

dation des Kohlenoxyds durch Jodpentoxyd beschleunigt¹²), könnte man analoge Verhältnisse für das neutrale Jodisulfat von Muir annehmen.

Analytisch kann man zwar die aktive Substanz des Oxydationsmittels durch Zersetzen mit Wasser, Ausschütteln mit Chloroform und Titration des vom Chloroform aufgenommenen Jods mit Thiosulfat erfassen, doch wurde zur Beurteilung der Brauchbarkeit und Wirksamkeit neu hergestellter Präparate nur folgende Methode herangezogen:

Durch eine bestimmte, in ein enges Glasröhrchen eingefüllte Menge des Jodpentoxydpräparates wird bei Zimmertemperatur ein konstanter Strom von 2-proz. Kohlenoxyd geleitet. Das beste Produkt benötigt die längste Zeit bis zum Auftreten der ersten Joddämpfe in einem nachgeschalteten mit reinem Jodpentoxyd gefüllten Röhrchen, das auf 160° erhitzt wird.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über das Oxydationsmittel wurde die Entfernung von Jod aus Gasen untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß festes 4.4'-Bis-Diäthylamino-diphenylmethan hervorragend, 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan sowie eine Lösung von 10% Kaliumjodid in Formamid sehr gut und Monobenzylanilin recht gut, selbst für die Beseitigung von Jodspuren, geeignet sind. Kohlendioxyd wird von diesen Verbindungen nicht zurückgehalten.

89. Eugen Macovski und Cordelia Bachmeyer: Die Umwandlung einiger *ortho*-ständiger Funktionen bei der Stilben-Synthese, II. Mitteilung*).

[Aus d. Biochem. Laborat. d. Naturwissenschaftl. Fakultät, Universität Bukarest, Rumänien.]

(Eingegangen am 2. März 1944.)

In der ersten Mitteilung wurde berichtet, daß 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (I) sowie 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) in Gegenwart von Natriummethylat bei 37° mit Benzaldehyd bzw. mit *o*-Nitro-benzaldehyd sich zu Stilbenen kondensieren. Es wurde aber festgestellt, daß dabei nicht die erwarteten substituierten 2-Cyan-stilbene bzw. die substituierten Stilben-carbonsäure-(2)-amide entstehen, sondern andere Stilbene mit veränderten Funktionen. Ausgehend von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril bildet sich nämlich das 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid und 2'.4-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid, während im Falle des 5-Nitro-2-methyl-benzamids die entsprechenden freien Stilbencarbonsäuren als Natriumsalze entstehen, d. h. 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2) und 2'.4-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2). Es werden also bei diesen Stilben-Synthesen gewisse *ortho*-ständige Funktionen umgewandelt, und zwar: Aus Cyanderivaten werden Carbonsäureamide und aus Carbonsäureamidn die entsprechenden freien Carbonsäuren erhalten. Diese unerwartete Umwandlung ist jedoch nicht etwa auf die verseifende Wirkung des Natriummethylats zu-

¹²) A. B. Lamb, W. C. Bray u. J. C. W. Frazer, Ind. engin. Chem. 12, 216 [1920].

*) I. Mitteil.: B. 74, 1279 [1941].

rückzuführen, sondern hängt, wie gezeigt wurde, mit dem Mechanismus der Stilben-Synthese selbst zusammen. Da sie aber nur im Falle von zwei aromatischen Aldehyden beobachtet wurde, erschien eine Ausdehnung der Untersuchung auch auf andere aromatische Aldehyde notwendig. Deshalb zogen wir zu unserer Stilben-Synthese andere Aldehyde heran, und zwar *p*- und *m*-Nitro-benzaldehyd sowie Piperonal und 6-Nitro-piperonal.

Läßt man 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (I) mit den eben erwähnten Aldehyden in Gegenwart von Natriummethylat bei etwa Zimmertemperatur reagieren, so scheiden sich nach einiger Zeit und in guter, glatter Ausbeute folgende kristallisierte, in Methylalkohol schwer lösliche Körper aus, die als substituierte Stilben-carbonsäure-(2)-amide erkannt wurden: 4'.4-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid, 3'.4-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid, 4'.5'-Methylendioxy-4-nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid (III) und 2'.4-Dinitro-4'.5'-methylendioxy-stilben-carbonsäure-(2)-amid. Nach diesem Kondensationsverfahren sind also keine substituierten 4-Nitro-2-cyan-stilbene zu erhalten.

