

Die in dieser Arbeit beschriebenen Resultate seien vorab in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

C o n d e n s a t i o n					
von	mit	zu	durch	Schmp.	Ausbeute in pCt. der Theorie
Nitro- methan	Benzaldehyd	Benzylidennitromethan	Amylamin	57°	75
»	Piperonal	Piperonylidennitromethan	Methylaminchlor- hydrat und Soda	158°	93
»	Anisaldehyd	Anisylidennitromethan	»	86°	86
»	Vanillin	Vanillylidennitromethan	»	165°	90
Nitroäthan	Benzaldehyd	α-Benzylidennitroäthan	Aethylamin oder Amylamin	64°	76
»	Piperonal	α-Piperonylidennitroäthan	»	98°	80
»	Anisaldehyd	α-Anisylidennitroäthan	»	48°	60
Phenyl- nitromethan	Benzaldehyd	Benzylidenphenylnitro- methan	Methylaminchlor- hydrat und Soda oder Aethylamin	75°	66
»	Piperonal	Piperonylidenphenyl- nitromethan	»	124°	82
»	Anisaldehyd	Anisylidenphenylnitro- methan	»	151°	85

Chem. Ber. 37, 4502-4510 (1904)

693. E. Knoevenagel und Leonhard Walter¹⁾:
Condensation aliphatischer Nitrokörper mit aromatischen
Aldehyden durch organische Basen.

(Eingegangen am 7. November 1904.)

Durch die nachfolgende Untersuchung hat sich herausgestellt, dass organische Basen befähigt sind, Condensationen aliphatischer Nitrokörper mit aromatischen Aldehyden herbeizuführen. Im Folgenden sind eine Reihe solcher Condensationen zwischen Nitromethan, Nitroäthan und Phenylnitromethan einerseits und Benzaldehyd, Piperonal, Anisaldehyd und Vanillin andererseits durchgeführt. Besonders primäre Basen, wie Amylamin, Aethylamin und auch Methylamin-carbonat sind im Stande, gleiche Moleküle Aldehyd und Nitrokörper zu condensiren nach der Gleichung:



Secundäre Amine, wie Piperidin und Diäthylamin, scheinen hierzu schlechter geeignet zu sein, denn entweder blieb die Reaction ganz aus, oder es entstanden polymere Producte der zu erwartenden ungesättigten Nitrokörper.

Die Condensation von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. der Nitrokörper hat bis jetzt, trotz mancher darauf abzielender Versuche mit den verschiedensten Aminen, nicht gelingen wollen.

¹⁾ Dissertation, Heidelberg 1903.

Früher schon wurden aromatische Aldehyde mit aliphatischen Nitrokörpern auf anderen Wegen unter Wasseraustritt condensirt. B. Prieb¹⁾ benutzte Chlorzink als Condensationsmittel. Nach der gleichen Methode condensirte später Th. Posner²⁾ Nitromethan mit *o*- und *m*-Nitrobenzaldehyd. J. Thiele³⁾ zeigte, dass man solche Condensationen zweckmässig in alkoholischer Lösung mit Aetzalkali bewirkt, und ebenso haben L. Bouveault und A. Wahl⁴⁾ mit Vortheil Natriummethylat zum Condensiren aromatischer Aldehyde mit Nitromethan benutzt.

Aus aliphatischen Aldehyden und den Nitrokörpern erhielt L. Henry⁵⁾ durch Alkalien oder deren Carbonate Nitroalkohole.

¹⁾ Ann. d. Chem. 225, 321 [1834].

²⁾ Diese Berichte 31, 656 [1898].

³⁾ Diese Berichte 32, 1293 [1899]; Ann. d. Chem. 325, 1 [1902].

⁴⁾ Compt. rend. 135, 41; Chem. Centralblatt 1902 II, 449.

⁵⁾ Compt. rend. 120, 1265; 121, 210 [1895]; diese Berichte 28, Ref. 606 u. 774.

Condensation von Nitromethan mit Aldehyden.

1. Benzyliden-nitromethan (ω -Nitro-styrol).

a) Condensation durch Amylamin.

