

gesaugt wird. Ausb. 5.0 g. Zur Reinigung wird nochmals aus Essigester (100 ccm) umkrystallisiert. Schmp. 126°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.833 mg Sbst.: 8.940 mg CO<sub>2</sub>, 2.710 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (260.0). Ber. C 50.77, H 6.20. Gef. C 50.44, H 6.27.

$[\alpha]_D^{25} = +0.50^\circ \times 2.0633/0.0542 \times 1 \times 1 = +19.0^\circ$  (in Wasser).

Die Substanz löst sich leicht in Wasser, Methanol, in Chloroform und Essigester erst in der Wärme. In Äther, Petroläther und Ligroin ist sie unlöslich.

### 147. Hellmut Bredereck und Edwin Fritzsche: Über isomere Di- und Trinitrophenyl-hydrazone<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 13. März 1937.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> war über die erstmalige Isolierung isomerer 2.4-Dinitrophenyl-hydrazone des Furfurols, Äthoxymethyl-furfurols, Methoxymethyl-furfurols und des [Trityloxy-methyl]-furfurols berichtet worden.

Wir haben jetzt geprüft, ob auch andere, dem Furfurol analoge Aldehyde isomere Dinitrophenyl-hydrazone geben.  $\alpha$ -Pyrrolaldehyd sowohl wie  $\alpha$ -Thiophenaldehyd gaben jeweils nur ein Dinitrophenyl-hydrason.

Änderungen in der Zahl und Stellung der Nitrogruppen hatten folgendes Ergebnis: Die *o*-Nitrophenyl-hydrazone des Furfurols und Äthoxymethyl-furfurols und das *p*-Nitrophenyl-hydrason des Furfurols wurden jeweils nur in einer Form isoliert. Hingegen gelang es erstmals, isomere 2.4.6-Trinitrophenyl-hydrazone darzustellen, und zwar vom Äthoxymethyl-, Methoxymethyl- und Acetoxymethyl-furfurol (I). Die Darstellung erfolgte unter den bei den isomeren Dinitrophenyl-hydrasonen angewandten Bedingungen, die Trennung durch fraktionierte Krystallisation.

Die neuen Isomeren unterscheiden sich voneinander im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit und in der Krystallform. Die Mischschmelzpunkte zeigen Depression. Die isomeren Trinitrophenyl-hydrazone des Äthoxy- und Methoxymethyl-furfurols lösen sich in alkohol. Kali mit tieferer Farbe und lassen sich mit verd. Säuren wieder unverändert ausfällen. Auch in organischen Lösungsmitteln, selbst bei längerem Kochen, bleibt die Stabilität gewahrt. Eine Umwandlung der einen Form in die andere läßt sich durch Kochen (5 Stdn.) in Eisessig erreichen. Das dabei entstehende Gemisch der beiden Formen läßt sich wieder trennen. Bei längerem Kochen der isomeren Trinitrophenyl-hydrazone des Äthoxy- bzw. Methoxymethyl-furfurols in Eisessig (50 Stdn.) tritt ein Austausch der Äthyl- bzw. Methylgruppe gegen den Acetylrest ein. Das entstandene Gemisch der beiden isomeren Acetoxymethyl-furfurol-trinitrophenyl-hydrazone konnte, wenn auch schwierig, in die beiden reinen isomeren Formen zerlegt werden. Im Gegensatz zu den isomeren Dinitrophenyl-hydrasonen, die verschiedenfarbig sind, besitzen die isomeren Trinitrophenyl-hydrazone gleiche Farbe.

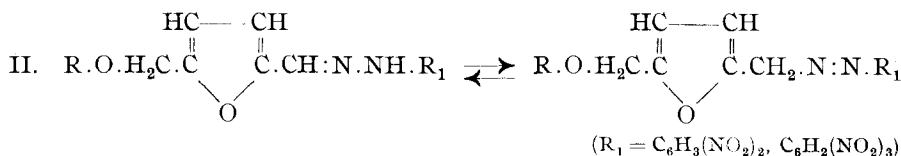
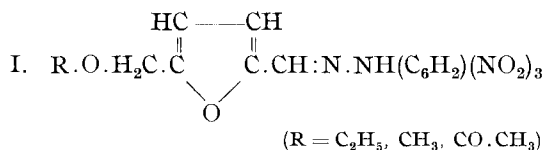
<sup>1)</sup> H. Bredereck, B. **65**, 1833 [1932].

