

#### 45. A. Ehrlich: Zur Kenntniss der Glycocolle, Glycocolläther und Oxäthylenharnstoffe der Toluy- und Xylyl-Reihe.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXII.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Das *p*-Toluyglycocoll, sowie der *p*-Toluyglycocolläther sind bereits vor mehreren Jahren von P. J. Meyer<sup>1)</sup> und Schwebel<sup>2)</sup> beschrieben worden. Ich habe dieselben Verbindungen in der *m*-Reihe dargestellt und in diesen Berichten (XV, 2011) Mittheilung darüber gemacht. Das *o*-Toluyglycocoll ist von G. Staats<sup>3)</sup> und J. Cosack<sup>4)</sup> bearbeitet und die Resultate vor zwei Jahren veröffentlicht worden. Da jedoch die Mittheilungen der Letztgenannten sowohl in Bezug auf die Darstellungsweise, als auch besonders hinsichtlich des Schmelzpunktes (149 bis 150° resp. 143°) wesentlich von einander abweichen, so schien es von Interesse, die Darstellung dieses Körpers zu wiederholen. Ich brachte nun, wie Staats und Cosack, 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Chloressigsäure in ätherischer Lösung zusammen, dampfte den Aether ab und kochte den Rückstand mit wenig Wasser ungefähr 20—25 Minuten nach welcher Zeit eine deutliche Salzsäurebildung eintrat, und die Reaction beendet war. — Eine rothe Färbung (Staats) war trotz längeren Erhitzens nicht zu bemerken, und rührte dieselbe wahrscheinlich von einer Verunreinigung des Ausgangsproductes her. — Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich das *o*-Toluyglycocoll in weissen, speerförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt, wie Staats angiebt, bei 150° liegt.

Den *o*-Toluyglycocolläther versuchte ich nach derselben Methode darzustellen, welche ich in der *m*-Reihe mit gutem Erfolg angewandt habe. Ich erwärmte 2 Mol. *o*-Toluidin mit 1 Mol. Chloroessigsäureäther ungefähr 15 Minuten, bis eine deutliche Salzsäurebildung nachgewiesen war. Die Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche in Alkohol gelöst wurde und auf Zusatz von Wasser ein Oel ausfallen liess, das selbst bei sehr niedriger Temperatur (— 10° C.) nicht erstarrte. Um den etwaigen Ueberschuss von Chloressigsäureäther zu entfernen, wurde durch die ölige Flüssigkeit geraume Zeit Wasserdampf geleitet, das rückständige Oel mit Aether aufgenommen und destillirt. Ich erhielt ein wasserhelles Liquidum, das bei 275—278° siedete und in einen festen Zustand sich nicht überführen liess. Von einer Analyse musste wegen der geringen Ausbeute Ab-

1) Diese Berichte VIII, 1158.

2) Diese Berichte X, 2046.

3) Diese Berichte XIII, 137.

4) Diese Berichte XIII, 1091.

stand genommen werden; doch ist die Wahrscheinlichkeit, dass der *o*-Toluyglycocolläther in der Flüssigkeit enthalten war, nicht ausgeschlossen, denn bei längerem Erhitzen des Gemisches von 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Chloressigsäure erhielt ich, wie weiter ausgeführt wird, das Amid der Glycollsäure. Das genannte Gemisch wurde nämlich in einem Kölbchen am Rückflusskühler ungefähr 30 Minuten erhitzt, bis eine kleine Probe auf dem Uhrglase sich in Salzsäure nicht mehr vollständig löste. Darauf wurde der krystallinische Kolbeninhalt mit Salzsäure erwärmt und in kaltes Wasser gegossen. Als bald schied sich eine krystallinische Masse aus, deren Reinigung einige Schwierigkeiten verursacht. Man verfährt am besten derart, dass man die abfiltrirten Krystalle nach dem Auswaschen mit Wasser trocknet, in wenig Alkohol löst und falls keine Ausscheidung stattfindet, die Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Dieses Lösen und Ausfällen mit concentrirter Salzsäure wird zwei- bis dreimal wiederholt, alsdann der krystallinische Niederschlag in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. Aus der milchigen Flüssigkeit scheiden sich nach kurzem Stehen in der Kälte prachtvolle, speerförmige Krystalle aus, welche bei 91—92° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether lösen, dagegen in Salzsäure, in heissem und kaltem Wasser unlöslich sind. Die Analyse zeigte, dass sich *o*-Toluyglycocolltoluidid oder Ditoluyloxäthylenharnstoff gebildet hat, von der Formel:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---NHC}_7\text{H}_7 \\ | \\ \text{C O---NHC}_7\text{H}_7 \end{array}$$

