

77. Wilhelm Dirscherl und Helmut Nahm*): Notiz über zwei verschiedene 2,4-Dinitro-phenyl-hydrzone des Äthylisopropylketons und die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone einiger anderer Methyl- und Äthylketone.

[Aus d. Institut für vegetative Physiologie d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 15. April 1940.)

Anlässlich einer noch zu veröffentlichenden Untersuchung beobachteten wir das Auftreten von 2 verschiedenen 2,4-Dinitro-phenyl-hydrzonen des Äthylisopropylketons. Da im Schrifttum trotz häufiger Darstellung von 2,4-Dinitro-phenyl-hydrzonen solche Verschiedenheiten nur vereinzelt (s. u.) beschrieben worden sind, teilen wir unsere Beobachtung hier gesondert mit, um sie einer etwaigen Verwertung von anderer Seite zugänglich zu machen.

Bei der Bereitung des 2,4-Dinitro-phenyl-hydrzons aus Äthylisopropylketon in essigsaurer Lösung scheiden sich zunächst orangefarbene Krystalle ab, die nach mehrfacher Umkrystallisation aus Methanol oder Äthanol bei 111—113° schmelzen. Aus der Mutterlauge fallen bei weiterem Stehenlassen hellgelbe Krystalle von offensichtlich gleicher Form und gleichem Stickstoffgehalt aus, die sich bei der üblichen Schmelzpunktsbestimmung in der Gegend von 84—88° rot färben und dann wie die rote Form bei 111—113° schmelzen. Die Umwandlung läßt sich besonders schön im Mikroschmelzpunktsapparat (nach Kofler) beobachten: Bei 82° beginnen sich einzelne gelbe Krystalle rot zu färben, bei 90° ist die Umwandlung beendet. Der eigentliche Schmelzpunkt der gelben Form ist nicht bestimmbar, da er über dem Umwandlungspunkt liegt. Läßt man die roten Krystalle unter Äther stehen, so gehen sie allmählich in die gelbe Form über. Es können also beide Formen ineinander übergehen.

Wir haben ferner eine Reihe weiterer Ketone untersucht, die sich durch Länge und Verzweigung der Kohlenstoffkette bzw. Stellung der Ketogruppe voneinander unterscheiden. Bei keinem der dargestellten 2,4-Dinitro-phenylhydrazone (s. Tafel) konnten wir 2 Formen beobachten. Schließt man die

Tafel.

2,4-Dinitro-phenyl-hydrzon von	Farbe ¹⁾	Schmelzpunkt ¹⁾ ° C
Aceton ²⁾	gelb	122—124
Methyläthylketon ²⁾	orange	116—117
Methyl- <i>n</i> -butylketon ²⁾	goldgelb	106—109
Methyl- <i>sek.</i> -butylketon	gelb	71.5—72.5
Methylisobutylketon ²⁾	gelb	92—94
Äthylpropylketon ²⁾	orangerot	149—151
Äthylisopropylketon	orangerot	111—113
Äthylisopropylketon	gelb	nicht bestimmbar
Methylisoamylketon	orange-gelb	93—94
Acetophenon ²⁾	rot	238—240

*) Für die Gewährung einer Studienbeihilfe an Hrn. Nahm sind wir der Justus-Liebig-Gesellschaft zu besonderem Dank verpflichtet.

¹⁾ Auch bei den bereits bekannten Hydrzonen haben wir Farbe und Schmelzpunkt nach unseren Beobachtungen angegeben (Abweichungen von der Literatur s. Vers.).

²⁾ Curtius u. Dedichen, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 266 [1894].

³⁾ Allen, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2955 [1930].

Möglichkeit aus, daß sich eine etwa vorhandene sehr labile Form der Beobachtung entzogen haben könnte, so ist von den untersuchten Ketonen lediglich das Äthylisopropylketon zur Bildung zweier verschiedener 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone befähigt.

Von Interesse ist die Abhängigkeit der Schmelzpunkte der Hydrazone von der Konstitution der Ketone, wengleich das Material für eine solche Betrachtung zu wenig umfangreich erscheint. Bei den Ketonen mit normaler Kette sinken die Schmelzpunkte der Hydrazone mit zunehmender Kettenlänge (siehe die ersten 3 Ketone der Tafel). In der Reihe der C_6 -Ketone zeigt sich ein Absinken der Schmelzpunkte mit zunehmender Verzweigung, ferner schmelzen die Hydrazone der Methylketone niedriger als die der entsprechenden Äthylketone.

Wie oben erwähnt, sind verschiedenartige 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone bisher nur vereinzelt beschrieben worden. Dabei handelt es sich um Hydrazone von Aldehyden, während der von uns mitgeteilte Fall des Äthylisopropylketons unseres Wissens das erste Keton dieser Art betrifft. E. Simon⁴⁾ hat 1932 je 2 nach Farbe, Krystallform und Schmelzpunkt verschiedene 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone des Furfurols und Methylfurfurols beobachtet, die er als verschiedene Modifikationen betrachtete. Unabhängig davon hat Brederock⁵⁾ das Vorkommen zweier Hydrazone beim Furfurol bestätigt und bei einigen weiteren Furfuolderivaten erwiesen. Im Gegensatz zu Simon hält Brederock die beiden Formen, von denen jeweils nur die gelbe in die rote umgewandelt werden konnte, für Isomere, wahrscheinlich *cis-trans*-Formen. Ferner soll beim entsprechenden Hydrazon des Acetaldehyds eine „dynamische Isomerie“ vorkommen (Bryant⁶⁾).