4-Nitro-2-cyan-stilbene können aber, wie bekannt, in Gegenwart von Piperidin bei erhöhter Temperatur dargestellt werden¹⁾. Deshalb haben wir dieses Verfahren zur Kondensation des 5-Nitro-2-methyl-benzonitrils (I) mit den hier in Betracht kommenden aromatischen Aldehyden angewandt in der Hoffnung, die entsprechenden 4-Nitro-2-cyan-stilbene zu erhalten. Die Verseifung dieser 4-Nitro-2-cyan-stilbene würde die nach dem Methylat-Verfahren erhaltenen Stilben-carbonsäure-(2)-amide ergeben. Somit wäre es möglich, die Struktur der letztgenannten Verbindungen zu bestätigen.

Im Falle der Nitroaldehyde und in Gegenwart von Piperidin verlief die Reaktion in einer Weise, die den Gegenstand einer anderen Mitteilung bilden wird. Nur mit Piperonal ist es uns gelungen, leicht und bequem das erwartete, noch unbekannte 4-Nitro-4'.5'-methylendioxy-(2)-cyan-stilben (IV) zu erhalten, das sich als verschieden von der nach dem Methylat-Verfahren erhaltenen Verbindung $C_{16}H_{12}O_5N_2$ erwiesen hat. Dieses 4-Nitro-2-cyan-stilben-Derivat ließ sich nun nach Radziszewski²⁾ mit Wasserstoffperoxyd und Kalilauge in alkoholischer Lösung in die erwähnte Verbindung $C_{16}H_{12}O_5N_2$ umwandeln, indem man seine Cyan-Gruppe in die Carbonsäureamid-Gruppe überführte³⁾.

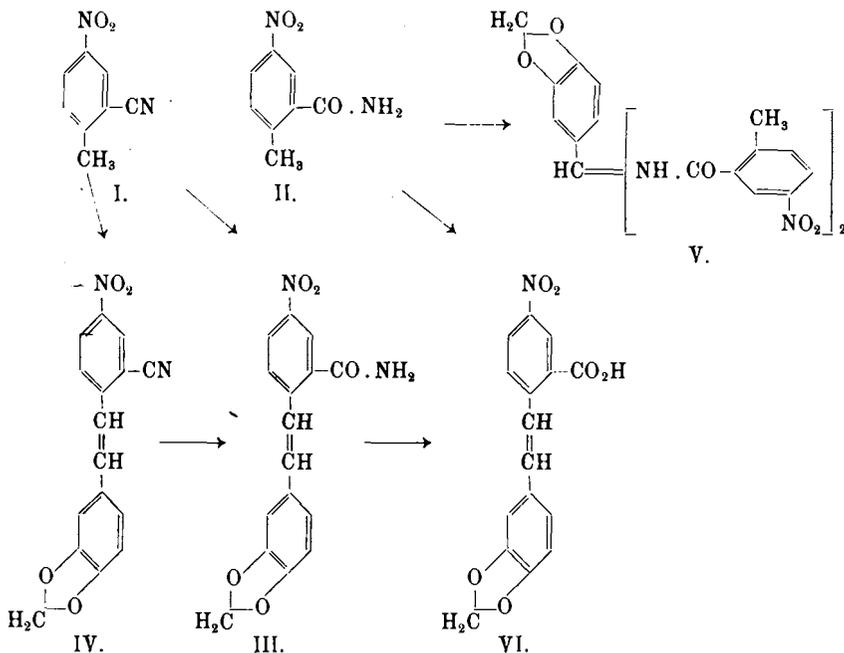
Eine andere, einfachere Weise, die Struktur unserer 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid-Derivate zu bestätigen, wäre die Darstellung dieser Verbindungen von 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) direkt ausgehend. Die Verwendung von Natriummethylat als Kondensationsmittel ist aber hier nicht ratsam, weil man auf Grund unserer früheren Erfahrungen in diesem Falle auf weitere Umwandlungen der Carbonsäureamid-Gruppen rechnen muß. Deshalb haben wir 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) mit aro-

¹⁾ F. Ullmann u. M. Gschwind, B. 41, 2296 [1908]; P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, B. 48, 1796, 1808 [1915], 49, 2433, 2440 [1916], 51, 561, 562 [1918]; Journ. prakt. Chem. [2] 109, 191 [1925]; C. Căndea u. E. Macovski, Bull. Soc. chim. France [5] 5, 1355 [1938].

