

90. Eugen Macovski und Cordelia Bachmeyer: Über *N*-[α -Piperidino-benzyl]-benzamide.

[Aus d. Biochem. Laborat. d. Naturwissenschaftl. Fakultät, Universität Bukarest.]
(Eingegangen am 30. Mai 1944.)

Läßt man 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (I) mit aromatischen Aldehyden, und zwar mit Benzaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Nitro-benzaldehyd, Piperonal und 6-Nitro-piperonal in Gegenwart von Natriummethylat bei etwa Zimmertemperatur reagieren, so erhält man nicht die erwarteten substituierten 4-Nitro-2-cyan-stilbene (II), sondern Verbindungen, deren Bruttoformeln ein Atom Sauerstoff und zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten. Die Eigenschaften dieser Verbindungen stimmen im allgemeinen mit jenen der Stilbene überein, so daß die Vermutung nahe lag, daß es sich hier um die substituierten 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amide (III) handle. Diese Vermutung wurde dadurch bestätigt, daß gewisse 4-Nitro-2-cyan-stilbene sich leicht zu den erwähnten Stilben-carbonsäure-(2)-amiden verseifen lassen. Die Strukturbestätigung von 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amiden konnten wir jedoch nur bei Verwendung des 4-Nitro-2-cyan-stilbens und 4'.5'-Methylenedioxy-4-nitro-2-cyan-stilbens erhalten, da nur diese Cyan-stilbene durch die Kondensation des 5-Nitro-2-methyl-benzonitrils (I) mit Benzaldehyd und Piperonal in Gegenwart von Piperidin bei erhöhter Temperatur (etwa 150°) zugänglich sind; die aromatischen Nitroaldehyde lassen sich nämlich nicht unter denselben Bedingungen mit dem 5-Nitro-2-methyl-benzonitril zu den entsprechenden substituierten 4-Nitro-2-cyan-stilbenen kondensieren. Deshalb versuchten wir in den vorangehenden Arbeiten die Struktur aller von uns dargestellten 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amide (III) auf irgend eine andere, allgemeinere Weise zu bestätigen und zogen zu diesem Zweck 5-Nitro-2-methyl-benzamid (IV) als Ausgangsprodukt heran¹⁾.

Wir glaubten zunächst, daß 5-Nitro-2-methyl-benzamid (IV) mit den hier in Betracht kommenden aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Piperidin und bei erhöhter Temperatur (etwa 150°) die entsprechenden 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amide (III) ergeben würde; dies um so mehr, als P. Pfeiffer bereits 5-Nitro-2-methyl-benzamid (IV) in dieser Weise mit Anisaldehyd und mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd zu den erwarteten 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amiden kondensiert hat²⁾. Die von uns verwendeten Nitroaldehyde ließen sich jedoch nicht in Gegenwart von Piperidin und bei erhöhter Temperatur (150°) mit IV kondensieren, da hier, ebenso wie in den Kondensationsversuchen mit dem entsprechenden Nitril (I), die Reaktion in einer anderen Richtung verläuft: Es ist wahrscheinlich, daß Piperidin dabei mit den aromatischen Nitroaldehyden reagiert.

Darauf ließen wir 5-Nitro-2-methyl-benzamid (IV) mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Natriummethylat reagieren. Es entstanden aber statt der substituierten Stilben-carbonsäure-(2)-amide (III) die entsprechenden freien Stilben-carbonsäuren-(2) (V).

