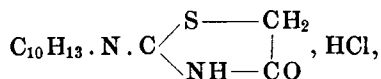


- I. 0.2464 g gaben 0.232 g Baryumsulfat.
 II. 0.2356 g gaben 25.5 ccm feuchten Stickstoff bei 24.8° und 717.25 mm Druck.

| | Gefunden | | Ber. für C ₁₄ H ₁₆ SN ₂ |
|---|----------|-------|--|
| | 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.

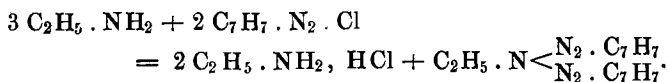
| | Gefunden | Ber. für C ₁₃ H ₁₆ N ₂ SO |
|---|----------|--|
| N | 9.84 | 9.85 pCt. |

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, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \text{ p} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \text{ p} \end{smallmatrix}$, das der Eine von uns gemeinschaftlich mit J. Holm durch Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid auf Aethylamin erhalten hat ¹⁾. Die Entstehung dieses Körpers geht, wie l. c. angegeben ist, nach folgender Gleichung vor sich:

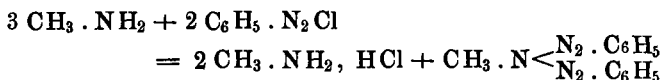


¹⁾ Diese Berichte XXI, 1025.

Die Bildung eines Disdiazamidokörpers bei dieser Reduction war auffallend, da ja bekanntlich die primären aromatischen Amine hierbei nur Monodiazamidokörper liefern und die Basen der Benzylaminreihe, wie Goldschmidt und Holm¹⁾ gezeigt haben, sich ihnen völlig analog verhalten. Zudem haben Baeyer und Jaeger²⁾ angegeben, dass aus Aethylamin und Diazobenzolnitrat Diazobenzoläthylamin, $C_2H_5 \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, entsteht. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, wie die Reaction zwischen primären Aminen der Fettreihe und Diazochloriden verläuft, ob die Bildung von Disdiazamidokörpern hierbei das Normale ist oder aber nur vereinzelt auftritt. In den Bereich der Untersuchung wurden Methylamin, Aethylamin und Allylamin gezogen.

Methylamin und Diazobenzolchlorid.

Zu einer 33 procentigen Lösung von Methylamin wurde unter Kühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid hinzugegossen. Das Verhältniss von Base und Chlorid war entsprechend der Gleichung:



gewählt. Hierbei schied sich ein Niederschlag ab, der der Flüssigkeit mittelst Aether entzogen wurde. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Krystallmasse wurde scharf abgepresst und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. So wurden prachtvolle, lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt $112-113^{\circ}$ gewonnen. Der Körper löst sich in Aether und Benzol leicht, in Alkohol und Ligroin in grösserer Menge nur in der Wärme. Die Analysen stimmten auf die Formel $C_{13}H_{13}N_5$, es war also wirklich Disdiazobenzolmethylamin, $CH_3 \cdot N \begin{matrix} < N_2 \cdot C_6H_5 \\ < N_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, entstanden.

- I. 0.1499 g gaben 0.3603 g Kohlensäure und 0.0732 g Wasser.
 II. 0.074 g gaben 20.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° u. 722.5 mm Druck.
 III. 0.1623 g gaben 43.4 ccm feuchten Stickstoff bei 12.5° u. 713 mm Druck.

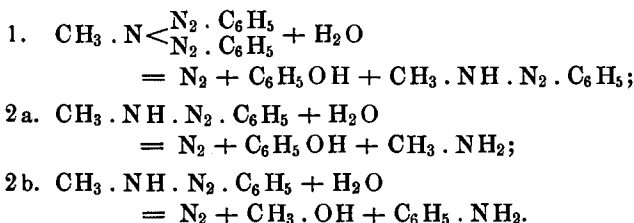
| | Gefunden | | | Ber. für $C_{13}H_{13}N_5$ |
|---|----------|-------|-------|----------------------------|
| | I. | II. | III. | |
| C | 65.55 | — | — | 65.27 pCt. |
| H | 5.44 | — | — | 5.40 > |
| N | — | 29.64 | 29.67 | 29.29 > |

Mit der neuen Verbindung wurden einige Umsetzungen versucht. Zunächst wurde die Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1016.

