

182. Heinrich Goldschmidt und Julien Holm:
 Ueber gemischte Diazoamidoverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März.)

1. Benzylamin und Diazochloride.

Während über rein aromatische Diazoamidokörper zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden sind, hat man sich mit solchen Verbindungen dieser Körperklasse, die sich von anderen Aminen als den Basen der Anilinreihe ableiten, noch wenig beschäftigt. Namentlich die Einwirkungsproducte von Diazosalzen auf primäre Amine der Fettreihe sind wenig untersucht. Hierüber liegt nur eine Mittheilung von v. Baeyer und Jaeger ¹⁾ vor, die Diazobenzolnitrat auf Aethylamin reagiren liessen, wobei Diazobenzoläthylamin, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, als öliges Product erhalten wurde.

Da das Benzylamin in neuerer Zeit ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, haben wir uns mit der Untersuchung seines Verhaltens gegen Diazochloride beschäftigt. Wir haben gefunden, dass hierbei unter Abspaltung von Salzsäure wohlcharakterisirte Diazoamidokörper erhalten werden. Zunächst untersuchten wir die Einwirkung von

Diazobenzolchlorid auf Benzylamin.

Benzylamin (2 Moleküle) wurde in Wasser gelöst und hierzu unter Kühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Molekül) gegossen. Hierbei schied sich ein gelbliches Oel aus, dass nach kurzer Zeit zu einer compacten, gelben Masse erstarrte. Diese wurde mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurden die zurückbleibenden gelben Krystalle mehrmals aus heissem Ligroin umkrystallisirt. So wurden blassgelbe, dünne, durchsichtige Blättchen vom Schmelzpunkt 72° erhalten, die der Analyse unterworfen wurden. Diese stimmte auf die Formel $C_{13}H_{13}N_3$.

I. 0.1216 g Substanz gaben 0.3296 g Kohlensäure und 0.0689 g Wasser.

II. 0.1418 g gaben 26.3 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 724.5 mm Druck.

III. 0.1278 g gaben 23.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 723 mm Druck.

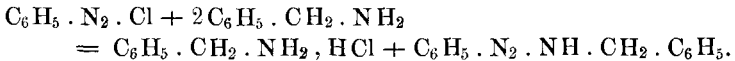
	Gefunden			Ber. für $C_{13}H_{13}N_3$
	I.	II.	III.	
C	73.92	—	—	73.93 pCt.
H	6.35	—	—	6.16 »
N	—	20.44	20.25	19.91 »

Der Körper löste sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol. Gegen Säuren ist er, ebenso wie seine höheren Homologen, sehr

¹⁾ Diese Berichte VIII, 150.

empfindlich. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, entwickelt er schon in der Kälte reichlich Stickstoff.

Seiner Entstehung nach soll der Körper Diazobenzolbenzylamin, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, sein.



Nun hat es sich aber bekanntlich herausgestellt, dass solche Diazoamidverbindungen, in denen die Gruppe $N_2 \cdot NH$ zwei verschiedenartige Reste verknüpft, nicht immer die Constitution besitzen, die ihnen nach ihrer Bildungsweise zukommen sollte. So reagirt z. B. der Körper, der aus *p*-Diazotoluolchlorid und Anilin erhalten wird, in vielen Fällen so, als wäre er nicht Diazotoluolanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_7H_7$, sondern Diazobenzoltoluidin, $C_7H_7 \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_6H_5$. Und in der That kommt dieser Verbindung, wie unsere Untersuchungen, über welche wir später berichten werden, ergaben, diese letztere Formel zu. So war es also von vornherein nicht ausgeschlossen, dass die Verbindung $C_{13}H_{13}N_3$ nicht Diazobenzolbenzylamin, sondern Diazobenzylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, sei.

Wir versuchten zuerst, durch das Studium der Spaltung des Körpers $C_{13}H_{13}N_3$ mittelst Salzsäure diese Frage zu lösen. Wenn auch neuerdings erst wieder die interessanten Untersuchungen von Nölting und Binder¹⁾ gezeigt haben, welche widersprechende Resultate man durch derartige Spaltungen von Diazoamidokörpern erhält, so war es doch in unserem Fall möglich, dass die Spaltung nur in einem Sinne verlief, da ja die beiden in der Verbindung enthaltenen Radicale Phenyl und Benzyl total verschiedener Natur sind. Der Versuch ergab aber, dass sich die Verbindung ganz analog anderen gemischten Diazoamidokörpern, wie z. B. Diazobenzoltoluidin, verhielt. Wie dieser Körper bei der Spaltung mit Säuren Phenol, Kresol, Anilin und Toluidin gleichzeitig liefert, sich also hierbei wie ein Gemenge von Diazobenzoltoluidin und Diazotoluolanilin verhält, so reagierte auch die Verbindung $C_{13}H_{13}N_3$ (Schmp. 72°) wie ein Gemenge von Diazobenzolbenzylamin und Diazobenzylanilin.