Gleichmolekulare Mengen Benzaldehyd (5 g) und Nitromethan (3 g) werden vereinigt und bei Zimmertemperatur 8 Tropfen Amylamin hinzugesetzt. Nach etwa einer Stunde beginnt die Flüssigkeit sich unter Wasserabscheidung zu trüben. Nach einigen Tagen erstarrt sie zu ω -Nitrostyrol, welches in rohem Zustande bei 52—54° und nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 57° schmilzt. Ausbeute ungefähr 75 pCt. der Theorie.

b) Condensation durch Aethylamin.

Führte man die gleiche Condensation mit 1—1½ pCt. Aethylamin anstatt Amylamin aus, so entstanden bei niederen Temperaturen (oder unter Anwendung eines Ueberschusses von Nitromethan auch bei höherer Temperatur) nach etwa 8-tägigem Stehen bis zu 25 pCt. vom ω -Nitrostyrol, das durch fractionirtes Destilliren mit Wasserdampf isolirt werden konnte. Auch zeigte sich bei den Condensationen durch Aethylamin, besonders bei Zimmertemperatur, Neigung zur Bildung amorpher Producte, die in Alkohol und Aether unlöslich sind. In Nitrobenzol sind sie löslich und werden aus dieser Lösung durch Alkohol in weissen Flocken wieder gefällt. Sie fangen bei 230° an zu verkohlen, ohne zu schmelzen. In Alkalien löst sich der Körper grösstentheils und wird aus der Lösung durch Säure gefällt. Er ist wahrscheinlich ein polymeres ω -Nitrostyrol, da er grosse Aehnlichkeit mit dem von Blyth und Hoffmann¹⁾ aus Metastyrol und Salpetersäure dargestellten Producte hat.

c) Condensation durch Diäthylamin oder Piperidin.

Noch grösser ist die Neigung zur Bildung solcher polymeren Producte, wenn man mit Piperidin oder Diäthylamin condensirt. Beide sind aus diesem Grunde zur Condensation nicht geeignet. Durch Ausführung der Condensationen unter Abkühlen mit Kältemischung konnte die Polymerisation nur theilweise vermieden werden, zudem wird bei Temperaturerniedrigung auch die Condensation verzögert oder bleibt fast ganz aus.

2. Piperonyliden-nitromethan.

a) Condensation durch Methylamin-chlorhydrat und Soda.

Gleichmolekulare Mengen Piperonal (3 g) und Nitromethan (1.3 g anstatt 1.22 g) wurden in etwa 4 ccm Alkohol gelöst und zu der Lösung 0.1 g salzsaures Methylamin und etwas Soda gegeben. Es entwickelten sich geringe Mengen Kohlensäure. Nach etwa einer Stunde trat Gelbfärbung ein, und nach etwa 6 Stunden begannen sich Krystalle abzuscheiden. Nach 3 Tagen war die Ausscheidung des Conden-

sationsproductes beendet. Es wurden 3.6 g Piperonylidennitromethan erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 93 pCt. der Theorie. Der Körper krystallisirte aus einer Mischung von Alkohol und Eisessig in kleinen, dichten, orangegelben Nadeln, die bei 158° schmolzen. (Nach Bouveault und Wahl, l. c., Schmp. 159°). Er ist in Aether fast unlöslich.

Anstatt Soda liess sich auch Cyankalium verwenden, nur verlief die Condensation dann etwas langsamer.

0.2005 g Sbst.: 0.04117 g CO₂, 0.0665 H₂O. — 0.2250 g Sbst.: 0.4616 g CO₂, 0.0738 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 11.8 ccm N (14°, 755 mm). — 0.1684 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 751 mm).

C₉H₇O₄N. Ber. C 55.95, H 3.63, N 7.25.
Gef. » 56.00, 55.96, » 3.68, 3.64, » 7.18, 7.11.

b) Condensation durch Aethylamin.