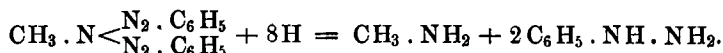
²⁾ Diese Berichte VIII, 148.

vorgenommen. In der Kälte tritt keine Reaction ein, beim Kochen hingegen findet Zersetzung statt, es entweicht Stickstoff, ferner wird Methylamin, Anilin, Methylalkohol, Phenol und eine kleine Menge Amidoazobenzol gebildet. Die Spaltung ist demnach, abgesehen von der Entstehung von Amidoazobenzol, ganz analog derjenigen des Dis-*p*-diazotoluoläthylamins, die Goldschmidt und Holm untersucht haben, verlaufen. Man muss, wie bei jener Verbindung, so auch hier annehmen, dass zunächst ein Diazorest losgelöst wird unter Bildung eines Monodiazobenzolmethylamins, das dann nach Art der meisten gemischten Diazoamidoverbindungen in doppeltem Sinne zerfällt:



Weiter haben wir die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Disdiazobenzolmethylamin untersucht. Die in Alkohol gelöste Mischung der Körper wurde erwärmt, hierbei wurde, wie zu erwarten, die Bildung von Amidoazobenzol beobachtet.

Auch ein Reductionsversuch wurde ausgeführt. Der in Alkohol gelöste Körper wurde mit Zinkstaub und etwas Essigsäure erwärmt. Die gelbe Färbung verschwand rasch. In der Lösung konnte Methylamin nachgewiesen werden, sowie Phenylhydrazin, das durch die Ueberführung in Benzylidenphenylhydrazon nachgewiesen wurde. Demnach scheint die Reduction im Sinne folgender Gleichung verlaufen zu sein:



Die Reduction der Disdiazamidokörper soll übrigens noch eingehender untersucht werden, da es nicht ausgeschlossen erscheint, dass hierbei Körper von der allgemeinen Formel: $\text{X} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \leftarrow \text{NH}_2 \\ \leftarrow \text{NH}_2 \end{array}$ entstehen können.

Methylamin und *p*-Diazotoluolchlorid.

Bei unserem ersten Versuch der Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid (2 Mol.) auf Methylamin (1 Mol.) erhielten wir folgendes Resultat: Als das Rohproduct, das wiederum dem Reactionsgemisch mit Aether entzogen worden war, aus heissem Ligroin umkrystallisirt

wurde, zeigte es sich, dass kein einheitlicher Körper vorlag, sondern dass neben einer in Ligroin schwer löslichen Verbindung auch noch eine sehr leicht lösliche vorhanden war. Erstere erwies sich als Dis-*p*-diazotoluolmethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} \text{p}$.

Sie bildete im reinsten Zustand gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 147°. In heissem Aether ist sie ziemlich leicht löslich, in heissem Ligroin und Alkohol schwieriger. Die Analysen gaben folgendes Resultat:

- I. 0.1521 g gaben 0.3768 g Kohlensäure und 0.0885 g Wasser. ,
 II. 0.0825 g gaben 19.9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° u. 723 mm Druck.

| | Gefunden | | Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5$ |
|---|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | 67.56 | — | 67.40 pCt. |
| H | 6.46 | — | 6.30 » |
| N | — | 26.46 | 26.22 » |

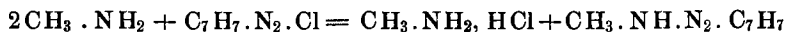
Die in Ligroin leicht lösliche Verbindung, die bei 46° schmolz, erwies sich als *p*-Diazotoluoldimethylamin, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$. Sie wird weiter unten beschrieben werden. Ihre Entstehung verdankte sie einer starken Verunreinigung unseres Methylamins mit Dimethylamin. Dass reines Methylamin nur den bei 147° schmelzenden Körper bei der Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid liefert, wiesen wir so nach, dass wir uns nach den Angaben von A. W. Hofmann reines Methylamin aus Acetamid darstellten und dessen wässrige Lösung mit *p*-Diazotoluolchlorid versetzten. Hierbei entstand einzig und allein Disdiazotoluolmethylamin, von dem bei 46° schmelzenden Körper war nicht die geringste Menge nachweisbar. Bei späteren Darstellungen des Disdiazotoluolmethylamins wandten wir Methylaminlösung von Kahlbaum an, vermischten die Base und das Diazochlorid im Verhältniss von 3 Molekülen auf 2 Moleküle, filtrirten den Niederschlag ab und krystallisirten nach dem Abpressen aus Aether um, wobei der Körper sofort vom richtigen Schmelzpunkt erhalten wurde.

