

Aus dem intensiv gelben, deutlich alkalischen wäbr. Filtrat scheidet sich beim Ansäuern ein saures Produkt in gelbbraunen Flocken aus. Ein weiterer Anteil wird im Gemisch mit unverändertem Echinulin erhalten, wenn man die Aceton-Laugen zur Trockne dampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und ansäuert.

Die Ausbeuten an roher Säure sind gering und wechselnd; aus 1 g Echinulin erhält man durchschnittlich 0.2 g des Produktes.

Man reinigt es durch langsames Eindampfen der Lösung in Aceton und erhält es so in kleinen Krystallen von mehr oder weniger intensiver, gelbbrauner Farbe, die bei 260--262° unter Zers. schmelzen. Die Analyse ergab 9.17% N.

Das Produkt ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton; die wäbr. Lösung seines Natriumsalzes ist gelb und liefert Niederschläge mit löslichen Silber-, Blei-, Kupfer- und Eisensalzen.

Die Oxydation des Echinulins in wäbr. Suspension mit Kaliumpermanganat im Schüttelapparat geht bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam vor sich. Auch hier beobachtet man die Bildung von Ammoniak und sauren, stickstoffhaltigen Produkten neben geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Aus dem trocknen Mycel eines Stammes von *Aspergillus echinulatus* Delecroix, Thom und Church, der auf einem Melasse-Nährboden geeigneter Zusammensetzung kultiviert wurde, wurde eine weiße krystalline Verbindung $C_{28}H_{39}O_2N_3$ vom Schmp. 242--243° isoliert, die Echinulin genannt wird. Sie wird im Pilz von gummig- und harzartigen Stoffen und von zwei wohlkrystallisierten Pigmenten begleitet, einem goldgelben, $C_{19}H_{28}O_3$, vom Schmp. 109--110° und einem orangeroten, $C_{19}H_{22}O_3$, vom Schmp. 152--153°, die nach ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten sich als identisch erwiesen mit den von Raistrick und Mitarbb. aus verschiedenen Varietäten von *Aspergillus glaucus* Link isolierten Pigmenten Flavoglucin und Auroglucin.

Aus 100 g trockenem Mycel erhält man 4--5 g Echinulin, 2 g gelbes Pigment und 1 g rotes Pigment in reinem Zustand.

Aus einer vorläufigen chemischen Untersuchung geht hervor, daß Echinulin drei durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin hydrierbare Doppelbindungen enthält und mit Brom ein Hexabromid gibt. Bei der Chromsäure-Oxydation liefert es Aceton und geringe Mengen Fettsäuren von mittlerer Kohlenstoffzahl. Bei der Oxydation mit Permanganat bilden sich stickstoffhaltige, komplizierte, saure Produkte, die gelbe Salze liefern, neben Ammoniak und mittleren Fettsäuren.

56. Eugen Macovski und Julia Georgescu: Die Kondensation von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril und 3-Nitro-4-methyl-benzamid mit Benzaldehyd.

¹Aus d. Biochem. Laborat. d. Naturwissenschaftl. Fakultät, Universität Bukarest.²

(Eingegangen am 18. Januar 1943.)

Der Verlauf der Reaktion von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (I; X = CN) und von 5-Nitro-2-methyl-benzamid (I; X = CO.NH₂) mit aromatischen Aldehyden hängt von den Reaktionsbedingungen und von den verwendeten Katalysatoren ab. Bei 140--160° und in Gegenwart von Piperidin bilden sich die entsprechenden substituierten 4-Nitro-2-cyan-stilbene bzw. 4-Nitro-stilben-carbonsäureamide-(2). Führt man aber die Kondensation in methylalkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und in Anwesenheit von Natrium-