Das gleiche physikalische und chemische Verhalten der isomeren Di- und Trinitrophenyl-hydrazone läßt es als sicher erscheinen, daß die Isomerie in beiden Fällen auf der gleichen Ursache beruht.

Das ganze Verhalten der Isomeren spricht gegen die Annahme einer Chromo- oder Homochrom-Isomerie, obwohl gerade Verbindungen vom Typus  $(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NHR}$  als Chromo- und Homochrom-Isomere existieren. Um diese Isomerie vollends auszuschließen, haben wir die Molrefraktionen der isomeren Di- und Trinitrophenyl-hydrazone des Äthoxymethyl-furfurols bestimmt. Chromo- und Homochrom-Isomere zeigen gleiche Molekularrefraktion. Die für die einzelnen Isomeren gefundenen verschiedenen Werte (s. Versuchsteil) schließen eine Chromo- bzw. Homochrom-Isomerie völlig aus.

Für das Vorliegen einer Desmotropie im Sinne der Formulierung II könnte sprechen, daß es uns bisher lediglich gelungen ist, nur eine Form des Furfurol-dinitrophenyl-*N*-methyl-hydrazons und des Äthoxymethyl-furfurol-trinitrophenyl-*N*-methyl-hydrazons zu gewinnen. Ebenso ließ sich nur je ein Furfurol- und Äthoxymethyl-furfurol-dinitrophenyl-*N*-acetyl-hydrazon isolieren. Letzteres läßt sich ohne Annahme einer Desmotropie allein schon durch die umlagernde Wirkung des Essigsäure-anhydrids und Eisessigs erklären: Das tiefer-schmelzende Isomere lagert sich unter den Bedingungen der Acetylierung in das stabile höherschmelzende Isomere um und wird dann acetyliert. Dementsprechend konnten wir in der früheren Arbeit auch zeigen, daß sich das Acetyl-Derivat von der höherschmelzenden Form ableitet. Erwähnt sei, daß die isomeren Trinitrophenyl-hydrazone, wohl infolge sterischer Hinderung, keine Acetyl-Derivate geben. Die oben geschilderte Stabilität der isomeren Di- und Trinitrophenyl-hydrazone, ebenso die Depression des Mischschmelzpunktes sprechen gegen die Annahme einer Desmotropie.

Bereits in der früheren Mitteilung waren die isomeren Dinitrophenyl-hydrazone auf Grund ihres Verhaltens als *cis-trans*-Isomere angesehen worden. Diese Annahme kann nunmehr infolge des gleichartigen Verhaltens auch auf die isomeren Trinitrophenyl-hydrazone ausgedehnt werden. Von Busch<sup>2)</sup> sind eine Reihe von isomeren Hydrazonen untersucht worden, deren Isomerie er einwandfrei, insbesondere durch Ringschlußreaktionen, auf *cis-trans*-Isomerie zurückführen konnte. In ihrer Stabilität ebenso ihrer gegenseitigen Umwandlung gleichen die isomeren Di- und Trinitrophenyl-hydrazone durchaus den von Busch gefundenen *cis-trans*-Isomeren. Die stabilere, höherschmelzende Form dürfte als das *trans*-Isomere, die tieferschmelzende Form als die *cis*-Verbindung anzusprechen sein.



<sup>2)</sup> siehe z. B. B. 57, 1785 [1924].



Schmelzpunkt gebracht werden konnte. Die „bräunliche“ Substanz konnte durch fraktionierte Krystallisation in die von uns beschriebene gelbe (212° bis 214°) und rote (230°) Form zerlegt werden und stellt somit ein Gemisch der beiden Isomeren dar. Daraus ergibt sich, daß Simon lediglich die rote Form des Furfurol-2.4-dinitrophenyl-hydrazons — und zwar in unreiner Form — in Händen gehabt hat.

Für die Durchführung der Dipolmessungen möchten wir Hrn. cand. chem. Kallmeyer unseren besten Dank sagen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 5-Äthoxymethyl-furfurol-2.4.6-trinitrophenyl-hydrazon.

