

Die directen Produkte dieser Reaction sind Acetine und Chloroacetine von Glycerin, von dem man eine grosse Menge in den Rückständen des der Destillation unterworfenen Gemisches vorfindet. Es sind dies Essigätherderivate, welche bei Einwirkung von erwärmter Salzsäure sich ausschliesslich in Salzsäureäther und namentlich in Dichlorhydrin umwandeln. Die Salzsäure nämlich zersetzt leicht den Essigsäureäther, indem sich die Essigsäure wieder herstellt und Salzsäureäther giebt.

Ich behalte mir vor, später auf das Thema der Aetherbildung im Allgemeinen zurückzukommen.

Louvain, den 20. November 1877.

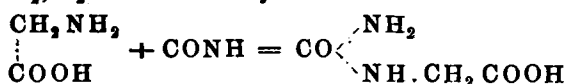
521. P. Schwebel: Ueber aromatische Hydantoine.

I. Mittheilung.

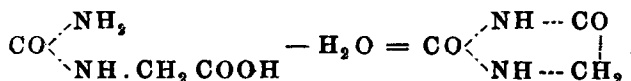
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLVII.)

(Eingegangen am 15. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Durch Anlagerung der Cyansäure CONH an das Glycocoll $\text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{O}_2$ entsteht die Hydantoinsäure:

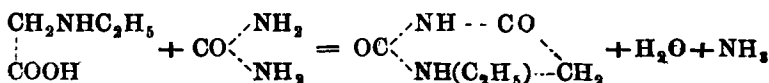


Durch Austritt von Wasser H_2O erhält man aus der Hydantoinsäure das Hydantoin:



Letzteres lässt sich wieder in die Hydantoinsäure überführen durch Aufnahme von H_2O , wie es durch Kochen mit Barythydrat geschieht.

Auf anderem Wege ist das Hydantoin oder vielmehr das homologe Methyl- und das Aethylhydantoin, nämlich durch Zusammenschmelzen von Sarkosin bez. Aethylglycocoll mit Harnstoff dargestellt worden. Hierbei tritt Ammoniak und Wasser aus.

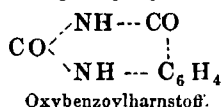
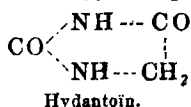


Auf Grund dieser Reactionen sind folgende Verbindungen dargestellt und näher untersucht worden:

Die Hydantoinsäure durch Kochen von Hydantoin mit Barythydrat, (Herzog, Ann. Chem. u. Pharm. CXXXVI, 278) und Aethylhydantoin durch Zusammenschmelzen von Aethylglycocoll und Harnstoff, (Heintz, Ann. Chem. u. Pharm. CXXXIII, 65).

Ferner sind Methylhydantoinsäure und nebenbei Methylhydantoin bei der Einwirkung von cyansaurem Kalium und schwefelsaurem Ammonium auf Sarkosin, und Methylhydantoinsäure beim Kochen von Sarkosin und Harnstoff mit Barythydrat erhalten worden, (Baumann und Hoppe-Seyler, d. Ber. VI, 35; E. Salkowsky, d. Ber. VI, 116).

Soweit die Verbindungen aus der Fettreihe. Von aromatischen Hydantoinen ist unter andern die sog. Uramidobenzoësäure dargestellt worden durch Zusammenbringen von schwefelsaurer Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat, (Menschutkin, Ann. Chem. u. Pharm. CLIII, 83). Es entstehen auf diese Weise Hydantoinsäuren und Hydantoinen, welche an Stelle der Gruppe CH_2 die gleichwerthige C_6H_4 enthalten



Dagegen ist es noch nicht versucht worden, die obigen Reactionen auf diejenigen Glycocolle anzuwenden, welche halb der Fettreihe, halb der aromatischen angehören, in welchen der Wasserstoff der Gruppe NH_2 durch Phenyl C_6H_5 und Toly C_7H_7 ersetzt ist. Mit den Reactionen dieses Phenyl- und Tolyglycocoll sollen sich die folgenden Zeilen beschäftigen.

Ehe ich zu den Reactionen selbst übergehe, will ich Einiges noch über das Phenylglycocoll und über das Tolyglycocoll auführen.