Den Versuch haben wir, wie folgt, ausgeführt: Der Körper wurde mit mässig verdünnter Salzsäure übergossen und die Mischung unter Rückfluss so lange gekocht, als noch Gasentwicklung zu beobachten war. Die schön roth gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destillirt. Im Destillat wurde eine in Alkali lösliche Verbindung und eine unlösliche nachgewiesen. Erstere war Phenol, letztere Benzylchlorid. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde von etwas ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und dann alkalisch gemacht.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3004.

Hierbei veränderte sich die rothe Farbe in hellgelb. In der Flüssigkeit konnte etwas Benzylamin und viel Anilin nachgewiesen werden. Was der Farbstoff war, welcher sich beim Versetzen mit Natronlauge in gelben Flocken abschied, die sich in Säuren wieder mit rother Farbe lösten, konnten wir nicht ermitteln, da er nur in geringen Mengen entstand und sich rasch zersetzte. Vielleicht war er nichts Anderes als Amidoazobenzol, vielleicht auch ein den Benzylrest enthaltender Amidoazokörper. Auffallend ist, dass bei der Zersetzung des weiter unten beschriebenen Condensationsproductes von *p*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin keine Spur eines Farbstoffes beobachtet wurde.

Da nun die Spaltung mittelst Salzsäure, wenn man von dem Farbstoff absieht, neben Stickstoff, Phenol, Benzylchlorid, Anilin und Benzylamin als Hauptproducte geliefert hat, so lässt sich durchaus kein sicherer Schluss auf die Constitution ziehen. Denn wenn der Körper Diazobenzolbenzylamin ist, so kann er, Umlagerungen ausgeschlossen, als Spaltungsproduct nur Phenol und Benzylamin geben, ist er aber Diazobenzylanilin, so sind nur Benzylchlorid und Anilin zu erwarten:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HOH} = \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$$

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl} = \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$

Da die Spaltung nach beiden Richtungen hin verläuft, so muss jedenfalls unter dem Einfluss von Wasser und Salzsäure eine Umlagerung eintreten, wodurch ein Schluss auf die Constitution unmöglich wird.

Des Weiteren haben wir

p-Diazotoluolchlorid und Benzylamin

aufeinander einwirken lassen. Die Versuchsbedingungen waren dieselben, wie bei der ersten Verbindung. Die Isolirung und Reinigung der entstehenden festen, gelben Substanz war ebenfalls die gleiche, wie bei dem Körper $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Die neue Verbindung bildete schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 77° , die sich in Benzol, Alkohol und Aether leicht lösten. Die Analyse stimmte auf ein *p*-Diazotoluolbenzylamin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$.

I. 0.2194 g Substanz gaben 0.6008 g Kohlensäure und 0.1356 g Wasser.

II. 0.0966 g Substanz gaben 16.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 719 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$
	I.	II.	
C	74.68	—	74.67 pCt.
H	6.86	—	6.66 »
N	—	18.95	18.67 »

Die Spaltung der Verbindung mit Salzsäure gab kein besseres Resultat, als bei der vorigen Verbindung. Neben Stickstoff wurden *p*-Kresol, Benzylchlorid, Benzylamin und *p*-Toluidin nachgewiesen.

Ein Farbstoff hatte sich nicht gebildet. Beobachtet wurde noch, dass Benzylchlorid und *p*-Toluidin in weit grösserer Menge, als Kresol und Benzylamin erhalten wurden. Die Verbindung scheint also zum grössern Theil als Diazobenzyltoluidin, zum kleinern als Diazotoluolbenzylamin zu reagiren.

o-Diazotoluolchlorid und Benzylamin

reagiren ebenfalls leicht miteinander. Das Reactionsproduct ist ein dunkelgelbes Oel, das nicht rein erhalten werden konnte. Während die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ < \\ < \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ N_2 \\ NH \end{matrix} . CH_2 . C_6H_5$ 18.67 pCt. Stickstoff verlangt, wurden bei zwei Analysen 17.6 und 17.5 pCt. gefunden. Von Salzsäure wird auch dieses Derivat schon in der Kälte unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

β -Diazonaphthalinchlorid und Benzylamin

geben einen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether und aus Benzol bräunlich gefärbte Kryställchen vom Schmelzpunkt 110° bildet. Die Analyse stimmte auf ein β -Diazonaphthalinbenzylamin, β -C₁₀H₇ . N₂ . NH . CH₂ . C₆H₅.