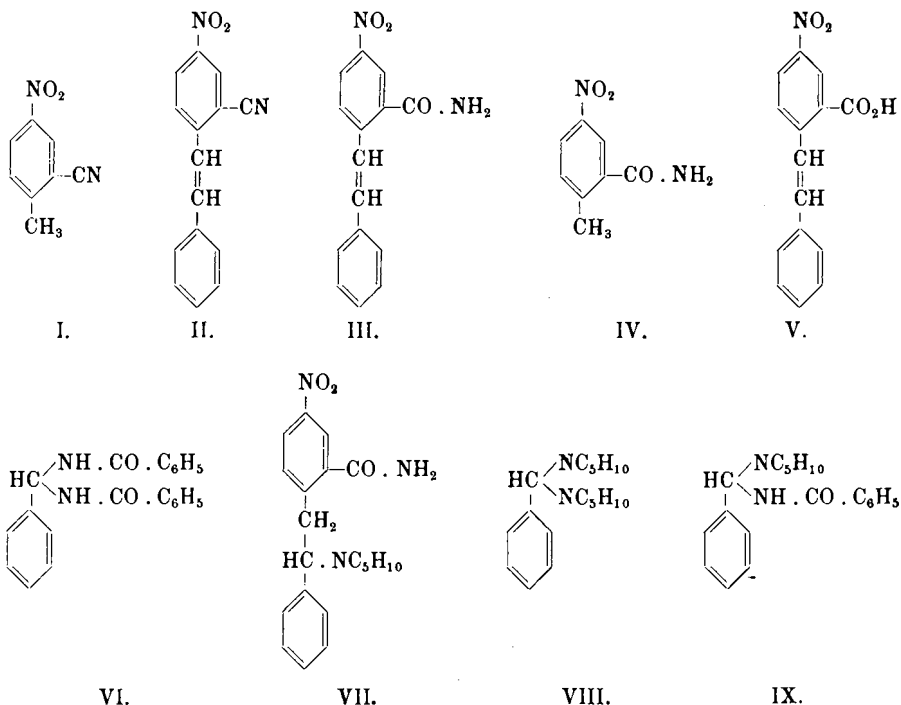
¹⁾ B. 74, 1279 [1941]; 77, 487 [1944].

²⁾ B. 49, 2439 [1916].

Auch die Kondensation derselben Ausgangsprodukte in Abwesenheit jeglichen Lösungsmittels und Katalysators führte nicht zu den 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amiden (III), da hier die Aldehyde mit der Carbonsäureamid-Gruppe von IV reagierten und eine Reihe von substituierten Benzyliden-bis-benzamiden (VI) ergaben¹.

Diese Kondensationsversuche führten somit nicht zum Ziel. Doch geben die erwähnten Beobachtungen einen Anhalt für die Bedingungen, unter welchen aromatische Aldehyde mit 5-Nitro-2-methyl-benzamid (IV) die Stilben-carbonsäure-(2)-amide III ergeben sollten, daß nämlich einerseits Piperidin und nicht Natriummethylat als Katalysator anzuwenden ist, da dann die Amid-Gruppe unverändert bleibt, und daß andererseits die Kondensation bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden muß, um die Reaktion zwischen Piperidin und aromatischen Nitroaldehyden möglichst auszuschalten. Dabei ist die Anwendung eines Lösungsmittels notwendig, weil die bei dieser Temperatur festen Ausgangsprodukte sonst nicht reagieren.

Wir haben versucht, 5-Nitro-2-methyl-benzamid (IV) mit aromatischen Aldehyden in methylalkoholischer Lösung und in Gegenwart von Piperidin bei etwa 37° zu kondensieren. Mit *o*-Nitro-benzaldehyd und mit 6-Nitro-piperonal konnten wir die Kondensation in Gegenwart von Piperidin selbst bei dieser Temperatur nicht durchführen. Bei der Verwendung von Benzaldehyd, *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd sowie von Piperonal schieden sich hingegen nach einiger Zeit entweder direkt aus methylalkoholischer Lösung oder nach etwas Wasserzusatz farblose



krystallisierte Verbindungen aus. Die Bruttoformeln dieser Verbindungen, $C_{20}H_{23}O_3N_3$, $C_{20}H_{22}O_5N_4$, $C_{20}H_{22}O_5N_4$ bzw. $C_{21}H_{23}O_5N_3$, stimmen mit denen der erwarteten 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amide, $C_{15}H_{17}O_3N_2$, $C_{15}H_{11}O_5N_3$, $C_{15}H_{11}O_5N_3$, $C_{16}H_{12}O_5N_2$, nicht überein. Die Differenzen zwischen diesen und den gefundenen entsprechen jeweils 1 Mol. Piperidin.

