

fügen, dass nach einer noch nicht veröffentlichten reactionskinetischen Untersuchung des Hrn. Dr. Fritz Hanfland, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde, die Synaldoxime mit viel grösserer Geschwindigkeit esterificirt werden als die Antialdoxime. Das nach Beckmann umgelagerte Nitrobenzaloxim zeigte nun eine Esterificierungsconstante, die ca. sechsmal so gross ist wie die des direct aus Aldehyd erhaltenen Oxims. So dürfte also der fragliche Körper der Synreihe erhalten bleiben.

Meinem Privatassistenten, Hrn. dipl. Chemiker Moritz Eckardt, sage ich für seine thatkräftige Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank.

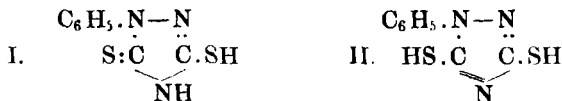
Christiania, Universitätslaboratorium.

29. S. F. Acree und O. W. Willcox: Ueber 1-Phenyl-3.5-dithiourazol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität von Utah.]
(Eingegangen am 2. Januar 1904.)

Die Arbeit, über welche wir im Folgenden kurz berichten wollen, wurde bereits im Wintersemester 1901/02 in Angriff genommen¹⁾, erlitt aber in Folge Abwesenheit des Einen von uns eine Unterbrechung. Da die Versuche jetzt wieder fortgeführt werden, möchten wir schon an dieser Stelle von den bisherigen Ergebnissen Mittheilung machen.

Phenylurazol²⁾ und 1-Phenyl-3-thiourazol²⁾ haben die der Formel I entsprechende Keto-Enol-Structur und verhalten sich wie einbasische Säuren. Bei der weiteren Ausarbeitung des Gebiets der Urazolchemie erschien es besonders wünschenswerth, Urazole mit Diënol-Structur (II) kennen zu lernen. Wir erwarteten, dass das 1-Phenyl-3.5-dithiourazol ein Diënol der letzterwähnten Formel sein und dementsprechend sich wie eine starke, zweibasische Säure verhalten würde. Da die Verbindung jedoch bei der Titration in Gegenwart von Phenolphthalein nur



ein Mol. Alkali zur Absättigung verbraucht, so gingen unsere Wünsche nicht ganz in Erfüllung. Immerhin schliesst, worauf schon früher

¹⁾ Acree, Amer. chem. Journ. 27, 126.

²⁾ Acree, diese Berichte 36, 3139 [1903].

hingewiesen wurde¹⁾, das Verhalten bei der Titration die Möglichkeit nicht aus, dass in Wirklichkeit ein Diämol der Formel II vorliegt. Wir werden deshalb unsere Untersuchungen über diese Substanz noch fortsetzen und hoffen, schon in nächster Zeit Weiteres mittheilen zu können.

Experimentelles.

α -Thioncarbäthoxy-phenyl-3-thiosemicarbazid, $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot OC_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$.

Der für die vorliegende Arbeit erforderliche Chlorthionkohlen- säureester wurde nach dem Verfahren von Klason²⁾ durch Ein- wirkung von Thiophosgen auf alkoholisches Kali dargestellt. Die Aus- beuten waren jedoch sehr klein.

Zu 4 g Phenylthiosemicarbazid, die in 100 ccm Aceton gelöst waren, wurden 3 g Chlorthionkohlen- säureester gefügt und das Gemisch 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nachdem dann das Aceton abdestillirt war, wurde der Rückstand in Alkohol aufgenommen, die Lösung mit Wasser verdünnt und der sich abscheidende Niederschlag noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Das Product schmolz dann bei 173° unter Zersetzung.

0.1339 g Sbst.: 22.5 ccm N (14°, 640 mm [corr.]). — 0.0366 g Sbst.: 0.1687 g BaSO₄.

$C_{10}H_{13}ON_3S_2$. Ber. N 16.47, S 25.10.
Gef. » 16.63, » 24.02.

Das

1-Phenyl-3.5-dithiourazol

entstand, als 6 g des soeben beschriebenen Esters mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Natriumhydroxyd in wässriger Lösung 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Als die filtrirte Lösung dann mit Salzsäure angesäuert wurde, schied sich das Urazol als weisser Niederschlag ab. Beim Aufbewahren färbt sich die Sub- stanz gelb; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt sie bei 181°.

0.1183 g Sbst.: 25 ccm N (15°, 628 mm [corr.]). — 0.0941 g Sbst.: 0.2076 g BaSO₄.

$C_8H_7N_3S_2$. Ber. N 20.09, S 30.62.
Gef. » 20.49, » 30.29.

Das Phenyldithiourazol lässt sich bei Gegenwart von Phenolphthalein mit 1 Mol.-Gew. Alkali scharf titriren und bildet auch ein Monosilber- salz, das ebenfalls analysirt worden ist.

Universität von Utah, 1. Januar 1904.

¹⁾ Acree, diese Berichte 36, 3139, Anm. [1903].

²⁾ Diese Berichte 20, 2384 [1887].