²⁾ B. 18, 355 [1885]; vergl. a. Dubsky, Journ. prakt. Chem. [2], 93, 137 [1916]; B. 49, 1045 [1916]; McMaster u. Langreck, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 103 [1917].

³⁾ J. Houben, Die Methoden der organ. Chemie, Bd. 4, S. 23, Leipzig 1941.

matischen Aldehyden nach drei anderen Verfahren zu kondensieren versucht, und zwar in Gegenwart von Piperidin ohne Lösungsmittel und bei erhöhter Temperatur, mit Piperidin in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und schließlich ohne jeglichen Zusatz bei erhöhter Temperatur.



Nach dem erstgenannten, eigentlich „klassischen“ Verfahren ist es uns nicht gelungen, irgendein definiertes Kondensationsprodukt zu erhalten, da bei 140° bis 160° die von uns verwendeten Nitroaldehyde wahrscheinlich mit Piperidin und nicht mit 5-Nitro-2-methylbenzamid reagieren; auch Piperonal reagierte bei dieser Temperatur mit 5-Nitro-2-methylbenzamid nicht.

Wird nun die Reaktion mit Piperidin in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur durchgeführt, so entstehen in allen Fällen nach einiger Zeit weiße krystallinische Verbindungen, deren Eigenschaften und Zusammensetzung grundverschieden von denen der Stilbene sind. Bei der Bildung dieser Verbindungen nimmt außer 5-Nitro-2-methylbenzamid und aromatischen Aldehyden auch Piperidin teil. Näheres hierüber werden wir in der nächsten Mitteilung berichten.

Läßt man schließlich 5-Nitro-2-methylbenzamid mit den hier in Betracht kommenden Aldehyden in Abwesenheit von Lösungsmitteln und Katalysatoren bei erhöhter Temperatur (etwa 160°) reagieren, so bilden sich ebenfalls keine Stilbene, sondern weiße, substituierte Benzyliden-bisbenzamide, die in ihren Eigenschaften mit den ähnlich gebauten, von R. Mehra und K. Pandya erhaltenen Verbindungen⁴⁾ und mit dem von

⁴⁾ vergl. z. B. Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, 10, 285 [1939].

uns bereits beschriebenen *o*-Nitro-benzyliden-bis-[5-nitro-2-methyl-benzamid]⁵⁾ übereinstimmen. Somit wurden folgende Benzyliden-bis-benzamide dargestellt: *m*-Nitro-benzyliden-bis-[5-nitro-2-methyl-benzamid], *p*-Nitro-benzyliden-bis-[5-nitro-2-methyl-benzamid] und 4'.5'-Methylen-dioxy-benzyliden-bis-[5-nitro-2-methyl-benzamid] (V). In gleicher Weise führten wir die Reaktion auch mit Benzaldehyd aus und erhielten ebenfalls das noch unbekannte Benzyliden-bis-[5-nitro-2-methyl-benzamid].

Von den eben erwähnten drei Kondensationsmethoden führt also keine zu den 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amiden. Deshalb haben wir weiter 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) mit *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd, Piperonal sowie mit 6-Nitro-piperonal in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriummethylat bei 37° kondensiert: Es bilden sich aber selbst nach längerer Zeit keine Krystalle. Den Ergebnissen der früheren Arbeit gemäß waren auch hier die entsprechenden 4-Nitro-stilben-carbonsäuren-(2) zu erwarten, die als Natriumsalze in der Lösung bleiben. In der Tat konnten wir diese Stilben-Derivate durch Zugabe anorganischer Säuren niederschlagen und folgende Verbindungen, obwohl nicht in besonders guten Ausbeuten, erhalten: 4.4'-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2), 3'.4-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2), 4-Nitro-4'.5'-methylen-dioxy-stilben-carbonsäure-(2) (VI), 2'.4-Dinitro-4'.5'-methylen-dioxy-stilben-carbonsäure-(2).