Zunächst vermuteten wir, daß in den erhaltenen Verbindungen Piperidin an die aliphatische Doppelbindung der betreffenden Stilben-carbonsäure-(2)-amide angelagert sei, und daß es sich hier vielleicht um Verbindungen von Typus VII handle. Denn, wenn bei erhöhter Temperatur (150°) und ohne Lösungsmittel Piperidin die Bildung der Stilben-carbonsäure-(2)-amiden bewirkt, so könnte die Reaktion unter den angegebenen milden Bedingungen bei VII als Zwischenstufe stehen bleiben. Diese aber müßte bei 150° Piperidin abgeben und sich in die erwarteten Stilben-carbonsäure-(2)-amide (III) verwandeln. Andererseits blieb zu versuchen, ob die mit Methylat erhaltenen 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amide in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur Piperidin addieren und die Verbindungen VII bilden.

Die Ergebnisse der in beiden Richtungen ausgeführten Versuche sprechen aber nicht für die Formulierung VII. Werden nämlich die farblosen Verbindungen auf 150° und höher erhitzt, so zersetzen sie sich unter Entweichen von Piperidin, ohne die Stilben-carbonsäure-(2)-amide zu liefern. Auch Versuche, die farblosen Produkte bei der Einwirkung von Piperidin auf Stilbene in methylalkoholischer Lösung bei 37° zu erhalten, mißlingen. Wir konnten allerdings diese Versuche nicht an den substituierten 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amiden durchführen, da diese in Methylalkohol bei 37° praktisch unlöslich sind, sondern verwendeten 4,4'-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2). Diese blieb aber selbst nach längerer Einwirkung eines Überschusses von Piperidin unverändert.

Um festzustellen, ob in den farblosen Verbindungen 5-Nitro-2-methylbenzamid mit den aromatischen Aldehyden überhaupt durch den Kohlenstoff der Methyl-Gruppe verbunden ist, versuchten wir ihre Hydrolyse. Gegen verdünnte Laugen sowie in reinem Wasser waren sie ziemlich beständig; verdünnte Salzsäure hingegen löste und spaltete sie beim Kochen in die Ausgangsprodukte. Dies deutete darauf hin, daß 5-Nitro-2-methylbenzamid, Piperidin und der aromatische Aldehyd durch hydrolytisch leicht spaltbare Bindungen verknüpft sind, an welchen die Methyl-Gruppe des 5-Nitro-2-methylbenzamids anscheinend nicht beteiligt ist.

In diesem Fall mußten ähnliche Kondensationsprodukte auch mit Nitrobenzamid erhalten werden. Die Kondensation von *m*-Nitrobenzamid und Piperidin mit Benzaldehyd sowie mit *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd in methylalkoholischer Lösung bei 37° lieferte in der Tat farblose krystalline Verbindungen $C_{19}H_{21}O_3N_3$, $C_{19}H_{20}O_5N_4$ und $C_{19}H_{20}O_5N_4$; sie stimmen in ihren Eigenschaften mit den erwähnten aus 5-Nitro-2-methylbenzamid erhaltenen farblosen Produkten überein. Bei diesen Kondensationen kommt der Nitro-Gruppe in den verwendeten Nitrobenzamid keine besondere Bedeutung zu, da wir ähnliche Kondensationsprodukte auch mit Benzamid herstellen konnten. Wir haben aus Benzamid und Piperidin mit Benzaldehyd, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd

sowie mit Piperonal unter den erwähnten Bedingungen farblose kristalline Verbindungen $C_{19}H_{22}ON_2$, $C_{19}H_{21}O_3N_3$, $C_{19}H_{21}O_3N_3$ und $C_{20}H_{22}O_3N_2$ erhalten. Nach ihren Eigenschaften sind diese den beschriebenen durchaus ähnlich.

