

von dem man abfiltriert. Das Filtrat wird weiter eingedunstet und im Vakuum über Natronkalk der Krystallisation überlassen. Nach etwa 4 Tagen ist die Hauptmenge zu einer auffallend harten, körnigkrystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle werden durch Abpressen auf Ton von der Mutterlauge befreit und aus Petroläther umkrystallisiert. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1134 g Stbst.: 0.2585 g CO<sub>2</sub>, 0.0578 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 62.40, H 5.30.

Gef. » 62.17, » 5.70.

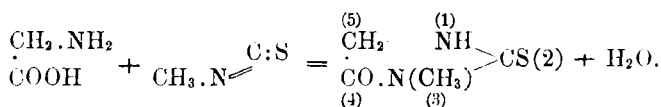
Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 54.5°. Sie ist sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, weniger leicht in Petroläther, unlöslich in Wasser. Aus Petroläther krystallisiert die Verbindung in farblosen, zugespitzten Nadeln, die sich meist sternförmig zusammenlegen.

### 267. Heinrich Biltz: Über eine neue Methode zur Darstellung der Thiohydantoinen und über ihre Entschwefelung.

[Gemeinschaftlich bearbeitet mit Hrn. Dr. P. Krebs und Hrn. K. Seydel.]

(Eingegangen am 10. Mai 1909.)

Zur Darstellung von Thiohydantoinen gibt es augenblicklich im wesentlichen nur einen Weg: nämlich die Einwirkung von Senfölen auf  $\alpha$ -Amidosäuren. Dabei werden — eventuell über die entsprechenden Thiohydantoinensäuren — Thiohydantoinen erhalten, die in Stellung 3 substituiert sind. Andere Thiohydantoinen kennt man noch nicht:



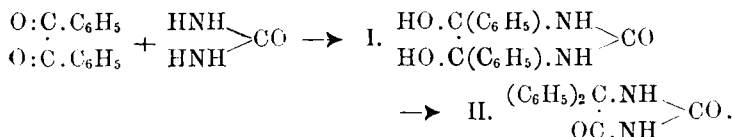
Die Kondensation erfolgt beim Zusammenschmelzen der  $\alpha$ -Amidosäure mit aromatischen Senfölen<sup>1)</sup> oder beim Kochen der alkalimetallhydroxydhaltigen, wäßrig-alkoholischen Lösung des Salzes der Amidosäure mit beliebigen Senfölen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> O. Aschan, diese Berichte **17**, 420 [1884].

<sup>2)</sup> W. Marckwald, M. Neumark, R. Stelzner, diese Berichte **24**, 3278 [1891].

Der nahe liegende Versuch, Thioharnstoffe auf  $\alpha$ -Halogen-säuren wirken zu lassen, führt bekanntlich nicht zu Thiohydantoinen, sondern zu Thiazolen<sup>1)</sup>, indem der Schwefel in den Kern tritt.

Unter diesen Umständen war ein neuer Weg zur Gewinnung von Thiohydantoinen erwünscht, der sich aus Folgendem ergab: Vor einem Jahre<sup>2)</sup> war gezeigt worden, daß Benzil und seine Substitutionsprodukte mit Harnstoffen in alkoholischer, alkalimetallhydroxydhaltiger Lösung glatt zu 5.5-Diphenyl-hydantoinen zusammentreten. Der Mechanismus der Reaktion ist der, daß zunächst Addition des Benzils mit dem Harnstoffe zu einem Diphenyl-glyoxalonglykol (I) stattfindet, das des weiteren Pinakolin-Umlagerung zum Hydantoin (II) erleidet:



Das Glykol konnte bei der Reaktion selbst nicht gefaßt werden; dagegen konnte es auf anderem Wege dargestellt werden: in der Tat erlitt es beim Kochen seiner alkoholischen, alkalischen Lösung Umlagerung zum Hydantoin. Darüber wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden. Ein Glykol entstand aber beim Kochen von Benzil mit symmetrischen, disubstituierten Harnstoffen in alkalisch-alkoholischer Lösung und konnte durch Erhitzen oder Kochen mit Essigsäureanhydrid glatt in das entsprechende 1.3-disubstituierte Hydantoin umgelagert werden.

