

### 366. Wolfgang Josten: Dinitrophenylhydrazone tieffarbiger Fünfringketone (Heteropolare, XXXIV. Mittel. \*).

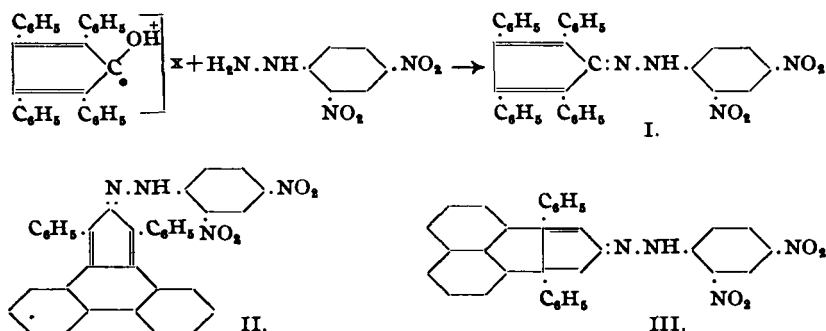
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 7. September 1938.)

Bekanntlich wollte es bisher nicht gelingen, die CO-Gruppe in den tieffarbigen Fünfringketonen, z. B. Tetracyclon, Phencyclon und Acecyclon, mit den bekanntesten Ketonreagenzien, wie Hydroxylamin, Hydrazin, nachzuweisen. Es trat entweder gar keine Reaktion ein oder es erfolgte, wenn man höhere Temperatur anwandte, zwar eine Einwirkung, die aber nur in einer Reduktion bestand.

So löst sich z. B. Tetracyclon in Phenylhydrazin beim Erwärmen leicht mit dunkelroter Farbe. Erhitzt man die Lösung auf etwa 140°, so hellt sie sich allmählich auf, man erkennt, daß das Keton vollständig reagiert hat. Die Aufarbeitung der Lösung durch Behandeln mit 50-proz. Essigsäure ergibt jedoch lediglich den bekannten bei 162—163° schmelzenden Dihydrokörper des Tetracyclons, das 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopenten<sup>1)</sup>.

Nun gibt es zwar an dem Vorliegen einer Ketogruppe bei diesen farbigen Verbindungen keinen Zweifel. Sie ist nachgewiesen 1) durch die Reduktion zur sekundären Alkoholgruppe, 2) durch das Ansprechen des Grignard-Reagens. Erfahrungen der jüngsten Zeit, die bei Umsetzungen des Tetracyclons gesammelt wurden — z. B. sein leichter Übergang in ein Derivat der Furanreihe —, ließen es jedoch als wünschenswert erscheinen, einen weiteren Nachweis der CO-Gruppe aufzufinden. Als Versuchsobjekt kam 2.4-Dinitrophenylhydrazin in Frage. Dieses bietet den Vorteil, daß es, da es nicht mehr sehr basisch ist, in saurer Lösung zur Kondensation benutzt werden kann. Hierbei darf angenommen werden, daß die konz. Schwefelsäure mit dem Keton ein Carbeniumsalz bildet, von dem aus die Kondensation dann erfolgt (I).



Da das Verfahren in allen Fällen gleich ist, sei es nur an dem Beispiel des Tetracyclons genauer beschrieben. [Die Ausbeuten erreichen leicht 70% d. Th. und sind nur beim Phencyclon geringer. Die sehr schwer löslichen Dinitrophenylhydrazone bedürfen oft keiner weiteren Reinigung.

\* XXXIII. Mittel.: W. Dilthey, Senta Henkels u. Marianne Leonhard, Journ. prakt. Chem. [2] 151, 97 [1938].

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von W. Dilthey u. P. Huchtemann.

**Beschreibung der Versuche.****Dinitrophenylhydrazon des Tetracyclons (I).**

Eine Lösung von 1.9 g Tetracyclon und 1 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in etwa 50 ccm Dioxan wird mit 2 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und unter Stickstoffatmosphäre rückfließend 2 Stdn. gekocht. Bereits nach  $\frac{1}{2}$  Stde. beginnt sich das Reaktionsprodukt aus der siedenden Lösung abzuscheiden. Es ist schon sehr rein, kann aber aus Pyridin, dem man nach dem Auflösen in der Hitze etwa  $\frac{1}{5}$  Vol. Methanol zusetzt, umgelöst werden. Rotbraune Krystalle, die in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und bei  $271^{\circ}$  schmelzen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist veilstichig blau, in alkohol. Alkali dunkelblau.

4.598 mg Sbst.: 12.53 mg  $\text{CO}_2$ , 1.81 mg  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>. — 25.3 mg Sbst.: 2.26 ccm N ( $23^{\circ}$ , 754 mm)<sup>3)</sup>.

$\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$ . Ber. C 74.4, H 4.3, N 9.9. Gef. C 74.3, H 4.4, N 10.2.

**Dinitrophenylhydrazon des Phencyclons (II).**

Das in analoger Weise erhaltene Rohprodukt ist auch in Pyridin nur wenig löslich und wird nach Extrahieren mit diesem getrocknet und analysiert. Es bildet grünglänzende rotbraune Kryställchen vom Schmp.  $318^{\circ}$  (unt. Zers.). In konz. Schwefelsäure lösen sie sich ebenso wie in alkohol. Alkali mit blauer Farbe.

4.964 mg Sbst.: 13.595 mg  $\text{CO}_2$ , 1.82 mg  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>.

$\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ . Ber. C 74.7, H 4.0. Gef. C 74.7, H 4.1.

**Dinitrophenylhydrazon des Acecyclons (III).**

Darstellung wie bei I. Sehr schwer lösliche, bei  $335\text{--}337^{\circ}$  schmelzende, schwarzbraune, glänzende Kryställchen. Gereinigt durch Extrahieren mit Chlorbenzol oder Pyridin. Halochromie in konz. Schwefelsäure veilrot mit blauem Ablauf, in alkohol. Alkali tiefblau.

4.802 mg Sbst.: 12.98 mg  $\text{CO}_2$ , 1.66 mg  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>. — 32.8 mg Sbst.: 3.28 ccm N ( $24^{\circ}$ , 752 mm)<sup>3)</sup>.

$\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ . Ber. C 73.9, H 3.7, N 10.45. Gef. C 73.7, H 3.87, N 10.25.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft danke ich verbindlichst für die Gewährung eines Stipendiums.

<sup>2)</sup> Dr. Schöller, Berlin.

<sup>3)</sup> cand. chem. Löhe, Bonn.