

Minuten; alsdann filtrirt man den orangefarbenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet bei 100°. Die Substanz kann aus viel Xylol in hellorangefarbenen, verfilzten Krystallen erhalten werden.

0.1397 g Sbst.: 0.3165 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1067 g Sbst.: 12.4 ccm N (18.5°, 764 mm).

C₁₆H₁₃O₄N₃. Ber. C 61.73, H 4.18, N 13.55.

Gef. » 61.79, » 4.34, » 13.46.

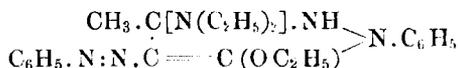
Die Verbindung ist in den meisten Solventien unlöslich; beim Erhitzen schwärzt sie sich gegen 195° und schmilzt bei 210° unter Aufschäumen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist feurig orangeroth gefärbt.

Berlin, Laboratorium im Hofmannhause, April 1903.

270. B. Prager: Ueber fettaromatische Aminoazokörper. III.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der ersten Mittheilung (diese Berichte 34, 3600 [1901]) wurde berichtet, dass die Einwirkung von Diazobenzol auf Diäthylaminocrotonsäureester, CH₃.C[N(C₂H₅)₂]:CH.CO₂C₂H₅, zu einer Verbindung führt, deren Eigenschaften von den aus Amino- oder Methylamino-Crotonsäureester entstehenden »normalen« Azokörpern, CH₃.C(:N.R).CH(N:N.C₆H₅).CO₂C₂H₅, wesentlich abweichen, und für welche unter Vorbehalt die Bruttoformel C₂₂H₂₉ON₅ und die Structurformel



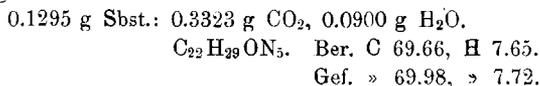
aufgestellt wurden. Beide Formeln sind durch die im Folgenden mitgetheilten Versuche bestätigt worden und können nunmehr als sicher gestellt betrachtet werden. Die Verbindung C₂₂H₂₉ON₅ ist danach als 1-Phenyl-3-methyl-3-diäthylamino-4-benzolazo-5-äthoxy-pyrazolin zu bezeichnen.

I. Darstellung der Verbindung C₂₂H₂₉ON₅.

Die empirische Formel C₂₂H₂₉ON₅ führt zu der Annahme, dass Diazobenzol und Diäthylaminocrotonsäureester im Molekularverhältniss 2 : 1 mit einander in Reaction treten. In der That liess sich die Ausbeute durch entsprechend gewählte Mengenverhältnisse von 36 auf 74.8 pCt. der Theorie (in beiden Fällen auf Anilin berechnet) erhöhen. Man verfährt zweckmässig in folgender Weise:

200 ccm einer Lösung, welche im Liter 93 g Anilin und 91.5 g Salzsäure enthält, werden mit Normal-Nitritlösung diazotirt und bei 0 bis + 5° mit 19 g Diäthylaminocrotonsäureester und darauf mit 50 ccm Salzsäure (D. 1.07) vermischt; nachdem eine klare Lösung entstanden ist, fügt man 75 g krystall. Natriumacetat, gelöst in 200 ccm Wasser, hinzu und lässt über Nacht stehen. Darauf wird der ausgeschiedene gelbe Farbstoff filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, abgepresst und als Presskuchen in 95-procentiger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst; es sind hierzu etwa 500 ccm erforderlich. Die essigsäure Lösung wird mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und dann mit $\frac{1}{2}$ L Salzsäure (D. 1.07) vermischt; nach Fällung des Chlorhydrates fügt man noch Wasser bis zum Gesamtvolumen $2\frac{1}{2}$ L hinzu. Das abfiltrirte, mit verdünnter Salzsäure und zum Schluss mit Wasser ausgewaschene und gepresste Salz wird im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 31 g. Die Ueberführung in die Base ist früher (loc. cit.) beschrieben worden.