Genau die gleichen Umsetzungen erfolgen, wenn statt des gewöhnlichen Harnstoffs Thioharnstoff oder seine Substitutionsderivate verwendet werden. Aus Benzil und Thioharnstoff wurde 5.5-Diphenyl-thiohydantoin, aus Anisil und Thioharnstoff das 5.5-Bis-*p*-methoxyphenyl-thiohydantoin, aus Benzil und Methylharnstoff das 5.5-Diphenyl-3-methyl-thiohydantoin, aus Benzil und symmetrischem Dimethylthioharnstoff zunächst das 4.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-thioglyoxalonglykol und aus ihm das 5.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-thiohydantoin erhalten.

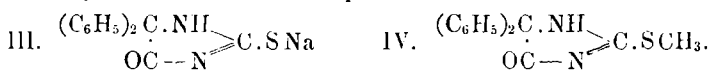
Die Hydantoine haben bekanntlich saure Eigenschaft, die sich aus der Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffatoms in Stellung 3 erklärt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> A. Lange, diese Berichte **12**, 595 [1879]; C. Liebermann und A. Lange, diese Berichte **12**, 1588 [1879].

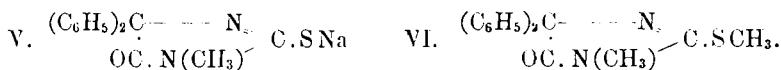
<sup>2)</sup> H. Biltz, diese Berichte **41**, 1379 [1908].

<sup>3)</sup> H. Biltz, diese Berichte **41**, 1382 [1908].

Beim Schütteln ihrer alkalischen Lösungen mit Methyl- oder Äthylsulfat bilden sich die in Stellung 3 methylierten oder äthylierten Hydantoine, die in wäßriger Natronlauge unlöslich sind. Das Imidwasserstoffatom in Stellung 1 ist kaum reaktionsfähig. Anders verhalten sich die Thiohydantoine. Wohl ist in ihnen ebenfalls das Wasserstoffatom in Stellung 3 labil und ermöglicht seinen Ersatz durch Alkalimetall. Dieses tritt aber an das Schwefelatom (III) und wird leicht durch Alkyl ersetzt, wobei Mercaptanäther (IV) entstehen.



Auch solche Thiohydantoine, die einen Substituenten in Stellung 3 enthalten, lösen sich in wäßriger Alkalimetallhydroxydlösung auf und reagieren dann mit Methylsulfat. Jetzt ist es das Imidwasserstoffatom 1, das durch Alkalimetall ersetzt wird. Das Alkalimetall tritt auch in diesem Falle an den Schwefel (V) und ebenso das Alkyl in den mit Alkylsulfat zu erhaltenden Äthern (VI).



Es gibt also zwei stellungsisomere Monomethylderivate des Diphenylthiohydantoinis, deren Methyl in Stellung 3 (Formel V) oder in Stellung 2 (Formel IV) stehen; das dritte Isomere mit Methyl in Stellung 1 fehlt noch. Ferner liegen vor: zwei Dimethylderivate mit Methyl in Stellung 1.3 und in Stellung 2.3 (Formel VI); dagegen fehlt das dritte 1.2-Dimethyl-Isomere.

Die am Schwefel alkylierten Hydantoine geben beim Verschmelzen mit feuchtem Kaliumhydroxyd und Ansäuern der mit wenig Wasser erhaltenen Lösung Mercaptane, die am Schwefel nicht substituierten aber Schwefelwasserstoff.

Der Beweis dafür, daß sich aus dem Benzil und dem Thioharnstoff wirklich Thiohydantoine gebildet haben, ergibt sich aus der Entschwefelung, wobei die entsprechenden, schon bekannten Sauerstoffhydantoine entstehen. Über die Entschwefelung der Thiohydantoine haben letzthin Bailey und Randolph<sup>1)</sup> berichtet. Sie fanden, daß der Schwefel in Thiohydantoinen nur schlecht mit Quecksilberoxyd reagiert, daß aber die zugehörigen Thiohydantoinensäuren sich leicht mit Quecksilberoxyd zu Hydantoinensäuren umsetzen. Die Thiohydantoine selbst konnten in alkoholischer Lösung mit Bromwasser entschwefelt werden (vergl. S. 2501 ihrer Arbeit), was an mehreren, in Stellung 5.5-disubstituierten Thiohydantoinen festgestellt wurde. Wir