Wir halten die beiden ineinander umwandelbaren 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone des Äthylisopropylketons nicht für Isomere, sondern für verschiedene Modifikationen. Eine nähere Untersuchung beabsichtigen wir vorläufig nicht vorzunehmen.

Beschreibung der Versuche.

Die Hydrazone wurden in 50-proz. Essigsäure durch Erwärmen mit einem Überschuß an Keton hergestellt. Wir haben auch bei den bereits von Allen³⁾ untersuchten Hydrazonen wiederholte N-Bestimmungen vorgenommen und je eine Analyse angeführt, da Allen keine N-Werte angibt.

2,4-Dinitro-phenyl-hydrazon des Acetons: Darstellung nach Curtius und Dedichen²⁾, die den Schmelzpunkt zu 128° angeben. Unser Hydrazon schmilzt nach mehrfacher Umkrystallisation aus Methanol bei 122—124°. N 23.72 (ber. 23.53).

2,4-Dinitro-phenyl-hydrazon des Methyläthylketons: Nach Allen³⁾ gelb, Schmp. 115°; unser Produkt ist orangefarben und schmilzt nach 3-maliger Umkrystallisation aus Äthanol bei 116—117°.

19.93 mg Subst.: 3.76 ccm N_2 (22°, 767 mm).

$C_{10}H_{18}O_4N_4$ (252). Ber. N 22.22. Gef. N 22.05.

2,4-Dinitro-phenyl-hydrazon des Methyl-*n*-butylketons: Darstellung des Ketons nach Wagner⁷⁾ aus Propylacetessigester. Das Hydrazon

⁴⁾ Biochem. Ztschr. **247**, 171 [1932]; B. **66**, 320 [1933].

⁵⁾ B. **65**, 1833 [1932].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2814 [1938]; C. **1939** II, 822.

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 285 [1891].

ist nach Allen⁸⁾ rotorange, Schmp. 106°; wir erhielten nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol goldgelbe Blättchen vom Schmp. 106—109°.

17.08 mg Subst.: 2.98 ccm N₂ (23°, 753 mm).

C₁₃H₁₆O₄N₄ (280). Ber. N 20.00. Gef. N 19.94.

2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon des Methyl-*sek.*-butylketons CH₃.CO.CH(CH₃).CH₂.CH₃: Darstellung des Ketons nach Wislicenus⁹⁾. Das Hydrazon ist nach Allen⁸⁾ orange, Schmp. 95°; wir erhielten nach 3-maliger Umkrystallisation aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 71.5—72.5°.

20.29 mg Subst.: 3.46 ccm N₂ (21°, 767 mm).

C₁₃H₁₆O₄N₄ (280). Ber. N 20.00. Gef. N 19.98.

2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon des Methylisobutylketons CH₃.CO.CH₂.CH(CH₃).CH₃: Darstellung des Ketons aus Isopropylacetessigester nach Frankland und Duppa⁹⁾. Das Hydrazon ist nach Allen⁸⁾ orangerot, Schmp. 95°; wir erhielten gelbe Platten vom Schmp. 92—94°.

18.60 mg Subst.: 3.20 ccm N₂ (21°, 761.5 mm).

C₁₃H₁₆O₄N₄ (280). Ber. N 20.00. Gef. N 20.00.

2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon des Äthylpropylketons: Darstellung des Ketons aus dem entsprechenden Carbinol nach Michael und Hartmann¹⁰⁾. Hydrazon nach Allen⁸⁾ gelborange, Schmp. 130°; unser Produkt bildet orangerote Schuppen und schmilzt nach mehrfacher Umkrystallisation aus Alkohol-Benzol bei 149—151°.

18.09 mg Subst.: 3.18 ccm N₂ (23°, 752.5 mm).

C₁₄H₁₈O₄N₄ (280). Ber. N 20.00. Gef. N 20.06.

2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon des Äthylisopropylketons: Darstellung des Ketons aus dem Carbinol nach Faworski und Sziborski¹¹⁾. Die Eigenschaften der beiden Formen des Hydrazons sind bereits im theoretischen Teil angegeben.

Gelbe Form: 20.94 mg Subst.: 3.69 ccm N₂ (25°, 754 mm).

C₁₄H₁₈O₄N₄ (280). Ber. N 20.00. Gef. N 20.09.

Rote Form: 21.72 mg Subst.: 3.82 ccm N₂ (24°, 754 mm).

C₁₄H₁₈O₄N₄ (280). Ber. N 20.00. Gef. N 20.05.

2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon des Methylisoamylketons CH₃.CO.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₃: Darstellung des Ketons aus Isobutylacetessigester nach Purdie¹²⁾. Das aus Methanol umkrystallisierte Hydrazon bildet orange gelbe Krystalle vom Schmp. 93—94°.

17.28 mg Subst.: 2.85 ccm N₂ (21°, 759 mm).

C₁₃H₁₈O₄N₄ (294). Ber. N 19.05. Gef. N 19.12.

2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon des Acetophenons. Nach Allen⁸⁾ orangefarben, Schmp. 237°; wir erhielten aus Eisessig rote Krystalle vom Schmp. 238—240°.

17.64 mg Subst.: 2.82 ccm N₂ (22°, 767 mm).

C₁₄H₁₄O₄N₄ (300). Ber. N 18.66. Gef. N 18.68.

⁸⁾ A. 219, 308 [1883].

⁹⁾ A. 145, 78 [1868].

¹⁰⁾ B. 39, 2151 [1906].

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 88, 674 [1913].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 39, 467 [1881].