Nach den angegebenen Beobachtungen sind die Benzamide durch ihre Carbonsäureamid-Gruppe mit den anderen Komponenten verbunden. Wie diese an der Verknüpfung teilnehmen, ergibt sich aus der Struktur der Verbindungen, die einerseits aus Benzamiden und aromatischen Aldehyden und andererseits aus aromatischen Aldehyden und Piperidin entstehen. Das einfache Zusammenschmelzen von 5-Nitro-2-methyl-benzamid mit Benzaldehyd, *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd, Piperonal führt, wie wir gezeigt haben¹⁾, zu den entsprechenden Benzyliden-bis-benzamiden (VI), während Benzaldehyd und Piperidin, nach den Angaben von W. Laun³⁾ *N,N'*-Benzal-dipiperidin (VIII) ergeben. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Piperidin und Benzamid können daher Verbindungen entstehen, in denen ein Molekül Aldehyd mit je einem Molekül Piperidin und Benzamid in ähnlicher Weise verknüpft ist. Im vorliegenden Fall handelt es sich somit um die *N*-[α -Piperidino-benzyl]-benzamide der Formel IX. Diese stimmt auch mit der leichten hydrolytischen Spaltbarkeit der Kondensationsprodukte vollkommen überein.

Wir haben durch Kondensation von 5-Nitro-2-methyl-benzamid mit Piperidin und aromatischen Aldehyden in methylalkoholischer Lösung bei 37° folgende Verbindungen erhalten: *N*-[α -Piperidino-benzyl]-5-nitro-2-methyl-benzamid, *N*-[α -Piperidino-3-nitro-benzyl]-5-nitro-2-methyl-benzamid, *N*-[α -Piperidino-4-nitro-benzyl]-5-nitro-2-methyl-benzamid, *N*-[α -Piperidino-3,4-methylenedioxy-benzyl]-5-nitro-2-methyl-benzamid; unter Verwendung von *m*-Nitro-benzamid: *N*-[α -Piperidino-benzyl]-3-nitro-benzamid, *N*-[α -Piperidino-3-nitro-benzyl]-3-nitro-benzamid und *N*-[α -Piperidino-4-nitro-benzyl]-3-nitro-benzamid; unter Verwendung von Benzamid: *N*-[α -Piperidino-benzyl]-benzamid, *N*-[α -Piperidino-3-nitro-benzyl]-benzamid, *N*-[α -Piperidino-4-nitro-benzyl]-benzamid und *N*-[α -Piperidino-3,4-methylenedioxy-benzyl]-benzamid.

Auch die Untersuchungen von A. Einhorn und Mitarbeiter⁴⁾ über *N*-Piperidino-methyl-benzamid und andere ähnlich gebaute Verbindungen sprechen zu Gunsten obiger Formulierung unserer farblosen Kondensationsprodukte.

Zusammenfassung. 5-Nitro-2-methyl-benzamid gibt mit aromatischen Aldehyden je nach den Versuchsbedingungen ganz verschiedene Kondensationsprodukte: In Gegenwart von Piperidin bei etwa 150° werden im allgemeinen Stilben-carbonsäure-(2)-amide gebildet; in Gegenwart von Piperidin in methylalkoholischer Lösung und bei 37° entstehen die in dieser Arbeit näher beschriebenen *N*-[Piperidino-benzyl]-benzamide: in methylalkoholischer Lösung bei 37° und in Gegenwart von Natriummethylat erhielten wir die freien 4-Nitro-stilben-carbonsäuren-(2), während in Abwesenheit jeglichen Kondensations- und Lösungsmittels bei etwa 150° die entsprechenden Benzyliden-bis-benzamide entstehen.

³⁾ B. 17, 678 [1884]; Ehrenberg u. Klotz, Journ. prakt. Chem. [2] 36, 130 [1887].

⁴⁾ A. 343, 207 [1905].

