

Bei diesem Anlasse möchte ich noch bemerken, dass ich für Arsen und Phosphor bei Gelbgluth erheblich kleinere Dampfdichten fand, als den Formeln As_4 und P_4 entspricht. Die gefundenen Zahlen liegen zwischen diesen und den Werthen As_2 und P_2 . Versuche bei noch höherer Temperatur würden wahrscheinlich zu letzteren Zahlen führen. — Die Dampfdichte des Chlorberylliums vermochte ich nicht zu bestimmen, da es, obwohl sehr schön sublimirend, beim Verdampfen selbst im Stickgase stets etwas Chlor abgiebt. — Weisses, wasserfreies Eisenchlorür zerfällt beim Sublimiren im Stickgase stets zum geringen Theil in cantharidengrünes Eisenchlorid und einen schwarzen Rückstand (Eisen?). Im trocknen Salzsäuregas sublimirt es aber ganz unzersetzt und ohne Rückstand in weissen Blättchen. Dampfdichtebestimmungen desselben, die ich in diesem Gase ausführte, ergaben Werthe, die in der Mitte zwischen den für Fe_2Cl_4 und $FeCl_2$ berechneten liegen. Das Eisenchlorür scheint also, ähnlich wie nach meinen Versuchen das Zinnchlorür, bei niederer Temperatur die Formel Fe_2Cl_4 zu haben, sich in der Hitze aber allmählich in $FeCl_2$ zu verwandeln.

Zürich, Juni 1881.

272. Victor Meyer und E. J. Constan: Ueber Aethylazauröl-säure (Nitroso-Azoäthan).

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe der Untersuchungen über die Nitrolsäuren fand der Eine von uns¹⁾ im Jahre 1874, dass die Aethylnitrolsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam zu salpetriger Säure, Ammoniak und Essigsäure reducirt wird, dass aber der Bildung dieser Endprodukte ein Zwischenstadium vorhergeht, in welchem eine schön krystallisirende Säure entsteht, die in Wasser schwer löslich ist und aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren in goldgelben Nadeln gefällt wird. Dieselbe wurde aus Mangel an Material nicht untersucht. Bald darauf begegnete ter Meer²⁾ im hiesigen Laboratorium der gleichen Substanz, als er Dinitroäthan mit Natriumamalgam reducirte, allein auch er konnte dieselbe, da die Ausbeute zu gering war, nicht studiren.

Die auffallende Aehnlichkeit, welche dieser einfach constituirte Fettkörper mit den aromatischen Azofarbstoffen zeigt, hat uns veranlasst, die Untersuchung desselben von Neuem aufzunehmen; denn da es bisher trotz aller Mühe nicht gelungen ist, Azoverbindungen

¹⁾ V. Meyer, Liebig's Annalen 175, 111.

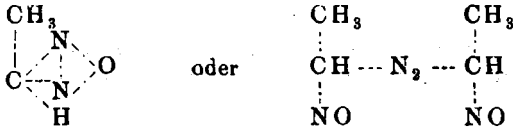
²⁾ ter Meer, Liebig's Annalen 181, 14.

der Fettreihe ¹⁾ zu erhalten — die von dem Einen von uns dargestellten s. g. gemischten Azoverbindungen enthalten zwar ein Fett-radical, stets aber daneben einen aromatischen Rest im Moleküle —, so schien uns eine Verbindung, in welcher allem Anscheine nach der erste Repräsentant der rein-fetten Azokörper vorlag, ein ganz besonderes Interesse zu verdienen.