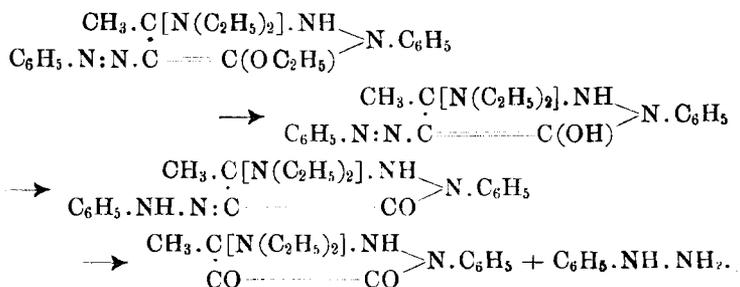
Zu den schon mitgetheilten Analysen ist die folgende nachzutragen:



II. Zersetzung der Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ON}_5$ durch alkoholische Schwefelsäure. Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ (1-Phenyl-3-methyl-3-diäthylamino-4,5-diketo-pyrazolidin).

Die Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ON}_5$ ist gegen Säuren ziemlich beständig; nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen mit einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und 25-procentiger Schwefelsäure] wurde beim Eingiessen in Wasser das schwer lösliche Sulfat zunächst harzig niedergeschlagen; dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, in orange-farbenen Krystallen vom Zersetzungspunkt \approx ca. 110° und liefert beim Lösen in Essigsäure und Fällen mit Ammoniak den unveränderten Farbstoff $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ON}_5$ zurück.

Bei stundenlanger Einwirkung der siedenden Säure tritt jedoch ein Zerfall des Moleküls $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ON}_5$ ein, und als Spaltungsstücke treten Phenylhydrazin und eine farblose Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ auf. Der Vorgang erklärt sich im Sinne folgender Symbole:



Ueber die Begründung der Constitutionsformel für die Base $C_{14}H_{19}O_2N_3$ siehe unten No. VI.

Zum Zwecke der Darstellung der Base $C_{14}H_{19}O_2N_3$ führt man die Spaltung des Farbstoffes folgendermaassen aus: 20.7 g des Chlorhydrates $C_{22}H_{29}ON_3 \cdot HCl$ werden in 200 ccm Alkohol gelöst, mit einem Gemisch von 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und 40 ccm Wasser versetzt und neun Stunden am Rückflusskühler gekocht. Wenn eine Probe beim Eintragen in Wasser keinen Niederschlag mehr giebt, sondern nur noch eine opalescirende Trübung zeigt, ist die Reaction beendet, und man entfernt dann den Alkohol durch Einblasen von Wasserdampf. Am nächsten Tage wird die schwefelsaure Lösung durch Filtration geklärt, mit 80 ccm 15-procentiger Natronlauge alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird zur gründlichen Entfernung des Alkalis mit Wasser gewaschen und dann mit directem Dampf destillirt. Nach Abblasen des Aethers gehen reichliche Mengen Phenylhydrazin mit den Wasserdämpfen über; man destillirt so lange, bis das Destillat mit Benzaldehyd kein Hydrazon mehr liefert. Alsdann kühlt man den Inhalt des Destillirkolbens ab und gewinnt das in demselben zurückgebliebene Oel durch Aetherextraction. Nach Abdampfen des Aethers auf dem Wasserbade erhält man 8.9 g eines Syrups, welcher alsbald grosse, bläulich schimmernde Krystalle auszuschcheiden beginnt, aber auch bei längerem Stehen nicht vollständig erstarrt. Die Reindarstellung der Base erfolgt deswegen durch Darstellung des Pikrates. Man löst den theilweise krystallisirten Syrup in 20 ccm Alkohol und vermischt mit der Lösung von 9 g Pikrinsäure in 125 ccm Alkohol. Es fällt sogleich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus; nach einstündigem Stehen wird filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen und das noch unscharf schmelzende Rohpikrat (13.5 g) aus 750 ccm Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ca. 7 g gelber, prismatischer Krystalle vom Schmp. 192° (corr.), welche zur Ueberführung in die Base geeignet sind.