Die Ergebnisse dieser Arbeit stimmen also mit den von uns früher festgestellten Tatsachen vollkommen überein. Man sieht, daß in allen Kondensationen, die wir zwischen 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (I) bzw. 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) und aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung bei etwa 37° durchgeführt haben, die bereits erwähnten Umwandlungen *ortho*-ständiger Cyan- bzw. Carbonsäureamid-Gruppen stattfanden. Somit kann man annehmen, daß diese, mit der Stilben-Synthese selbst verbundenen Funktionsumwandlungen allgemeiner Art sind.

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir wiederholt beobachtet, daß gewisse Stilbene, wie z. B. 4-Nitro-4'.5'-methylen-dioxy-2-cyan-stilben (IV), 4-Nitro-4'.5'-methylen-dioxy-stilben-carbonsäure-(2)-amid (III), 4-Nitro-4'.5'-methylen-dioxy-stilben-carbonsäure-(2) (VI) und 2'.4-Dinitro-4'.5'-methylen-dioxy-stilben-carbonsäure-(2)-amid, unter zwei verschiedenfarbigen Formen auftreten. Diese Formen zeigen dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt. Es scheint, daß bei erhöhter Temperatur noch vor dem Schmelzpunkt, die hellere gefärbten Formen in die dunkleren übergehen. Im allgemeinen lassen sich diese Formen nur schwer voneinander trennen; am glattesten ist diese Trennung im Falle des 4-Nitro-4'.5'-methylen-dioxy-stilben-carbonsäure-(2)amids (III) gelungen. Beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol scheidet sich fast ausschließlich die orangefarbene Form aus, während das Umkrystallisieren aus Amylalkohol die gelbe, krystallographisch ganz anders aussehende Form liefert⁶⁾.

⁵⁾ E. Macovski, J. Georgescu u. C. Bachmeyer, B. 74, 1284 [1941].

⁶⁾ Licht scheint einen Einfluß auf die Bildung dieser Formen auszuüben, und wir beabsichtigen diesen Einfluß näher zu untersuchen.

Ähnliche Beobachtungen wurden bereits früher in der Stilbenreihe gemacht und von P. Pfeiffer zunächst als Farbendimorphismus bezeichnet⁷⁾. P. Pfeiffer hat nämlich angenommen, daß in den tieffarbig-Formen die Einzelmoleküle sich nach den Regeln der Halochromieverbindungen vereinigen, während in den hellen Formen die Einzelmoleküle nur nach Art lockerer Polymerisation verknüpft sind. Später kam aber P. Pfeiffer zu dem Schluß, daß die verschiedenfarbigen Verbindungen der Stilbenreihe möglicherweise Übergänge zwischen polymorphen und isomeren Formen darstellen, weil die Annahme einer normalen Isomerie keine gute Erklärung für die beobachteten Farbunterschiede in der Stilbenreihe ergibt⁸⁾.

Beschreibung der Versuche.

Über die Darstellung von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2$ (I) sowie von 5-Nitro-2-methyl-benzamid $C_8H_6O_2N_2$ (II) vergl. die Literatur⁹⁾. 2-Nitro-4'.5'-methylendioxy-benzaldehyd (6-Nitro-piperonal) $C_8H_5O_5N$ wurde nach den Angaben von A. H. Parijs¹⁰⁾ zubereitet, nur haben wir statt gewöhnl. Salpetersäure (d 1.4) dieselbe Menge einer Mischung rauchender (d 1.52) und gewöhnl. Salpetersäure (d 1.40) im Verhältnis 4:1 verwendet.

4.4'-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid: 0.5 g 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (I) und 0.46 g *p*-Nitro-benzaldehyd werden in 32 ccm Methylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung fügt man eine Lösung von 0.06 g Natrium in 6.5 ccm Methylalkohol und läßt die Mischung in einem gut verschlossenen Kolben bei 37° stehen. Bald beginnt die Ausscheidung eines grünlichen Niederschlages aus der rötlich gewordenen Lösung. Nach 24 Stdn. wird er aus wenig Nitrobenzol umkrytallisiert. Gelbe Nadelchen, die in heißer Essigsäure und in kaltem Nitrobenzol schwer, in heißem aber leicht löslich sind. Schmp. 304° unter Bildung einer roten Flüssigkeit (gegen 280° schlägt die Farbe in Rötlich um).

