

**281. P. Schwebel: Ueber aromatische Hydantoine.**

## II. Mittheilung.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXIV.]

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Harnstoff auf Phenylglycocoll das Phenylhydantoin entsteht; ich habe dieselbe Reaction auch auf das Tolyglycocoll angewandt und bin dabei zu Resultaten gelangt, die von den in der Phenylreihe erhaltenen einigermassen abweichen.

**Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Tolyglycocoll.**

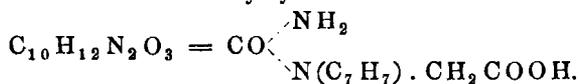
Wenn man äquivalente Mengen von Tolyglycocoll und Harnstoff zusammenschmilzt, verläuft die Reaction anscheinend genau in der beim Phenylglycocoll beobachteten Weise; es findet bei etwa 150° in der gleichmässig geschmolzenen Masse eine lebhaft Gasentwicklung statt, und es entweicht Ammoniak, während Wasser und beträchtliche Mengen Toluidin überdestilliren. Bei näherer Untersuchung der Schmelze ergiebt sich aber, dass die Reaction durchaus nicht so einfach wie bei dem Phenylglycocoll vor sich geht, sondern dass man es mit einem ziemlich verwickelten Process zu thun hat. Denn die krystallinische Masse ist ein Gemenge verschiedener Körper, und es ist mir, trotzdem ich, weil die Ausbeute von wirklich fassbaren Substanzen noch obendrein sehr gering ist, mit beträchtlichen Quantitäten arbeitete, nicht gelungen, den Vorgang vollständig klar zu legen.

Am besten hat sich folgende Methode bewährt. Ich kochte die aus verschiedenen Operationen von über 50 Gr. Paratolyglycocoll herstammenden Schmelzen zunächst mit Alkohol aus; hierbei bleibt eine gewisse Menge ungelöst zurück, die mit den sich sofort ausscheidenden Portionen vereinigt und für sich untersucht wurde. Die abfiltrirte alkoholische Lösung wurde eingedampft und sich selbst überlassen; nach einiger Zeit hatte sich ein weisser, pulveriger Niederschlag gebildet, der abfiltrirt ward, während das Filtrat, weiter eingedampft, neue Mengen der Substanz lieferte. Wenn nach wiederholtem Einengen auf dem Wasserbade sich nichts mehr ausschied, versetzte ich die Flüssigkeit mit Salzsäure und erhielt noch eine reichliche Fällung einer anderen Substanz neben kleinen Mengen des obigen weissen Pulvers. Das restirende Filtrat enthielt schliesslich nichts als salzsaures Toluidin, was von dem beim Schmelzen gebildeten freien Toluidin her stammt. Zur Trennung und Reinigung der beiden Substanzen bot ihr Verhalten zu Ammoniak das geeignetste Mittel; während nämlich der weisse, pulverige Niederschlag sich in jeder beliebigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, S. 2045.

Menge in verdünntem Ammoniak löst, wird der zweite Körper kaum davon angegriffen.

Aus der ammoniakalischen Lösung wird die erste Substanz durch Salzsäure vollkommen ausgefällt und durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen gereinigt. Auf diese Weise wird sie in Form eines vollkommen weissen Pulvers erhalten, welches selbst unter dem Mikroskop nur Spuren von Krystallisation aufweist. Wird dagegen der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer lösliche Körper in kleinen Portionen (etwa 0.3 Gr. jedesmal) in einem grösseren Quantum Alkohol längere Zeit gekocht, so löst er sich allmählig ganz und scheidet sich beim Erkalten sofort als feinkrystallinischer Niederschlag aus, der aus mikroskopischen Nadeln besteht. Die auf diese Weise umkrystallisirte Substanz ist von der ursprünglichen ihrem Aussehen nach nicht zu unterscheiden, zeigt wie diese keinen normalen Schmelzpunkt und zersetzt sich über 200°. Die Analysen wurden von beiden ausgeführt und deuten auf Tolyhydantoinsäure



Es ergaben nämlich:

A. Von dem amorphen Pulver

1) 0.2300 Gr. Substanz 0.1326 Gr. Wasser und 0.4970 Gr. Kohlensäure.

2) 0.2240 Gr. Substanz 0.1360 Gr. Wasserstoff und 0.4826 Gr. Kohlensäure.

B. Aus Alkohol umkrystallisirt

3) 0.221 Gr. Substanz 0.133 Gr. Wasser und 0.4664 Gr. Kohlensäure.

4) 0.225 Gr. Substanz 0.132 Gr. Wasser und 0.4754 Gr. Kohlensäure.

5) 0.1716 gr. Substanz bei 750.8 Mm. Bar. und 16.5° Temperatur ein Volumen von 18.8 Cbm. Stickstoff.

6) 0.2450 Gr. Substanz bei 743.8 Mm. Bar. und 14° Temperatur ein Volumen von 26.8 Cbm. Stickstoff.

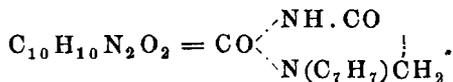
	Berechnet		Gefunden					
			1	2	3	4	5	6
C <sub>10</sub>	120	57.68	58.95	58.75	57.56	57.63	—	—
H <sub>12</sub>	12	7.77	6.40	6.74	6.69	6.52	—	—
N <sub>2</sub>	28	13.46	—	—	—	—	12.51	12.54
O <sub>3</sub>	48	23.09	—	—	—	—	—	—
	208	100.00.						