Bei den Versuchen zur Condensation gleichmolekularer Mengen Piperonal und Nitromethan, die in wenig Alkohol gelöst waren, durch Aethylamin bildeten sich amorphe Massen, selbst wenn die Condensation bei —10° ausgeführt wurde. Die Producte zeigten ähnliche Löslichkeitseigenschaften in organischen Lösungsmitteln und in Alkalien wie die bei der Condensation von Benzaldehyd mit Nitromethan erhaltenen. Sie wurden bis jetzt nicht näher untersucht, dürften aber wohl als polymeres Piperonylidennitromethan anzusprechen sein.

Wurde die Condensation durch Aethylamin bei Zimmertemperatur ausgeführt, so trat die Bildung der polymeren Producte schon nach 2—3 Stunden ein. Versuche, die Polymerisation dadurch zu verhindern, dass Pyridin oder Phenol hinzugefügt wurden, hatten keinen Erfolg. Ebenso wurde auch durch die Gegenwart von freiem Kalihydrat die Bildung der polymeren Producte nicht verhindert.

c) Condensation durch Piperidin oder Diäthylamin.

Piperidin oder Diäthylamin wirkten auf Gemenge gleicher Moleküle Piperonal und Nitromethan selbst bei Zimmertemperatur und 8-tägigem Stehen noch nicht condensirend ein.

3. Anisyliden-nitromethan.

a) Condensation durch Methylamin-chlorhydrat und Soda.

Gleichmolekulare Mengen Anisaldehyd (2.7 g) und Nitromethan (1.3 g) wurden mit 0.1 g salzsaurem Methylamin und etwa 0.04 g Soda versetzt und einige Tropfen absoluter Alkohol hinzugegeben. Nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit gelb, und nach zwei-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur begannen sich gelbe Krystalle abzuscheiden. Nach ungefähr 10 Tagen war die Abscheidung des Anisylidennitromethans mit 3.1 g, entsprechend 86 pCt. der theoreti-

¹⁾ Ann. d. Chem. 53, 316.

schen Ausbeute, beendet. Das Condensationsproduct löste sich in der Wärme leicht in Alkohol und krystallisierte daraus in feinen, gelben Nadeln, die bei 86° schmolzen. Aus Benzol krystallisiert der Nitrokörper in tafelförmigen Krystallen. Anstatt Soda liess sich auch Cyankalium bei der Condensation verwenden, nur verlief die Reaction dann etwas langsamer.

0.1874 g Subst.: 0.4112 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1526 g Subst.: 0.3368 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.1509 g Subst.: 10.9 ccm N (19°, 747 mm). — 0.1420 g Subst.: 9.95 ccm N (20.5°, 747 mm).

C₉H₉O₃N. Ber. C 60.33, H 5.03, N 7.82.
Gef. » 59.85, 60.19, » 5.19, 5.20, » 8.16, 7.86.

b) Condensation durch Aethylamin oder Amylamin.

Wurden gleichmolekulare Mengen Anisaldehyd und Nitromethan bei Gegenwart von ganz wenig Alkohol mit geringen Mengen von Aethylamin oder Amylamin versetzt, so trat Trübung durch Wasserabscheidung ein, und ein amorpher, gelblichweisser Körper von ähnlichen Löslichkeitseigenschaften wie sie bei den polymeren Körpern der vorher behandelten Aldehyde beobachtet wurden, schied sich ab. Die Condensation unter Polymerisation erfolgt anscheinend durch Amylamin noch etwas rascher als durch Aethylamin.

c) Condensation durch Piperidin oder Diäthylamin.

Durch Piperidin wurde bei 0° und auch bei Zimmertemperatur überhaupt keine Einwirkung auf Gemenge von Anisaldehyd und Nitromethan beobachtet. Durch Diäthylamin trat Dunkelrothfärbung ein, und die Flüssigkeit wurde anscheinend dickflüssiger, ohne dass es gelang, einen festen Körper daraus zu isolieren.

4. Vanillyliden-nitromethan.

a) Condensation durch Methylamin-chlorhydrat und Soda.

Gleichmolekulare Mengen Vanillin (3 g) und Nitromethan (1.3 g) wurden in etwa 6 ccm Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 0.1 g salzsaures Methylamin und etwas Soda gegeben.