Phenylglycocoll.

Dasselbe ist zuerst von Michaelson und Lippmann, (Compt. rend. LXI, 739) dargestellt aus Bromessigsäure und Anilin, später von Schultzen und Nencki aus Monochloressigsäure (d. Ber. II, 570) und ebenso von Paul J. Meyer, (Ber. VIII, 1152), der den Schmelzpunkt bei $126-127^\circ$ angiebt, wie ich ihn auch gefunden.

Nach den Angaben der ersteren zu schliessen, müsste beim Zusammenbringen von Anilin und Bromessigsäure, beides in Aether gelöst, sofort Phenylglycocoll und Anilinbromhydrat entstehen, welche dann nur durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser von einander getrennt zu werden brauchen. Bei der Monochloressigsäure ist der Vorgang sicher ein anderer. Wenn man nämlich 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Monochloressigsäure in Aether gelöst zusammenbringt, so bildet sich zunächst nur monochloressigsaures Anilin, indem sich 1 Mol. Säure und 1 Mol. Anilin mit einander verbinden, während das zweite Mol. Anilin sich fast ganz wieder durch Abziehen an der Pumpe aus dem Krystallbrei entfernen lässt. Das Reactionproduct ist in Aether löslich und krystallisirt daraus in Nadeln, wogegen sowohl Phenylglycocoll wie auch salzsaures Anilin in Aether unlöslich sind. Auch

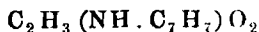
ist in dem Reactionsproduct keine Abspaltung von Salzsäure nachzuweisen. Bringt man nun die ganze Masse mit dem überschüssigen Anilin in Wasser und erhitzt es dann längere Zeit, so tritt die Reaction ein; es spaltet sich Salzsäure ab, und man erhält beim Eindampfen zunächst Phenylglycocoll, genau wie es Michaelson und Lippmann beschreiben, aus der Mutterlauge aber leicht lösliche Nadeln von salzsaurem Anilin. Die Reaction in Wasser vor sich gehen zu lassen und nicht in einem anderen Lösungsmittel hat den grossen Vortheil, dass durch die verschiedene Löslichkeit des entstehenden Phenylglycocolls und des Anilinchlorhydrats diese unmittelbar von einander getrennt werden können. Auch wird die Monochloressigsäure ebenso wie ihr Anilinsalz von Wasser kaum angegriffen, dass man etwa die Bildung von Glycolsäure zu befürchten hätte, zumal Anilin stets im Ueberschuss ist.

Zur Charakteristik des Phenylglycocolls, wie sie Michaelson und Lippmann geben, habe ich nur Weniges zu bemerken. Das Phenylglycocoll löst weder frisch gefälltes Silberoxyd noch Quecksilberoxyd, wohl aber frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit tiefgrüner Farbe; aus der Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten an der Luft ein Kupfersalz in dunkelgrünen Blättchen. Auch giebt das Phenylglycocoll wie alle Glycocolle Verbindungen mit Quecksilberchlorid und mit Zinnchlorür, pulverige, weisse Niederschläge, die beim Kochen der Lösungen ausfallen.

Tolyglycocoll.

Das Tolyglycocoll hat zuerst Paul J. Meyer, (Ber. VIII, 1158) versucht darzustellen, jedoch kein reines Product erhalten. Die Reaction geht indessen genau so vor sich wie bei dem Phenylglycocoll; wenn man wie dort 2 Mol. Paratoluidin und 1 Mol. Monochloressigsäure, beides in Aether gelöst, zusammenbringt, den Krystallbrei, bestehend aus monochloressigsäurem Toluidin und Toluidin, in Wasser einträgt und einige Stunden darin erhitzt, so erhält man beim Eindampfen das Paratolyglycocoll in langen, feinen Nadeln.

Man reinigt es am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei sich jedoch ein kleiner Theil unter Schmelzen zersetzt. Auf diese Weise erhält man das Paratolyglycocoll in feinen farblosen Nadeln, die das ganze Gefäss mit einer dichten filzigen Masse erfüllen; noch einmal umkrystallisirt, stellt es sich in strohgelb gefärbten, langen Nadeln dar, die bei 166—168° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen liessen den Körper als Tolyglycocoll



erkennen.

