

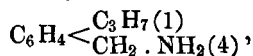
## Mittheilungen.

### 188. Heinrich Goldschmidt und August Gessner: Ueber das Cumylamin.

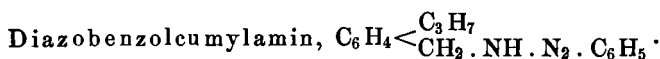
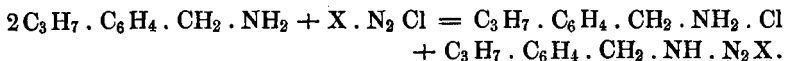
[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Fortsetzung unserer Untersuchung des Cumylamins<sup>1)</sup>,



haben wir das Verhalten dieser Base gegen Diazochloride geprüft. Hierbei hat es sich gezeigt, dass das Cumylamin sich genau so verhält wie das Benzylamin. So wie für dieses von H. Goldschmidt und J. Holm<sup>2)</sup> nachgewiesen ist, dass es mit Diazochloriden Mono-diazoamidokörper der allgemeinen Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X}$  bildet, so hat es sich auch für das Cumylamin herausgestellt, dass es bei der gleichen Behandlung Verbindungen  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X}$  liefert nach der Gleichung:



Cumylamin (2 Mol.), das nach der von uns in der ersten Mittheilung angegebenen Methode durch Reduction von Cuminaldoxim bereitet worden war, wurde unter Zusatz von etwas Weingeist in Wasser gelöst, und zu dieser Lösung wurde nach und nach Diazobenzolchlorid (1 Mol.) zugefügt. Der entstandene gelbrothe Niederschlag wurde mit Aether aufgenommen. Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende feste Körper wurde so lange mit Ligroin gewaschen, bis sich dieses nicht mehr roth färbte. So wurden schwach gelblich gefärbte Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 50—51° erhalten. In ihnen lag das Diazobenzolcumylamin vor.

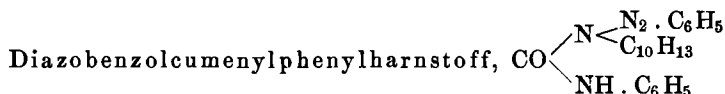
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2413.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1016.

- I. 0.1483 g gaben 0.4084 g Kohlensäure und 0.1039 g Wasser.  
 II. 0.1603 g gaben 0.4416 g Kohlensäure und 0.1138 g Wasser.  
 III. 0.1779 g gaben 26.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 714.5 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>
C	75.11	75.13	—	75.89 pCt.
H	7.78	7.89	—	7.51 »
N	—	—	16.37	16.60 »

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether, etwas weniger in Benzol und Alkohol, noch weniger in Ligroin. Mit Säuren übergossen zersetzt er sich wie die analogen Benzylaminderivate unter Stickstoffentwicklung.



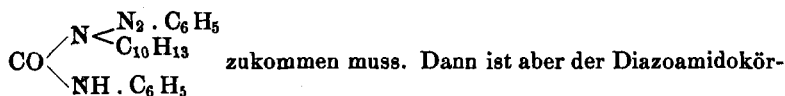
Um die oben gegebene Constitutionsformel des Diazoamidokörpers zu prüfen, wandten wir die von dem Einen von uns und Holm l. c. beschriebene Methode an. Zu dem Zweck stellten wir uns aus Diazobenzolcumylamin und Phenylisocyanat den Diazoharnstoff dar und zerlegten diesen durch Kochen mit Salzsäure. Der Diazoharnstoff wurde aus der erwärmten Ligroinlösung des Diazobenzolcumylamins durch Zusatz von Phenylcyanat als eine weisse, krystallinische Masse abgeschieden, die bei 99° zu sintern begann und bei 101° schmolz. Die Analyse stimmte auf die Formel C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O.

0.1039 g gaben 14.5 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721.5 mm Druck.

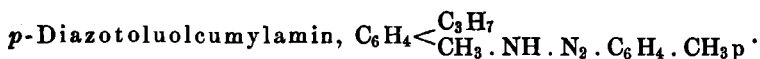
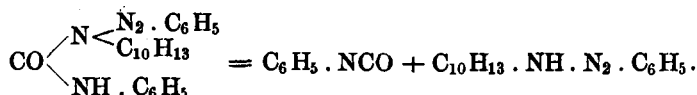
	Gefunden	Berechnet
N	14.98	15.05 pCt.