<sup>1)</sup> J. R. Bailey, C. P. Randolph, diese Berichte 41, 2494 [1908].

finden als weitere, sehr bequeme Entschwefelungsmittel einmal Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Diese beiden Mittel haben den Vorteil, daß die Gefahr einer weiteren Substitution, wie sie bei Verwendung von Brom gelegentlich zu befürchten ist, wegfällt. Die Ausbeuten waren vortrefflich.

Bemerkenswert ist, daß das Schwefelatom bei dieser Reaktion nicht zur Sulfogruppe oxydiert wird, oder Disulfidbildung veranlaßt, wie beides bei dem ähnlichen Diphenylthioglyoxalon<sup>1)</sup> der Fall ist.

Nur in einem Falle, nämlich beim 5.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-thiohydantoin, versagten unsere zwei Methoden. Hier gelang die Entschwefelung aber leicht durch Kochen in essigsaurer Lösung mit Quecksilberoxyd.

Auf die Mercaptanäther der Hydantoine wirkte Kaliumpermanganat nicht ein; Kochen mit verdünnter Salpetersäure oxydierte den Schwefel mit seinem Alkyl weg und lieferte das um ein Methyl ärmere Hydantoin.

### Experimenteller Teil.

#### 5.5-Diphenyl-thiohydantoin.

25 g Benzil, 20 g Thiobarnstoff, 5 g Kaliumhydroxyd und 500 g Alkohol wurden unter Rückfluß zwei bis drei Stunden gekocht. Beim Eingießen in 2 l Wasser schied sich eine geringe Menge Niederschlag ab. Das Filtrat davon wurde mit Kohlendioxyd angesäuert und die Krystallfällung aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Es kamen derbe Prismen vom Schmp. 235°. Ausbeute 30 g.

0.1439 g Sbst.: 0.3550 g CO<sub>2</sub>, 0.0577 g H<sub>2</sub>O. — 0.1917 g Sbst.: 17.9 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. C 67.1, H 4.5, N 10.5.

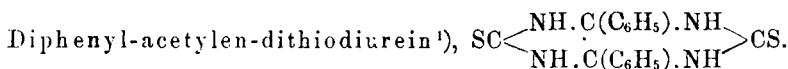
Gef. » 67.3, » 4.5, » 10.6.

Diphenylthiohydantoin löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, weniger in Aceton und Äther und sehr wenig in Chloroform und Ligroin; von wäßriger Natronlauge wird es reichlich aufgenommen.

Der beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser kommende Niederschlag betrug bei einem Versuche 1.6 g. Er war in den üblichen Lösungsmitteln, auch in Nitrobenzol und Anilin, so gut wie unlöslich, konnte aber durch mehrfaches Aufnehmen in Natronlauge

<sup>1)</sup> R. Anschütz, K. Schwickerath, Ann. d. Chem. **284**, 9 [1894].

und Fälln mit Salzsäure gereinigt werden. Er schmolz unter lebhafter Zersetzung bei etwa 307° und erwies sich als



0.1781 g Sbst : 26.4 ccm N (21.0°, 771 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ . Ber. N 17.2. Gef. N 17.1.

Natriumsalz des 5.5-Diphenyl-thiohydantoin. Eine unter gelindem Erwärmen bereitete Lösung von 2 g Diphenylthiohydantoin in 15 ccm 20-prozentiger Natronlauge wurde mit 15 ccm 40-prozentiger Natronlauge versetzt. Beim Erkalten krystallisierte das Natriumsalz in langen, farblosen Prismen aus; es wurde abgesaugt, mit sehr verdünnter Natronlauge ausgewaschen und im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknet. Ausbeute 2.2 g. Infolge anhaftenden Natriumhydroxyds fiel die Natriumbestimmung etwas zu hoch aus.

0.4041 g Sbst.: 0.1047  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{SNa}$ . Ber. Na 7.9 Gef. Na 8.4.