Es wurde untersucht, wie sich das Dis-*p*-diazotoluolmethylamin beim Kochen mit Wasser verhält. Hierbei erwies sich der Körper als völlig beständig. Auch nach stundenlangem Kochen war keine Veränderung eingetreten, auch war er mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

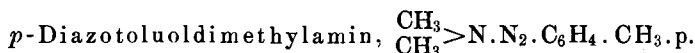
Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löst er sich nach und nach unter Stickstoffentwicklung auf. Die Zersetzungsproducte sind Methylamin, Methylalkohol, *p*-Toluidin und *p*-Kresol. Beim Kochen mit Natronlauge wird der gleichfalls gespalten, doch ist sehr langes Kochen hierzu nöthig. Die bei der Spaltung

entstehenden Basen wurden untersucht. Hierbei zeigte es sich, dass hauptsächlich Methylamin und nur in sehr geringer Menge *p*-Toluidin entstanden waren.

Wir liessen weiter Methylamin und *p*-Diazotoluolchlorid in dem Verhältniss auf einander reagiren, dass ein Monodiazotoluolmethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ als Reactionsproduct zu erwarten gewesen wäre. Entsprechend der Gleichung



wurde auf 2 Mol. Base 1 Mol. Diazochlorid angewandt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, die sich als fast reines Dis-*p*-diazotoluolmethylamin erwies. Um zu untersuchen, ob nicht vielleicht in den geringen Mengen der anhaftenden Schmierer der gesuchte Diazoamidokörper enthalten sei, wurde ein Theil der Masse in Aether gelöst und mit Phenylisocyanat versetzt. Wäre Monodiazoamidokörper vorhanden gewesen, so hätte nach den Versuchen von Goldschmidt, Holm und Molinari¹⁾ ein Diazoharnstoff der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ entstehen müssen. Indessen gab Phenylcyanat nur eine ganz geringfügige Trübung, so dass man auf die Abwesenheit eines Monodiazoamidokörpers schliessen konnte. Ein anderer Theil der Reactionsmasse wurde mit Wasserdampf destillirt. Zurück blieb fast reines Disdiazotoluolmethylamin, im Destillat liessen sich sehr geringe Mengen von *p*-Toluidin, Methylamin sowie eine Spur von *p*-Diazotoluolmethyldiamin nachweisen, letzteres offenbar von einer geringen Verunreinigung des Ausgangskörpers mit Dimethylamin herrührend²⁾. Aus diesem Versuch lässt sich schliessen, dass das Haupteinwirkungsproduct von Diazochloriden auf primäre Amine die Disdiazooamidokörper sind, in welchen Verhältnissen auch die Componenten auf einander wirken.



Wie oben erwähnt, erhielten wir beim Arbeiten mit Dimethylaminhaltigem Methylamin neben Disdiazotoluolmethylamin einen bei 46° schmelzenden Körper. Derselbe bildet farblose rhombische Tafeln und ist in Aether und Ligroin sehr leicht löslich. Durch die Analyse wurde er als Diazotoluoldimethylamin identificirt.

1) Diese Berichte XXI, 1019, 2557.

2) Die Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid bietet, wie man aus diesen Versuchen ersieht, ein eben so einfaches, wie genaues Mittel, um Mono- und Dimethylamin neben einander nachzuweisen.