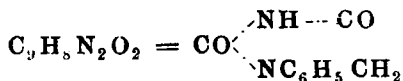
	Berechnet.	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	65.45 pCt.	65.48	65.59	—
H	6.67 -	7.06	6.66	—
N	8.48 -	—	—	8.57.

Das Tolyglycocoll giebt mit Kupfersulfat die charakteristische grüne Färbung wie Phenylglycocoll, es giebt in conc. Salzsäure gelöst mit Platinchlorid einen krystallinischen gelben Niederschlag. Ebenso bewirken Quecksilberchlorid und Zinnchlorür beim Kochen Niederschläge wie bei dem Phenylglycocoll; überhaupt verhält es sich wie dieses, ausgenommen seine grosse Krystallisationsfähigkeit und seine geringere Löslichkeit in Wasser.

Phenylhydantoïn.

Man mischt äquivalente Mengen von Phenylglycocoll und Harnstoff zusammen und bringt die Mischung in eine Retorte, die man in einem Paraffinbade erhitzt; man steigert die Temperatur allmählig auf 150—160° und erhält sie längere Zeit auf dieser Höhe. Bei etwa 140° findet eine lebhafte Gasentwicklung statt und es entweichen Ströme von Ammoniak, während eine gewisse Menge Anilin in die Vorlage überdestillirt. Hört die Flüssigkeit auf zu schäumen und entweicht kein Ammoniak mehr, so unterbricht man die Operation. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, worin sie sich allmählig löst, und heiss filtrirt; beim Erkalten scheidet sich das Phenylhydantoïn sofort krystallinisch aus. — Die Mutterlange hält wenig Substanz zurück, da das Phenylhydantoïn in kaltem Wasser schwer löslich ist. — Noch einmal in derselben Weise umkrystallisirt wird das Phenylhydantoïn vollkommen rein erhalten als farblose krystallinische Masse, die aus ganz feinen mikroskopischen Nadeln besteht. Dagegen bei langsamem Erkalten der Lösung krystallisirt das Phenylhydantoïn in zolllangen haarfeinen Nadeln die getrocknet seidenartig glänzen. (Schmelzpunkt 191—192° C.

Die Analysen stimmen auf Phenylhydantoïn:



	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	61.36 pCt.	61.51	61.53	— pCt.
H	4.55 -	5.06	4.97	— -
N	15.90 -	—	—	15.88 -

Das Phenylhydantoïn löst sich in heissem Wasser besonders bei längerem Kochen, ebenso in heissem Alkohol; in kaltem Wasser dagegen ist es schwer löslich, etwas leichter löslich in kaltem Alkohol.

Mit Leichtigkeit wird es von Alkalien und Ammoniak aufgenommen und auf Zusatz von Säuren krystallinisch wieder ausgeschieden. Auf Zusatz von Ammoniak giebt es einen weissen, pulverigen Niederschlag mit Silbernitrat, ebenso mit Chlorbarium, während es weder frisch gefälltes Silberoxyd, noch Quecksilberoxyd löst; seine wässerige Lösung zeigt keine Reaction.

Versuche zur Darstellung der Phenylhydantoinsäure.

Um zur Phenylhydantoinsäure zu gelangen, habe ich die verschiedenen, durch analoge Arbeiten vorgeschriebenen Wege eingeschlagen, bin aber trotz aller Anstrengungen nicht zu dem erwünschten Resultat gekommen.

Ich kochte zunächst äquivalente Mengen Phenylglycocoll und Harnstoff mit kalt gesättigter Barytlösung; hierbei entwickelt sich zwar Ammoniak aber es bildet sich zu gleicher Zeit ein starker Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Dieser wurde abfiltrirt, das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Es schied sich hierbei eine Barytverbindung in harten Rinden und kleinen Plätzchen aus, die wieder aufgelöst und vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt wurde; nach Entfernung des schwefelsauren Baryts wurde das Filtrat zur Krystallisation eingedampft, lieferte aber nur unverändertes Phenylglycocoll zurück, welches durch Form, Löslichkeit und Schmelzpunkt als solches erkannt wurde. — Es wird also durch Kochen mit Barythydrat der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt und das Phenylglycocoll in die Bariumverbindung übergeführt.