0.1435 g Sbst.: 20.8 ccm N (16.5° , 755.5 mm).

$C_{14}H_{19}O_2N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 17.14. Gef. N 16.76.

Die Abscheidung der Base aus dem Pikrat gelingt sehr gut beim Schütteln des Letzteren mit etwa 70° warmem, 5-procentigem, wässrigem Ammoniak in einem geschlossenen Glaskolben. Die Base scheidet sich geschmolzen ab, wird aber beim Abkühlen des Gefässes an der Wasserleitung schnell krystallinisch; man wiederholt die Behandlung mit heissem Ammoniak so oft (etwa vier Mal), bis sich dieses nicht mehr gelb färbt. Aus 6.7 g Pikrat wurden 3.3 g Base erhalten. Sie zeigt den Schmp. $62-64^{\circ}$; aus Petroläther umkrystallisirt, bildet sie schräg abgeschnittene Prismen vom constanten Schmp. $66.5-67^{\circ}$.

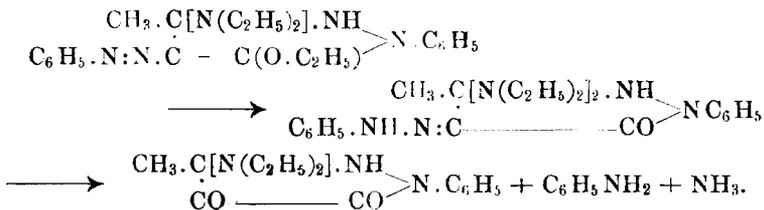
0.1777 g Sbst.: 0.4197 g CO₂, 0.1180 g H₂O. — 0.1503 g Sbst.: 21.4 ccm N (17.5°, 753 mm).

C₁₄H₁₉O₂N₃. Ber. C 64.36, H 7.28, N 16.09.
Gef. » 64.41, » 7.38, » 16.33.

Die Krystalle der Base C₁₄H₁₉O₂N₃ sind farblos, besitzen aber einen bläulichen Oberflächenschimmer; auch zeigen die farblosen Lösungen in organischen Mitteln, besonders die Benzollösung eine blaue Fluorescenz. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig lösen sehr leicht, Petroläther etwas schwerer, Wasser garnicht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Mit Fehling'scher Lösung tritt keine Reaction ein. Die Base ist in verdünnten Mineralsäuren sehr leicht löslich; Aetzalkalien, Soda, Natriumacetat und Ammoniak erzeugen in diesen Lösungen eine milchige Fällung, welche sich alsbald in grosse Krystalle verwandelt. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid keinen, mit Goldchlorid einen harzigen, mit Pikrinsäure einen krystallinischen Niederschlag. Versuche, die Base mit Benzoylchlorid zur Reaction zu bringen, gelangen nicht; ebenso wenig konnte eine Condensation mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid oder *o*-Phenylendiamin bewerkstelligt werden. Gegen Säuren ist die Verbindung, wie schon aus ihrer Bildungsweise zu schliessen ist, sehr beständig. Ueber das Verhalten der Base gegen Aetzalkalien s. unten No. V.