#### Entschwefelung des 5.5-Diphenyl-thiohydantoin.

1. *Mit Kaliumpermanganat.* Eine Lösung von 3 g Diphenylthiohydantoin in 300 ccm 2-prozentiger, wäßriger Natronlauge wurde bei Zimmertemperatur unter Schütteln nach und nach mit einer Lösung von 3.5 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach einigen Stunden wurde die eventuell durch Zugabe von etwas Alkohol entfärbte Lösung vom Mangandioxydhydrat abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Es fielen 2.8 g 5.5-Diphenyl-hydantoin in farblosen Nadelchen vom Schmp. 286° rein aus.

0.1256 g Sbst.: 0.3286 g  $\text{CO}_2$ , 0.0551 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 71.4, H 4.8.

Gef. » 71.4, » 4.9.

2. *Mit Salpetersäure.* 2 g fein gepulvertes Diphenylthiohydantoin wurden mit 100 ccm 5-prozentiger Salpetersäure drei Stunden unter Rückfluß gekocht; dabei wurde, ohne daß Lösung eintrat, der Schwefel wegoxydiert. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 1.7 g Diphenylhydantoin vom Schmp. 286°.

#### 5.5-Diphenyl-2-methyl-thiohydantoin.

Eine Lösung von 3 g Diphenylthiohydantoin in 500 ccm 3-prozentiger Natronlauge wurde bei Zimmertemperatur unter Schütteln nach und nach mit 10 g Methylsulfat versetzt. Nach Verbrauch des Methylsulfats wurde mit Kohlendioxyd gesättigt und der nunmehr völlig aus-

<sup>1)</sup> R. Anschütz und H. Geldermann, *Ann. d. Chem.* **261**, 134 [1891].

geschiedene Stoff abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Durch mehrfaches Krystallisieren aus Alkohol wurden schöne, farblose Prismen vom Schmp. 207° erhalten. Ausbeute 3 g.

Der Thioäther war in Alkohol und Eisessig leicht löslich, weniger in Essigsäureäthylester und kaum in Benzol. Auch in wäßriger Natronlauge löste er sich nicht. Nach Verschmelzen mit etwas feuchtem Kaliumhydroxyd trat beim Ansäuern intensiver Mercaptangeruch auf.

0.1319 g Sbst.: 0.3290 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. C 68.0, H 5.0.

Gef. » 68.0, » 5.2.

Kaliumpermanganat wirkte auf den Thioäther nicht ein. Eine Lösung von 1.2 g in 250 ccm Aceton wurde nach Zugabe von 10 ccm Wasser und 1.3 g Kaliumpermanganat-Pulver eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann bis zur Entfärbung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Aus dem eingeengten Filtrate kamen 0.7 g unveränderter Thioäther zurück.

Dagegen gelang die Oxydation mit Salpetersäure, wobei Schwefel und Methyl wegoxydiert wurden. 1 g fein gepulvertes Diphenyl-2-methyl-thiohydantoin wurden mit 100 ccm 5-prozentiger Salpetersäure zwei Stunden unter Rückfluß gekocht; dabei war bald intensiver Mercaptangeruch wahrzunehmen. Der Kolbeninhalt wurde abgesaugt und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert: 0.7 g 5.5-Diphenylhydantoin vom Schmp. 286°.

#### 5.5-Diphenyl-3-methyl-thiohydantoin.

3 g Benzil und 1.6 g Monomethylthioharnstoff<sup>1)</sup> wurden mit einer alkoholischen Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd 1½ Stunden unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde mit 400 ccm Wasser verdünnt und mit Koblendioxyd neutralisiert. Die Fällung gab aus verdünntem Alkohol 3.2 g farblose Nadelchen vom Schmp. 185°. Der Stoff war sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäureäthylester und Chloroform, weniger in Eisessig, Benzol und Äther, sehr wenig in Ligroin; in Wasser löste er sich nicht, wohl aber in Natronlauge.

0.1550 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 761 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. N 9.9. Gef. N 9.9.

Beim Verschmelzen einer Probe mit etwas feuchtem Kaliumhydroxyd, Aufnehmen der Schmelze mit wenig Wasser und Ansäuern entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff.

