

der Hypothese der flüssigen Krystalle erklärte Erscheinung bestätigen. Ich fand aber sowohl den Schmelzpunkt wie den Klärungspunkt bedeutend höher liegend als Gattermann angegeben hat, was wohl darauf beruht, dass die Gattermann'sche Substanz, die in Mischung mit Azoxyanisol gewonnen wurde, nicht ganz von dieser Verbindung bei der Behandlung mit Alkohol getrennt werden konnte, während die von mir dargestellte Substanz schon als Rohproduct ganz rein vorlag. Sie löste sich in alkoholischer Salzsäure, ohne diese roth zu färben.

Das Rohproduct schmolz bei $93.5 - 94^{\circ}$. Denselben Schmelzpunkt zeigte die Substanz nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und auch nach dem Behandeln mit alkoholischer Salzsäure. Der Klärungspunkt lag in allen drei Fällen bei 149.6° (Bad auf 70° vorgewärmt).

Im December 1903. Wissenschaftliches Laboratorium der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

8. Hans und Astrid Euler: Ueber α -Isonitroso- β -nitrosaminobuttersäureester und Derivate desselben.

(Eingegangen am 16. December 1903.)

Seit der vor kurzem erschienenen Mittheilung unserer Untersuchung »Ueber die Einwirkung von Amylnitrit auf β -Aminocrotonsäureester«¹⁾ haben wir einige Versuche angestellt, um zwischen den beiden, von uns erwähnten Constitutionsmöglichkeiten der besprochenen Körper entscheiden zu können.

Aus dem l. c. zuerst erwähnten Ammoniumsalz wurde mit salpetriger Säure ein Körper erhalten, welcher die gleiche Zusammensetzung, $C_6H_9NO_4$, wie der Isonitrosoacetessigester besitzt.

Indem wir nun die Identität dieses Körpers mit V. Meyer's Isonitrosoacetessigester feststellen konnten, glauben wir damit einen einwandfreien Constitutionsbeweis für die studirte, merkwürdige Körperklasse und deren cyclische Derivate gefunden zu haben.

Zunächst ergeben unsere älteren und neueren Versuche eine vollständige Uebereinstimmung zwischen unserem Reactionsproduct und V. Meyer's Isonitrosoverbindung. Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher die farblosen Prismen zerfliessen, kann unsere frühere Schmelzpunktsangabe (ca. 50°) als genügend übereinstimmend mit derjenigen V. Meyer's angesehen werden. Beide Körper werden von Alkalien

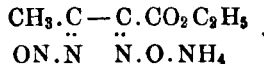
¹⁾ Diese Berichte 36, 4246 u. 4366 [1903].

mit gelber Farbe gelöst und durch Säuren wieder entfärbt, ohne dass Gasentwicklung eintritt (was unseren Körper von dem *syn.*-Isonitrosoacetessigester Jovitschitsch's¹⁾ unterscheidet). Die hiernach sich ergebende Uebereinstimmung wird sichergestellt durch die Eigenschaften des mit salzsaurem Phenylhydrazin erhaltenen Productes.

Lässt man in alkoholischer Lösung ein Molekül unserer Isonitrosoverbindung auf ein Molekül salzsaures Phenylhydrazin auf dem Wasserbade einwirken, so wird eine Lösung erhalten, welche nach Abscheidung unveränderten Phenylhydrazinsalzes bei weiterem Einengen gelbe Nadeln abscheidet. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigen dieselben den Schmp. 150° (uncorr.) und sind demnach als das 4-Isonitroso-3-methyl-1-phenylpyrazolon anzusprechen, welches in gleicher Weise aus dem V. Meyer'schen Product entsteht.

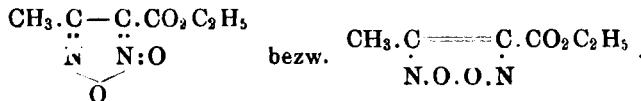
Indem sich also unsere Isonitrosoverbindung als α -Isonitrosoacetessigester erweist, lässt sie in Bezug auf die Constitution der anderen Derivate folgende Entscheidung zu:

Wie bereits l. c., S. 4248, Anm. 1, als möglich hingestellt wurde, ist das Ammoniumsalz vom Schmp. 170°, welches direct aus Amylnitrit und β -Aminocrotonsäureester entsteht, als α -Isonitroso- β -nitrosamino-buttersäureester zu bezeichnen und demgemäss zu formuliren:



Ohne weiteres ergibt sich hieraus die Formulirung der selbst nicht isolirten, freien Säure und der dargestellten Salze, $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{N}_3 \text{O}_4 \text{Me}$; dagegen ist die Constitution der Salze mit zwei Aequivalenten Metall erst durch weitere Versuche festzustellen.

Aus dem α -Isonitroso- β -nitrosaminobuttersäureester haben wir mit Bromwasserstoffsäure einen Körper $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{N}_2 \text{O}_4$ dargestellt, für welchen jetzt eine der beiden Constitutionsformeln folgt:



Sowohl der Ausgangskörper als auch dieses Reactionsproduct zeigen nahe Beziehungen zu den Pseudonitrositen. Wieland²⁾ hat neuerdings gefunden, dass dieselben leicht in 2 Moleküle Nitroxime zerfallen, welche die Atomgruppierung $\cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)$ enthalten und unter dem Einfluss der Alkalien in die isomere Form $\cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{:NO} \cdot \text{OH})$ übergehen. Nach dem Ansäuern entstehen

¹⁾ Diese Berichte 28, 2683 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. 329, 241 [1903].

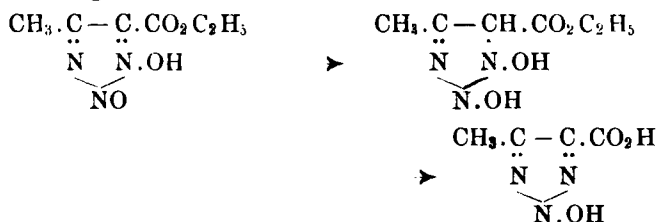
hieraus Glyoximperoxyde, für welche ebenfalls die Wahl zwischen den beiden Structuren:



noch frei steht.

Aus an anderer Stelle eingehender mitzutheilenden Versuchen geht hervor, dass dieser Körper indessen nicht identisch ist mit dem von Jovitschitsch aus Diisonitrosobuttersäureester und Salpetersäure erhaltenen.

Der Uebergang zu den von uns¹⁾ beschriebenen Isotriazolen stellt sich nun folgendermaassen dar:



Es bildet sich also aus dem α -Isonitroso- β -nitrosaminobuttersäureester in der früher angegebenen Weise (Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure) Methyl-dioxy-triazolin-carbonsäureester und hieraus durch Hydrolyse und Wasserabspaltung Methyl-oxy-triazol-carbonsäure.

Stockholm's Högskola.

9. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

IX. Mittheilung: Ein weiterer Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze.

(Eingeg. am 15. Decbr. 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Autoxydation der Cerosalze in wässriger Kaliumcarbonatlösung durch Luftsauerstoff oder reines Sauerstoffgas auf 2 Atome Cer nicht, wie E. Baur³⁾ angegeben hat, 3 Atome, sondern nur 2 Atome Sauerstoff aufgenommen werden, sowie dass bei Gegenwart von arseniger Säure als Acceptor die gleiche Sauerstoffaufnahme stattfindet, unter häufiger Uebertragung dieses Sauerstoffs an die arsenige Säure.

¹⁾ Diese Berichte 36, 4253 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 2642 [1903].

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 251.