Beschreibung der Versuche.

Über die Darstellung von 5-Nitro-2-methyl-benzamid vergl. die Literatur⁵⁾.

N-[α -Piperidino-4-nitro-benzyl]-5-nitro-2-methylbenzamid: Man löst 0.25 g 5-Nitro-2-methyl-benzamid und 0.21 g *p*-Nitro-benzaldehyd in 10 ccm Methylalkohol, fügt 12 Tropfen (etwa 0.17 ccm) Piperidin hinzu und läßt in einem gut verschlossenen Kolben bei 37° einige Tage stehen. Aus der gelb gewordenen Lösung beginnt nach etwa 24 Stdn. die Ausscheidung farbloser Nadeln⁶⁾, die, mit wenig Methylalkohol gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert, bei 208° unter Bildung einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

$C_{20}H_{22}O_5N_4$ (398.41). Ber. C 60.29, H 5.57, N 14.06.
Gef. C 60.14, H 5.84, N 14.14 (Mikro-Dumas).

In Wasser und in verd. Laugen unlöslich. In verd. Salzsäure löslich unter Zersetzung, beim Kochen entweicht zunächst der *p*-Nitro-benzaldehyd; wird die Lösung dann schwach alkalisch gemacht, so entweicht bei weiterem Kochen das Piperidin; schließlich sondert sich aus der konz. kalten Lösung das reine 5-Nitro-2-methyl-benzamid ab. Äthylalkohol löst erst nach längerem Kochen; beim Erkalten der Lösung scheiden sich aber keine Krystalle ab; erst nach dem Verdunsten von Alkohol oder nach Zusatz von Wasser sondert sich ein Gemisch verschiedener Stoffe ab, aus dem man 5-Nitro-2-methyl-benzamid erhalten kann.

N-[α -Piperidino-(3-nitro-benzyl)]-5-nitro-2-methylbenzamid: Zu einer Lösung von 1 g 5-Nitro-2-methyl-benzamid und 0.84 g *m*-Nitro-benzaldehyd in 40 ccm Methylalkohol gibt man 48 Tropfen Piperidin und läßt bei 37° 24 Stdn. stehen. Dann fügt man so viel Wasser hinzu, daß die Lösung eben noch klar bleibt. Nach einigen Tagen Aufbewahren bei 37° ist die Abscheidung einer farblosen Verbindung aus der gelben Lösung beendet. Sie wird auch erhalten, wenn man 20 ccm Wasser am Anfang zusetzt und bei 37° einige Tage stehen läßt. Die Krystalle werden mit kaltem 50-proz., dann mit wenig absol. Methylalkohol bis zum Verschwinden des Piperidingeruchs gewaschen und bei 90° getrocknet. Aus Toluol farblose Nadeln, die bei 188—189° unter teilweiser Zersetzung schmelzen.

$C_{20}H_{22}O_5N_4$ (398.41). Ber. N 14.06. Gef. N 14.13 (Mikro-D.).

N-[α -Piperidino-3.4-methylenedioxy-benzyl]-5-nitro-2-methylbenzamid: 0.5 g 5-Nitro-2-methyl-benzamid und 0.42 g Piperonal werden in 20 ccm warmem Methylalkohol gelöst. Man fügt 28 Tropfen Piperidin hinzu und läßt die Mischung einige Stdn. bei 37° und dann bei 20° stehen: Farblose Nadeln, die, mit 50-proz. und dann mit absol. Methylalkohol gewaschen und bei 70° getrocknet, bei 174° gelb schmelzen.

$C_{21}H_{23}O_5N_3$ (397.42). Ber. N 10.57. Gef. N 10.65 (Mikro-D.)

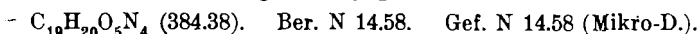
⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 6, 1187 [1939]; B. 74, 1283 [1941].