Die Tolyhydantoinsäure ist unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, wird von heissem Wasser kaum, dagegen von siedendem Alkohol allmählig vollständig gelöst. Mit Leichtigkeit wird sie bei

gewöhnlicher Temperatur von Wasser aufgenommen, dem eine geringe Menge Ammoniak zugesetzt ist und beim Neutralisiren mit Säuren wieder ausgeschieden. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat, so entsteht ein Silbersalz in Form eines weissen Niederschlages, der in Ammoniak sehr löslich ist und beim Erhitzen einen prächtigen Silberspiegel liefert. Auch die übrigen Salze der Tolyhydantoinsäure sind sehr löslich.

Der zweite in Ammoniak unlösliche Körper bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, ein silberglänzendes Haufwerk feiner Nadelchen. Er löst sich nicht in Wasser, wohl aber in heissem Alkohol, wird weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen und zersetzt sich bei etwa 200°. Beim Erhitzen auf einem Platinblech entwickelt er Dämpfe, welche an Cyanate erinnern. Die Analysen stimmten annähernd auf einen Monotolylharnstoff, womit auch das sonstige Verhalten des Körpers in Einklang stände, er ist aber durchaus von dem durch Sell<sup>1)</sup> dargestellten verschieden. Seine Entstehung würde sich aus dem durch Zersetzung des Tolyglycocolls gebildeten Toluidin und dem Ueberschuss von Harnstoff erklären, doch reichten die geringen mühsam erhaltenen Mengen nicht aus, um nachzuweisen, welcher Reihe dieser Monotolylharnstoff angehört.

Die krystallinische Substanz, die sich beim Auskochen der Schmelze sofort aus dem Alkohol ausscheidet, giebt an siedendes Wasser einen Theil ab, der beim Erkalten in äusserst feinen, weissen Nadeln krystallirt, die, auf einem Filter gesammelt und getrocknet, eine filzige Masse bilden. Er schmilzt bei 210° constant. Die von der Substanz ausgeführte Analyse stimmte wenigstens im Kohlenstoff leidlich auf Tolyhydantoin:



Es ergaben nämlich:

0.2106 Gr. Substanz 0.113 Gr. Wasser und 0.489 Gr. Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	63.16	63.32
H <sub>10</sub>	10	5.26	5.96
N <sub>2</sub>	28	14.74	—
O <sub>2</sub>	32	16.84	—
	190	100.00.	

Auch in seinen Eigenschaften entspricht es dem Phenylhydantoin. Es krystallisirt wie dieses in feinen, weissen Nadeln, ist in kaltem Wasser geradezu unlöslich, dagegen löslich in kaltem und siedendem Alkohol. Es wird aber nicht von Alkalien und Säuren angegriffen.

1) Sell, Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 158.

Der beim Kochen mit Wasser zurückbleibende Theil des Gemenges lieferte aus Alkohol umkrystallisirt ziemlich starke, undurchsichtige, weisse Nadeln, welche bei 174<sup>o</sup> constant schmelzen und sich gegen Säuren und Alkalien indifferent verhalten. Doch reichte die aus mehreren Operationen herstammende Menge nicht zu einer Analyse aus.

Es ist auffällig, dass trotz der grossen Aehnlichkeit des Phenylglycocolls mit dem Tolyglycocoll der Process beim Schmelzen mit Harnstoff so verschieden verläuft und auch die Endprodukte so erheblich in ihren Eigenschaften differiren. Denn während die Bildung von Phenylhydantoin verhältnissmässig glatt vor sich geht, laufen bei der Operation in der Tolyreihe offenbar verschiedene Reactionen neben einander her; während ferner die Phenylhydantoinssäure eine sehr ephemere Existenz hat, zeichnet sich die Tolyhydantoinssäure durch ausserordentliche Beständigkeit und Unlöslichkeit aus.

## 282. P. Schwebel: Ueber die Einwirkung von Bromwasser und von salpetriger Säure auf Phenylglycocoll.

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

Da mir bei Gelegenheit der Arbeit über aromatische Hydantoïne grössere Mengen Phenylglycocoll zu Gebote standen, habe ich gleichzeitig das Verhalten desselben zu Bromwasser und zu salpetriger Säure untersucht und gefunden, dass das Phenylglycocoll in ersterer Hinsicht dem Anilin nahe steht, in letzterer aber dem Charakter eines secundären Amins entspricht. Es wird, wie Landolt <sup>1)</sup> dies beim Anilin gezeigt hat, selbst aus sehr verdünnten Lösungen durch Bromwasser als Tribromverbindung ausgefällt, und liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosophenylglycocoll.

### Tribromphenylglycocoll.

Versetzt man eine verdünnte wässrige Auflösung von Phenylglycocoll tropfenweise mit Bromwasser, so wird jeder Tropfen augenblicklich entfärbt und ein weisser Niederschlag erzeugt. Wenn nun durch den letzten hinzugefügten Tropfen die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt wird und die Färbung nicht nach einiger Zeit wieder verschwindet, so ist die Reaction beendet und alles Phenylglycocoll in die Bromverbindung übergeführt. Der flockige, weisse Niederschlag, der sich bald absetzt, ist in kaltem Wasser absolut unlöslich und löst sich kaum in heissem Wasser, ebensowenig in Säuren oder Alkalien; dagegen wird er von heissem Alkohol aufgenommen, ohne dass er sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Es gelang schliesslich, ihn

<sup>1)</sup> Landolt, diese Berichte II, S. 770.