	Theorie	Gefunden
C	75.59	75.30 pCt.
H	7.08	7.14 »
N	11.02	11.48 »

Die diesem Körper entsprechende Phenylverbindung (Anilidoacetylanilid) ist bereits von Wischin und Wilm<sup>1)</sup> durch Erhitzen von 1 Mol. Chloressigsäure mit etwa 4 Mol. Anilin in zugeschmolzenen Röhren und von P. J. Meyer<sup>2)</sup> durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Monochloracetamid mit 2 Mol. Anilin erhalten worden.

#### Xylylglycocoll.

Bringt man 2 Mol. *α*-m-Xylydin mit 1 Mol. Chloressigsäure in ätherischer Lösung zusammen, so erstarrt das Gemisch sofort zu einem Krystallbrei. Das Produkt, welches chloressigsäures und freies Toluidin enthält, wird auf dem Wasserbade vom Aether befreit, mit wenig

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie XI, 74.

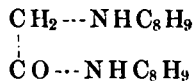
<sup>2)</sup> Meyer, Inaugural-Dissertation. Berlin 1877, S. 71.

warmen Wasser gelöst und auf dem Sandbade gekocht. Durch den Rückflusskühler giesst man vorsichtig Wasser hinzu, bis alles Xylidin gelöst, und wenn man nach etwa 30 Minuten eine deutliche Salzsäurebildung wahrnimmt, so ist die Glycocollbildung beendet. Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich schon in der Wärme reichliche Mengen von Krystallen aus, die abfiltrirt, mit viel kaltem Wasser gewaschen und aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in Form wasserheller, flacher, schiefabgestumpfter Prismen erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 132—134° liegt. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Salzsäure und Eisessig, dagegen unlöslich in kaltem und heissem Wasser. Die Analyse des  $\alpha$ -*m*-Xylylglycocolls,  $C_{10}H_{13}NO_2$ , ergab folgende Werthe:

	Theorie	Gefunden
C	67.03	66.83 pCt.
H	7.26	7.56 »
N	7.82	7.90 . »

Um  $\alpha$ -*m*-Xylylglycocolläther zu erhalten, erwärmte ich 2 Mol. Xylidin mit 1 Mol. Chloressigsäureäther, bis eine deutliche Salzsäurebildung sich nachweisen liess, was nach circa 15 Minuten der Fall war. Das krystallinische Produkt wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt. Es schied sich, ähnlich wie beim *o*-Toluidin, ein Oel aus, das mit Aether aufgenommen, selbst in der Kälte nicht krystallisirte.

Viel leichter erhält man dagegen das Xylylglycocollxylidid (Dixylyloxäthylenharnstoff), wenn man das Gemisch von 2 Mol. Xylidin und 1 Mol. Chloressigsäureäther ungefähr eine halbe Stunde erhitzt. Die nach gelindem Erwärmen entstehende Krystallmasse schmilzt allmählich und ist in Salzsäure nicht mehr völlig löslich. Die Schmelze wird mit Salzsäure erwärmt und in kaltes Wasser gegossen, aus welchem sich gelbliche Flocken abscheiden. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in derben, glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 128° schmelzen und sich in Aether, Alkohol und Eisessig lösen, dagegen nicht in Salzsäure, in kaltem und heissem Wasser. Die Analyse bestätigte die Bildung des Xylylglycocollxylidid (Dixylyloxäthylenharnstoff):



	Theorie	Gefunden
C	76.59	76.08 pCt.
H	7.80	7.90 »
N	9.92	10.24 »