methylat aus, so erhält man mit 5-Nitro-2-methyl-benzonitril die 4-Nitro-stilben-carbonsäureamide-(2), während 5-Nitro-2-methyl-benzamid die betreffenden 4-Nitro-stilben-carbonsäuren liefert. Die Bildung von Stilben-carbonsäureamiden aus den Cyanderivaten und die Bildung von Stilben-carbonsäuren aus den Amiden können nicht einfach auf die verseifende Wirkung des Natriummethylats zurückgeführt werden, da Natriummethylat auf 5-Nitro-2-methyl-benzonitril, auf 5-Nitro-2-methyl-benzamid und auf die entsprechenden 4-Nitro-2-cyan-stilbene und 4-Nitro-stilben-carbonsäureamide-(2) unter den erwähnten Versuchsbedingungen ohne Wirkung ist. Die beobachteten Umwandlungen der Cyan- und Amido-Funktionen finden also wahrscheinlich während der Kondensationsreaktionen selbst statt und sind somit mit dem Mechanismus der Stilben-Synthese innerlich verbunden¹⁾.

In 5-Nitro-2-methyl-benzonitril und 5-Nitro-2-methyl-benzamid stehen die Cyan- bzw. Amido-Gruppen besonders nahe zu dem reaktionsfähigen, an der Stilbenbildung teilnehmenden Methyl. Um zu erfahren, ob diese ortho-Stellung für die erwähnten Umwandlungen von Bedeutung ist, mußten die erwähnten Kondensationen auf die anderen substituierten Methylbenzonitrile und Methylbenzamide ausgedehnt werden. In dieser Hinsicht beanspruchen 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II) und 3-Nitro-4-methyl-benzamid (III) besonderes Interesse, da ihre *para*-ständigen Cyan- bzw. Amido-Gruppen von dem Methyl am weitesten entfernt sind und da sie sich von den bereits untersuchten 5-Nitro-2-methyl-benzonitril und 5-Nitro-2-methyl-benzamid nur durch die Vertauschung der Stellung ihrer Cyan-, Nitro-, bzw. Amido-, Nitro-Gruppen unterscheiden. Deshalb haben wir zunächst diese beiden Verbindungen in bezug auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Benzaldehyd untersucht.

Das für die Versuche verwendete 3-Nitro-4-methyl-benzonitril, $C_8H_6O_2N_2$ (II) (Schmp. 107⁰), wurde nach G. Banse²⁾ durch Nitrieren von *p*-Tolunitril dargestellt. Um aus dem Nitril II das 3-Nitro-4-methyl-benzamid zu bereiten, haben wir die bei der Darstellung von 5-Nitro-2-methyl-benzamid bereits benutzte Hydrolysemethode verwendet³⁾. Wird nämlich 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II) mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Alkalien behandelt, so entsteht in guter Ausbeute das 3-Nitro-4-methyl-benzamid, $C_8H_8O_3N_2$ (III) mit dem Schmp. 169⁰, welches schon von M. Filoti und E. Cairoia⁴⁾ (Schmp. 165—166⁰) durch Einwirkung von Ammoniak auf 3-Nitro-4-methyl-benzoylchlorid, dann von van Scherpenzeel⁵⁾ (Schmp. 166—166.5⁰) durch Nitrieren von *p*-Methyl-benzamid und schließlich von P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz und B. Stallmann⁶⁾ neben 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure durch Einwirkung eines Gemisches von Salpeter- und Schwefelsäure auf *p*-Tolunitril dargestellt worden ist.

Die Kondensation von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II) mit Benzaldehyd bei 140—160⁰ und in Gegenwart von Piperidin erfolgt genau wie diejenige von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril: F. Ullmann und M. Gschwind⁷⁾ haben

¹⁾ E. Macovski, J. Georgesen u. C. Bachmeyer, B. **74**, 1279 [1941].

²⁾ B. **27**, 2162 [1894].

³⁾ Vergl. J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, Leipzig 1941. Bd. 4, S. 23; B. **74**, 1283 [1941].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. **22** II, 392 [1892].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **20**, 158 [1901].