Zur Lösung von 2 g Trinitrophenyl-hydrazin in 200 ccm heißem Alkohol werden 1.3 ccm Äthoxymethyl-furfurol, sodann nach kurzem Aufkochen der Lösung 5 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Man erwärmt noch 10 Min. auf dem Wasserbade und läßt dann das Gemisch der beiden Isomeren über Nacht bei 0° auskrystallisieren. Ausb. 2.85 g.

1) Hochschmelzende Form: Das Gemisch der Isomeren wird 4-mal durch Lösen in der dazu notwendigen Menge heißem Aceton und Versetzen mit der 3-fachen Menge heißem Alkohol umkrystallisiert. Rote Blättchen. Ausb. 1.3 g. Schmp. 176—178°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

5.173 mg Sbst.: 8.370 mg CO<sub>2</sub>, 1.610 mg H<sub>2</sub>O. — 4.372 mg Sbst.: 0.715 ccm N (24°, 754 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub> (379.14). Ber. C 44.31, H 3.46, N 18.47.  
Gef. „ 44.12, „ 3.50, „ 18.65.

2) Tiefschmelzende Form: Die ersten drei Mutterlaugen von der Darstellung des hochschmelzenden Isomeren werden vereinigt und solange mit Wasser versetzt, bis sich das gesamte Hydrazon in Flocken, die sich bald zusammenballen, abgeschieden hat. Der Niederschlag wird abgesaugt und nach dem Trocknen 5-mal aus 75-proz. Alkohol umkrystallisiert. Bei jeder Umkrystallisation wird die noch warme Lösung dann abgesaugt, sobald außer den Nadeln, die zuerst auskrystallisieren, sich kleinere, dunklere Krystalle abzuschneiden beginnen. Feine rote Nadeln. Ausb. 0.8 g. Schmp. 152—154°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.783 mg Sbst.: 7.770 mg CO<sub>2</sub>, 1.490 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub> (379.44). Ber. C 44.31, H 3.46. Gef. C 44.30, H 3.49.

Der Mischschmelzpunkt beider Isomeren liegt bei 133—136°.

Beide Isomeren sind gut löslich in Aceton, Pyridin, Benzol, weniger gut in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Die Umwandlung einer Form in die andere geschieht durch 5-stdg. Kochen der reinen Form in Eisessig. Dabei entsteht ein Gemisch beider Formen, das nach Eingießen der Eisessig-Lösung in Wasser und Absaugen des entstehenden Niederschlags nach obigen Angaben in die beiden reinen Isomeren zerlegt werden kann.

Beide Formen lösen sich leicht in der Kälte in 2.5-proz. alkohol. Kalilauge mit dunkelroter Farbe und lassen sich, auch nach längerem Stehen, durch verd. Mineralsäuren unverändert wieder ausfällen.

Molekularrefraktion: Die Molrefraktion wurde mit einem Pulfrich-Refraktometer in Benzol-Lösung bei 25° und der  $\text{Na}_D$ -Linie bestimmt. a) Hochschmelzende Form  $M_D = 109.1$ . b) Tiefschmelzende Form  $M_D = 113.3$ .

Im Falle der beiden isomeren Äthoxymethyl-furfurol-dinitrophenylhydrazone wurden folgende Werte erhalten: a) Hochschmelzende Form  $M_D = 117.2$ . b) Tiefschmelzende Form  $M_D = 107.0$ .

### 5-Methoxymethyl-furfurol-2.4.6-trinitrophenyl-hydrazon.

1 g Trinitrophenyl-hydrazin wird in der Wärme in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 0.6 ccm Methoxymethyl-furfurol versetzt. Nach kurzem Aufkochen werden 0.5 ccm konz. Salzsäure zugefügt und die Lösung noch 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei scheidet sich ein Gemisch der beiden Isomeren ab, das nach kurzem Stehenlassen bei 0° abgesaugt wird. Ausb. 1.4 g.

1) Hochschmelzende Form: Das Gemisch der beiden Isomeren wird 4-mal umkrystallisiert durch Lösen in der notwendigen Menge heißem Aceton und Versetzen mit der doppelten Menge heißem Alkohol. Rote Blättchen. Ausb. 0.35 g. Schmp. 180—182°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

5.018 mg Sbst.: 7.890 mg  $\text{CO}_2$ , 1.410 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.647 mg Sbst.: 0.784 ccm N (23°, 755 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_5$  (365.13). Ber. C 42.73, H 3.04, N 19.18.