I. 0.2345 g gaben 0.5704 g Kohlensäure und 0.1654 g Wasser.

II. 0.0977 g gaben 23.1 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 725 mm Barometerstand.

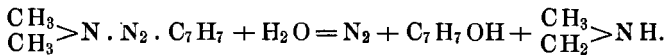
| | Gefunden | | Berechnet für C ₉ H ₁₃ N ₃ |
|---|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | 66.34 | — | 66.24 pCt. |
| H | 7.83 | — | 8.04 » |
| N | — | 26.01 | 25.77 » |

Zur völligen Sicherstellung der Formel bereiteten wir uns reines Dimethylamin aus Nitrosodimethylanilin und liessen darauf *p*-Diazotoluolchlorid einwirken. Das Reactionsproduct erwies sich mit dem zuerst erhaltenen völlig identisch. Zum Ueberfluss wurde noch eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0.117 g gaben 27.9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 721.5 mm Druck.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| N | 25.73 | 25.77 pCt. |

Das *p*-Diazotoluoldimethylamin ist ebenso, wie das von Baeyer und Jaeger¹⁾ beschriebene Diazobenzolmethylamin, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. In verdünnten Säuren löst es sich in der Kälte ohne Zersetzung auf, beim Erwärmen der Lösung entweicht Stickstoff, und Dimethylamin und *p*-Kresol entstehen:



Methylamin und *o*-Diazoanisolchlorid.

Aus Methylamin und *o*-Diazoanisolchlorid, C₆H₄ < $\begin{array}{l} \text{OCH}_3 (1) \\ \text{N} = \text{N Cl} (2) \end{array}$, wurde im Körper erhalten, der nach dem Umkrystallisiren aus Aether büschelförmig angeordnete, gelbe, durchsichtige, spitze Nadeln bildete. Er schmolz bei 140—141°. Der Analyse zufolge lag Dis-*o*-diazoanisolmethylamin, CH₃·N < $\begin{array}{l} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \text{ o} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \text{ o} \end{array}$ vor.

I. 0.1518 g gaben 0.3345 g Kohlensäure und 0.085 g Wasser.

II. 0.0838 g gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 710 mm Druck.

| | Gefunden | | Berechnet für C ₁₅ H ₁₇ N ₅ O ₂ |
|---|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | 60.09 | — | 60.20 pCt. |
| H | 6.22 | — | 5.86 » |
| N | — | 23.41 | 23.41 » |

¹⁾ Diese Berichte XIII, 148.

Methylamin und *p*-Diazoanisolchlorid.

Das Reactionsproduct, Dis-*p*-diazoanisolmethylamin

$\text{CH}_3 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3\text{p} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3\text{p} \end{matrix}$, krystallisirt aus Aether in verfilzten, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 111—112°.

0.0888 g 19.1 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 721 mm Druck.

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$ |
|---|----------|--|
| N | 23.85 | 23.41 pCt. |

Aethylamin und Diazobenzolchlorid.

Wie schon oben erwähnt, erhielten Baeyer und Jaeger durch Einwirkung von 1 Mol. Diazobenzolnitrat auf 2 Mol. Aethylamin ein Oel, das sie auf die Analyse des Pikrats hin als Diazobenzoläthylamin ansprachen. Wir liessen 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf 3 Mol. Aethylamin einwirken. Das Reactionsproduct war ölig. Als wir aber dieses Oel einige Tage bei Winterkälte stehen liessen, erstarrte es fast vollständig zu einem Haufwerk von gelben Prismen. Diese wurden aus Aether mehrmals umkrystallisirt, bis sich der Schmelzpunkt (70—71°) nicht mehr änderte. Bei der Analyse stellte es sich heraus, dass auch in diesem Falle ein Disdiazamidokörper, das Disdiazobenzoläthylamin $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, entstanden war.

I. 0.1436 g gaben 0.3512 g Kohlensäure und 0.0798 g Wasser.

II. 0.1199 g gaben 30.3 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 713 mm Druck.

| | Gefunden | | Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5$ |
|---|----------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C | 66.70 | — | 66.40 pCt. |
| H | 6.17 | — | 5.93 „ |
| N | — | 27.77 | 27.67 „ |

