

wärmt. Nach dem Erkalten wurde in etwa 100 ccm Wasser eingerührt und die teigartige Abscheidung zur Entfernung von Pyridin mit 100 ccm Wasser ausgekocht. Die an der Luft, dann im Exsiccator getrocknete Substanz (0.7 g) wurde in der Wärme in 150 ccm Äther gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und mit Petroläther versetzt. Die weiße, flockige, nochmals aus Äther-Petroläther umgelöste Fällung schmolz unter Aufschäumen bei 115—116°; sie ist hygroskopisch.

4.670 mg Sbst.: 11.77 mg CO<sub>2</sub>, 2.25 mg H<sub>2</sub>O. — 4.807 mg Sbst.: 0.249 ccm N (21°, 748 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (486.23). Ber. C 69.10, H 5.39, N 5.76. Gef. C 68.74, H 5.39, N 5.92.

$$[\alpha]_D^{10} = +0.07^0 \times 4.7275 / 0.0406 \times 0.5 \times 1.48 = +11.0^0 \text{ (in Chloroform).}$$

### α, β-Methyl-ribo-pyranosid und Tritylchlorid.

Aus 1 g sirupöser *d*-Ribose<sup>9)</sup> ( $[\alpha]_D^{10} = -14.0^0$ ) wurde nach Levene das ebenfalls sirupöse Gemisch von α,β-Methyl-ribo-pyranosid hergestellt:  $[\alpha]_D^{10} = -30.8^0$ . 0.5 g des scharf getrockneten Sirups wurden in 4.5 ccm absol. Pyridin gelöst und mit 0.83 g Tritylchlorid versetzt.

In einer Probe wurde die Drehung polarimetrisch bei Zimmer-Temperatur verfolgt.

Drehung	2 Min. nach Zugabe von Tritylchlorid	$\alpha = -1.12^0$
"	160 "	$\alpha = -1.13^0$
"	240 "	$\alpha = -1.11^0$

Die Hauptmenge der Lösung wurde unter Feuchtigkeits-Ausschluß 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Abgelesene Drehung nach 2 Stdn.:  $\alpha = -1.11^0$ . Nach dem Erkalten wurde die Hauptmenge der Lösung in 100 ccm Wasser eingerührt, der flockige Niederschlag (nach dem Trocknen: 0.8 g) wurde aus 75-proz. Alkohol umkristallisiert; nach Schmp. (161—162°), Misch-Schmp. (161—162°), Krystallform und Löslichkeit erwies er sich als identisch mit Trityl-carbinol.

## 364. Hellmut Bredereck: Über isomere Dinitrophenyl-hydrazone.

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

(Eingegangen am 3. November 1932.)

Gelegentlich einer Untersuchung mit 5-Äthoxymethyl-furfurol<sup>1)</sup> wurde erstrebzt, als ein auch in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliches Derivat dieser Verbindung das 2,4-Dinitrophenyl-hydrazen herzustellen. Der Versuch führte dabei zur Darstellung zweier Verbindungen, einer roten und einer gelben Form. Auch bei Verwendung anderer Furfurol-Derivate, von denen unten die Rede sein wird, konnten zwei verschiedenfarbige Formen isoliert werden.

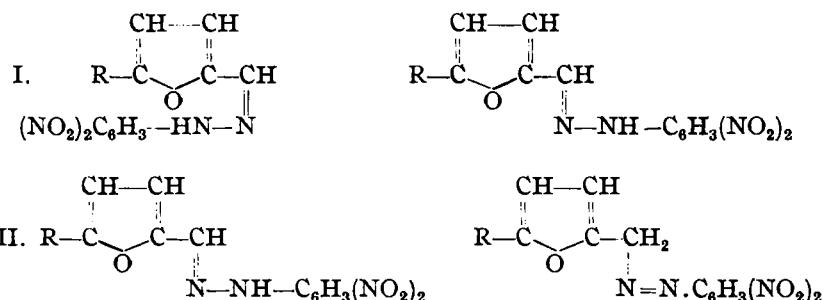
Die Charakterisierung beider Formen ergab folgendes: Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung zeigten, daß es sich um isomere Verbindungen gleicher Molekülgröße handelte. Die Verschiedenheit der

<sup>1)</sup> Levene, B. 42, 2473 [1909].

<sup>1)</sup> E. Fischer, v. Neyman, B. 47, 974 [1914]; Cooper u. Nuttal, Journ. chem. Soc. London 99, 1197 [1911].

