

Methylierung von 1,7-Dimethyl-*spiro*-5,5'-dihydantoin.

Anhangsweise sei das Ergebnis der Einwirkung von Diazomethan auf das aus 3,9-Dimethyl-harnsäure erhaltliche 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin wiedergegeben. Es war zu erwarten, daß nur das eine der zwei, nämlich das zwischen zwei CO stehende NH methyliert wird, wobei das noch nicht bekannte 1,3,7-Trimethyl-*spiro*-dihydantoin hätte entstehen können. Das war aber nicht der Fall, Es wurden in lebhafter Reaktion beide an Stickstoff stehende Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt und das bekannte Tetramethyl-*spiro*-dihydantoin¹⁾ erhalten. Schmp. 228—229° (k. Th.).

0.1007 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 754 mm).

C₉H₁₂O₄N₄. Ber. N 23.3. Gef. N 23.6.

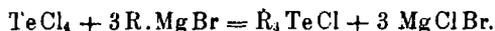
Chemisches Institut der Universität Breslau.

271. Karl Lederer:

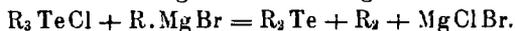
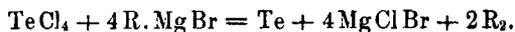
Zur Kenntnis der Tri-*o*-anisyl-tellurioniumsalze.

(Eingegangen am 15. Oktober 1920.)

Die Tri-*o*-anisyl-tellurioniumverbindungen wurden wie die andern entsprechenden Verbindungen bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf *o*-Anisylmagnesiumbromid erhalten²⁾:



Die Reaktion verläuft aber auch hier nicht vollständig im Sinne der eben angeführten Gleichung. Ein Teil des Tetrachlorides wird zu Tellur reduziert. Die Ausbeute wird auch hier wesentlich dadurch vermindert, daß ein Teil der Tellurioniumverbindung vom Grignard-Reagens zum Tellurid reduziert wird:



Bei der Einwirkung der Grignard-Lösung auf Tellurtetrachlorid bildet sich vorerst das Chlorid der hier beschriebenen Verbindung, welches jedoch ganz oder teilweise zum Bromid umgesetzt wird. Ferner entsteht auch etwas Jodid, da zur Einleitung der Reaktion zwischen dem Magnesium und dem Anisylbromid der ätherischen Lösung etwas Jod zugesetzt wurde. Das Gemisch der Salze wurde daher in Wasser gelöst und durch Zusatz einer wäßrigen Lösung Kaliumjodid in das schwerer lösliche Jodid verwandelt. Letzteres

¹⁾ H. Biltz, B. 44, 294 [1911].

²⁾ B. 44, 2287—2292 [1911]; 49, 1385—1389, 2529—2531 [1916].

krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser und gibt mit Quecksilberjodid ein Doppelsalz. Das Chlorid krystallisiert mit 4 Mol. Wasser, aus einem Gemisch von Alkohol-Äther mit 1 Mol. Alkohol. Das Bromid erhält man aus Wasser mit 2 Mol. H_2O und aus Alkohol-Äther mit 1 Mol. Krystallalkohol, den es aber im Vakuum teilweise verliert. Auch das Chlorid und Bromid verbinden sich mit Quecksilberchlorid bzw. -bromid zu Doppelsalzen. Außer den bereits angeführten Salzen wurde das in Wasser so gut wie unlösliche Pikrat dargestellt, das aus Alkohol in schönen gelben Krystallen gewonnen wurde.

Versuche.

Tri-*o*-anisyl-telluroniumsalze.

Jodid: 10 g Tellurtetrachlorid wurden in ungefähr 250 ccm absolutem Äther gelöst und unter Kühlung rasch mit einer aus 35.8 g *o*-Brom-anisol (5 Mol.) und 4.6 g Magnesium (5 Mol.) in 100 ccm Äther wie üblich bereiteten Grignard-Lösung vermischt. Der schwarze Niederschlag wird rasch durchgerührt und unter guter Kühlung mit 15–20 ccm Wasser versetzt. Die festen Bestandteile wurden von den flüssigen getrennt, im Vakuum-Exsiccator getrocknet und dann zweimal mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform wurde bis auf 50 ccm abdestilliert und der Rest der Lösung dann in $\frac{1}{2}$ l siedendes Wasser eingeträufelt; hierauf wurde von geringen Mengen eines braunen Harzes abfiltriert und mit etwas schwefliger Säure versetzt. Als nunmehr die siedend heiße wäßrige Lösung mit 10 g in etwas Wasser gelöstem Kaliumjodid versetzt wurde, krystallisierte beim Erkalten das Jodid in langen weißen, seidenglänzenden, asbestartigen Fasern. Durch Einengen der Mutterlauge ließ sich die Ausbeute noch vermehren. Letztere betrug bei einem Versuche 5.2 g, bei einem anderen 8.6 g. Aus der ätherischen Lösung wurden 4–6 g Dibromid isoliert. Das Jodid ist selbst beim Kochen in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstoff-tetrachlorid nur in ganz geringer Menge löslich. In Xylol löst es sich gleichfalls nur wenig und scheidet sich daraus beim Erkalten in Flocken ab; die Xylollösung ist schwach violett gefärbt, das Jodid scheint sich demnach in diesem Fall beim Lösen zersetzt zu haben. In Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Chloroform und in Aceton ist das Jodid bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich, in Benzin und in Äther ist es so gut wie unlöslich; in Wasser ist es nicht allzu schwer löslich.

Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol-Äther erweicht das sich krystallinisch abscheidende Jodid zwischen 187–188° und schmilzt bei 190° zu einem trüben Öl, das zwischen 191–192° klar und durchsichtig wird.

Zur Analyse wurde das Jodid bei 120° getrocknet.

0.1660 g Sbst.: 0.2650 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₂₁H₂₁O₃TeJ. Ber. C 43.78, H 3.64.

Gef. » 43.53, » 3.48.

Das aus Wasser krystallisierte Jodid erweicht rasch erhitzt gegen 124° und schmilzt zwischen 126—127° in seinem Krystallwasser. Aus der Schmelze entweicht das Wasser unter Schäumen.

0.5760 g Sbst. verloren beim langsamen Erwärmen auf 135° unter Schmelzen 0.0330 g an Gewicht. — 0.3210 g Sbst.: 0.1250 g AgJ.

C₂₁H₂₁O₃TeJ + 2H₂O. Ber. H₂O 5.88, J 20.76.

Gef. » 5.72, » 21.05.

Das Quecksilberjodid-Doppelsalz wird beim Vereinigen der alkoholischen Lösungen der beiden Jodide in Form eines weißen, schwach gelbstichigen Niederschlages erhalten, der in Alkohol so gut wie unlöslich ist. Die so dargestellte Substanz sintert bei 229° und schmilzt zwischen 234—235°.

0.2910 g Sbst.: 0.1970 g AgJ.

C₂₁H₂₁O₃TeJ, HgJ₂. Ber. J. 37.00, Gef. J 36.59.

Chlorid: Wurde durch Kochen einer wäßrigen Lösung des Jodides mit überschüssigem Silberchlorid erhalten und krystallisierte aus einer konz. wäßrigen Lösung in feinen, verfilzten, seidenglänzenden Nadelchen. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator schmilzt das Chlorid beim raschen Erhitzen in einem nicht zu engen Schmelzpunktröhrchen bei 112° in seinem Krystallwasser und schäumt gegen 116° auf.

0.8590 g Sbst. verloren unter Schmelzen beim langsamen Erhitzen auf 135° 0.1150 g an Gewicht. — 0.4940 g Sbst.: 0.1220 g AgCl.

C₂₁H₂₁O₃TeCl + 4H₂O. Ber. H₂O 12.63, Cl. 6.37.

Gef. » 13.38, » 6.09.

Das Chlorid ist in Alkohol sehr leicht löslich. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Äther, so scheidet es sich in feinen, verfilzten Nadelchen aus, die, rasch erhitzt, bei 114° schmelzen und bei 118° aufschäumen; langsam erhitzt, sintert das Chlorid bei 170—171° und schmilzt zwischen 175—176°.

0.2120 g Sbst. verloren beim langsamen Erhitzen auf 125° 0.0180 g an Gewicht.

C₂₁H₂₁O₃TeCl + C₂H₅.OH. Ber. C₂H₅.OH 8.68. Gef. C₂H₅.OH 8.49.

0.3230 g bei 125° getrocknete Sbst.: 0.0980 g AgCl.

C₂₁H₂₁O₃TeCl. Ber. Cl 7.32. Gef. Cl. 7.49.

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz scheidet sich beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von Chlorid und Sublimat als weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab. Die so erhaltene Substanz beginnt bei 234° sich zu zersetzen und schmilzt zwischen 236—237°. Aus sehr viel Alkohol kry-

stallisiert das Doppelsalz in kleinen Säulen, die bei 240° erweichen und zwischen 244—245° schmelzen.

Zur Analyse wurde das Doppelsalz bei 125° getrocknet.

0.2740 g Sbst.: 0.1580 g AgCl.

$C_{21}H_{21}O_3TeCl, HgCl_2$. Ber. Cl 14.09. Gef. Cl 14.23.

Pikrat. Ließ sich durch Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorides mit einer ebenfalls wäßrigen Pikrinsäure-Lösung erhalten. Aus Alkohol scheidet sich das Pikrat zunächst ölig, aus der vom Öl abgegossenen Lösung jedoch in krystallinischer Form aus. Unter dem Mikroskop sieht man neben erstarrten Öltröpfchen nicht besonders gut ausgebildete sechsseitige prismatische Säulen, die zu Drusen vereinigt sind. Diese Substanz schmilzt zwischen 169—170°, unter Erweichen von 160° ab.

Zur Analyse wurde das Salz bei 115° getrocknet.