Das Gemisch färbte sich gelb und schied nach eintägigem Stehen gelbe Nadeln aus, die sich nach 5 Tagen nicht mehr vermehrten. Es wurden 3.5 g, entsprechend 90 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten. Die Condensation grösserer Mengen gelang ebenso gut. Die Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165°.

0.2174 g Subst.: 0.4394 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.2388 g Subst.: 0.4845 g CO₂, 0.0992 g H₂O. — 0.1657 g Subst.: 10.3 ccm N (12°, 756 mm). — 0.1744 g Subst.: 10.6 ccm N (14°, 756 mm).

C₉H₉O₄N. Ber. C 55.39, H 4.61, N 7.18.
Gef. » 55.12, 55.33, » 4.13, 4.62, » 7.34, 7.11.

b) Condensation durch Aethylamin. Auch durch Aethylamin konnte die eben beschriebene Condensation erreicht werden. Es trat Rothfärbung ein, und nach drei Stunden schieden sich gelbe Nadeln des Nitrokörpers aus. Nach 3 Tagen war die Condensation beendet. Bei dieser Arbeitsweise treten indessen leichter harzige Producte auf als nach a).

Die Condensation von Cuminol mit Nitromethan hat bis jetzt zu keinem festen Körper geführt. Wohl trat durch Aethylamin und auch durch salzsaures Methylamin bei Gegenwart von Soda Condensation unter Dunkelfärbung und Wasserabscheidung ein, aber ein fester Körper konnte bis jetzt nicht isoliert werden. Durch Piperidin oder Diäthylamin trat auch hier überhaupt keine Reaction ein.

Um die zur Gewinnung der ω-Nitrostyrole in Frage kommenden Methoden mit einander vergleichen zu können, haben wir auch Piperonal, Anisaldehyd und Vanillin mit Nitromethan nach dem Verfahren von Thiele¹⁾ durch methylalkoholische Kalilauge condensiert.

Piperonyliden-nitromethan wurde danach in einer Ausbeute von 70 pCt. der theoretischen Menge unter Anwendung von etwas mehr als 1 Mol. Kali, und bis zu 95 pCt. Ausbeute, wenn nahezu 2 Mol. Aetzkali zugefügt wurden, erhalten.

Anisyliden-nitromethan entstand bei der Condensation mit nahezu 2 Mol. Aetzkali bei den besten Versuchen in einer Ausbeute von 65 pCt. der Theorie.

Vanillyliden-nitromethan haben wir dagegen selbst bei Anwendung von mehr als 2 Mol. Aetzkali nach der Methode von Thiele nicht erhalten können.

Condensation von Nitro-äthan mit Aldehyden.

1. α-Benzyliden-nitroäthan. Gleichmolekulare Mengen Benzaldehyd (3 g) und Nitroäthan (2.1 g) wurden vermischt und mit 3 Tropfen Aethylamin (oder Amylamin) versetzt. Nach 2 Tagen wurden weitere 2 Tropfen hinzugegeben. Nach 7 Tagen wurde Abscheidung von Krystallen beobachtet, die sich nach 14 Tagen nicht mehr vermehrten. Durch Absaugen wurden 3.9 g oder 76 pCt. der theoretischen Ausbeute an Benzylidennitroäthan gewonnen. Der Körper zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 64°, welchen Prieb²⁾ für das aus Nitroäthan und Benzaldehyd durch Erhitzen mit Chlorzink im Bombenrohre erhaltene Product angiebt. Der Körper ist leicht in Alkohol und schwer löslich in Petroläther und Aether. Er besitzt einen schwachen, an ω-Nitrostyrol erinnernden Geruch.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1293 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. 225, 355.

2. α -Piperonyliden-nitroäthan. Gleichmolekulare Mengen Piperonal (4 g) und Nitroäthan (2 g) wurden mit 4 Tropfen Aethylamin (oder Amylamin) zusammengegeben. Nach 3 Tagen schied sich Wasser ab, nach 8 Tagen begann Abscheidung gelber Krystalle, die sich nach 14 Tagen nicht mehr vermehrten. Es wurden 4.4 g Piperonyliden-nitroäthan, entsprechend 80 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten. Der Nitrokörper krystallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln, die bei 98° schmelzen.