Schmelzpunkte und die Depression eines Misch-Schmelzpunktes ließ nur eine Deutung als Struktur-Isomerie zu und schloß die einer Chromo-Isomerie aus.

Nun ist aber von Gallas und Alonso<sup>2)</sup> das 2,4-Dinitro-2'-methoxy-diphenylamin in einer roten und gelben Form, beide von verschiedenem Schmelzpunkt, isoliert worden, und ebenso von Hantzsch<sup>3)</sup> das Dinitro-methyl-diphenylamin in zwei gelben und zwei orangefarbenen Formen, also je zwei Chromo-Isomeren und Homochrom-Isomeren. Hantzsch<sup>4)</sup> sieht in diesen Verbindungen, deren Auftreten durch keine Struktur-Isomerie erklärt werden kann, gleichzeitig die Erscheinung der Chromo-Isomerie und Homochrom-Isomerie<sup>5)</sup>. Die von mir untersuchten Verbindungen haben mit den oben angeführten die Gruppierung  $(NO_2)_2C_6H_3.NH.R$  gemeinsam, dennoch unterscheiden sie sich durch die Depression des Misch-Schmelzpunktes und durch verschiedene Löslichkeiten grundsätzlich von diesen. Es liegt daher nahe, eine *cis-trans*-Isomerie (I) oder aber eine Desmotropie (II) anzunehmen.



Die Stabilität beider Formen, die auch beim längeren Kochen in organischen Lösungsmitteln, ja selbst beim Erwärmen mit alkohol. Kalilauge gewahrt bleibt, spricht gegen die Annahme einer Desmotropie. Ich möchte daher zunächst die beiden Formen als *cis-trans*-Isomere ansehen. Mit dieser Annahme stehen die experimentellen Ergebnisse in keinem Widerspruch:

Die Umwandlung einer Form in die andere gelingt nur von der gelben in die rote, und zwar in alkohol. Lösung, die geringe Mengen Salzsäure enthält. Die rote Form mit dem jeweils höheren Schmelzpunkt stellt die stabilere Lage dar. Die Acetylierung beider Formen führt zu ein und derselben Acetylverbindung, eine Erscheinung, die man bei *cis-trans*-Isomeren öfter beobachtet<sup>6)</sup>. Diese Acetylverbindung leitet sich von der roten Form ab, wie durch Abspaltung der Acetylgruppe gezeigt werden konnte. Die Möglichkeit einer Umlagerung der primär bei der Verseifung entstehenden gelben Form in die rote konnte dadurch unwahrscheinlich gemacht werden, daß die gelbe Form, unter den gleichen Bedingungen wie die Acetylverbindung mit alkohol. Kalilauge behandelt, keine Spur einer Umlagerung ergab. Ob

<sup>2)</sup> C. 1930, II 1691. <sup>3)</sup> B. 43, 1665 [1910]. <sup>4)</sup> A. 492, 82 [1931].

<sup>5)</sup> Bezuglich der von Hantzsch geäußerten theoretischen Deutung dieser Isomerie-Erscheinungen verweise ich auf die Originalabhandlung A. 493, 81 ff. [1931].

<sup>6)</sup> z. B.: Busch, Journ. prakt. Chem. [2] 92, 5 [1915].

man aus sterischen Gründen der Acetylverbindung und somit auch der roten Form die *trans*-Lage zuerteilen kann, können erst weitere Versuche ergeben.

Es wurde weiterhin versucht, ob die Bildung zweier Dinitrophenyl-hydrazone auch bei anderen Furfurol-Derivaten auftritt. Die Versuche wurden ausgeführt mit Furfurol, *Oxymethyl-furfurol*<sup>7)</sup>, *Methoxy-methyl-furfurol*<sup>8)</sup> und [*Trixyloxy-methyl*]-furfurol, dessen erstmalige Darstellung aus *Oxymethyl-furfurol* und *Tritylchlorid* in *Pyridin*<sup>9)</sup> im experimentellen Teil geschildert ist. Mit Ausnahme des *Oxymethyl-furfurols* konnte in allen Fällen sowohl eine rote wie eine gelbe Form isoliert werden, wenn auch oft nur mit großer Mühe und Sorgfalt. Auch beim *Oxymethyl-furfurol* wurde das Auftreten der beiden Formen beobachtet, eine Trennung gelang jedoch nicht.