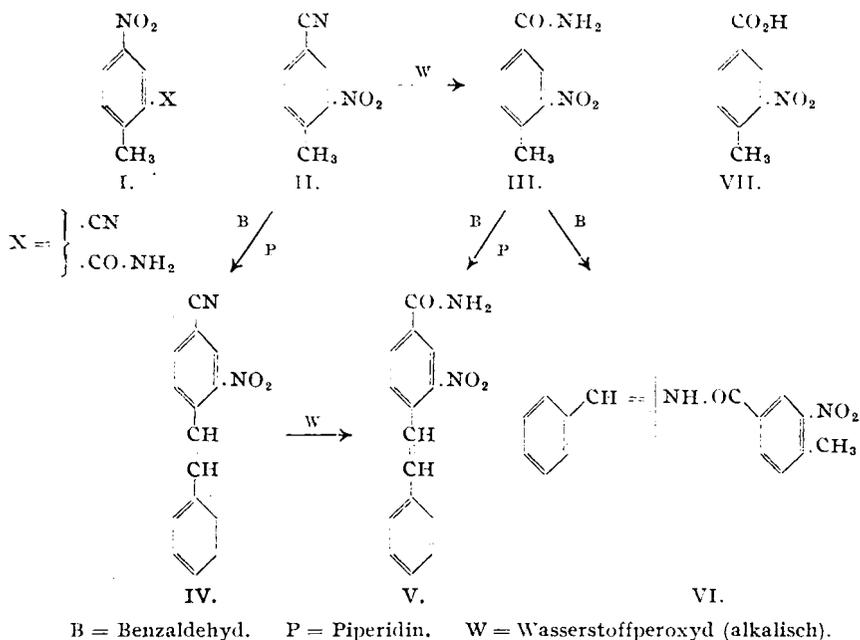
⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **127**, 169 [1930].

⁷⁾ B. **41**, 2294 [1908].

in dieser Weise das 2-Nitro-4-cyan-stilben, $C_{15}H_{10}O_2N_2$ (IV) (Schmp. 170°), zum erstenmal erhalten⁸⁾.

Auch die Kondensation von 3-Nitro-4-methyl-benzamid (III) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei etwa 150° gelingt ohne Schwierigkeit und hat uns das 2-Nitro-stilben-carbonsäureamid-(4), $C_{15}H_{12}O_3N_2$ (V) (Schmp. 181°), geliefert. Da aber Aldehyde mit Amiden Kondensationsprodukte vom Typus der Benzylidenamide bzw. Benzylidenbisamide ergeben können und in unserem Falle die Verbindungen vom Typus der Benzylidenamide dieselbe elementare Zusammensetzung wie diejenige der entsprechenden Stilbene besitzen, erschien es notwendig, die Struktur des erhaltenen 2-Nitro-stilben-carbonsäureamids-(4) (V) irgendwie zu bestätigen. Zu diesem Zweck haben wir das 2-Nitro-4-cyan-stilben (IV) von F. Ullmann und M. Gschwind in methylalkoholischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd und Alkali behandelt: Es entstand die Verbindung $C_{15}H_{12}O_3N_2$ mit dem Schmp. 181° , die sich mit dem eben beschriebenen Stilbenderivat als identisch erwiesen hat.

Die Reaktion von 3-Nitro-4-methyl-benzamid (III) mit Benzaldehyd ohne Zusatz von Katalysatoren führt zu einem Benzylidenbisamid-Derivat.



Läßt man nämlich diese Verbindungen bei etwa 160° in Abwesenheit von Lösungsmitteln reagieren, so entsteht das Benzyliden-bis-[3-nitro-4-methylbenzamid] $C_{23}H_{20}O_6N_4$ (VI) (Schmp. 201°), welches in seinen Eigenschaften

⁸⁾ Nach unserer Erfahrung krystallisiert diese Verbindung aus Eisessig und aus Äthylalkohol in Blättchen; nach F. Ullmann u. M. Gschwind (l. c.) jedoch in Nadeln. P. Pfeiffer u. K. Matton (B. **44**, 1122 [1911]) haben dasselbe Stilben-Derivat durch Kondensation von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit Benzoylameisensäure in Gegenwart von Piperidin bei 120 — 140° dargestellt und aus Eisessig gelbe, bei 168 — 170° schmelzende Nadeln und Blättchen erhalten.

mit den anderen ähnlich gebauten Benzylidenbisamiden übereinstimmt⁹⁾. Auch in dieser Hinsicht ist also das Verhalten von 3-Nitro-4-methyl-benzamid mit jenem von 2-Methyl-5-nitro-benzamid identisch.