0.2621 g Sbst.: 0.5570 g CO_2 , 0.1045 g H_2O . — 0.2286 g Sbst.: 0.4847 g CO_2 , 0.0982 g H_2O . — 0.1924 g Sbst.: 11.2 ccm N (15° , 753 mm). — 0.2290 g Sbst.: 13.2 ccm N (17.5° , 753.5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 57.97, H 4.34, N 6.76.
Gef. » 57.96, 57.85, » 4.43, 4.77, » 6.75, 6.61.

3. α -Anisyliden-nitroäthan. Gleichmolekulare Mengen Anisaldehyd (2 g) und Nitroäthan (1 g) wurden vermischt und 2 Tropfen Aethylamin (oder Amylamin) hinzugegeben. Das Gemisch färbte sich gelb, und nach zweitägigem Stehen bei $8-10^{\circ}$ schied sich Wasser ab. Am dritten Tage begannen sich hellgelbe Krystalle abzuscheiden. Nach 14 Tagen hatten sich 1.7 g, entsprechend 60 pCt. der theoretischen Ausbeute, abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz der Körper bei 48° . Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Petroläther. Aus der Mischung von Aether und Petroläther krystallisiert er in langen, hellgelben, prismatischen Krystallen.

0.1688 g Sbst.: 0.3852 g CO_2 , 0.0885 g H_2O . — 0.1802 g Sbst.: 0.4116 g CO_2 , 0.0898 g H_2O . — 0.2586 g Sbst.: 17.4 ccm N (20° , 751 mm). — 0.2000 g Sbst.: 13.2 ccm N (18° , 750 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 62.18, H 5.70, N 7.25.
Gef. » 62.22, 61.95, » 5.82, 5.51, » 7.61, 7.52.

Durch methylalkoholisches Kali nach der Methode von Thiele (loc. cit.) scheint Nitroäthan nicht mit Aldehyden condensiert zu werden. Wenigstens wurden bei Versuchen mit Benzaldehyd und Piperonal unter Anwendung von etwas mehr als 1 Mol. Alkali bisher stets die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen.

Condensation von Phenyl-nitromethan mit Aldehyden.

Das Phenylnitromethan stellten wir nach den Angaben von Gabriel¹⁾ dar. Wir erhielten aus 100 g Phenyllessigsäure 20–22 g Phenylnitromethan als gelb gefärbtes Oel.

Auch das Phenylnitromethan wurde mit Benzaldehyd, Piperonal und Anisaldehyd durch Aethylamin, Amylamin und auch durch salz-

¹⁾ Diese Berichte 18, 1251, 3470 [1885]; 19, 1145 [1886]; 27, 2738 [1894].

saures Methylamin bei Gegenwart von Soda zu gleichen Molekülen condensiert, während durch Piperidin keine Condensation eintrat.

1. Benzyliden-phenylnitromethan. Gleichmolekulare Mengen Phenylnitromethan (2.8 g) und Benzaldehyd (2.2 g) wurden mit 8–10 Tropfen absolutem Alkohol versetzt und 0.1 g salzsaures Methylamin und etwa 0.04 g Soda hinzugegeben. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur begannen gelbe, blättrige Krystalle sich abzuscheiden, die sich nach 8 Tagen nicht mehr vermehrten. Nach dem Absaugen blieben ungefähr 3 g (entsprechend etwa 66 pCt.) rohes Benzylidenphenylnitromethan zurück, welches nach dem Abwaschen mit wenig Alkohol bei 75° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhöhte sich der Schmp. nicht. Die Ausbeute bei mehreren Versuchen schwankte zwischen 60 und 70 pCt. der Theorie. Die Condensation konnte auch durch Aethylamin bewerkstelligt werden. Ebenso ging sie bei Anwendung von Amylamin vor sich, nur war hier etwas längere Zeit erforderlich.