Gef. „ 42.88, „ 3.14, „ 19.32.

2) Tiefschmelzende Form: Die ersten drei Mutterlaugen von der Darstellung des hochschmelzenden Isomeren werden vereinigt und mit Wasser versetzt. Der entstehende Niederschlag wird nach dem Trocknen 4-mal analog wie die hochschmelzende Form aus Aceton-Alkohol umkrystallisiert. Rote Nadeln. Ausb. 0.4 g. Schmp. 165—167°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

5.005 mg Sbst.: 7.860 mg  $\text{CO}_2$ , 1.450 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_5$  (365.13). Ber. C 42.73, H 3.04. Gef. C 42.83, H 3.24.

Der Mischschmelzpunkt bei der Isomeren liegt bei 145—148°. Beide Formen sind gut löslich in Aceton, Benzol, Pyridin, weniger gut in Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

### 5-Acetoxymethyl-furfurol-2.4.6-trinitrophenyl-hydrazon.

2.5 g Äthoxymethyl-furfurol-trinitrophenyl-hydrazon (Rohprodukt) werden mit 100 ccm Eisessig und 20 ccm Essigsäure-anhydrid 53 Std. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird in 1 l Wasser gegossen, wobei sich das Rohprodukt in Flocken abscheidet. Schmp. 177° bis 180°.

1) Tiefschmelzende Form: Das Rohprodukt wird 10-mal durch Lösen in der notwendigen Menge heißem Aceton und Versetzen mit der doppelten

Menge heißem Alkohol umkrystallisiert. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0° haben sich rote Nadeln abgeschieden. Schmp. 198—199°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.978 mg Sbst.: 7.830 mg CO<sub>2</sub>, 1.260 mg H<sub>2</sub>O. — 4.840 mg Sbst.: 0.755 ccm N (24°, 757 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (393.13). Ber. C 42.74, H 2.69, N 17.82.

Gef. „ 42.89, „ 2.90, „ 17.85.

2) Hochschmelzende Form: Die zehn Mutterlaugen von der Darstellung der tietschmelzenden Form werden zur Trockne verdampft und der Rückstand mit der notwendigen Menge heißem Aceton aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle vom Schmp. 204—206° ab. Die Mutterlauge wird etwas eingengt und heiß der Krystallisation überlassen. Dieses Einengen wird noch 2-mal wiederholt und die vereinigten Krystallisate 3-mal durch Lösen in der notwendigen Menge heißem Aceton und Versetzen mit der 3-fachen Menge heißem Alkohol umgelöst. Rote Blättchen. Schmp. 205° bis 207°. Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Mischschmelzpunkt beider Formen: 181—183°.

5.106 mg Sbst.: 8.050 mg CO<sub>2</sub>, 1.240 mg H<sub>2</sub>O. — 4.345 mg Sbst.: 0.676 ccm N (23°, 755 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (393.13). Ber. C 42.74, H 2.69, N 17.82.

Gef. „ 43.00, „ 2.72, „ 17.82.

In analoger Weise konnten die beiden Isomeren aus Methoxymethylfurfurol-trinitrophenyl-hydrason erhalten werden.

#### Furfurol-2.4.6-trinitrophenyl-hydrason.

Eine Lösung von 0.5 g Trinitrophenyl-hydrazin in 50 ccm heißem Alkohol wird mit 0.5 ccm Furfurol versetzt. Nach kurzem Aufkochen werden 0.5 ccm konz. Salzsäure zugefügt, worauf sich das Hydrazon sofort abscheidet. Ausb. 0.65 g. Es wird 2-mal durch Lösen in heißem Aceton und Versetzen mit der 3-fachen Menge heißem Alkohol umkrystallisiert. Einheitliche feine, rote Nadeln. Schmp. 244—246°.

3.965 mg Sbst.: 0.764 ccm N (24°, 753 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (321.1). Ber. N 21.81. Gef. N 22.00.

#### Furfurol-*o*-nitrophenyl-hydrason.

0.2 g *o*-Nitrophenyl-hydrazin werden in 5 ccm Alkohol gelöst, 0.15 ccm Furfurol und ein Tropfen konz. Salzsäure zugefügt und das abgeschiedene Hydrazon 2-mal aus 75-proz. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 155—156°<sup>4)</sup>.