Im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen verhalten sich 3-Nitro-4-methyl-benzonitril und 3-Nitro-4-methyl-benzamid gegen Benzaldehyd vollkommen verschieden von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril bzw. 5-Nitro-2-methyl-benzamid, wenn man die Kondensation in alkoholischer, natriumalkoholat-haltiger Lösung bei 37° ausführt. Während diese Verbindungen unter Umwandlung ihrer ortho-ständigen Cyan- bzw. Amido-Funktionen wohl definierte, am Anfang dieser Mitteilung erwähnte Stilbene ergeben, ist es uns nicht gelungen, auf diesem Wege mit 3-Nitro-4-methyl-benzonitril und mit dem 3-Nitro-4-methyl-benzamid irgendein Stilbenderivat zu erhalten.

Läßt man bei 37° 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II), Benzaldehyd und Natriummethylat in reinem Methylalkohol längere Zeit (2 Wochen) aufeinander einwirken, so lassen sich aus dem schwach nach Ammoniak riechenden Reaktionsgemisch neben harzigen Produkten unverändertes 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II), 3-Nitro-4-methyl-benzamid (III) und Benzaldehyd isolieren; auch 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (VII) ist in dem Reaktionsgemisch wahrscheinlich vorhanden. Wird die Reaktion in 95-proz. Äthylalkohol und mit Natriumäthylat ausgeführt, so erhält man außer dem Benzaldehyd und wenig harzigen Produkten beträchtliche Mengen 3-Nitro-4-methyl-benzamid (III) und eine saure, mit Salzsäure fällbare Verbindung, die gegen 176° unscharf schmilzt, sehr wahrscheinlich unreine 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (VII)¹⁰⁾; das Reaktionsgemisch riecht stark nach Ammoniak.

Auch bei der Verwendung von 3-Nitro-4-methyl-benzamid (III) statt 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II) gelangt man in den obigen Reaktionen zu ähnlichen Ergebnissen. Neben dem unveränderten Benzaldehyd und 3-Nitro-4-methyl-benzamid werden wenig harzige Produkte, Ammoniak und verschiedene Mengen mehr oder weniger reiner 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (VII) gebildet, unabhängig davon, ob man mit Natriummethylat in reinem Methylalkohol oder mit Natriumäthylat in 95-proz. Äthylalkohol arbeitet.

Da in den obigen Reaktionen statt der erwarteten Stilbene fast ausschließlich die Umwandlungsprodukte von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril und von 3-Nitro-4-methyl-benzamid entstehen, folgt, daß die letztgenannten Verbindungen durch Natriumalkoholate verseift werden, ohne dabei mit Benzaldehyd zu reagieren. Dies wurde durch die Versuche bestätigt. Wird nämlich 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II) mit Natriummethylat in reinem Methylalkohol oder mit Natriumäthylat in 95-proz. Äthylalkohol bei 37° längere Zeit behandelt, so kann man aus dem Reaktionsgemisch neben dem unveränderten Nitril II 3-Nitro-4-methyl-benzamid erhalten; dabei bildet sich auch 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (VII) (Geruch nach Ammoniak). Unter denselben Bedingungen erhält man mit 3-Nitro-4-methyl-benzamid (III) Ammoniak und verschiedene Mengen reiner 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (VII). In beiden Fällen sind die Ausbeuten an den Hydrolyseprodukten bei der Verwendung von wasserhaltigen Alkohol bedeutend größer.