Der Diazoharnstoff wurde mit einer Mischung von einem Theil concentrirter Salzsäure mit zwei Theilen Wasser gekocht. Hierbei trat anfangs, wie dies Goldschmidt und Molinari<sup>1)</sup> beim Zerlegen von Diazoharnstoffen beobachtet haben, der Geruch nach Phenylcyanat auf, später Phenolgeruch. Aus der Flüssigkeit schied sich ein rothgefärbtes Harz aus. Durch Auskochen desselben mit Benzol liessen sich reichliche Mengen von Phenylcumenylharnstoff,  $\text{CO} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{13} \end{cases}$ , gewinnen. Aus dem Auftreten dieses Körpers folgt, dass dem Diazoharnstoff wirklich die oben angeführte Formel

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2557.



per selbst in der That Diazobenzolcumylamin,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .  
Was das Auftreten von Phenylcyanat bei der Spaltung mit Salzsäure betrifft, so rührt dasselbe daher, dass ein Theil des Diazoharnstoffs die sogenannte Cyanatspaltung erlitten hat unter intermediärer Regenerirung des Diazobenzolcumylamins, das durch die vorhandene Salzsäure sofort nach Art der Diazoamidokörper weiter zerlegt wird:



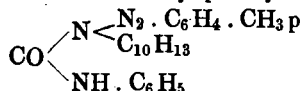
Diese Verbindung wird in derselben Weise, wie das Diazobenzolcumylamin, durch Wechselwirkung von 2 Mol. Cumylamin und 1 Mol. *p*-Diazotoluolchlorid gewonnen. Bei langsamer Krystallisation wird sie in gelblichen rhomboëdrischen Täfelchen, beim Ausfällen aus heissen concentrirten Lösungen in Form glänzender, sternförmig gruppirter Nadelchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 79°. Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, etwas weniger in Ligroïn.

I. 0.1389 g gaben 0.3889 g Kohlensäure und 0.0989 g Wasser.

II. 0.0975 g gaben 14.2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 717 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3$
	I.	II.	
C	76.36	—	76.40 pCt.
H	7.91	—	7.86 »
N	—	15.69	15.72 »

*p*-Diazotoluolcumenylphenylharnstoff,



Der aus dem Diazoamidokörper mittelst Phenylcyanat gewonnene Diazoharnstoff bildet feine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 124°.

0.1313 g gaben 17.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 725.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$
N	14.74	14.51 pCt.

Bei der Spaltung mit Salzsäure gab auch dieser Diazoharnstoff reichlich Phenylcumenylharnstoff, woraus die Richtigkeit der oben gegebenen Formel folgt. Das Einwirkungsproduct von *p*-Diazotoluolchlorid auf Cumylamin ist damit als *p*-Diazotoluolcumylamin,  $C_{10}H_{13} \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_7H_7$ , erkannt. Es hat sich demnach gezeigt, dass Diazochloride mit Cumylamin Monodiazoamidokörper liefern, in welchen die Imidgruppe an den Cumenylrest gebunden ist.

Vom Cumylamin wurden noch folgende Derivate dargestellt:

Saures Cumylaminsulfat,  $C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$ , scheidet sich beim Uebergiessen der Base mit verdünnter Schwefelsäure in weissen Blättchen aus. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ein aus Wasser umkrystallisiertes Präparat gab bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0.0829 g gaben 0.0787 g Baryumsulfat.

II. 0.1279 g gaben 6.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 719 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$
S	13.04	—	12.96 pCt.
N	—	5.83	5.67 »

Salpetersaures Cumylamin,  $C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot HNO_3$ , wurde durch Umsetzung von salzsaurem Cumylamin mit Silbernitrat, sowie durch Eindampfen einer Lösung der Base in verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhalten. Es bildet grosse, glänzende Blättchen, die bei 155—157° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0.0942 g gaben 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 10.5° und 818.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	13.82	13.20 pCt.

Cumenylcarbaminsaures Cumylamin,  $C_{10}H_{13} \cdot NH \cdot COOH$ ,  $C_{10}H_{13}NH_2$ , bildet sich aus dem freien Cumylamin durch Absorption von Kohlensäure schon beim Stehen an der Luft. Zur Analyse wurde es durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Base in Benzol, Verdunstenlassen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit Aether bereitet. So wurden glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 97.5° erhalten.

I. 0.1176 g gaben 0.3163 g Kohlensäure. Die Wasserbestimmung ging verloren.

II. 0.0835 g gaben 6.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 716 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{30}N_2O_2$
	I.	II.	
C	73.34	—	73.68 pCt.
N	—	8.57	8.19 »

Benzoylcumylamin,  $C_{10}H_{13}.NH.CO.C_6H_5$ , wurde aus Cumylamin und Benzoylchlorid bereitet. Es stellt, aus Benzol umkrystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen vor, die bei  $93^{\circ}$  schmelzen und leicht in Alkohol und Benzol, etwas weniger in Aether löslich sind. Ligroïn nimmt sehr wenig davon auf.