$C_{15}H_{11}O_5N_3$ (313.26). Ber. C 57.51, H 3.54, N 13.42. Gef. C 57.26, H 3.67, N 13.39 (Mikro-D.).

4.4'-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2): Man löst 0.5 g 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) und 0.42 g *p*-Nitro-benzaldehyd in 40 ccm Methylalkohol, fügt eine Lösung von 0.1 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol hinzu und läßt die Mischung bei 37° mehrere Tage stehen. Die Mischung nimmt zunächst gelbe, sodann rote Farbe an. Schließlich wird sie in 100 ccm Wasser gegossen, wenn nötig filtriert und mit verd. Salzsäure gefällt. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln. Schmp. 259° unter Bildung einer rotbraunen Flüssigkeit. Dieselbe Verbindung kann auch dargestellt werden, wenn man die erwähnte Mischung 1 Stde. unter Rückfluß kocht.

$C_{15}H_{10}O_6N_2$ (314.25). Ber. C 57.33, H 3.21, N 8.92. Gef. C 57.38, H 3.32, N 8.93 (Mikro-D.).

⁷⁾ B. 48, 1777 [1915].

⁸⁾ B. 49, 2426, 2431 [1916]; Journ. prakt. Chem. [2] 109, 191 [1925].

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 5, 1354 [1938]; B. 74, 1283 [1941].

¹⁰⁾ nach C. 1930 I, 1778.

p-Nitro-benzyliden-bis-[5-nitro-2-methyl-benzamid]: 1 g 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) und 0.42 g *p*-Nitro-benzaldehyd werden in einem Probierröhr ohne jeglichen Zusatz auf 160—170° (Glycerinbad) so lange erhitzt, bis die anfangs flüssige Mischung erstarrt. Die weiße, kreideähnliche Masse wird mit Äthylalkohol gekocht, um die leichtlöslichen Ausgangsstoffe zu entfernen, und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Schmp. 272° unter teilweiser Zers. (gegen 220° wird die Verbindung gelblich).

$C_{23}H_{19}O_8N_5$ (493.42). Ber. C 55.98, H 3.88, N 14.20. Gef. C 55.84, H 4.21, N 14.31 (Mikro-D.).

3'.4-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid: Diese Verbindung wurde aus 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (I) und *m*-Nitrobenzaldehyd genau unter denselben Bedingungen wie 4.4'-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid dargestellt. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, die bei 272° schmelzen und in ihren Eigenschaften dem eben genannten Stilben-carbonsäure-(2)-amid ähnlich sind.

$C_{15}H_{11}O_5N_3$ (313.26). Ber. N 13.42. Gef. N 13.48 (Mikro-D.).

3.4-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2): Diese Säure stellen wir analog wie 4.4'-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2) aus *m*-Nitrobenzaldehyd und 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) dar. Aus Xylol Schmp. 255°. Die hellgelbe Säure ist in Amylalkohol und in heißem Nitrobenzol leicht löslich.

$C_{15}H_{10}O_6N_2$ (314.25). Ber. N 8.92. Gef. N 9.00 (Mikro-D.).

m-Nitro-benzyliden-bis-[5-nitro-2-methyl-benzamid]: Eine Mischung von 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) und *m*-Nitrobenzaldehyd wurde bei 150° wie im Falle des *p*-Nitro-benzyliden-bis-[5-Nitro-2-methyl-benzamids] behandelt. Man erhielt eine farblose Verbindung, die mit Äthylalkohol gekocht und aus Nitrobenzol umkrystallisiert bei 270° nach Sintern schmilzt.

$C_{23}H_{19}O_8N_5$ (493.42). Ber. N 14.20. Gef. N 14.35 (Mikro-D.).

4-Nitro-4'.5'-methylendioxy-2-cyan-stilben (IV): 1 g 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (I) und 0.82 g Piperonal werden auf 110° erhitzt; nachdem die Mischung flüssig geworden ist, fügt man 3 Tropfen Piperidin hinzu und steigert die Temperatur auf 120°. Bei dieser Temperatur bilden sich nach etwa 2 Stdn. tiefrote Krystalle, die man mit heißem Äthylalkohol wäscht und aus Eisessig oder Xylol umkrystallisiert. Große rote Nadeln vom Schmp. 191°. Aus Amylalkohol entsteht außer den roten Nadeln eine gelbe Form derselben Verbindung, die sich nur durch die Farbe von der roten Form unterscheidet. Durch Auslesen ist es gelungen, diese gelbe Form beinahe rein zu erhalten, die ebenso wie die rote Form bei 190—191° unter Bildung einer roten Flüssigkeit schmilzt. Die Stickstoffbestimmungen, an beiden Formen durchgeführt, haben dieselben analytischen Werte ergeben.