III. Die Reduction des Farbstoffes C₂₂H₂₉ON₅ in saurer Lösung

wurde ausgeführt, um zu ermitteln, ob von den am Aufbau des Moleküls beteiligten zwei Molekülen Anilin (resp. Diazobenzol) eines oder beide durch reducirende Spaltung in Form von Anilin regeneriert werden. Das Erstere ist der Fall und man erhält neben Anilin als zweites Spaltungsstück die soeben beschriebene Base C₁₄H₁₉O₂N₃. Man hat die Reaction durch folgende Uebergänge zu interpretiren:



10.4 g des Chlorhydrates C₂₂H₂₉ON₅·HCl wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und durch allmählichen Zusatz von 10 g Zinkstaub und 25 ccm Salzsäure (D. 1.19) unter Kochen am Rückflusskühler reducirt. Nach eingetretener Entfärbung wurden 50 ccm Wasser zugesetzt, der

Alkohol durch Kochen entfernt, abgekühlt, filtrirt und mit 50 ccm 25-procentigem Ammoniak vermischt. Die alkalische Flüssigkeit wurde zwei Mal mit je 50 ccm Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Dampf destillirt. Nachdem der Aether übergegangen war, folgte Anilinwasser; von diesem wurden 250 ccm gesammelt. Zur Bestimmung des darin enthaltenen Anilins wurde nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure (D. 1.19) mit Normal-Natriumnitritlösung diazotirt; bis zur Reaction gegen Jodkaliumstärke wurden 24 ccm verbraucht (Theorie 25 ccm); die Diazobenzollösung lieferte, mit β -Naphthol gekuppelt, 6.1 g Benzolazo- β -naphthol in fast reinem Zustande. Der im Destillationskolben verbliebene Rückstand wurde, wie oben unter No. II angegeben, aufgearbeitet. Der erhaltene Syrup (3.3 g) zeigte nach kurzer Zeit beginnende Krystallisation bläulich schimmernder Prismen; das aus ihm dargestellte Pikrat wog nach der ersten Krystallisation 2.1 g; nach einer zweiten Krystallisation lag der Schmelzpunkt bei 191° (corr.), und das Pikrat stimmte nun mit dem oben beschriebenen überein; auch die Ueberführung in die Base liess sich wie angegeben bewerkstelligen.

IV. Zersetzung des Farbstoffes $C_{22}H_{29}ON_5$ durch Alkalien.

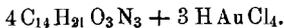
Durch Einwirkung alkoholischer Alkalien wird der Farbstoff sehr leicht verändert unter Bildung eines in Säuren und Alkalien leicht löslichen Productes, also wohl einer Aminosäure. Die Reaction wird aber dadurch complicirt, dass auch die Azogruppe von dem alkoholischen Alkali verändert wird. Sie wurde deshalb nicht genauer untersucht. Ueberdies ergibt sich das Wesentliche des Reactionsverlaufes aus der unten beschriebenen Einwirkung von Alkalien auf die Base $C_{14}H_{19}O_2N_3$.

V. Einwirkung von alkoholischem Alkali auf die Base $C_{14}H_{19}O_2N_3$. Säure $C_{14}H_{21}O_3N_3$ (3-Diäthylamino-3-Phenylhydrazino-Butanon-(2)-Säure-(1)).

Wegen ihrer Unlöslichkeit in wässrigen Flüssigkeiten kann die Base $C_{14}H_{19}O_2N_3$ mit wässriger Natronlauge gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden. Von alkoholischem Alkali wird sie hingegen sehr leicht angegriffen. Lässt man die mit 1 Mol.-Gew. Natron versetzte alkoholische Lösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erhitzt sie einige Minuten zum Sieden, so lässt sich das Verschwinden der Base daran erkennen, dass Wasserzusatz keine Fällung oder Trübung mehr hervorruft. Auch beim Ansäuern bleibt die Flüssigkeit klar. Sie reducirt jetzt Fehling'sche Lösung beim Kochen. Es lässt sich zeigen, dass sie frei ist von Di-