⁹⁾ Vergl. z. B. R. K. Mehra u. K. Pandia, *Proceed. Indian Acad. Sciences, Sect. A*, **10**, 285 [1939].

¹⁰⁾ In der Literatur findet man für die reine 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure Schmelzpunkte, die zwischen 187° und 190° liegen.

Für die Reaktionsfähigkeit der Cyan- und Amido-Gruppen in den nitrierten Methylbenzonnitrilen und Methylbenzamidien ist also die Entfernung von der Methyl-Gruppe von Bedeutung. Befinden diese Funktionen sich in Parastellung, so sind sie mehr oder weniger ohne Einfluß aufeinander: Die Cyan- und Amido-Gruppen lassen sich durch Natriumalkoholate verhältnismäßig leicht verseifen, die Methyl-Gruppen reagieren mit Benzaldehyd bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Piperidin zu Stilbenderivaten. In Orthostellung tritt starke Gegenwirkung ein derart, daß die Reaktionsfähigkeit der Cyan- und Amido-Funktionen stark ab-, die der Methyl- zunimmt. Dies ergibt sich aus unserer früheren Untersuchung über 5-Nitro-2-methylbenzonnitril und 5-Nitro-2-methylbenzamid: diese Verbindungen sind gegen Natriummethylat vollkommen beständig, während ihre Methyl-Gruppen mit aromatischen Aldehyden nicht nur bei der erhöhten Temperatur in Gegenwart von Piperidin, sondern auch bei 37° unter Einwirkung von Natriummethylat reagieren und die entsprechenden Stilbene unter Umwandlung ihrer Cyan- bzw. Amido-Gruppen ergeben. Die nahen Beziehungen, welche zwischen den ortho-ständigen Cyan- und Amido-Gruppen einerseits und den reaktionsfähigen Methyl-Gruppen andererseits bestehen und die Änderung in dem chemischen Verhalten dieser Atomgruppen bedingen, kommen jedoch in der üblichen Formulierung der betreffenden Verbindungen (vergl. die Formeln I, II und III) nicht zum Ausdruck.

Die Ergebnisse dieser Arbeit stimmen übrigens mit anderen, bereits bekannten Tatsachen überein. So reagiert 3-Nitro-4-methylbenzonnitril mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff unter Bildung von 3-Nitro-4-methylbenzoesäureester, während 2-Methyl-5-nitrobenzonnitril unter denselben Bedingungen unverändert bleibt¹¹⁾ ¹²⁾. Demselben Verhalten begegnet man auch bei den Stilbenderivaten mit ortho- und paraständigen Cyan-Gruppen, da 2-Nitro-4-cyanstilben unter Einwirkung von Alkoholen und Chlorwasserstoff 2-Nitrostilbencarbonsäureester liefert, während 4-Nitro-2-cyanstilben vollkommen indifferent bleibt¹¹⁾. 2-Nitro-4-cyanstilben läßt sich auch mit alkoholischer Natronlauge leicht zu 2-Nitrostilben-carbonsäure-(4) verseifen¹³⁾. *p*-Tolunitril und *o*-Tolunitril verhalten sich gegen Alkohole und Chlorwasserstoff ähnlich: Das erste ergibt *p*-Methylbenzoesäureester, der letzte bleibt unverändert¹²⁾. Die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit treten auch bei Verwendung anderer Hydrolysenmittel hervor: So wird z. B. *p*-Tolunitril durch einfaches Kochen mit wäßriger Schwefelsäure zu *p*-Toluylsäure verseift¹⁴⁾; *o*-Tolunitril mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure gekocht, liefert lediglich *o*-Toluylsäureamid; erst beim Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure im Einschmelzrohr auf 130–140° kann man *o*-Toluylsäure gewinnen¹⁵⁾.

¹¹⁾ P. Pfeiffer u. K. Matton, B. **44**, 1123–1124 [1911]; vergl. auch R. Stoermer u. H. Oehlert, B. **55**, 1242 [1922].