Versuche, die entsprechenden *p*-Brom- und *p*-Nitrophenyl-hydrazone gleichfalls in zwei Formen zu isolieren, waren ergebnislos.

Bisher ist das Auftreten isomerer Dinitrophenyl-hydrazone nie beobachtet worden, obwohl Aldehyde und Ketone der verschiedensten Körperklassen<sup>10)</sup> zur Kondensation verwandt wurden. Es ist jedoch damit zu rechnen, daß in Zukunft noch weitere solch isomerer Dinitrophenyl-hydrazone aufgefunden werden.

Die weiteren Untersuchungen gelten zunächst der Frage, ob speziell dem Furanting die Fähigkeit zur Bildung isomerer Hydrazone zukommt oder ob auch andere Heterocyclen dazu befähigt sind. Weiter soll an der geeigneten Substanz die Zuordnung zur *cis*- oder *trans*-Lage getroffen werden.

Bei der Durchführung dieser Arbeit wurde ich aufs trefflichste von Fr. Rothe unterstützt. Der Vereinigung der Förderer und Freunde an der Universität Leipzig bin ich für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

#### 5-Äthoxymethyl-furfurol-2',4'-Dinitrophenyl-hydrazone.

1) rote Form: Zur heißen Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in 150 ccm absol. Alkohol werden 0.8 g Äthoxymethyl-furfurol zugegeben, sodann nach kurzem Aufkochen 1.2 ccm konz. Salzsäure. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung der schön krystallisierenden roten Form, die durch weiteres Erwärmen (ca. 10 Min.) vervollständigt wird. Ausbeute 1.2 g. Schmp. nach 2-maligem Umkristallisieren aus Pyridin 208—210° (korrig.).

4.608 mg Sbst.: 8.66 mg CO<sub>2</sub>, 1.76 mg H<sub>2</sub>O. — 4.355 mg Sbst.: 0.636 ccm N (22°, 756 mm). — 69.74 mg Sbst. in 4.900 g Pyridin: Δ = 0.121°.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (334.14). Ber. C 50.28, H 4.22, N 16.77, Mol.-Gew. 334.  
Gef. „, 50.49, „, 4.21, „, 16.81, „, 316.

<sup>7)</sup> Kiermayer, Chem.-Ztg. 19, 1003 [1895].

<sup>8)</sup> Middendorp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 38, 25.

<sup>9)</sup> siehe dazu Helperich, Speidel u. Toeldte, B. 56, 766 [1923].

<sup>10)</sup> Curtius u. Dedichen, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 266 [1894]; Allen, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2955 [1930]. Der dort angeführte Schmelzpunkt für Furfurol-Dinitrophenyl-hydrazone dürfte einem Gemisch beider Formen entsprechen.

2) gelbe Form: Zur Lösung von 2 g 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in 200 ccm heißem absolutem Alkohol werden 3 ccm Äthoxymethyl-furfurol und nach nochmaligem Aufkochen 3 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Dann erwärmt man noch etwa 1 Min. Die dabei sich eventuell schon abscheidende rote Form wird schnell abgesaugt und das Filtrat mit Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet, dann in 150 ccm Aceton bei Zimmertemperatur einige Minuten geschüttelt. Vom Ungelösten wird abgesaugt und das Filtrat allmählich unter Schütteln mit Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde noch 2-mal umkristallisiert durch Lösen in heißem Aceton und Versetzen mit Petroläther. Dabei scheidet sich die Substanz in langen, gelben, faser-artigen Krystallen ab. Ausbeute 0.5 g. Schmp. 160—161° (korrig.).

4.612 mg Sbst.: 8.47 mg CO<sub>2</sub>, 1.76 mg H<sub>2</sub>O. — 4.936 mg Sbst.: 0.719 ccm N (22°, 756 mm). — 34.32 mg Sbst. in 4.900 g Pyridin: Δ = 0.058°.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (334.14). Ber. C 50.28, H 4.22, N 16.77. Mol.-Gew. 334.

Gef. „, 50.08, „, 4.27, „, 16.77, „, 325.

Misch-Schmp. der beiden Formen: ab 155°. Die Umwandlung der gelben in die rote Form gelingt in heißem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure; nach kurzem Erwärmen beginnt dann die Abscheidung der roten Form.