äthylamin und Ammoniak, ferner von Phenylhydrazin (keine Reaction mit Benzaldehyd) und von Anilin (keine Reaction mit salpetriger Säure + β -Naphthol). Die unter der Einwirkung des Alkalis augenscheinlich gebildete Aminosäure kann weder als Silber- oder Blei-Salz, noch mittels Pikrinsäure oder Platinchlorids zur Abscheidung gebracht werden. Wohl aber gelingt die Isolirung als Golddoppelsalz in folgender Weise. Man löst 0.52 g der Base $C_{14}H_{19}O_2N_3$ in 4 ccm Alkohol, versetzt mit 2 ccm 15-procentiger Natronlauge und lässt über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Darauf fügt man 20 ccm Wasser, 10 ccm Salzsäure (D. 1.07) und 2 ccm 10-procentiger Goldchloridlösung hinzu; der zuerst etwas harzig ausfallende Niederschlag wird nach einigen Minuten krystallinisch; man filtrirt alsdann und fällt nun aus dem Filtrat die Hauptmenge durch Zusatz von 8 ccm Goldlösung. Das aus schönen, hellgelben Krystallen bestehende Goldsalz wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht der ersten Fraction beträgt 0.28 g¹⁾, dasjenige der Hauptmenge 0.42 g.

I. 0.1786 g Sbst.: 0.0498 g Au. — 0.2056 g Sbst.: 0.2385 g CO_2 , 0.0707 g H_2O . — II. 0.1432 g Sbst.: 0.0396 g Au. — 0.2008 g Sbst.:²⁾ 0.0558 g Au, 0.1610 g AgCl. — III. 0.0936 g Sbst.: 0.0259 g Au. — 0.1778 g Sbst.: 13 ccm N (18°, 754 mm).



Ber. C 31.52, H 4.08, N 7.88, Au 27.54, Cl 19.98.

Gef. » 31.63, » 3.82, » 8.37, » 27.88, 27.66, 27.79²⁾, 27.67, » 19.83²⁾.

Das Goldsalz ist in Eisessig, Alkohol und Aceton schon in der Kälte leicht löslich, in Aether und Wasser unlöslich. Bei erhöhter Temperatur kann es nicht getrocknet werden. Erwärmt man eine in einem Reagensglase befindliche Probe im Wasserbade, so beobachtet man bereits bei etwa 70° eine Entwicklung von Salzsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid giebt es keine Färbung.

Die Analyse beweist, dass die Einwirkung der alkoholischen Natronlauge lediglich zu einer Aufspaltung des Moleküls $C_{14}H_{19}O_2N_3$ unter Aufnahme von Wasser, nicht aber zur Abspaltung irgend eines Atomcomplexes geführt hat.

Die einfachste Annahme, dass in dem Hydrolysirungsproducte die Aminosäure $CH_3 \cdot C[N(C_2H_5)_2] \cdot CO \cdot CO_2H$ vorliege, wird durch die folgenden Beobachtungen bestätigt.

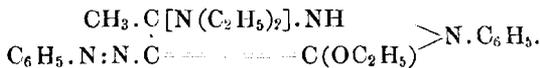
¹⁾ Dieselbe dürfte ebenfalls rein sein; eine Gold-Bestimmung ergab 27.54 pCt. Gold.

²⁾ Bei dieser Analyse wurden Gold und Chlor nach der von Scheibler, diese Berichte 2, 295 [1869], angegebenen Methode bestimmt.

1. Die Verbindung kann leicht in die um $1\text{H}_2\text{O}$ ärmere Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ zurückverwandelt werden. So wurde bei mehreren Versuchen, den Aethylester der Säure zu gewinnen, statt seiner die Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ zurückerhalten. Es wurde z. B. die durch Behandlung der Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ mit alkoholisch-wässriger Natronlauge erhaltene Lösung mit der dem Alkali äquivalenten Menge Salzsäure vermischt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde bei 60° getrocknet und dann mit Chloroform extrahirt; aus der Chloroformlösung wurde durch Petroläther die Säure als weisse, in Wasser, Säuren und Alkalien leicht lösliche Masse niedergeschlagen. Sie wurde in absolutem Alkohol gelöst und nach Einleiten von Salzsäuregas mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Als die Flüssigkeit dann in Wasser gegossen und mit Ammoniak versetzt wurde, entstand eine milchige, bald krystallinisch werdende Fällung, welche mit der Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ in allen Eigenschaften übereinstimmte.