¹²⁾ P. Pfeiffer, J. Engelhardt u. W. Alfuß, A. **467**, 158 [1928]; vergl. auch P. Pfeiffer, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 191 [1925].

¹³⁾ R. Stoermer u. H. Oehlert, B. **55**, 1241 [1922].

¹⁴⁾ J. Herb, A. **258**, 10 [1890]; M. Soderman u. T. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1390 [1925].

¹⁵⁾ L. Spiegel u. H. Szydłowsky, B. **51**, 297 [1918].

Beschreibung der Versuche.**3-Nitro-4-methyl-benzonitril, $C_8H_6O_2N_2$ (II).**

Wurde nach G. Banse²⁾ durch tropfenweises Eintragen von 25 g geschmolzenem *p*-Tolunitril in 125 ccm rauchende Salpetersäure (d 1.52) bei 0° erhalten. Das Reaktionsgemisch, in 2 l kaltes Wasser gegossen, scheidet weiße Nadeln ab, die aus Wasser umkrystallisiert bei 107° schmelzen.

5.467 mg Sbst.: 0.835 ccm N_2 (19°, 754 mm).

$C_8H_6O_2N_2$ (162.14). Ber. N 17.28. Gef. N 17.36.

3-Nitro-4-methyl-benzonitril wird von Natriumalkoholat angegriffen.

a) Man löst 1 g Nitril II in 70 ccm reinem Methylalkohol, fügt 0.2 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol hinzu und läßt 14 Tage bei 37° in einem verschlossenen Gefäß stehen (Ammoniakentwicklung). Die rötlich gewordene Lösung neutralisiert man mit 0.5 ccm Eisessig, wobei sie gelblich wird, und verdampft sie. Es hinterbleibt eine bräunlich-gelbe, ölige, mit Krystallen (Natriumacetat) durchsetzte Masse. Die Trennung gelingt entweder mit Aceton, das nur die ölige Masse löst, oder mit kaltem Wasser, in dem nur die Krystalle löslich sind. Die ölige Masse wird mit heißem Wasser behandelt. Zunächst scheiden sich die gelblichen Krystalle von unverändertem 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II) ab, die nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 106° schmelzen. Die wäbr. Lösung wird größtenteils verdampft und sondert dann Krystalle ab, die gegen 120° unscharf schmelzen. Sie lassen sich durch wiederholtes Behandeln mit Wasser in 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II) vom Schmp. 106° und in das in Wasser viel leichter lösliche 3-Nitro-4-methyl-benzamid $C_8H_8O_3N_2$ (III) vom Schmp. 166—168° trennen.

6.850 mg Sbst.: 0.977 ccm N_2 (26°, 756 mm).

$C_8H_8O_3N_2$ (180.16). Ber. N 15.55. Gef. N 15.87.

Die wäbr. Lösung wird auf 8—10 ccm eingeengt und einige Tage stehen gelassen: Es scheidet sich langsam eine kleine Menge gelblicher Krystalle, 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (VII), ab. Schmp. 186—188°.

b) Man läßt 1 g Nitril II in 100 ccm 95-proz. Äthylalkohol mit 0.2 g Natrium in 10 ccm Äthylalkohol 14 Tage bei 37° stehen und arbeitet wie oben angegeben auf. Aus dem Trockenrückstand gewinnt man durch Umkrystallisieren aus etwa 50 ccm Wasser (Tierkohle) reichliche Mengen 3-Nitro-4-methyl-benzamid $C_8H_8O_3N_2$ (III). Schmp. 168°.

6.226 mg Sbst.: 0.835 ccm N_2 (20°, 761 mm).

$C_8H_8O_3N_2$ (180.16). Ber. N 15.55. Gef. N 15.35.

3-Nitro-4-methyl-benzamid, $C_8H_8O_3N_2$ (III).