Zu einem zweiten Versuch liessen wir auf zwei Moleküle Aethylamin ein Molekül Diazochlorid einwirken, hier herrschte also dasselbe Verhältniss vor, das Baeyer und Jaeger bei der Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Aethylamin gewählt hatten. Indessen verlief die Reaction genau so, wie bei dem ersten Versuch. Das zuerst entstandene Oel erstarrte in der Kälte zu einer Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 70—71° zeigte und sich auch im Aussehen von dem Disdiazobenzoläthylamin nicht unterschied. Da möglicherweise doch vielleicht kleine Mengen von Monodiazobenzoläthylamin hierbei entstanden sein konnten, wurde ein Theil des noch nicht erstarrten Oels der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es scheint nämlich aus der Arbeit von Baeyer und Jaeger hervorzugehen, dass sie das von ihnen erhaltene Oel auf diese Weise gereinigt haben. Es zeigte sich nun, dass hierbei kleine Mengen eines gelb gefärbten Oels übergingen, das aber zum grössten Theil

aus Anilin bestand. Namentlich folgender Versuch war entscheidend dafür, dass dieser Körper und nicht Monodiazobenzoläthylamin vorlag: Beim Versetzen der concentrirten ätherischen Lösung des Oels mit Phenylisocyanat schied sich nämlich ein krystallinischer Niederschlag aus, der nach Schmelzpunkt und Aussehen nichts anderes als Diphenylharnstoff, der ja aus Anilin und Phenylcyanat entsteht, war. Ein Diazobenzoläthylphenylharnstoff, $C_2H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} N_2 \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$, der bei Anwesenheit von Monodiazobenzoläthylamin hätte entstehen müssen, liess sich im Reactionsproduct nicht nachweisen. Damit ist an einem zweiten Beispiel bewiesen, dass sich primäre Amine der Fettreihe mit Diazochloriden ohne Rücksicht auf die angewandten Mengenverhältnisse stets zu Disdiazamidokörpern vereinigen.

Wir prüften auch das Verhalten des reinen Disdiazobenzoläthylamins bei der Wasserdampfdestillation. Hierbei zeigte es sich, dass ein sehr geringer Theil desselben überging, ferner war eine kleine Partie bei längerem Kochen zersetzt worden, die Zersetzungsproducte, von denen etwas Phenol und Anilin nachgewiesen werden konnten, waren natürlich ebenfalls ins Destillat übergegangen, der grösste Theil der Substanz war aber unverändert im Kolben zurückgeblieben ¹⁾.

Aethylamin und *o*-Diazoanisolechlorid.

Bei Zusammenwirken dieser beiden Körper entstand das Dis-*o*-diazooanisoläthylamin, $C_2H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3O \\ N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3O \end{array} \right.$, das aus

¹⁾ Die von Baeyer und Jaeger veröffentlichte Analyse des Pikrats lässt die Deutung zu, dass sie in eine Verbindung von 1 Mol. Disdiazobenzoläthylamin mit 2 Mol. Pikrinsäure, $C_{14}H_{15}N_5$, $2 C_6H_3N_3O_7$ in Händen hatten. Wir haben, um zu prüfen, als Disdiazamidokörper sich mit 2 Mol. Pikrinsäure verbinden, auf Dis-*p*-diazotoluoläthylamin Pikrinsäure einwirken lassen. Zur ätherischen Lösung des Disdiazamidokörpers wurde eine Lösung von Pikrinsäure in Alkohol gegeben. Der zuerst ausfallende Niederschlag erwies sich als reine Pikrinsäure. Das Filtrat davon färbte sich bald dunkel, eine schwache, aber continuirliche Gasentwicklung war zu beobachten, und nach und nach schieden sich gelbe Nadeln aus, die bei 113° explodirten. Die Analysen, die mit Präparaten zweier Darstellungen unternommen wurden, stimmten nicht auf die Formel $C_{16}H_{19}N_5$, $2 C_6H_3N_3O_7$, sondern angenähert auf das Pikrat des *p*-Diazamidotoluols, $C_7H_7 \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_7H_7$, $C_6H_3N_3O_7$. Wir stellten uns diese Verbindung direct aus *p*-Diazamidotoluol dar und beobachteten an derselben die gleichen Eigenschaften. Daher ist anzunehmen, dass die Pikrinsäure langsam zersetzend auf den Disdiazamidokörper wirkte. Es ist aber wohl möglich, dass sich unter anderen Versuchsbedingungen Pikrate von Disdiazamidokörper gewinnen lassen. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Aether umkrystallisirt goldgelbe, kleine, dicke Prismen ergab. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°.