$C_{16}H_{10}O_4N_2$ (294.26). Ber. N 9.52. Gef. N 9.62 (rote Sbst.), 9.44 (gelbe Sbst.).

4-Nitro-4'.5'-methylendioxy-stilben-carbonsäure-(2)-amid (III): a) Darstellung durch Kondensation von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril mit Piperonal: 1 g 5-Nitro-2-methyl-

benzonnitril (I) und 0.92 g Piperonal werden in 65 ccm Methylalkohol gelöst. Dann fügt man eine Lösung von 0.12 g Natrium in 12 ccm Methylalkohol hinzu und läßt die Mischung mehrere Tage bei 37° stehen. Aus der gelb gewordenen Flüssigkeit scheiden sich große orangefarbene Nadeln aus, begleitet von einer citronengelben Verbindung, die in verhältnismäßig kleiner Menge entsteht. Nach unserer Erfahrung stellen diese zwei äußerlich verschiedenen Verbindungen eine und dieselbe Verbindung dar. Je nach dem Lösungsmittel kann man die eine oder die andere Form erhalten.

Wird die aus der Synthese stammende Mischung aus Amylalkohol umkrystallisiert, so wird stets die gelbe Form erhalten. Gegen 270° beginnt die Farbe dieser Verbindung in Orange umzuschlagen, gegen 290° sintert die rot gewordene Substanz und schmilzt schließlich bei etwa 300° unter Zersetzung.

Aus Nitrobenzol erhält man orangefarbene Nadeln, die gegen 290° sintern und bei 300° schmelzen.

Die gelbe Form aus Nitrobenzol umkrystallisiert gibt die orangefarbenen Nadeln, letztere aus Amylalkohol umkrystallisiert liefern von neuem die gelbe Form, die beiden Formen lassen sich also leicht ineinander umwandeln.

$C_{16}H_{12}O_5N_2$ (312.27). Ber. N 8.97. Gef. N 9.10 (orangefarbene Sbst.), 8.99 (citronengelbe Sbst.).

b) Darstellung durch Verseifung von 4-Nitro-4'.5'-methylendioxy-2-cyan-stilben: 0.5 g IV werden unter Rückfluß mit 250 ccm Methylalkohol und 10 ccm Perhydrol gekocht. Während des Kochens fügt man der Mischung langsam tropfenweise 1 ccm 50-proz. wäßr. Kaliumhydroxydlösung zu. Dabei bilden sich aus dem grobkristallinen roten Ausgangsprodukt feine, braune Nadelchen des entsprechenden Carbonsäureamids III. Wenn die Umwandlung unvollkommen ist, gibt man noch etwas Perhydrol und einige Tropfen Kalilauge hinzu. Man kocht etwa 1 Stde. Das entstandene, in Methylalkohol schwer lösliche Produkt wird abfiltriert; in Nitrobenzol mit wenig Tierkohle gekocht und wieder aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Orangefarbene Nadeln, die bei etwa 300° schmelzen und mit der nach a) erhaltenen Verbindung identisch sind; die Mischprobe zeigt keine Schmelzpunkterniedrigung.

$C_{16}H_{12}O_5N_2$ (312.27). Ber. N 8.97. Gef. N 9.09 (Mikro-D.).

4-Nitro-4'.5'-methylendioxy-stilben-carbonsäure-(2) (VI): 1 g 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) und 0.92 g Piperonal werden in 80 ccm Methylalkohol gelöst, eine Lösung von 0.2 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol zugefügt und die Mischung in einem gut verschlossenen Gefäß bei 37° mehrere Tage stehengelassen. Dann wird die Lösung u. U. filtriert, in 200 ccm Wasser gegossen und mit verd. Salzsäure gefällt. Es scheidet sich verhältnismäßig wenig einer roten Verbindung aus, die nach dem Waschen mit Wasser aus Toluol oder Xylol umkrystallisiert werden kann. Rote, kleine Nadeln, in deren Masse hier und da auch lichtgelbe gröbere Krystalle sich bilden. Die ausgelesenen roten Krystalle schmelzen gegen 185°. Denselben Schmp. zeigt diese Verbindung, wenn sie mit den lichtgelben Krystallen vermischt ist.