0.1966 g Sbst.: 0.5368 g CO_2 , 0.0908 g H_2O . — 0.1873 g Sbst.: 0.5110 g CO_2 , 0.0882 g H_2O . — 0.1836 g Sbst.: 9.8 ccm N (17° , 757 mm). — 0.2252 g Sbst.: 12.9 ccm N (19° , 755 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 74.67, H 4.89, N 6.22.
Gef. » 74.47, 74.41, » 5.07, 5.23, » 6.18, 6.54.

2. Piperonyliden-phenylnitromethan. Gleichmolekulare Mengen Phenylnitromethan (1.4 g) und Piperonal (1.5 g) wurden in etwa 2 ccm Alkohol gelöst und der Lösung 0.05 g salzsaures Methylamin und etwa 0.02 g Soda hinzugefügt. Das Gemisch färbte sich nach etwa 2 Stunden tiefer gelb, und nach eintägigem Stehen schieden sich gelbe Krystalle ab, die sich nach 8 Tagen nicht mehr vermehrten. Die Krystalle wurden abgesaugt und schmolzen nach dem Waschen mit Alkohol bei 124° . Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurde der Schmelzpunkt nicht mehr erhöht. In Aether ist der Nitrokörper wenig löslich. Die Ausbeute betrug 2.2 g, entsprechend 82 pCt. der Theorie. Versuche mit grösseren Mengen gaben theilweise geringere Ausbeute, bis zu 65 pCt. herunter.

An Stelle von Methylaminchlorhydrat und Soda konnte auch Aethylamin mit gleichem Erfolge zur Condensation verwandt werden.

0.1844 g Sbst.: 0.4526 g CO_2 , 0.0698 g H_2O . — 0.1848 g Sbst.: 0.4523 g CO_2 , 0.0705 g H_2O . — 0.1824 g Sbst.: 7.9 ccm N (21° , 751 mm). — 0.2012 g Sbst.: 9.1 ccm N (16° , 746 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 66.91, H 4.09, N 5.20.
Gef. » 66.93, 66.75, » 4.21, 4.25, » 4.87, 5.17.

3. Anisyliden-phenylnitromethan. Gleichmolekulare Mengen Phenylnitromethan (1.4 g) und Anisaldehyd (1.4 g) wurden mit einigen Tropfen Alkohol versetzt und 0.05 g salzsaures Methylamin

und etwa 0.02 g Soda hinzugegeben. Bei Zimmertemperatur bildeten sich nach eintägigem Stehen schöne, gelbe Nadeln, und nach 8 Tagen war die Reaction beendet. Es hatten sich 2.2 g des Nitrokörpers abgeschieden, entsprechend 85 pCt. der theoretischen Ausbeute. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in langen, breiten, goldgelben Nadeln und schmilzt bei 151° . Er ist in Aether unlöslich.

Auch mit Aethylamin als Condensationsmittel kann man ihn darstellen. Bei Versuchen, welche angestellt wurden, um 1 Mol. Anisaldehyd mit 2 Mol. Phenylnitromethan zu condensiren, entstand selbst bei Reactionstemperaturen von 60° und 100° stets das Anisylidenphenylnitromethan.

0.1764 g Sbst.: 0.4570 g CO_2 , 0.0761 g H_2O . — 0.1550 g Sbst.: 0.4042 g CO_2 , 0.0727 g H_2O . — 0.1585 g Sbst.: 7.6 ccm N (18° , 757 mm). — 0.1803 g Sbst.: 8.8 ccm N (19° , 757 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 70.59, H 5.10, N 5.49.
Gef. » 70.66, 70.99, » 4.79, 5.21, » 5.45, 5.49.

Condensationsversuche, die mit Phenylnitromethan in ähnlicher Weise wie mit den angeführten Aldehyden auch mit Vanillin, Cuminal und Salicylaldehyd angestellt wurden, hatten bisher keinen Erfolg.

Ein Versuch, nach der Methode von Thiele (loc. cit.) Piperonal, welches sich mit Nitromethan auf diesem Wege am leichtesten condensirt, mit Phenylnitromethan in Reaction zu versetzen, lieferte stets die Ausgangsproducte zurück.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.