0.0534 g Substanz gaben 8 cem Stickstoff bei 18° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₅ N ₃
N	16.43	16.09 pCt.

2. Neue Methode zur Constitutionsbestimmung gemischter Diazoamidokörper.

Die oben mitgetheilten Spaltungsversuche der vom Benzylamin derivirenden Diazoamidokörper hatten zu keinem sichern Resultate geführt. Bei allen Reactionen von Diazoamidoverbindungen, bei denen nicht Wasser, Alkohol, Säuren und ähnliche Verbindungen ausgeschlossen sind, ist eben eine Umlagerung möglich, die man sich so zu denken hat, dass z. B. die Elemente des Wassers sich an die doppelte Bildung der Diazogruppe anlagern. So wird es begreiflich, dass, um ein Beispiel anzuführen, Diazobenzol-*p*-Toluidin bald dieser Formel, bald der Formel des Isomeren C₇H₇ . N₂ . NH . C₆H₅ entsprechend, reagirt. Wird dieser Körper mit verdünnten Säuren gekocht, so bildet sich bekanntlich Phenol, *p*-Kresol, Anilin und *p*-Toluidin. Das ist verständlich, wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung der Säure ein Additionsproduct C₆H₅ . N . N . N . C₇H₇ entsteht. Ein solches vermag eben die



vier oben genannten Spaltungsproducte zu liefern. Dass die Diazo-

glauben wir gefunden zu haben in der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Diazoamidokörper. Wir haben diese zunächst auf die oben beschriebenen Benzylaminderivate angewandt.

Die aus Diazobenzolchlorid und Benzylamin erhaltene Verbindung vom Schmelzpunkt 72° wurde in Benzol gelöst und hierzu Phenylisocyanat (1 Molekül auf 1 Molekül des Diazoamidokörpers) zugefügt.

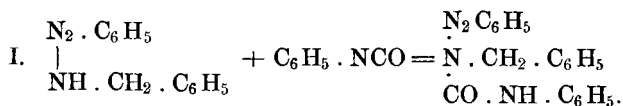
Die Mischung wurde einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Benzol im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterblieb eine gelbliche Krystallmasse, die dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. So wurden schneeweisse, lange, feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 119° erhalten, während in den Mutterlaugen eine sehr geringe Menge von Carbanilid nachgewiesen werden konnte. Der Analyse zufolge war die neue Verbindung durch Addition von ein Molekül Phenylisocyanat und 1 Molekül Diazoamidokörper entstanden.

I. 0.1841 g gaben 0.4898 g Kohlensäure und 0.092 g Wasser.

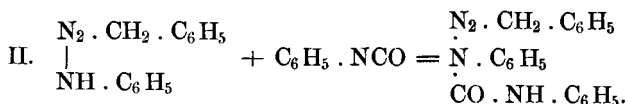
II. 0.1146 g gaben 17.5 cem feuchten Stickstoff bei 14° und 726 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{20}H_{13}N_4O$
C	72.56	—	72.73 pCt.
H	5.55	—	5.45 »
N	—	17.15	16.97 »

Der neue Körper hatte sich jedenfalls durch Einwirkung des Phenylcyanats auf den Imidwasserstoff des Diazoamidokörpers gebildet. Kommt letzterem die Formel eines Diazobenzolbenzylamins zu, so ist die neue Verbindung Diazobenzolbenzylphenylharnstoff.



Ist hingegen der Diazoamidokörper Diazobenzylanilin, so muss durch Phenylcyanat Diazobenzoldiphenylharnstoff entstehen:

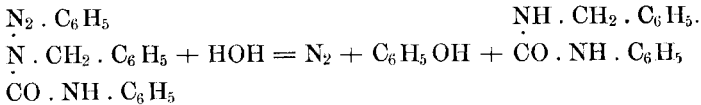


Eine Umlagerung ist hier so gut wie ausgeschlossen, da weder Wasser noch Säuren während des Processes auf die Reaktionsmasse wirken können.

