

Das Dimethylamino-phenylisocyanat ist weniger feuchtigkeitsempfindlich als Phenylisocyanat. Bei längerem Stehen der ätherischen Lösung mit Wasser erhält man Tetramethyldiamino-diphenylharnstoff Schmp. 258—259° unter Zersetzung¹⁾. Mit Methylalkohol bildet sich das *p*-Dimethylamino-phenylurethan. Schmp. 101—103° aus Schwefelkohlenstoff.

0.1530 g Sbst.: 19.6 ccm N₂ (18°, 752 mm).

C₁₀H₁₄O₂N₂. Ber. N 14.43. Gef. N 14.57.

Mit Anilin erhält man momentan den *p*-Dimethylamino-diphenylharnstoff, der zur Identifizierung auch aus Phenylisocyanat und *p*-Amino-dimethylanilin hergestellt wurde. Weiße Nadeln vom Schmp. 207—208° aus Methylalkohol.

0.1202 g Sbst.: 18.3 ccm Stickgas (16°, 714 mm).

C₁₅H₁₇ON₃. Ber. N 16.47. Gef. N 16.58.

Mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd konnte bei 100° kein Reaktionsprodukt erhalten werden. Mit Nitrosobenzol trat bei 100° Umsetzung ein, es gelang aber nicht, das *p*-Dimethylamino-azobenzol sicher zu isolieren.

146. H. Staudinger und R. Endle: Notiz über das Dimethylamino-benzoylchlorid²⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 2. April 1917.)

Die Umsetzungen der Säurechloride sind auf primäre Additionen an die Carbonylgruppe zurückzuführen³⁾. Säurechloride mit ungesättigter Carbonylgruppe sollten deshalb besonders reaktionsfähig sein. In einer früheren Arbeit⁴⁾ wurde gezeigt, daß eine *para*-ständige Methoxygruppe, hauptsächlich eine Dimethylamino-Gruppe, die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Benzaldehyd resp. Benzophenon stark erhöht. Entsprechend ist auch Anissäurechlorid, hauptsächlich *p*-Dimethylamino-benzoylchlorid, reaktionsfähiger als Benzoylchlorid.

| | | |
|---|---|----------------|
| C ₆ H ₅ .CH : O | C ₆ H ₅ .C(:O).Cl | Zunahme |
| CH ₃ O.C ₆ H ₄ .CH : O | CH ₃ O.C ₆ H ₄ .C(:O).Cl | der Reaktions- |
| (CH ₃) ₂ N.C ₆ H ₄ .CH : O | (CH ₃) ₂ N.C ₆ H ₄ .C(:O).Cl | fähigkeit |

¹⁾ B. 12, 536 [1879], Schmp. 240°; B. 14, 2179 [1881], Schmp. 262°.

²⁾ Vergl. frühere Mitteilungen über Säurehaloide, Staudinger, Clar und Czako, B. 44, 1640 [1911]; Staudinger und Anthes, B. 46, 1417 [1913].

³⁾ Vergl. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 411.

⁴⁾ Staudinger und N. Con, A. 384, 62.

Das Dimethylamino-benzoylchlorid wurde früher aus Dimethylanilin und Phosgen gewonnen¹⁾, ist aber nicht in reinem Zustand hergestellt und nicht genauer beschrieben worden. Man erhält es durch ca. 8-stündiges Erhitzen von Dimethylaminobenzoesäure mit Thionylchlorid. Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff wurde es in weißen Blättchen vom Schmp. 145—147° erhalten.

Das Chlorid ist sehr reaktionsfähig und gegen Luftfeuchtigkeit empfindlicher als Anissäurechlorid und hauptsächlich als Benzoylchlorid.

Zur Charakterisierung wurde es in das Dimethylamino-benzanilid übergeführt. Weiße Krystalle vom Schmp. 182—183° aus Methylalkohol.

0.2091 g Sbst.: 21.5 ccm Stickgas (18°, 730 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$. Ber. N 11.6. Gef. N 11.35.

147. Emil Fischer und Max Bergmann: Synthese des Mandelnitril-glucosids, Sambunigrins und ähnlicher Stoffe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juni 1917.)

Die cyanhaltigen Glucoside, deren ältester Vertreter das Amygdalin ist, waren bisher der Synthese nicht zugänglich. Der eine von uns (E. F.) hat sich wiederholt, aber ohne Erfolg, bemüht, sie aus Cyanhydrinen und Acetobromglucose aufzubauen. Auch folgender, von E. Fischer und B. Helferich²⁾ eingeschlagene Weg führte nur halb zum Ziel: Acetobromglucose und Glykolsäureester ließen sich in normaler Weise kuppeln, und durch Ammoniak entstand dann das Glucosid des Glykolamids, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Da direkte Umwandlung ins Nitril nicht möglich war, so sollte der Zuckerrest durch Acetylierung geschützt werden. Aber diese Operation führte zu einem Pentacetylderivat, das ein Acetyl in der Amidogruppe zu enthalten schien und deshalb zur Gewinnung des Nitrils nicht mehr geeignet war.

An diesem Punkte haben nun unsere neuen Versuche eingesetzt, nur haben wir nicht die Glykolsäure, sondern die Mandelsäure als Ausgangsmaterial benutzt, um gleich zu natürlich vorkommenden Stoffen zu gelangen.

¹⁾ Vergl. B. 9, 401 [1876] und D. R.-P. 34463.

²⁾ A. 383, 68 [1911].