#### Acetylierung von 5-Äthoxymethyl-furfurol-2.4-Dinitrophenyl-hydrazone.

1) rote Form: 0.8 g Sbst. werden in 11 ccm absolutem Pyridin und 8 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Std. gekocht. Die rotbraune Lösung wird in 300 ccm Wasser eingerührt, der Niederschlag aus 40 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierekohle umkristallisiert. Ausbeute 0.4 g. Schmp. der nochmals aus Alkohol umkristallisierten Substanz 166—167° (korrig.).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (376.16). Ber. C 51.04, H 4.29. Gef. C 50.91, H 4.14.

2) gelbe Form: Die Acetylierung wurde wie bei der roten Form beschrieben durchgeführt. Das zur vollständigen Reinigung 3-mal aus absolutem Alkohol umkristallisierte Produkt schmolz bei 166—167° (korrig.). Nach Analyse, Schmp., Misch-Schmp., Farbe und Krystallform vollkommen identisch mit der aus der roten Form dargestellten Acetylverbindung.

Entacetylierung: 0.3 g Sbst. werden in 30 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst und mit 3 ccm alkohol. Kalilauge (0.3 g KOH auf 12 ccm absolutem Alkohol) versetzt. Die tief dunkelrote Lösung wird 10 Min. erwärmt, in 200 ccm Wasser eingerührt und der rote Niederschlag mit 30 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Durch Schmp. (208—210°) und Misch-Schmp. erweist er sich als identisch mit der roten Form des 5-Äthoxymethyl-furfurol-2.4-Dinitrophenyl-hydrazons. Ausbeute 0.25 g.

#### Furfurol-2.4-Dinitrophenyl-hydrazone.

1) rote Form: Die Lösung von 1.2 g 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin und 1.2 ccm Furfurol in 100 ccm heißem absolutem Alkohol wird kurz aufgekocht und nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure weiter erwärmt.

Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker, rotgelber Krystallbrei ab, der bald in eine tiefrote krystalline Substanz übergeht. Ausbeute 1.5 g. Schmp. 230° (korrig.) nach 3-maligem Umkristallisieren aus Pyridin.

4.914 mg Sbst.: 8.66 mg CO<sub>2</sub>, 1.27 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (276.1). Ber. C 47.81, H 2.92. Gef. C 48.06, H 2.89.

Acetylierung: 0.6 g Sbst. werden mit 6 ccm Essigsäure-anhydrid und 8.5 ccm Pyridin 2 Stdn. gekocht. Die Lösung wird in 200 ccm Wasser eingerührt, der Niederschlag aus 30 ccm Alkohol umgelöst; nach noch 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle lag der Schmp. bei 171—172° (korrig.).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (318.11). Ber. C 49.04, H 3.16. Gef. C 49.27, H 3.04.

2) gelbe Form: 1 g 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin werden in 100 ccm absol. Alkohol heiß gelöst und 20 ccm absol. Alkohol, der etwa 1.5% Salzsäuregas enthält, zugegeben, außerdem 0.5 ccm Furfurol. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Hydrazons in der gelben Form aus, nur mit wenig der roten verunreinigt. Sie wird aus wenig Pyridin umkristallisiert und zur weiteren Reinigung in der Wärme in Aceton gelöst und mit dem gleichen Volumen kaltem absolutem Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die gelbe Form dann in schönen, langen, gelborangefarbenen, faserartigen Krystallen aus; Schmp. 212—214° (korrig.).

4.883 mg Sbst.: 8.57 mg CO<sub>2</sub>, 1.26 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (276.1). Ber. C 47.81, H 2.92. Gef. C 47.86, H 2.89.

Misch-Schmp. beider Formen: ab 185°. Die gelbe Form lässt sich mit absolutem Salzsäure in die rote umwandeln. Die Acetylierung wurde genau wie bei der roten Form durchgeführt; das Produkt war nach Schmp. (171—172°) und Misch-Schmp. (171—172°) mit der Acetylverbindung der roten Form identisch.

### 5-[Trityloxy-methyl]-furfurol.

7.8 g Oxymethyl-furfurol und 18 g Tritylchlorid werden in 75 ccm absolutem Pyridin unter Feuchtigkeits-Ausschluß 40 Min. erwärmt. Dann wird die tiefbraune Lösung tropfenweise in 1 $\frac{1}{2}$  Wasser eingerührt und die Flüssigkeit vom Niederschlag abgegossen. Die durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser weitgehend von Pyridin befreite Fällung wird aus 150 ccm absolutem Alkohol (+ Tierkohle) umkristallisiert. Ausbeute 4.5 g. Noch 2-mal unter Zusatz von Tierkohle aus absolutem Alkohol umkristallisiert (1 g = 10 ccm Alkohol), schmolz die Verbindung bei 139—141° (korrig.).