#### 5-Äthoxymethyl-furfurol-*o*-nitrophenyl-hydrason.

Eine Lösung von 0.5 g *o*-Nitrophenyl-hydrazin in 10 ccm Alkohol wird mit 0.5 ccm Äthoxymethyl-furfurol versetzt, nach kurzem Aufkochen werden einige Tropfen konz. Salzsäure zugegeben und die Lösung 5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt sich das Hydrazon abzuscheiden, dessen Abscheidung durch Wasserzusatz vervollständigt wird. Aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 127—129°.

4.807 mg Sbst.: 10.190 mg CO<sub>2</sub>, 2.260 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (289.14). Ber. C 58.10, H 5.23. Gef. C 57.80, H 5.26.

<sup>4)</sup> Van Ekenstein u. Blanksma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 37 [1905].

Furfurol-2.4-dinitrophenyl-*N*-methyl-hydrazon.

Zu einer Lösung von 0.5 g Dinitrophenyl-*N*-methyl-hydrazin in 25 ccm heißem Alkohol werden 0.5 ccm Furfurol, nach kurzem Aufkochen 3 Tropfen konz. Salzsäure zugegeben. Die Lösung wird noch 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Hydrazon in braunen Blättchen abscheidet. Ausb. 0.65 g. Schmp. nach 2-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol: 187—189°.

5.053 mg Sbst.: 9.220 mg CO<sub>2</sub>, 1.650 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (290.1). Ber. C 49.64, H 3.47. Gef. C 49.75, H 3.65.

5-Äthoxymethyl-furfurol-2.4.6-trinitrophenyl-*N*-methyl-hydrazon.

0.5 g Trinitrophenyl-*N*-methyl-hydrazin werden in 20 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, 0.3 ccm Äthoxymethyl-furfurol und nach kurzem Aufkochen 1 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Die Lösung wird 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und dann der Krystallisation überlassen, wobei nach und nach noch 50 ccm Wasser zugegeben werden. Schmp. nach 3-maligem Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol: 116—118°. Rote Nadeln.

5.149 mg Sbst.: 8.660 mg CO<sub>2</sub>, 1.660 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub> (393.16). Ber. C 45.78, H 3.85. Gef. C 45.85, H 3.61.

 $\alpha$ -Pyrrolaldehyd-2.4-dinitrophenyl-hydrazon.

Zu einer Lösung von 0.6 g Dinitrophenyl-hydrazin in 75 ccm absol. Alkohol gibt man 0.3 g Pyrrolaldehyd, läßt einige Min. kochen und versetzt mit einigen Tropfen alkohol. Salzsäure. Die sich ausscheidenden dunkelroten Krystalle werden aus wenig Pyridin umkrystallisiert. Schmp. 283—286°.

4.831 mg Sbst.: 8.475 mg CO<sub>2</sub>, 1.440 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (275.1). Ber. C 47.98, H 3.30. Gef. C 47.85, H 3.34.

 $\alpha$ -Thiophenaldehyd-2.4-dinitrophenyl-hydrazon.

0.25 g Dinitrophenyl-hydrazin und 0.15 g Thiophenaldehyd werden in 30 ccm absol. Alkohol kurz aufgekocht und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Die roten Krystalle werden aus wenig Pyridin umkrystallisiert. Schmp. 233—236°.

4.593 mg Sbst.: 7.590 mg CO<sub>2</sub>, 1.130 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S (292.15). Ber. C 45.19, H 2.76. Gef. C 45.06, H 2.75.

## Brenzschleimsäure-2.4-dinitrophenylhydrazid.

Zu einer Lösung von 2 g Dinitrophenyl-hydrazin in 50 ccm Pyridin läßt man unter Eiskühlung 1.4 g Brenzschleimsäure-chlorid zutropfen und gießt das Reaktionsgemisch in 600 ccm Wasser. Die wäßrige, pyridinhaltige Lösung wird auf 150 ccm eingengt und zur Entfernung des Pyridins nochmals mit Wasser verdünnt und wiederum auf das gleiche Volumen eingedampft. Dabei scheidet sich das Hydrazid zum Teil schon aus, vollständig beim Abkühlen der wäßrigen Lösung. Das Rohprodukt wird in der notwendigen Menge heißem Aceton gelöst und vorsichtig mit dem doppelten Volumen Ligroin versetzt. Dabei fällt das Hydrazid in braunen Krystallen. Ausb. 1.8 g. Schmp. 211—212°.