2. Die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$ liefert bei der Reduction mit Zink und Salzsäure Anilin. Dass die Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ von diesem Reduktionsmittel nicht verändert wird, geht aus ihrer unter No. III geschilderten Bildungsweise hervor. Auch ist bereits erwähnt, dass die blosse Einwirkung des Alkalis auf die Base noch keine Anilinbildung zur Folge hat. Als jedoch die aus 0.26 g der Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ durch Aufspaltung in angegebener Weise erhaltene Flüssigkeit mit Zinkstaub und Salzsäure einige Zeit gekocht worden war, lieferte sie mit Nitrit und ammoniakalischem β -Naphthol 0.16 g Benzolazo- β -naphthol (Theorie 0.25 g). Auch an dem Goldsalze der Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$ lässt sich nach Entfernung des Goldes die Anilinbildung durch Reduction leicht demonstrieren.

VI. Begründung der Formel



Dass sich zwei Moleküle Diazobenzol mit einem Moleküle Diäthylaminocrotonsäureester vereinigen, wird durch die empirische Zusammensetzung des Kuppelungsproductes so wie durch die Erhöhung der Ausbeute bei entsprechend gewählten Mengenverhältnissen bewiesen. Von den beiden Diazobenzolresten kann nur der eine in der Azoforn in dem Molekül $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ON}_5$ vorhanden sein, wie sowohl durch die Säurespaltung als auch durch die Reduction des Farbstoffs $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ON}_5$ bewiesen wird. Nachdem nämlich durch Säurespaltung eine Azogruppe als Phenylhydrazin eliminiert worden ist, verbleibt als zweites Spaltungsstück kein Azokörper, sondern die farblose Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$.

Der zweite Diazobenzolrest kann auch nicht in der Hydrazo- oder Hydrazon-Form $\text{NH.NH.C}_6\text{H}_5$ oder $:\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$ vorhanden sein; denn die Reduction des Farbstoffs $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ON}_5$ liefert nur 1 Mol.-Gewicht Anilin, und die Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ ist gegen saure Reduktionsmittel beständig. Die Bindungsform dieses Diazobenzolrestes in der Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ muss eine derartige sein, dass durch Hydrolyse mittels Alkalis eine Phenylhydrazinosäure entsteht; denn durch Aufspaltung der Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ entsteht die Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$, welche nunmehr durch Reduction Anilin liefert und leicht wieder zur Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ anhydrisirt werden kann.

Dass sich die in der Base $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ vorhandene Carbonylgruppe mit den üblichen Reagentien nicht nachweisen lässt, kann nicht als wichtiges Argument gegen die angenommene Constitution betrachtet werden. Von verschiedenen Autoren ist beobachtet worden, dass Carbonylverbindungen, in denen die Nachbarschaft der Ketogruppe starke Substitution zeigt, sich indifferent verhalten¹⁾.

Es möge hier noch erwähnt sein, dass die Kuppelung äquivalenter Mengen Diazobenzol und Diäthylaminocrotonsäureester auch in salzsaurer, ammoniakalischer, soda- und ätz-alkalischer Lösung versucht wurde, in der Absicht, etwa auf diesem Wege zu der Verbindung $\text{CH}_3.\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]:\text{C}(\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zu gelangen. Indessen wurden ausser der Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ON}_5$ bezw. Benzolazoacetylacetonester keine definirbaren Producte erhalten.