Höchstwahrscheinlich handelt es sich auch hier um zwei Formen einer und derselben Stilbencarbonsäure.

$C_{16}H_{11}O_6N$ (313.26). Ber. N 4.47. Gef. N 4.48 (Mikro-D.).

4'.5'-Methylendioxy-benzyliden-bis-[5-nitro-2-methylbenzamid] (V): Eine Mischung von 1 g 5-Nitro-2-methylbenzamid (II) und 0.42 g Piperonal wird in einem Probirrohr auf 140—150° erhitzt. Wenn die anfangs flüssige Mischung bei dieser Temperatur festgeworden ist, wird sie zunächst mit heißem Äthylalkohol, in dem sie praktisch unlöslich ist, gewaschen und dann aus einer Mischung von Nitrobenzol und Xylol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert. Die Verbindung ist in heißem Nitrobenzol leicht und in Xylol schwer löslich. Farblose Nadeln, die gegen 245° zu sintern beginnen und bei 257° unter Zers. schmelzen.

$C_{24}H_{20}O_8N_4$ (492.43). Ber. N 11.38. Gef. N 11.45 (Mikro-D.).

2'.4-Dinitro-4'.5'-methylendioxy-stilben-carbonsäure-(2)-amid: Zu der Lösung von 1 g 5-Nitro-2-methylbenzamid (I) und 1.2 g 6-Nitro-piperonal in 65 ccm Methylalkohol wird eine Lösung von 0.12 g Natrium in 12 ccm Methylalkohol zugefügt. Nach einiger Zeit beginnt die rötlich gewordene Lösung eine gelbe Verbindung auszuschcheiden. Man läßt jedoch einige Stdn. bei 37° stehen, filtriert und wäscht die Verbindung mit Methylalkohol. Aus Amylalkohol erhält man einen gelben Stoff, der bei etwa 298° unter Zers. schmilzt. (Bei 260° beginnt die Substanz dunkler zu werden.) Aus Nitrobenzol erhält man nach mehrfachem Umkrystallisieren kleine orangegelbe Nadelchen von demselben Schmp. und Verhalten wie die gelbe Form.

$C_{16}H_{11}O_7N_3$ (357.27). Ber. N 11.76. Gef. (gelbe Form) N 11.65.

2'.4-Dinitro-4'.5'-methylendioxy-stilbencarbonsäure: 1 g 5-Nitro-2-methylbenzamid (II) und 1.08 g 6-Nitro-piperonal werden in 80 ccm Methylalkohol gelöst; man fügt eine Lösung von 0.2 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol hinzu und läßt mehrere Tage bei 37° stehen. Dann wird die tiefrote Lösung, wenn nötig, filtriert, in 200 ccm Wasser gegossen und die Stilbensäure mit verd. Salzsäure gefällt. Die mit Wasser gewaschene Verbindung wird mit wenig Eisessig erwärmt, die erhaltene rote Lösung dekantiert und der ungelöste Stoff aus Eisessig umkrystallisiert. Dabei muß man länger kochen, da die Verbindung nur langsam gelöst wird. Auch die Ausscheidung der Krystalle fordert Zeit, so daß wir erst nach 2 Tagen den gelben Stoff abfiltrierten. Schmp. gegen 270° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{10}O_8N_2$ (358.26). Ber. N 7.82. Gef. N 7.77 (Mikro-D.).

Benzyliden-bis-[5-nitro-2-methylbenzamid]: 1 g 5-Nitro-2-methylbenzamid (II) und 0.58 g Benzaldehyd werden auf 140—150° so lange erwärmt, bis die Mischung bei dieser Temperatur erstarrt. Die erhaltene Masse kocht man mit Äthylalkohol, um die Ausgangsstoffe zu entfernen und krystallisiert aus Amylalkohol um. Farblose, seidenähnliche, in Nitrobenzol ziemlich leicht lösliche Nadeln, die bei 250° schmelzen.

$C_{23}H_{20}O_6N_4$ (438.42). Ber. N 12.78. Gef. N 12.75 (Mikro-D.).