⁶⁾ In einem Falle bildete sich neben der farblosen Verbindung auch eine kleine Menge gelber Krystalle, deren Natur aber nicht näher untersucht wurde.

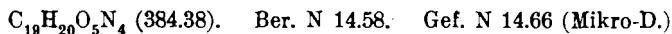
N-[α -Piperidino-benzyl]-5-nitro-2-methyl-benzamid: Man löst 0.6 g 5-Nitro-2-methyl-benzamid in 20 ccm Methylalkohol und fügt 0.35 ccm Benzaldehyd und 28 Tropfen Piperidin hinzu. Die Lösung wird 24 Stdn. bei 37° und dann bei 20° stehen gelassen. Farblose Nadeln, die, mit verd. und dann mit absol. Methylalkohol gewaschen, bei 178° schmelzen.



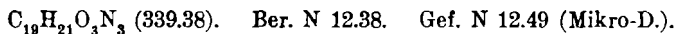
N-[α -Piperidino-4-nitro-benzyl]-3-nitro-benzamid: 0.5 g *m*-Nitro-benzamid und 0.45 g *p*-Nitro-benzaldehyd werden in 10 ccm warmem Methylalkohol gelöst. Man fügt 42 Tropfen Piperidin hinzu und läßt 24 Stdn. bei 37° und dann bei 20° stehen. Die farblosen Nadeln werden wie oben mit Methylalkohol gewaschen. Schmp. 190° (braune Flüssigkeit), gegen 185° dunkel.



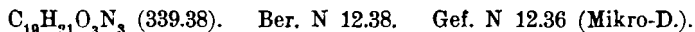
N-[α -Piperidino-3-nitro-benzyl]-3-nitro-benzamid: Diese Verbindung wird von 0.45 g *m*-Nitro-benzaldehyd ausgehend genau wie die vorangehend beschriebene dargestellt. Farblose Nadeln, die bei 195° rotbraun schmelzen; gegen 190° bereits dunkel.



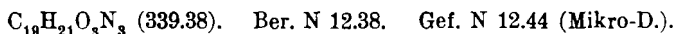
N-[α -Piperidino-benzyl]-3-nitro-benzamid: Zu einer Lösung von 1 g *m*-Nitro-benzamid in 15 ccm Methylalkohol werden 0.61 ccm Benzaldehyd und 42 Tropfen Piperidin hinzugefügt, 24 Stdn. bei 37° stehen gelassen und so viel Wasser zugesetzt, daß die Lösung eben noch klar bleibt. Man läßt dann bei 20° stehen. Die gebildeten weißen Nadeln werden mit verd. Methylalkohol gewaschen (das Waschen mit reinem Methylalkohol ist zu vermeiden, da dieser leicht löst) und aus Benzin umkrystallisiert. Schmp. 150° (farblose Flüssigkeit).



N-[α -Piperidino-4-nitro-benzyl]-benzamid: Man verfährt genau wie bei der Darstellung von *N*-[α -Piperidino-benzyl]-3-nitro-benzamid, ausgehend von 1 g Benzamid, 1.24 g *p*-Nitro-benzaldehyd, 20 ccm Methylalkohol und 1.1 ccm Piperidin. Die ausgeschiedenen und mit verd. Methylalkohol gewaschenen farblosen Nadeln schmelzen bei 196° (braune Flüssigkeit). Durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol steigt der Schmp. auf 203°.



N-[α -Piperidino-3-nitro-benzyl]-benzamid: Diese Verbindung wird von 1.24 g *m*-Nitro-benzaldehyd ausgehend genau wie die vorangehende Verbindung dargestellt. Farblose Nadeln, die bei 197 bis 199° (gelbbraune Flüssigkeit) schmelzen; wird gegen 195° gelb.