0.0757 g gaben 15.4 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 720 mm Druck.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{16}H_{19}N_5O_2$ |
|---|----------|------------------------------------|
| N | 22.59 | 22.37 pCt. |

Aethylamin und *p*-Diazoanisolchlorid.

Das Einwirkungsproduct bildete, aus Aether umkrystallisirt, lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115°. Es war Dis-*p*-diazolanisoläthylamin, $C_2H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle p$.

0.0937 g gaben 19.1 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 721 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{16}H_{19}N_5O_2$ |
|---|----------|-------------------------------|
| N | 22.52 | 22.37 pCt. |

Allylamin und Diazobenzolchlorid.

Bei der Reaction von Allylamin (3 Mol.) auf Diazobenzolchlorid (2 Mol.) entstand ein Oel, das bei längerem Stehen in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde aus Aether umkrystallisirt. So wurden gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 74° erhalten. Der Analyse zufolge war Disdiazobenzolallylamin, $C_3H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} N_2 \cdot C_6H_5 \\ N_2 \cdot C_6H_5 \end{array} \right\rangle$, entstanden.

I. 0.1438 g gaben 0.3549 g Kohlensäure. Die Wasserbestimmung ging verloren.

II. 0.0793 g gaben 18.3 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 729 mm Druck.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{15}H_{15}N_5$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 67.31 | — | 67.92 pCt. |
| N | — | 26.25 | 26.42 » |

Allylamin und *p*-Diazotoluolchlorid.

Das aus Aether umkrystallisirte Reactionsproduct bildet lange, gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 85—87. Es ist, wie zu erwarten war, Dis-*p*-diazotoluolallylamin, $C_3H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle p$.

I. 0.1362 g gaben 0.3471 g Kohlensäure und 0.0777 g Wasser.

II. 0.0788 g gaben 16.7 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 725.5 mm Druck.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{17}H_{19}N_5$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 69.62 | — | 69.62 pCt. |
| H | 6.34 | — | 6.48 » |
| N | — | 23.79 | 23.89 » |

Beim Kochen des Dis-*p*-diazotoluollallylamins mit verdünnter Schwefelsäure wurden, wie bei der Spaltung anderer Glieder dieser Körperklasse, 4 Spaltungsproducte nachgewiesen: Allylalkohol, Allylamin, *p*-Kresol und *p*-Toluidin.

Von weiteren Versuchen zur Gewinnung von Disdiazoaamidokörpern seien noch folgende erwähnt: Allylamin und *p*-Diazoanisolchlorid geben ein in gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 98—100° krystallisirendes Product, Allylamin und *o*-Diazoanisolchlorid ein Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Auch aus Methylamin und *a-m*-Diazoxylolchlorid liess sich nur ein öliges Einwirkungsproduct gewinnen.

Durch unsere Untersuchung ist die Existenz der Disdiazoaamidokörper festgestellt. Sie sind als die Hauptproducte der Einwirkung von Diazochloriden auf primäre Amine der Fettreihe erkannt. Einschliesslich des von Goldschmidt und Holm bereiteten Dis-*p*-diazotoluolaethylamins sind bis jetzt 10 Glieder dieser neuen Körperklasse genauer untersucht.

1. Disdiazobenzolmethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, F.-P. 112—113°,
2. Disdiazobenzoläthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, F.-P. 70—71°,
3. Disdiazobenzolallylamin, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, F.-P. 74°,
4. Dis-*p*-diazotoluolmethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{p} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{p} \end{matrix}$, F.-P. 147°,
5. Dis-*p*-diazotoluoläthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{p} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{p} \end{matrix}$, F.-P. 121°,
6. Dis-*p*-diazotoluolallylamin, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{p} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{p} \end{matrix}$, F.-P. 85—87°,
7. Dis-*o*-diazoisolmethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{Oo} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{Oo} \end{matrix}$, F.-P. 140°,
8. Dis-*o*-diazoisoläthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{Oo} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{Oo} \end{matrix}$, F.-P. 130°,
9. Dis-*p*-diazoisolmethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{Op} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{Op} \end{matrix}$, F.-P. 111—112°,
10. Dis-*p*-diazoisoläthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{Op} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{Op} \end{matrix}$, F.-P. 114—115°.

Zürich, Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.