Es kann also dem resultirenden Harnstoff nur die eine oder die andere Formel zukommen.

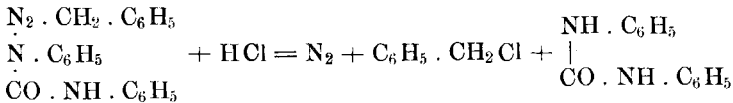
Ob nun dem Harnstoff die Formel (I) zukommt oder die Formel (II), muss sich durch die Spaltung desselben mit Säuren erkennen lassen. Hierbei ist eine Umlagerung nicht mehr möglich, da ja an Stelle des Imidwasserstoffes die Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ getreten ist.

Kommt ihm die Formel (I) zu, so wird er sich beim Kochen mit Salzsäure nach folgendem Schema zersetzen:



Die Spaltungsproducte müssen demnach Stickstoff, Phenol und Benzylphenylharnstoff sein.

Unter Annahme von Formel (II) muss durch Kochen mit Salzsäure folgende Zersetzung erfolgen:



Die Spaltungsproducte sind demnach Stickstoff, Benzylchlorid und Diphenylharnstoff.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das bei 119° schmelzende Product mit mässig verdünnter Salzsäure so lange gekocht wurde, bis Alles gelöst war. Die Lösung hatte eine intensiv rothe Färbung angenommen. Sie wurde mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging Phenol und etwas Benzylchlorid über.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde heiss filtrirt, wobei etwas Harz zurückblieb. Die Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine reichliche Menge feiner, weisser Kryställchen ab. Diese waren nach mehrmaligem Waschen mit Wasser völlig rein und zeigten den Schmelzpunkt 167°. Nun ist aber der Schmelzpunkt des Benzylphenylharnstoffs zu 168° angegeben¹⁾. Dass wirklich dieser Körper vorlag, bestätigte die Analyse.

0.1026 g gaben 11.9 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 714 mm Druck.

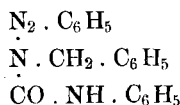
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$
N	12.63	12.39 pCt.

In der Mutterlauge, aus der sich die Krystalle ausgeschieden hatten, liessen sich beim Alkalisichmachen Basen nachweisen.

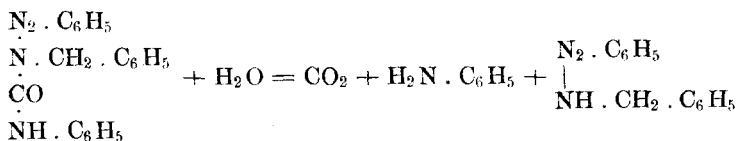
Dieses Resultat der Zersetzung lässt sich folgendermaassen interpretiren: Ein Theil der Moleküle zerfällt im Sinne der oben gegebenen Gleichung. Es entsteht Stickstoff, Phenol und Benzylphenylharnstoff. Das Auftreten letzteren Körpers beweist unzweifelhaft, dass dem Ein-

¹⁾ Letts, diese Berichte V, 93.

wirkungsproduct von Phenylcyanat auf den Diazoamidokörper die Formel des Diazobenzolbenzylphenylharnstoffs,



zukommt. Damit ist für den Diazoamidokörper selbst die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bewiesen, d. h. er ist Diazobenzolbenzylamin. Dass bei der Zersetzung auch Benzylchlorid auftritt, erklärt sich, wenn man bedenkt, dass der Diazoharnstoff durch die Säure auch in dem Sinne gespalten werden kann, dass zunächst Kohlensäure, Anilin und Diazobenzolbenzylamin entstehen.



Das Diazobenzolbenzylamin zerfällt natürlich in Berührung mit Salzsäure sofort weiter, und daher rührt das Benzylchlorid, das ja sein normales Spaltungsproduct ist, sowie auch der rothe Farbstoff.