N-[α -Piperidino-3,4-methylenedioxy-benzyl]-benzamid: 1 g Benzamid und 1.24 g Piperonal werden in 4 ccm Methylalkohol gelöst. Man fügt 0.82 ccm Piperidin hinzu und läßt die Lösung einige

Tage bei 37° stehen. Dann wird Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugegeben und weiter mehrere Tage bei 20° stehen gelassen. Es scheiden sich farblose Krystalle aus, öfters zunächst ein Öl, das später krystallinisch erstarrt. Mit verd. Methylalkohol gewaschen und aus Benzin umkrystallisiert erhält man farblose Nadeln, die bei 155—156° schmelzen. In Wasser unlöslich, wird durch verd. Salzsäure zersetzt.

$C_{20}H_{22}O_3N_2$ (338.39). Ber. N 8.28. Gef. 8.49 (Mikro-D.).

N-[α -Piperidino-benzyl]-benzamid: Man verfährt genau wie im vorangehenden Beispiel, ausgehend von 1 g Benzamid, 0.83 ccm Benzaldehyd, 10 ccm Methylalkohol und 0.82 ccm Piperidin. Aus Benzin farblose Nadeln vom Schmp. 148—149°.

$C_{19}H_{22}ON_2$ (294.38). Ber. N 9.52. Gef. N 9.62 (Mikro-D.).

91. Martin Schenck: Zur Kenntnis der Gallensäuren, 73. Mittel.*): Über die Salpetersäure-Enolester der isomeren Ketolactamtricarbonsäuren $C_{24}H_{35}O_8N$.

[Aus d. Physiol.-chem. Abteil. d. Veterinär-physiol. Instituts d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 5. Mai 1944.)

Biliansäure-oximlactam (I; Stellung der NH- und der CO-Gruppe in den Lactamringen der Formeln I und II hypothetisch) liefert unter den Bedingungen der van Slykeschen Aminostickstoffbestimmung bei sechsstündiger Versuchsdauer 90% Stickstoff (1 Mol. N_2 pro Mol. Substanz = 100%). Die Stickstoffentwicklung ist dabei im wesentlichen auf die NOH-Gruppe zurückzuführen, denn die der Oximinolactamsäure I ($C_{24}H_{34}O_8N_2$) entsprechende Ketolactamsäure $C_{24}H_{35}O_8N$ gibt im van Slykeschen Versuch in der gleichen Zeit nur eine sehr geringe Menge Stickstoff (3%). Behandelt man Biliansäure-oximlactam unter milden Bedingungen mit sauren Oxydationsmitteln (HNO_3 , CrO_3 -Essigsäure, $KMnO_4$ -Schwefelsäure), so entsteht als erstes Produkt durch Dehydrierung der NOH-Gruppe unter Mitbeteiligung des benachbarten tertiär gebundenen Wasserstoffatoms die blaue ungesättigte Nitrosoverbindung $C_{24}H_{34}O_8N_2$ ($-C[:N.OH].CH \leftrightarrow -C[NO]:C<$). Auch diese Nitrososäure entwickelt im van Slykeschen Versuch reichlich Stickstoff, und zwar etwa die gleiche Menge (93%) wie das Oximlactam. Nach der van Slykeschen Methode ist ferner die Oximinolactamhydroxamsäure $C_{24}H_{37}O_8N_3$ (Formel wie I, nur statt einer der beiden in 1.6-Stellung zueinander befindlichen Carboxylgruppen eine Hydroxamsäuregruppe), die durch Salpetersäure auch in die Nitrosoverbindung $C_{24}H_{34}O_8N_2$ übergeführt werden kann, geprüft worden. Sie lieferte 128% Stickstoff, der in der Hauptsache wieder auf die 7-ständige NOH-Gruppe, z. Tl. aber auch — abgesehen von dem Lactamring — auf die Hydroxamsäuregruppe zu beziehen ist, denn diese Gruppe geht, worauf in der letzten Mitteilung*) hingewiesen wurde, unter dem Einfluß der Salpetersäure in eine Carboxylgruppe über, ein Übergang, der sich hauptsächlich unter Entwicklung von Stickoxydul, z. Tl. aber auch von Stick

*) 72. Mittel.: B. 77, 29 [1944].