10 g 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II), 125 ccm Methylalkohol, 80 ccm Wasser und 21 ccm Wasserstoffperoxyd (30-proz.) werden unter Rückfluß zum Kochen erhitzt. Während des Kochens gibt man der Lösung 5.2 ccm wäbr. 50-proz. Kalilauge tropfenweise langsam zu, setzt das Kochen noch etwa 30 Min. fort und destilliert einen Teil des Methylalkohols ab. Nach Zusatz von kaltem Wasser wird eine große Menge nadelförmiger Krystalle abgeschieden. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, erhält man lange, farblose Nadeln vom Schmp. 168—169°. Diese Verbindung ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Wasser genügend löslich.

3.439 mg Sbst.: 0.470 ccm N_2 (19°, 758 mm).

$C_8H_8O_3N_2$ (180.16). Ber. N 15.55. Gef. N 15.62.

Natriumalkoholate verseifen zu 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (VII):

a) Man löst 1 g Amid (III) in 70 ccm reinem Methylalkohol, fügt eine Lösung von 0.2 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol hinzu und läßt bei 37° stehen. Nach 14 Tagen wird die gelblich gewordene, nach Ammoniak riechende Lösung mit 0.5 ccm Eisessig neutralisiert und zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt neben unverändertem Amid eine saure Verbindung, die man in verd. Ammoniak löst und mit Salzsäure ausfällt. Nach Umkrystallisieren aus Wasser erhält man kleine, weiße Nadeln von 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure, die bei 188—189° schmelzen.

5.156 mg Sbst.: 0.375 ccm N_2 (21°, 739 mm).

$C_8H_7O_4N$ (181.14). Ber. N 7.73. Gef. N 8.05.

b) Die Verseifung des Amids wird genau wie unter a) mit 95-proz. Äthylalkohol und Natriumäthylat ausgeführt. Nach 14-tägig. Stehenlassen gelingt es leicht, in der beschriebenen Weise 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (VII) (Schmp. 188°) zu isolieren.

2-Nitro-4-cyan-stilben, $C_{15}H_{10}O_2N_2$ (IV).

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von F. Ullmann und M. Gschwind⁷⁾ dargestellt. 1 g 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II), 0.62 ccm frisch destillierter Benzaldehyd und 6 Tropfen frisch destilliertes Piperidin werden in einem offenen Probierröhr 1 Stde. auf 140—160° (Glycerinbad) erhitzt. Aus Äthylalkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert gelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 169—170°.

3.384 mg Sbst.: 0.338 ccm N_2 (19°, 759 mm).

$C_{15}H_{10}O_2N_2$ (250.25). Ber. N 11.20. Gef. N 11.43.

2-Nitro-stilben-carbonsäureamid-(4), $C_{15}H_{12}O_3N_2$ (V).

1 g 3-Nitro-4-methyl-benzamid (III), 0.56 ccm frisch destillierter Benzaldehyd, 6 Tropfen Piperidin werden in einem offenen Probierröhr auf 150—160° (Glycerinbad) 1 Stde. unter häufigem Umschütteln erhitzt. Aus der rotbraunen, heißen, flüssigen Masse entweicht Wasserdampf. Nach dem Erkalten behandelt man das Reaktionsprodukt mit sehr wenig Alkohol und reibt mit dem Glasstab, bis die Krystallisation beginnt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man eine gelbe, krystalline Verbindung vom Schmp. 180—181°.

7.195 mg Sbst.: 0.670 ccm N_2 (21°, 760 mm).

$C_{15}H_{12}O_3N_2$ (268.26). Ber. N 10.44. Gef. N 10.60.

