

Es seien hier noch, um den Einfluss des mit dem Phenylhydrazin verbundenen Säurerestes auf den Verlauf der Oxytriazolsynthese zu zeigen, die Ausbeuten an nicht in Reaction getretenem Phenylhydrazid und an Oxytriazol übersichtlich zusammengestellt:

| Angewandtes Phenylhydrazid | Zurückgewonnenes Phenylhydrazid   | Oxytriazol         |
|----------------------------|---|--------------------|
| Hexahydrobenzoyl .         | 37 pCt. <sup>1)</sup>   | 59 pCt.            |
| Benzoyl . . . .            | Konnte nicht aufgefunden werden, dafür etwas <i>Diphenyloxybiazolon</i> | 0 »                |
| Butyryl . . . .            | ca. 1 pCt.  | 53 »               |
| Crotonyl . . . .           | 42 »  | 14.8 »             |
| Hydrocinnamoyl .           | 58.3 » (Mittel)   | 36.3 pCt. (Mittel) |
| Cinnamoyl . . . .          | 96 »  | 0 pCt.             |

Basel. Universitätslaboratorium II.

### 213. Hans Rupe und Hans Labhardt: Bemerkung zu vorstehender Abhandlung über Phenyloxytriazole.

(Eingegangen am 28. März 1908.)

Bezugnehmend auf die vorstehende Abhandlung möchten wir noch kurz auf eine vor einem Jahre erschienene Arbeit von F. S. Acree<sup>2)</sup> zu sprechen kommen. Acree discutirt die Constitution des bekannten Phenylurazols von Pinner<sup>3)</sup>, dem er die Formel eines 1-Phenyl-3-oxy-5-triazols ertheilt. Zur Darstellung dieser Verbindung ging er von einem Phenylsemicarbazid-dicarbonsäure-diäthylester aus, den er durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenylsemicarbazid in Essigesterlösung erhielt. Wir haben die gleiche Substanz schon vor 4 Jahren beschrieben<sup>4)</sup>; sie war auch auf dieselbe Weise dargestellt worden (nur dass wir Benzol als Lösungsmittel nahmen) und zeigte alle von Acree erwähnten Eigenschaften. Sie ist jedoch kein Dicarbonsäurediäthylester, wie Acree annimmt, sondern der Harnstoff des Phenylhydrazidoameisensäureäthylesters, wie unsere genau stimmenden Analysen, sowie die Synthese aus einem Salze des Phenylhydrazidoameisensäureesters und Kaliumcyanat beweisen.

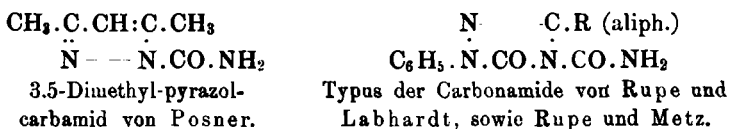
<sup>1)</sup> Gemeint sind Procente vom angewandten Ausgangsmaterial.

<sup>2)</sup> Acree, diese Berichte 35, 533 [1902].

<sup>3)</sup> Pinner, diese Berichte 20, 2360 [1887]; vergl. auch M. Busch, diese Berichte 35, 971 [1902].

<sup>4)</sup> Rupe und Labhardt, diese Berichte 32, 12 [1899].

Die Untersuchungen von Acree über die Salze und Acetylverbindungen sind jedenfalls ein werthvoller Beitrag zur Kenntniss der Tautomerieverhältnisse bei den Triazolen; auf ähnliche Thatsachen haben wir in unserer ersten Abhandlung über die Phenylxytriazole<sup>1)</sup> schon aufmerksam gemacht. In der vorstehenden Mittheilung nahmen wir, in Uebereinstimmung mit unserer früheren Veröffentlichung, an, dass in den primären Einwirkungsproducten von Harnstoffchlorid auf  $\beta$ -Acidylphenylhydrazine die Gruppe  $\text{CO.NH}_2$  am Stickstoff sitzt, während die Acetylverbindungen sehr wahrscheinlich Sauerstoffderivate sind. Die Labilität ist bei beiden Klassen von Verbindungen ungefähr gleich gross, sodass jene Carbaminsäureabkömmlinge schliesslich auch als Urethan-artige Substanzen aufgefasst werden könnten. Gegen diese letztere Auffassung scheint mir indessen eine interessante Beobachtung von Posner<sup>2)</sup> zu sprechen. Posner hat nämlich gefunden, dass ganz ähnliche Carbamide bei der Einwirkung von Semicarbazid auf  $\beta$ -Diketone entstehen:



Diese Pyrazolcarbamide von Posner sind ebenfalls sehr unbeständige Körper, die äusserst leicht die Gruppe  $\text{CO.NH}_2$  verlieren. In derartig stark sauren Triazolverbindungen, wie sie nach unserer Synthese entstehen, sind demnach die Stickstoffderivate oft eben so labil wie die Sauerstoffderivate.

#### 214. Alfred Lehner: Modification des Landsberger'schen Apparates für Molekulargewichtsbestimmung.

(Eingegangen am 28. März 1903.)

Der Landsberger'sche Apparat zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung und damit des Molekulargewichtes gründet sich, wie bekannt, darauf, dass durch ein Lösungsmittel, einmal ohne und einmal mit darin gelöster Substanz, Dämpfe der Lösungsflüssigkeit hindurchgeleitet werden, die sich im Lösungsmittel condensiren und es dadurch auf seinen jeweiligen Siedepunkt erhitzen. Ueberschüssiger Dampf wird abgeleitet, verdichtet und gesondert aufgefangen.

<sup>1)</sup> Rupe und Labhardt, diese Berichte 33, 233 [1900].

<sup>2)</sup> Posner, diese Berichte 34, 3973 [1901].