4.540 mg Sbst.: 7.530 mg CO<sub>2</sub>, 1.090 mg H<sub>2</sub>O. — 4.340 mg Sbst.: 0.745 ccm N (27°, 749 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (292.1). Ber. C 45.19, H 2.76, N 19.18.

Gef. ,, 45.23, ,, 2.69, ,, 19.25.

Brenzschleimsäure - 2,4 - dinitrophenyl - *N* - furfuroyl - hydrazid.

Unter Eiskühlung läßt man 1 g Brenzschleimsäure-chlorid zu einer Lösung von 0.5 g Dinitrophenyl-hydrazin in 10 ccm Pyridin tropfen, gießt die Lösung in etwa 200 ccm Wasser und verdampft. Der Rückstand wird in kaltem Aceton gelöst, die Lösung mit Tierkohle geklärt und mit dem doppelten Volumen Ligroin versetzt. Dabei scheiden sich gelbe Nadeln ab, die nochmals aus Aceton-Ligroin umkrystallisiert werden. Ausb. 0.8 g. Schmp. 195—197°.

4.744 mg Sbst.: 8.610 mg CO<sub>2</sub>, 1.220 mg H<sub>2</sub>O. — 4.180 mg Sbst.: 0.546 mg ccm N (27°, 749 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (386.1). Ber. C 49.73, H 2.61, N 14.51.

Gef. „ 49.49, „ 2.88, „ 14.64.

Brenzschleimsäure-2,4-dinitrophenyl-*N*-methyl-hydrazid.

Zu einer Lösung von 0.5 g Dinitrophenyl-*N*-methyl-hydrazin in 10 ccm Pyridin läßt man unter Eiskühlung 0.5 ccm Brenzschleimsäure-chlorid tropfen, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet, der durch Zugabe von 20 ccm Pyridin wieder in Lösung gebracht wird. Das Reaktionsgemisch wird in 500 ccm Wasser gegossen und die Lösung zur weitgehenden Entfernung des Pyridins auf 100 ccm eingedampft. Dabei scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, dessen Menge sich beim Abkühlen vermehrt. Ausb. 0.7 g. Das Rohprodukt wird in heißem Aceton gelöst und nach Klären mit Tierkohle mit dem doppelten Volumen Ligroin versetzt. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Ligroin erhält man schwach gelbliche, feine Nadeln. Ausb. 0.5 g. Schmp. 177—179°.

5.005 mg Sbst.: 8.680 mg CO<sub>2</sub>, 1.490 mg H<sub>2</sub>O. — 4.830 mg Sbst.: 0.799 ccm (25°, 744 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (306.1). Ber. C 47.04, H 3.29, N 18.30.

Gef. „ 47.30, „ 3.33, „ 18.55.

#### Bestimmung der Dipolmomente.

Alle Messungen wurden in Benzol bei 25° ausgeführt. Die Dichten wurden in einem Pyknometer von 30 ccm Inhalt ermittelt. Die Brechungsexponenten wurden mit einem Pulfrich-Refraktometer für die Na<sub>D</sub>-Linie bestimmt. Die Dielektrizitätskonstanten wurden nach der Schwebungsmethode nach einer Anordnung von Schleede und Kluge gemessen. Bei der Berechnung der Momente wurde das Ultrarotglied vernachlässigt und an Stelle der auf unendlich lange Wellen extrapolierten Elektronenpolarisation die Molekularrefraktion bei der Na<sub>D</sub>-Linie verwendet.

Folgende Substanzen wurden untersucht:

- I) Äthoxymethyl-furfurol =  $3.45 \times 10^{-18}$  e. s. E.
- II) Trinitrophenyl-hydrazin =  $4.40 \times 10^{-18}$  e. s. E.
- III) Äthoxymethylfurfurol-trinitrophenylhydrazon (hochschmelzend) =  $5.94 \times 10^{-18}$  e. s. E.
- IV) Äthoxymethylfurfurol-trinitrophenylhydrazon (tiefschmelzend) =  $4.98 \times 10^{-18}$  e. s. E.