Dieselbe Verbindung kann man auch durch Verseifung von 2-Nitro-4-cyan-stilben folgendermaßen darstellen. 0.8 g 2-Nitro-4-cyan-stilben (IV), 170 ccm Methylalkohol und 8 ccm Wasserstoffperoxyd (30-proz.) werden unter Rückfluß zum Kochen erhitzt. Während des Kochens fügt man der Lösung 2.2 ccm wäbr. 50-proz. Kalilauge tropfenweise langsam hinzu, setzt das Kochen noch etwa 1 Stde. fort und destilliert einen Teil des Methylalkohols ab. Die übrige Flüssigkeit wird bei Zimmertemperatur eingedampft und die gebliebene gelbe Masse aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält

gelbe Nadeln, die sich oft zu Rosetten vereinigen, Schmp. 180—181°. In Alkohol und in Eisessig ziemlich löslich, identisch mit dem nach der anderen Methode dargestellten 2-Nitro-stilben-carbonsäureamid-(4).

6.081 mg Sbst.: 0.550 ccm N_2 (21°, 760 mm).

$C_{15}H_{12}O_3N_2$ (268.26). Ber. N 10.44. Gef. N 10.29.

Benzyliden-bis-[3-nitro-4-methyl-benzamid], $C_{23}H_{20}O_6N_4$ (VI).

1 g 3-Nitro-4-methyl-benzamid (III) und 0.28 ccm frisch destillierter Benzaldehyd werden in einem Probierrohr vermischt und ohne jeglichen Zusatz 4 Stdn. auf 160—165° erhitzt (Glycerinbad). Die Masse wird 2-, 3-mal aus je 80—100 ccm 95-proz. Äthylalkohol umkrystallisiert (Tierkohle). Weiße Nadeln. Schmp. 200—201°.

5.501 mg Sbst.: 0.619 ccm N_2 (25°, 757 mm).

$C_{23}H_{20}O_6N_4$ (448.42). Ber. N 12.50. Gef. N 12.58.

Versuche, 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II) und 3-Nitro-4-methyl-benzamid (III) mit Benzaldehyd unter Einwirkung von Natriumalkoholaten zu kondensieren.

a) Man löst 1 g 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (II) und 0.62 ccm Benzaldehyd in 70 ccm reinem Methylalkohol, fügt eine Lösung von 0.2 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol zu und läßt die Mischung 14 Tage bei 37° stehen. Die rötlich gewordene Lösung wird dann mit 0.5 ccm Eisessig neutralisiert (Farbenumschlag in Gelb) und eingedampft. Die ölige, gelbbraune, nach Benzaldehyd riechende und mit Krystallen von Natriumacetat durchsetzte Masse wird in ähnlicher Weise wie oben (vergl. 3-Nitro-4-methyl-benzonitril, Abschnitt a) verarbeitet. Man erhält unverändertes 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (Schmp. 105°), 3-Nitro-4-methyl-benzamid (Schmp. 168°) und eine kleine Menge in Wasser unlösliches, dunkelgefärbtes Harz.

b) Genau mit denselben Verbindungen und unter denselben Bedingungen, nur unter Verwendung von 100 ccm 95-proz. Äthylalkohol und Natriumäthylat, kann man aus dem nach Ammoniak riechenden Reaktionsgemisch neben einer beträchtlichen Menge 3-Nitro-4-methyl-benzamid (Schmp. 168°) ein wenig 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure und kleine Mengen harziger, dunkelgefärbter Produkte erhalten.

c) Man löst 1 g 3-Nitro-4-methyl-benzamid und 0.56 ccm frisch destillierten Benzaldehyd in 70 ccm Methylalkohol, fügt eine Lösung von 0.2 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol hinzu und läßt diese Mischung bei 37° 14 Tage stehen. Dann wird die nach Ammoniak riechende Lösung ähnlich wie oben verarbeitet, wobei man ohne Schwierigkeit 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure neben unverändertem 3-Nitro-4-methyl-benzamid (Schmp. 168°) und Benzaldehyd, sowie kleine Mengen harziger Stoffe isolieren kann.

d) Zu denselben Ergebnissen wie bei c) gelangt man, wenn die Reaktion zwischen 3-Nitro-4-methyl-benzamid und Benzaldehyd in 100 ccm 95-proz. Äthylalkohol und Natriumäthylat ausgeführt wird.