

Nach dem obigen Verfahren wurden verschiedene bisher unbekannte Derivate des Methylendibenzamid dargestellt. Zunächst aus Nitrobenzonitril das Methylendinitrodibenzamid, welches in feinen Nadeln krystallisirt und bei 214° (uncorr.) schmilzt. Ferner aus p-Tolunitril das Methylendi-p-toluylamid, in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 217° (uncorr.) krystallisirend. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, unverändert in starken Säuren, während sich aus der Lösung in kochender Salzsäure nach dem Erkalten p-Toluylsäure abscheidet.

Das Methylendi-o-toluylamid (aus o-Tolunitril) konnte nur durch Umkrystallisiren aus Chloroform rein gewonnen werden; es erstarrte zu einer gelatinösen Masse vom Schmelzpunkt 199° (uncorr.).

Aus Benzylecyanid wurde das Methylendi- α -toluylamid dargestellt, welches aus heissem Alkohol in feinen prismatischen Nadeln krystallisirt und bei 211° (uncorr.) schmilzt.

Die Versuche werden fortgesetzt, um nach derselben Darstellungsweise Analoge des Methylendibenzamids, z. B. aus den Naphtonitrilen, zu erhalten, sowie Umsetzungen dieser Körper zu untersuchen.

9. Ueb er die Condensation von Cyaniden mit Estern

von

H. Fleischhauer.

Wie Claisen, W. Wislicenus und Andere mittelst Natriumäthylats Ester mit Ketonen und Estern condensirt haben, so ist es mir gelungen, auf Veranlassung von Herrn Prof. von Meyer in Angriff genommene Condensationsversuche von Oxalsäureester mit Alkylcyaniden mit Erfolg auszuführen. Da die Ester der hierbei zu erwartenden Cyanketonsäuren wenig beständig sind, so wurde von ihrer Isolirung abgesehen, und die beständigen Oxime und Hydrazone dargestellt.

Das aus Oxalester, Methylcyanid und Hydroxylamin entstandene Oxim des Cyanbrenztraubensäureesters $\text{CCN} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{NOH}) \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, krystallisirt aus heissem Wasser in

farblosen Prismen vom Schmelzpunkte 104° . Es ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich. Mit conc. Salzsäure im geschlossenen Rohre längere Zeit auf 125° erhitzt, spaltet es Kohlensäure und Ammoniak ab; Hydroxylamin war nicht nachzuweisen. Die Silberverbindung dieses Oxims wird als weisser amorpher Niederschlag gefällt, der beim Erhitzen explodirt.

Das dem Oxim entsprechende Hydrazon:
 $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ krystallisirt aus seiner conc. absolut alkoholischen Lösung in kleinen weissen Prismen, sowie in grossen compacten Krystallen. Aus Petroläther, von dem es selbst bei anhaltendem Kochen nur schwer aufgenommen wird, krystallisirt es in feinen Nadeln. In Wasser ist das Hydrazon unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt konnte bis jetzt noch nicht ganz constant erhalten werden, liegt aber etwa bei 100° . Sowohl beim Oxim wie beim Hydrazon bleibt die thatsächliche Ausbeute weit hinter der theoretischen zurück.

Ueber weitere bereits angestellte und noch anzustellende Versuche betreffs der Condensationsfähigkeit von Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Benzylcyanid, sowie Cyanessigester mit Oxalester, Fettsäureester und Benzoësäureester soll später berichtet werden.

Leipzig, im December 1891.

Berichtigung von Wilhelm Vaubel.

Die von mir in meiner Arbeit „Ueber die Ring- und Kernbildung der Kohlenstoffverbindungen“¹ als neu angegebene Configuration des Benzolkerns ist schon in einer Arbeit von Marsh² als eine der zweckentsprechendsten bezeichnet worden. Da mir hinsichtlich der ausländischen Literatur nur die Referate in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zur Verfügung standen, so hoffe ich, dass dies als genügende Entschuldigung für die Nichtberücksichtigung der Arbeit von Marsh angesehen wird, da über dessen Arbeit dort nicht referirt worden ist.

Biebrich a. Rh., Nov. 1891.

¹) Dies. Journ. N. F. 44, 137.

²) Phil. Magaz. Nov. 1888.