0.1920 g Sbst.: 0.3350 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

$C_{27}H_{23}TeN_3O_{10}$. Ber. C 47.89, H 3.39.

Gef. » 47.57, » 3.58.

Bromid: Wird durch Versetzen einer wäßrigen Lösung des Chlorides mit Kaliumbromid erhalten, krystallisiert aus Wasser in haarfeinen, seidenglänzenden, verfilzten Nadelchen mit 2 Mol. Krystallwasser, erweicht, rasch erhitzt, bei 109°, schmilzt bei 112° in seinem Krystallwasser, erstarrt dann wieder und schmilzt nunmehr erst zwischen 194—195° unter leichter Zersetzung. Der Schmelzpunkt ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig.

0.6690 g Sbst. verloren beim langsamen Erhitzen bis auf 125° 0.0540 g an Gewicht.

$C_{21}H_{21}O_3TeBr + 2H_2O$. Ber. H₂O 8.14. Gef. H₂O 8.37.

Aus wenig Alkohol scheidet sich das Bromid auf Zusatz von Äther in kleinen, flockenartig vereinigten feinen Nadelchen aus, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten, den sie aber schon im Vakuum über Schwefelsäure teilweise verlieren.

0.6720 g Sbst. verloren bei 18-stündigem Trocknen im Vakuum beim Erwärmen auf 125° unter Schmelzen 0.0410 g an Gewicht.

$C_{21}H_{21}O_3TeBr + C_2H_5.OH$. Ber. C₂H₅.OH 8.00. Gef. C₂H₅.OH 6.10.

Beim langsamen Erhitzen erweicht das Bromid über 100°, wird dann wieder fest und schmilzt bei 202—203° zu einem braunen Öl. Die getrocknete Substanz beginnt bei 196° zu erweichen und schmilzt zwischen 202—203° unter Schäumen.

0.3930 g Sbst.: 0.1390 g AgBr.

$C_{21}H_{21}O_3TeBr$. Ber. Br 15.13. Gef. Br 15.03.

Das Quecksilberbromid-Doppelsalz entsteht beim Versetzen wäßriger Lösungen von Bromid und Quecksilberbromid in Form eines weißen, lockeren Pulvers. Dasselbe wurde mit kochendem Wasser digeriert, abgeseugt,

und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Doppelsalz beginnt bei 186° zu sintern und ist gegen 218° geschmolzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 115° getrocknet.

0.3810 g Sbst.: 0.2530 g AgBr.

$C_{21}H_{21}O_3TeBr, H_4Br_2$. Ber. Br 27.01. Gef. Br. 28.04.

Prag, 11 Oktober 1920.

272. J. Houben und G. Schreiber: Über Dimethylamino benzol-sulfosäureester und die Kern Nitrosierung von N-Methyl anilin-sulfosäure.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1920.)

Im Hinblick auf die Untersuchung der *p*-Nitroso-anilin-carbonsäure und ihrer Chinoide schien es wünschenswert, auch die im Kern nitrosierten Alkyl-anilin-sulfosäuren kennen zu lernen.

Über die drei isomeren Monomethyl-anilin-sulfosäuren finden sich in der Literatur nur wenige Angaben von A. Smith¹⁾, H. Limpricht und Mandelius²⁾ und Gnehm und Scheutz³⁾.

o-Methylamino-benzol-sulfosäure, (2) $CH_3.NH.C_6H_4.SO_3H$ (1).

15 g *o*-Amino-benzol-sulfosäure werden in 35 ccm Wasser mittels 4.7 g Soda auf dem Wasserbade gelöst und mit 11 g Dimethylsulfat geschüttelt; der ausfallende Krystallbrei, abgesaugt und im Dampfschrank getrocknet, wiegt 7.6 g. Durch Konzentrieren der Mutterlauge erhält man noch 3.2 g eines unreineren Produkts. Man krystallisiert die Säure aus viel siedendem Methylalkohol um. Sie zersetzt sich in der Capillare bei 220° ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht sie sich stark auf unter Bildung einer schwer verbrennlichen Kohle, weshalb die Kohlenstoff-Bestimmung leicht ungenau wird.

0.2046 g Sbst.: 0.2557 g SO_3Ba .

$C_7H_9O_3NS$ (187.2). Ber. S 17.13. Gef. S 17.17.

Auch das im Handel befindliche *o*-amino-benzol-sulfosäure Natrium ist ohne weiteres zur Methylierung geeignet: 30 g Na-Salz in 60 ccm Wasser unter Eiskühlung mit 19.5 g Dimethylsulfat geschüttelt, gaben 12 g ziemlich reine Methylamino-säure, außerdem beim Einengen der Mutterlauge noch erhebliche Mengen unreinerer Säure.

¹⁾ A. Smith, B. 7, 1239 [1874].

²⁾ H. Limpricht und Mandelius; B. 7, 1350 [1874].

³⁾ Gnehm und Scheutz, J. pr. [2] 63, 411 [1901].