Die jetzt vorliegenden Erfahrungen berechtigen dazu, sich von dem Verlaufe der Reaction zwischen Diazobenzol und Diäthylaminocrotonsäureester folgende Vorstellung zu machen. Der Ester bietet in Analogie mit seinen niederen Homologen an seiner $:\text{CH}$ -Gruppe dem Diazobenzol den ersten Angriffspunkt. Nun bildet aber für die bis jetzt bekannten fettaromatischen Amino-Azokörper die Imidform $\text{CH}_3.\text{C}(:\text{N.X}).\text{CH}(\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ die begünstigte Configuration²⁾. Eine solche Isomerisation ist im vorliegenden Falle durch die tertiäre Aminogruppe verhindert; es wird deshalb, so lange noch freies Diazobenzol vorhanden ist, ein Molekül desselben unter Bindungswechsel und Abgabe von O_2 angelagert, wobei ein Azo-Pyrazol-Derivat gebildet wird. (Zum Beweise, dass zur Entstehung derartiger Verbindungen augenscheinlich Neigung vorhanden ist, sei an die sehr zahlreichen Bildungsweisen des Benzolazo-Phenylmethylpyrazolons,

$\text{CH}_3.\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$, erinnert.) Reicht die Menge des vor-

¹⁾ Man vergleiche z. B. Ciamician, Silber, diese Berichte 24, 2978 [1891].

²⁾ Prager, diese Berichte 35, 1866 [1902].

handenen Diazobenzols zur Bildung des Pyrazolderivates nicht aus, so wird aus dem primären Reactionsproduct Diäthylamin abgespalten, und es tritt nunmehr Benzolazoacetessigester als Reactionsproduct auf.

Ob Verbindungen wie $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] : \text{C}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ allgemein nicht herstellbar sind, soll noch näher untersucht werden. Ihre Nichtexistenz dürfte wohl als eine Bestätigung der für die rein-aromatischen Orthoaminoazoverbindungen angenommenen Imidconstitution zu betrachten sein.

Berlin. Laboratorium im Hofmannhause. April 1903.

271. Albert Hesse: Ueber das ätherische Tuberosenblüthenöl und seine Entwicklung bei der Enfleurage.

(Eingegangen am 30. April 1903.)

Ueber die Erscheinungen, welche die Bildung der ätherischen Oele im Organismus der Pflanze begleiten, sind bis vor wenigen Jahren nur mikroskopische Untersuchungen angestellt worden¹⁾. Mit den zur Untersuchung der Stoffwechselferscheinungen von Pflanzentheilen in den pflanzenphysiologischen Laboratorien gewöhnlich angewandten Apparaten wird man wohl auch schwerlich vergleichende chemische Untersuchungen über den Gehalt und die Entwicklung der ätherischen Oele in abgepflückten Blüthen anstellen können. Denn die meistens im Verhältniss zu ihrem Gewicht sehr voluminösen Blüthen enthalten bezw. entwickeln procentual zu ihrem Gewicht oder Volumen nur sehr geringe Mengen ätherischer Oele. Die Anwendung sehr grosser Apparate wäre daher nothwendig, wenn die Untersuchungen nicht mit allzugrossen Fehlerquellen behaftet sein sollen²⁾. Welche Verhältnisse bei solchen Studien etwa in Betracht zu ziehen sind, erhellt daraus, dass z. B. 8000—10000 einzelne Jasminblüthen auf 1 kg gehen, dass dieses eine kg ein Volumen von ungefähr 20 L hat, da-

¹⁾ Literatur siehe Pfeffer, Pflanzenphysiologie I. (Zweite Aufl. 1897.) S. 501.

²⁾ Die Veränderungen anderer Bestandtheile des pflanzlichen Organismus, die, wie z. B. die Kohlenhydrate etc., in grösserer Menge in den Pflanzentheilen enthalten und auch in kleineren Mengen genau bestimmbar sind, lassen sich, wie u. a. die kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von Strohmmer (Oesterr.-ung. Zeitschr. f. Zucker-Industrie 31, 933; Chem. Centralblatt 1903, I 471), sowie von Stoklasa und Czerny (diese Berichte 36, 622 [1903]) über den Zuckerverlust ruhender Rüben in Folge der intramolekularen Athmung zeigen, auch mit kleinen Substanzmengen genau verfolgen.