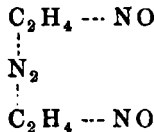
Zur Darstellung der Substanz wird Aethylnitrolsäure zweckmässig in Portionen von nicht mehr als 2 g verarbeitet. Je eine solche Portion wird in 10 ccm Wasser gelöst oder suspendirt, in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gebracht und allmählig unter fort-dauerndem heftigen Umrühren mit 40 g 5procentigem Natriumamalgam versetzt. Das rasch zergehende Amalgam verursacht eine bedeutende Wärmeentwicklung, man lässt indessen die Temperatur der Flüssigkeit wenig über 0° steigen, aber auch nicht erheblich tiefer sinken, damit sich nicht gefrorene Massen abscheiden, welche eine gleichförmige Wirkung des Amalgams verhindern und dadurch die Operation missglücken lassen. Diese ist überhaupt etwas subtiler Natur, so dass zuweilen zwei anscheinend ganz gleich geleitete Versuche sehr verschiedene Ausbeute liefern. — Die vom Quecksilber getrennte, intensiv orangerothe Lösung wird gut abgekühlt und unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es scheiden sich feine, verfilzte gelbe Nadeln aus, die mit kaltem Wasser auf dem Saugfilter ausgewaschen werden. Je geringer bei der Operation die Menge Wasser gehalten wird und je rascher man die ganze Arbeit zu Ende bringt, um so besser ist die Ausbeute; denn obwohl kaltes Wasser die getrocknete Säure sehr wenig löst, wird dieselbe doch aus stark verdünnter, wässriger Lösung sehr unvollständig oder selbst gar nicht gefällt; aus der wässrigen Lösung aber lässt sich die Säure durch Schütteln mit Aether oder dergleichen nur sehr schwierig gewinnen. In den günstigsten Fällen erhielten wir aus 1 g Nitrolsäure 0.18 g an roher Azosäure.

Die ausgefällte Säure bildet gelbe, fein verfilzte Nadeln. Rein wird sie durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhalten. Sie bildet dann feurig orangerothe, glänzende Prismen, deren Farbe ungefähr die des Kaliumbichromats ist. In heissem Alkohol ist sie ziemlich leicht, in Aether sehr schwierig, in Wasser ebenfalls sehr wenig löslich. Petroleumäther, Chloroform und Benzol nehmen sie fast gar nicht auf. In Alkalien löst sie sich mit intensiv orangerother Farbe. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2H_4N_2O$.

¹⁾ Das von Zorn im hiesigen Laboratorium dargestellte Diazoäthoxan:
 $C_2H_5 \dots O \dots N_2 \dots O \dots C_2H_5$
 ist eher den Diazo- als den Azokörpern zu vergleichen.



aufgefasst werden. Die letztere Formel halten wir für die bei weitem wahrscheinlichste; denn wenn durch Reduktion aus Nitro- oder ähnlichen Körpern Azokörper entstehen, so findet fast immer Zusammen-treten zweier Moleküle, nicht aber Bindung der Stickstoffatome eines Moleküls statt, auch wenn deren genügend in dem Complexe vorhanden sind, um die Bildung einer Azogruppe zu ermöglichen. Ferner macht die grosse Leichtigkeit, mit welcher der Körper durch Säuren zersetzt wird, und welche lebhaft an das Verhalten der aromatischen Nitrosokörper erinnert, es ebenfalls wahrscheinlich, dass er eine Nitrosoverbindung ist. Endlich spricht auch die ausgesprochene Farbstoffnatur des Körpers für die verdoppelte gegenüber der einfacheren Formel. Denn Aethylnitrosäure und Dinitroäthan sind farblos, erst ihre Salze sind gefärbt, während der neue Körper auch im freien Zustande intensiv orangeroth ist; es ist aber nicht wahrscheinlich, dass ein Körper, der durch Reduktion aus jenen beiden farblosen Substanzen entsteht, selbst gefärbt wäre, wenn er eine einfachere Zusammensetzung hätte, als sie. Aus diesem Grunde geben wir der Säure vorläufig die Structurformel:



und betrachten dieselbe als Nitrososubstitutionsprodukt des Azoäthans. Als Namen bringen wir die Bezeichnung „Aethyl-azaurolsäure“ in Vorschlag. Die nähere Untersuchung dieses Körpers beschäftigt uns zur Zeit; wir wollen versuchen, aus anderen Nitrosäuren zu homologen Azaurolsäuren zu gelangen. Propyl-azaurolsäure haben wir bereits aus Propylnitrosäure erhalten.

Zürich, Juni 1881.