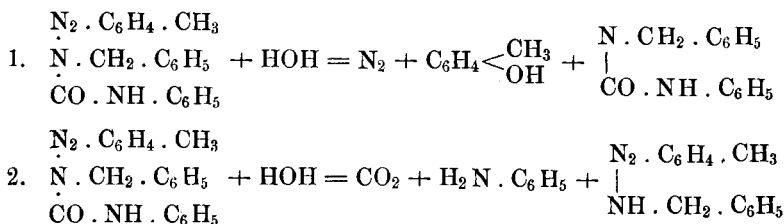
Wir haben ferner das Condensationsproduct von *p*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin auf seine Constitution geprüft. Die Einwirkung des Phenylisocyanats wurde unter den oben angegebenen Bedingungen vorgenommen. Die neue Verbindung wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. So wurden feine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 115—116° erhalten, während in den Mutterlauge nur äusserst geringe Spuren eines bei 200° schmelzenden Körpers gefunden wurden, der möglicherweise *p*-Tolylphenylharnstoff (Schmp. 211°) war. Die Analyse des bei 115—116° schmelzenden Körpers stimmte auf die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$.

0.1312 g gaben 19.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 711 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16.42	16.26 pCt.

Die Verbindung wurde der Zersetzung mit Salzsäure unterworfen. Die Reaction verlief ähnlich der Zersetzung des Diazobenzolbenzylphenylharnstoffs, nur trat keine Farbstoffbildung ein. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging *p*-Kresol und etwas Benzylchlorid über, aus der zurückbleibenden Lösung schieden sich die charakteristischen Kryställchen von Benzylphenylharnstoff aus, die auch den Schmelzpunkt 167° besaßen. In der Mutterlauge waren auch hier Anilin, Toluidin und Benzylamin enthalten.

Die Zersetzung ist nach zwei Richtungen verlaufen:



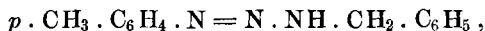
Der nach Gleichung 2 resultirende Diazoamidokörper zerfällt natürlich weiter in Toluidin, Benzylamin, Benzylchlorid und Kresol.

Jedenfalls geht aus diesem Versuche hervor, dass das Condensationsproduct von *p*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin das *p*-Diazotoluolbenzylamin, $p \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{N} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ ist. Das Einwirkungsproduct von Phenylisocyanat auf dasselbe ist der *p*-Diazotoluolbenzylphenylharnstoff.

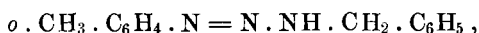
Aus diesen Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass die Einwirkung der Diazochloride auf Benzylamin ganz normal verläuft. Es ist also die Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (Schmp. 72°) Diazobenzolbenzylamin,



die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (Schmp. 77°) aus *p*-Diazotoluolchlorid *p*-Diazotoluolbenzylamin,



das ölige Product aus *o*-Diazotoluolchlorid *o*-Diazotoluolbenzylamin,



und der Körper $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (Schmp. 110°) aus β -Diazonaphtalinchlorid β -Diazonaphtalinbenzylamin,



Da die Basen der Benzylaminreihe nach dem Verfahren des Einen von uns¹⁾ leicht in grösserer Menge dargestellt werden können, so ist im hiesigen Laboratorium auch das Studium der Diazosubstitutionsproducte der Homologen des Benzylamins in Angriff genommen worden. Hr. A. Gessner wird demnächst über Diazoamidokörper, die vom Cumylamin deriviren, berichten. Unsere neue Methode zur Constitutionsbestimmung von Diazoamidokörpern ist auch bei den rein aromatischen Gliedern dieser Körperklasse anwendbar. Wir haben mit ihrer Hilfe schon die Constitution mehrerer derartiger Diazoamidokörper ergründet, worüber demnächst Mittheilung gemacht werden wird.

¹⁾ H. Goldschmidt, Diese Berichte XIX, 3232.

3. Aethylamin und *p*-Diazotoluolchlorid.

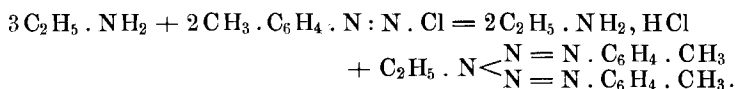
Nach den beim Benzylamin erzielten Resultaten schien es uns von Interesse, die Einwirkung von Diazochloriden auf die Amine der Methylaminreihe zu studiren. Da das einzige bisher bekannte Glied dieser Reihe, das Diazobenzoläthylamin von v. Baeyer und Jäger, ein Oel ist, so versuchten wir zunächst, durch Anwendung von kohlenstoffreicheren Gliedern der Reihe zu festen Producten zu gelangen. Wir bereiteten uns daher aus Oenanthdoxim ein grösseres Quantum von Heptylamin und liessen auf diese Base *p*-Diazotoluolchlorid einwirken. Das Condensationsproduct war aber auch hier öligler Natur und konnte nicht rein erhalten werden.