4.248 mg Sbst.: 12.685 mg CO<sub>2</sub>, 2.01 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (368.16). Ber. C 81.49, H 5.48. Gef. C 81.41, H 5.29.

### 5-[Trityloxy-methyl]-furfurol-2'.4'-Dinitrophenyl-hydrazone.

1) rote Form: 0.2 g 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin werden in 30 ccm warmem absolutem Alkohol gelöst, 0.36 g [Trityloxy-methyl]-furfurol und 0.5 ccm Alkohol, der etwa 1.5% Salzsäuregas enthält, zugegeben. Dabei scheidet sich ein rotgelber Krystallbrei ab, der auf dem Wasserbade noch 10 Min. erwärmt, zunächst mit 10 ccm Aceton ausgekocht und dann 2-mal

aus nur wenig Pyridin umgelöst wird. Dabei scheidet sich nach 1-tägigem Stehen die rote Form in schönen Krystallen ab. Schmp. 246—248° (korr.).

4.693 mg Sbst.: 11.65 mg CO<sub>2</sub>, 1.75 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (548.22). Ber. C 67.85, H 4.41. Gef. C 67.70, H 4.17.

2) Die gelbe Form konnte aus dem Gemisch beider Formen nur recht schwer und in geringer Ausbeute isoliert werden: Kocht man eine heiße Lösung von 0.2 g 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin und 0.35 g [Trityl-oxy-methyl]-furfurol in 30 ccm absol. Alkohol nochmals auf, lässt dann etwas abkühlen und gibt 0.3 ccm 1.5-proz. alkohol. Salzsäure zu, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelblich-roten Krystallbrei. Der Niederschlag wird mit 15 ccm Aceton erwärmt. Von dem Ungelösten, vorwiegend der roten Form, wird abgesaugt. Aus dem Filtrat scheidet sich nach einigem Stehen die gelbe Form nur mit wenig der roten verunreinigt ab. Die Abscheidung wird durch vorsichtige Zugabe von Petroläther vervollständigt. Zur weiteren Reinigung wurde nochmals aus Aceton-Petroläther umkristallisiert. Schmp. 212—215° (korr., wahrscheinlich noch etwas zu niedrig).

4.936 mg Sbst.: 12.19 mg CO<sub>2</sub>, 1.94 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (548.22). Ber. C 67.85, H 4.41. Gef. C 67.35, H 4.40.

### 5-[Methoxy-methyl]-furfurol-2'-4'-Dinitrophenyl-hydrazone.

1) rote Form: Zu einer heißen Lösung von 1 g Dinitrophenyl-hydrazin in 100 ccm Alkohol werden 0.75 g [Methoxy-methyl]-furfurol zugegeben; die Lösung wird aufgekocht und nach Zugabe von 10 ccm einer 1.5-proz. alkohol. Salzsäure erkalten lassen. Dabei scheidet sich ein rot-gelber Krystallbrei ab. Bei nochmaligem Erwärmen geht die gelbe Form in Lösung, während die rote schön krystallisiert zurückbleibt. Ausbeute 0.7 g. Schmp. nach dem Umlösen aus 5 ccm Pyridin: 183—184° (korr.).

4.937 mg Sbst.: 8.89 mg CO<sub>2</sub>, 1.71 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (320.13). Ber. C 48.73, H 3.78. Gef. C 49.11, H 3.88.

2) gelbe Form: 2 g Dinitrophenyl-hydrazin werden in 200 ccm absol. Alkohol heiß gelöst, 1.4 ccm [Methoxy-methyl]-furfurol, dann 20 Tropfen konz. Salzsäure zugegeben und die Lösung einige Minuten gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein voluminöser roter Krystallbrei ab, der abgesaugt wird. Das Filtrat wird unter Schütteln mit Wasser versetzt, der entstehende orangefarbene Niederschlag mit 25 ccm absol. Alkohol ausgekocht; aus dem Filtrat vom Ungelösten scheidet sich die gelbe Form mit nur wenig der roten verunreinigt ab; Schmp. nach nochmaligem Umkristallisieren aus wenig absol. Alkohol: 137—138° (korr.).

5.011 mg Sbst.: 8.99 mg CO<sub>2</sub>, 1.72 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (320.13). Ber. C 48.73, H 3.78. Gef. C 48.94, H 3.84.