*Entschwefelung.* 0.7 g wurden in 2-prozentiger Natronlauge gelöst und bei Zimmertemperatur mit 0.9 g Kaliumpermanganat oxydiert. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Schwefeldioxydlösung vom

<sup>1)</sup> R. Andreasch, *Monatsh. für Chem.* **2**, 277 [1882].

Mangandioxyhydrat befreit und aus Alkohol krystallisiert; es krystallisierte 5.5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin, das an seinem Schmelzpunkte 213° (nicht korr.) und am Mischschmelzpunkte mit einem reinen Präparate<sup>1)</sup> erkannt wurde; Ausbeute 0.6 g.

5.5-Diphenyl-2.3-dimethyl-thiohydantoin.

Eine Lösung von 3 g Diphenyl-3-methyl-thiohydantoin in 400 ccm 3-prozentiger Natronlauge wurde unter Schütteln bei Zimmertemperatur mit 10 g Methylsulfat methyliert. Dabei fiel der gebildete Thioäther aus. Er wurde aus verdünntem Alkohol krystallisiert: Prismen von monoklinem Habitus, die nach vorherigem Sintern bei 168° schmolzen. Reinausbeute 2.1 g. Der Stoff war sehr leicht löslich in Chloroform und Essigsäureäthylester, leicht in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und sehr wenig in Ligroin. In Wasser und Natronlauge löste es sich nicht.

0.1525 g Sbst.: 12.5 ccm N (21°, 773 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2S$ . Ber. N 9.5. Gef. N 9.5.

Beim Verschmelzen einer Probe mit feuchtem Kaliumhydroxyd und Ansäuern der mit wenig Wasser erhaltenen Lösung entwich Mercaptan.

*Entschwefelung.* Der eben beschriebene Stoff wurde durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nicht angegriffen; wohl aber durch Salpetersäure. 1 g wurde mit 100 ccm 5-prozentiger Salpetersäure zwei Stunden gekocht, wobei starker Geruch nach Mercaptan beobachtet wurde. Durch Krystallisieren aus Alkohol wurden 0.6 g reines 5.5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin gewonnen.

4.5-Diphenyl-4.5-dioxy-1.3-dimethyl-2-thio-tetrahydro-glyoxalin (4.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-thioglyoxalonyglykol).

Eine Lösung von 3 g Benzil und 2.2 g symmetrischem Dimethylthioharnstoff<sup>2)</sup> in einer alkoholischen Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd wurde drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte und mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser verdünnte, klare Lösung wurde mit Kohlendioxyd angesäuert und die Fällung aus verdünntem Alkohol, aus Benzol und nochmals aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Nunmehr zeigte das Präparat konstant den Schmp. 158—159° bei beginnender Zersetzung.

0.2077 g Sbst.: 16.3 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2S$ . Ber. N 8.9. Gef. N 8.9.

<sup>1)</sup> H. Biltz, diese Berichte **41**, 169, 1386 [1908].

<sup>2)</sup> R. Andreasch, Monatsh. für Chem. **2**, 230 [1882].

Der Stoff war in Essigsäureäthylester, Chloroform und Aceton äußerst leicht löslich; leicht löste er sich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Äther, wenig in Ligroin und Wasser.

#### 5.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-thiohydantoin.

Das eben beschriebene Glykol verlor beim Schmelzen eine Molekel Wasser und lagerte sich in 5.5-Diphenyl-1.3-dimethyl-thiohydantoin um. 2 g wurden in einem Probierglase im Ölbad 2 Stdn. auf 160—165° erhitzt; der erstarrte Schmelzfluß wurde aus Alkohol krystallisiert: 1.3 g glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 141—142°. Der Stoff löste sich äußerst leicht in Essigsäureäthylester, Chloroform, Benzol und Aceton, leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin und gar nicht in Wasser. Auch beim Kochen seiner Lösung in Essigsäureanhydrid reagierte das Glykol in gleicher Weise wie beim Schmelzen; doch schien die Ausbeute geringer zu sein.

0.2176 g Sbst.: 17.9 ccm N (21°, 767.5 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2S$ . Ber. N 9.5. Gef. N 9.5.

Beim Verschmelzen einer Probe mit feuchtem Kaliumhydroxyd und Ansäuern der mit einigen Tropfen Wasser bereiteten Lösung entstand kein Mercaptan, sondern nur Schwefelwasserstoff.