0.1389 g gaben 7 ccm feuchten Stickstoff bei  $15^{\circ}$  und 713 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $B_{17}H_{19}NO$
N	5.53	5.53 pCt.

Dicumenyloxamid,  $\begin{matrix} CO.NH.C_{10}H_{13} \\ CO.NH.C_{10}H_{13} \end{matrix}$ , entsteht bei Vereinigung von Cumylamin und Oxaläther unter Wärmeentwicklung als weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt  $181-182^{\circ}$ .

0.1385 g gaben 10.1 ccm feuchten Stickstoff bei  $17^{\circ}$  und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{23}N_2O_2$
N	8.01	7.95 pCt.

Dicumenylharnstoff,  $CO < \begin{matrix} NH.C_{10}H_{13} \\ NH.C_{10}H_{13} \end{matrix}$ , den schon Raab<sup>1)</sup> aus Cumenylcyanat und Cumylamin dargestellt hat, bereiteten wir durch Einwirkung von in Benzol gelöstem Phosgen auf Cumylamin. So erhielten wir glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $118^{\circ}$  (Raab fand den Schmelzpunkt bei  $122^{\circ}$ ).

0.0873 g gaben 6.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $12^{\circ}$  und 722.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{23}N_2O$
N	8.65	8.64 pCt.

*p*-Tolylcumenylharnstoff,  $CO < \begin{matrix} NH.C_6H_4.CH_3p \\ NH.C_{10}H_{13} \end{matrix}$ , wurde durch Vereinigung der ätherischen Lösung von Cumylamin und *p*-Tolylcyanat bereitet. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er atlasglänzende, weisse, verfilzte Nadelchen, die bei  $150^{\circ}$  schmelzen, in Alkohol leicht, in Aether ziemlich löslich sind, während Benzol wenig, Ligroïn fast gar nichts davon aufnimmt.

0.1178 g gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei  $16.5^{\circ}$  und 722.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}N_2O$
N	9.86	9.93 pCt.

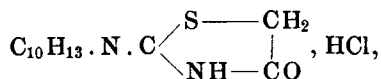
Allylcumenylthioharnstoff,  $CS < \begin{matrix} NH.C_3H_5 \\ NH.C_{10}H_{13} \end{matrix}$ , wurde durch Vereinigung der Benzollösungen von Cumylamin und Allylsenföhl und Erwärmen der Mischung dargestellt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein Oel, das nach einiger Zeit erstarrte. Durch Waschen mit Ligroïn wurde der Körper gereinigt. Im reinen Zustande besass er den Schmelzpunkt  $47^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 52.

- I. 0.2464 g gaben 0.232 g Baryumsulfat.  
 II. 0.2356 g gaben 25.5 ccm feuchten Stickstoff bei 24.8° und 717.25 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> SN <sub>2</sub>
	I.	II.	
S	12.92	—	12.89 pCt.
N	—	11.40	11.29 »

Salzsaures Cumenylthiohydantoin,



wurde durch Erwärmen einer weingeistigen Lösung von Cumenylthioharnstoff mit Monochloressigsäure bereitet. Es bildet farblose, glänzende Krystalle, die zwischen 225 und 235° unter Zersetzung schmelzen.

0.1394 g gaben 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 733 mm Druck.

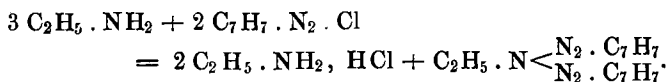
	Gefunden	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO
N	9.84	9.85 pCt.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

### 189. Heinrich Goldschmidt und Victor Badl: Ueber die Disdiazamidokörper.

(Eingegangen am 23. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter Disdiazamidokörpern verstehen wir solche Verbindungen, die von primären Aminen durch Ersatz der beiden Amidwasserstoffatome durch zwei Diazoreste deriviren. Eine derartige Verbindung ist bereits beschrieben worden, es ist diese das Dis-*p*-diazotoluoläthylamin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · N <  $\begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix}$  p, das der Eine von uns gemeinschaftlich mit J. Holm durch Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid auf Aethylamin erhalten hat <sup>1)</sup>. Die Entstehung dieses Körpers geht, wie l. c. angegeben ist, nach folgender Gleichung vor sich:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1025.