eingegangen am 23. August.)

Toluylglycocoll.

Eine Elimination des Chlors in der Monochloressigsäure durch festes Toluidin findet nicht, wie dies beim Anilin der Fall ist, schon in der Kälte statt. Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur die Lösungen beider auf einander wirken, so erhält man nur das monochloressigsäure Salz. Erhitzt man jedoch 1 Mol. Säure und 2 Mol. Toluidin einige Zeit auf dem Wasserbade, so findet unter Temperaturerhöhung bis auf 130° eine Reaction statt, nach deren Beendigung Salzsäure sich in grossen Mengen nachweisen lässt. Da das gebildete