Darauf versuchten wir, wie sich Aethylamin gegen *p*-Diazotoluolchlorid verhält. Zu einer wässrigen Lösung von Aethylamin (2 Mol.) gaben wir nach und nach eine Lösung von *p*-Diazotoluolchlorid (1 Mol.). Anfänglich schied sich ein Oel aus, das aber, als die ganze Menge des Diazochlorids zugefügt war, zu einer dicken Krystallmasse erstarrte. Die Flüssigkeit besass dann noch immer starken Aethylamingeruch. Die Krystalle wurden ihr mittelst Aether entzogen, die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende, etwas klebrige Masse wurde scharf abgepresst und mehrmals aus heissem Ligroin umkrystallisirt. So wurden hellgelbe, durchsichtige Nadelchen erhalten. Die neue Verbindung schmilzt bei 121° unter heftiger Gasentwicklung, löst sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in kaltem Ligroin und Alkohol, ziemlich leicht in heissem Ligroin. Von verdünnten Säuren wird sie nicht so leicht angegriffen, wie die auf analogem Wege erhaltenen Benzylaminderivate. Erst beim Kochen löst sie sich darin unter Stickstoffentwicklung. Wir glaubten aus der Bildungsweise des Körpers schliessen zu können, dass er *p*-Diazotoluoläthylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, sei. Die Analysen aber, die wir mit Präparaten von drei verschiedenen Darstellungen ausführten, stimmten nicht auf diese Formel, sondern auf die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5$.

- I. 0.1504 g gaben 0.3756 g Kohlensäure und 0.0936 g Wasser.
- II. 0.1808 g gaben 0.4508 g Kohlensäure und 0.1158 g Wasser.
- III. 0.128 g gaben 30 cem feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.
- IV. 0.1022 g gaben 23.8 g feuchten Stickstoff bei 29° und 714 mm Druck.

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5$	für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3$
C	68.10	68.00	—	—	68.32	66.26 pCt.
H	6.91	7.11	—	—	6.76	7.98 »
N	—	—	25.36	25.12	24.91	25.76 »

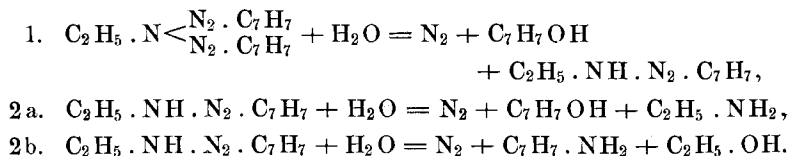
Eine Verbindung $C_{16}H_{19}N_5$ muss man sich aus Aethylamin und *p*-Diazotoluolchlorid in der Weise entstanden denken, dass zwei Moleküle des Diazochlorids auf drei Moleküle der Base eingewirkt haben:



Wir haben die Darstellung des Körpers darauf in der Weise vorgenommen, dass wir Aethylamin und Diazochlorid in dem dieser Gleichung entsprechenden Verhältniss (3 Mol. Base auf 2 Mol. Diazochlorid) anwandten und erzielten dabei sehr gute Ausbeuten.

Die neue Verbindung ist der erste Repräsentant der Disdiazamidoverbindungen und wäre als Dis-*p*-Diazotoluoläthylamin zu bezeichnen.

Wir haben das Verhalten des Dis-*p*-Diazotoluoläthylamins beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure untersucht. Die Krystalle lösten sich unter Gasentwicklung nach und nach auf. Dann wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei *p*-Kresol übergeng. Der Rückstand wurde alkalisch gemacht, wobei Aethylamingeruch auftrat. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine ziemlich grosse Menge von *p*-Toluidin, das durch den Schmelzpunkt und Ueberführung in die bei 147° schmelzende Acetylverbindung identificirt wurde. Das Auftreten von *p*-Toluidin deutete darauf, dass bei der Zersetzung des Disdiazokörpers zunächst ein Diazotoluolrest abgespalten wird und intermediär das *p*-Diazotoluoläthylamin, $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, entsteht, das dann wie andere Diazoamidokörper in doppeltem Sinne zerfällt:



Es sind Versuche im Gang, auch aus anderen Aminen die Disdiazamidoderivate darzustellen.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.