Der Versuch, Phenylhydantoinsäure durch Kochen von Phenylhydantoïn mit Barythydrat zu gewinnen, ist ebenso fruchtlos geblieben; das Phenylhydantoïn bleibt z. Th. unverändert, z. Th. wird es in die Bariumverbindung verwandelt und am Schluss der Operation unverändert wieder gewonnen.

Es war nun noch die Einwirkung von Cyansäure zu versuchen. Beim Ueberleiten von Cyansäuredämpfen, welche man durch Erhitzen von Cyanürsäure entwickelt, wird das Phenylglycocoll in keiner Weise verändert, selbst wenn man es während dessen in einem Liebig'schen Trockenrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Geschmolzenes Phenylglycocoll anzuwenden ist nicht rathsam, da es sich beim Schmelzen zersetzt, wie es denn schon unter Wasser bei 100° sich theilweise zersetzt.

Bringt man dagegen äquivalente Mengen von cyansaurem Kalium, schwefelsaurem Ammonium und Phenylglycocoll zusammen in wässriger Lösung und lässt es einige Tage bei 40° stehen, so liefert nach dem Concentriren der Flüssigkeit und der Ausscheidung des schwefelsauren

X/II/49

Kaliums durch Alkohol, das Filtrat reichliche Mengen von Phenylhydantoin das mit dem aus Harnstoff und Phenylglycocoll durch Schmelzen erhaltenen vollkommen identisch ist; Löslichkeit, Form und Schmelzpunkt sowie auch die Analyse stimmen auf Phenylhydantoin.

	Gefunden.	Berechnet.
C	61.05	61.36
H	5.00	4.55.

Diese Methode kann wegen Ausbeute und Reinheit des Endproductes, ebenso gut zur Darstellung des Phenylhydantoins benutzt werden wie die Schmelze von Phenylglycocoll mit Harnstoff.

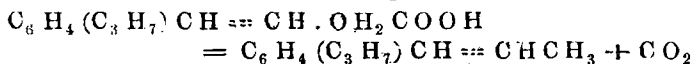
Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Paratolyglycocoll sowie über verschiedene Derivate der Glycocolle werde ich mir erlauben, der Gesellschaft später zu berichten.

Correspondenzen.

522. R. Gerstl, aus London, den 16. November.

Die erste Versammlung der chemischen Gesellschaft in der Session 1877/78, am 1. d. M., brachte uns die folgenden Mittheilungen:

W. H. Perkin, „Ueber einige von Homologen der Zimmtsäure abstammende Kohlenwasserstoffe“. Diese Abkömmlinge wurden, nach F. Binder¹⁾, durch Behandlung der Bromwasserstoffsäuren mit Basen dargestellt. Statt Wasser wurde übrigens Eisessig zum Lösen der Bromwasserstoffsäure verwendet. Die als Ausgang dienenden Säuren waren Hydrobromcumenylacrylsäure $C_{12}H_{15}BrO_2$, Schmelzpunkt $85-87^{\circ}C$.; die analoge Crotonsäure $C_{13}H_{17}BrO_2$, flache, schiefe Prismen, Schmelzpunkt $148-150^{\circ}C$., und die correspondirende Angelicasäure $C_{14}H_{19}BrO_2$. Die erste Säure gab bei Behandlung mit kalter Sodalösung Isopropylvinylbenzol, Siedepunkt $203-204^{\circ}C$., spezifisches Gewicht 0.8902 bei 15° . Mehrere Stunden auf 150° erhitzt, verwandelt es sich in eine feste durchsichtige Masse; die nämliche Umwandlung geht langsam vor sich bei gewöhnlicher Temperatur im Tageslichte. Sein Dibromid schmilzt bei 71° . Die zweite Säure liefert, bei ähnlicher Behandlung, Isopropylallylbenzol, Siedepunkt $229-230^{\circ}C$., spezifisches Gewicht 0.890 bei 15° ; es wird nicht fest durch Erhitzen. Seine Entstehung lässt sich darstellen durch



¹⁾ Diese Berichte IX, 1195.