*Entschwefelung.* Die 1.3-Dimethylverbindung ließ sich weder mit Kaliumpermanganat, noch mit Salpetersäure zum Sauerstoff-Hydantoin oxydieren: es gelang das erst mit Quecksilberoxyd. 0.2 g wurden in Eisessiglösung mit 0.4 g gelbem Quecksilberoxyd etwa drei Stunden gekocht, wobei sich allmählich schwarzes Quecksilbersulfid bildete. Das Filtrat wurde mit Wasser gefällt und die Fällung aus Alkohol krystallisiert; dabei wurden 0.05 g reines 5.5-Diphenyl-1.3-dimethylhydantoin<sup>1)</sup> vom Schmp. 197—198° erhalten.

#### 5.5-Bis-*p*-Methoxyphenyl-thiohydantoin.

1.3 g Anisil und 1 g Thioharnstoff wurden mit einer alkoholischen Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd zwei Stunden gekocht, die erkaltete Lösung mit Wasser reichlich verdünnt und mit Kohlendioxyd ausgefällt. Die Fällung gab aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 188°. Ausbeute 1.6 g. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; nur in Benzol und Ligroin schwer löslich.

0.1432 g Sbst.: 0.3288 g CO<sub>2</sub>, 0.0615 g H<sub>2</sub>O.

$C_{17}H_{16}O_3N_2S$ . Ber. C 62.1, H 4.9.

Gef. » 62.6, » 4.8.

<sup>1)</sup> H. Biltz, diese Berichte **41**, 171, 1392 [1908].



*Entschwefelung.* Eine Lösung von 0.8 g in 100 ccm 3-prozentiger Natronlauge wurde mit 1 g Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung stehen gelassen. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure fiel 5.5-Bis-*p*-Methoxyphenyl-hydantoin sofort rein in Gestalt feiner, farbloser Prismen aus. Nach Krystallisation aus Alkohol schmolz es bei 232° Ausbeute 0.7 g.

0.1441 g Subst.: 0.3445 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 65.3, H 5.2.

Gef. » 65.2, » 5.5.

Zum Vergleiche wurde ein Präparat von 5.5-Bis-*p*-Methoxyphenyl-hydantoin nach der üblichen Methode durch Kochen einer alkoholischen Lösung von 1.5 g Anisil, 1 g Harnstoff, 1 g Kaliumhydroxyd hergestellt; mit Kohlendioxyd fiel aus der mit Wasser verdünnten Lösung 1.3 g fast reines Produkt aus, das nach Krystallisation aus Alkohol bei 232° schmolz und mit dem durch Entschwefelung hergestellten Präparate völlig identisch war. Es war leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton und Essigsäureäthylester, kaum löslich in Äther, Chloroform-Benzol, Ligroin und unlöslich in Wasser.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

### 268. Alfred Stock und Hans Heynemann: Über die Durchlässigkeit des Glases für Gase. Bemerkungen zu einer Arbeit des Hrn. C. Zenghelis-Athen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Mai 1909.)

In einen Kolben aus fehlerfreiem, gewöhnlichem Glas von etwa 300 ccm Inhalt und 0.5—0.8 mm Wandstärke brachten wir ein Blatt Silberfolie, evakuierten ihn vollständig, schmolzen ihn zu und hoben ihn bei gewöhnlicher Temperatur in einem verschlossenen Gefäß auf, in welchem sich Jodkrystalle befanden. Ein zweiter ähnlicher Kolben wurde genau so behandelt, nur füllten wir ihn vor dem Zuschmelzen noch mit Wasserdampf von 5 mm Druck. Nachdem beide Kolben drei Monate lang im Joddampf gestanden hatten, öffneten wir sie, gossen etwas reine Salpetersäure hinein und sahen, daß sich das vollständig blank gebliebene Silber ohne jeglichen Rückstand auflöste, also kein Silberjodid gebildet, kein Jod durch das Glas hindurchgegangen war.

Dies Resultat hatten wir erwartet, und auch andere wird es kaum überraschen. Es ausdrücklich festzustellen, veranlaßte uns eine zu