

Hans-J. Teuber und Renate Braun

Sulfonylazoketone und Tetrahydroindazole aus Benzolsulfonylhydrazonen cyclischer β -Dicarboxylverbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

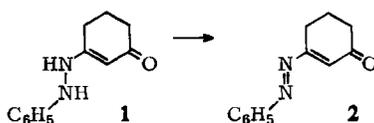
(Eingegangen am 12. Oktober 1966)

■

Den vinylogen α -Carbonyl-Azoverbindungen vom Typ 2 werden vinyloge α,α' -Diacyl-Azoverbindungen an die Seite gestellt, in denen der eine Acylrest eine Sulfonyl-Gruppe ist (11, 12). Sie sind aus Cyclohexandion-(1.3)-monobenzolsulfonylhydrazonen (3 und 4) durch Dehydrierung erhältlich und zersetzen sich unter Abspaltung von Stickstoff und Benzolsulfinsäure, die an noch intakte Azoverbindung addiert wird (8–10). Substituenten in 2-Stellung des ursprünglichen Cyclohexandions-(1.3) (6, 7) verhindern diese Addition. — Die Benzolsulfonylhydrazone 3 und 4 reagieren mit aromatischen Aldehyden unter Eliminierung von Benzolsulfinsäure zu Tetrahydroindazolen (13–15). Methylen-bis-dihydroresorcin ergibt mit Benzolsulfonylhydrazin ein Acridin-Derivat (18). — Die alkalische Zersetzung von Benzolsulfonylhydrazonen cyclischer β -Dicarboxylverbindungen führt zu ungesättigten Ketonen.

■

Die als vinyloge Amide aufzufassenden Phenylhydrazone cyclischer β -Dicarboxylverbindungen (z. B. 1) werden in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff oder in Eisessig von Dichromat zu vinylogen Benzolazo- α -ketonen vom Typ 2 dehydriert^{1–3}:



Es interessierte die Frage, ob die 1 entsprechenden Benzolsulfonylhydrazone als vinyloge Diacylhydrazide analog reagieren würden.

Wir konnten in guten Ausbeuten die Benzolsulfonylhydrazone 3–7 gewinnen, von denen sich 6 relativ schwierig bildet. Bishydrazone wurden nicht gefaßt.

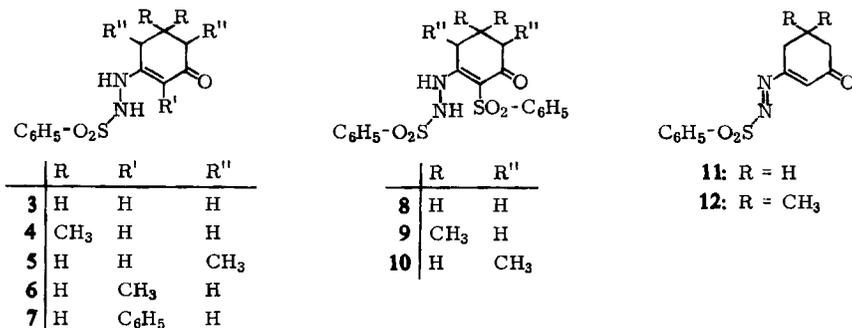
Bei der Dehydrierung mit Natriumdichromat in Eisessig/Dimethylsulfoxid — Eisessig allein löst oft nur unzureichend — reagieren 3–7 verschieden lebhaft unter Stickstoffentwicklung und Bildung der durch einen Phenylsulfonylrest substituierten

¹) H.-J. Teuber, D. Cornelius und E. Worbs, Z. Naturforsch. 21 b, 88 (1966).

²) D. Cornelius, Dissertat., Univ. Frankfurt a. M. 1963.

³) Vgl. die Dehydrierung von Phenylsemicarbaziden zu Benzolazo-carbonsäureamiden mit Natriumnitrit in Eisessig: R. Justoni, Gazz. chim. ital. 66, 375 (1936); R. Justoni, Atti Congr. naz. Chim. pura appl., V. Congr. Roma 1935, 370 (1936), zit. nach C. A. 31, 3887 (1937). Vgl. ferner die Bildung von 3,3'-Azo-bis-[oxazolidinonen-(2)], in denen die Vinylgruppe der Verbindungen vom Typ 2 durch Stickstoff ersetzt ist: P. S. Forgiome, G. S. Sprague und H. J. Troffkin, J. Amer. chem. Soc. 88, 1079 (1966).

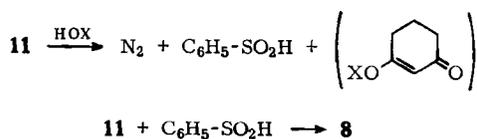
Ausgangshydrazone **8**–**10**. In diesen ist die 2-Stellung Träger der Sulfongruppe, da **6** und **7** keine analogen Substitutionsprodukte bilden und das NMR-Spektrum von **8** nur die den drei Methylengruppen, aber keinem olefinischen Proton zuzuordnenden Signale aufweist.



Neben den Verbindungen **8** und **9** haben wir die beiden gelben bis orangefarbenen Azoverbindungen **11** und **12** isoliert, die, instabiler als die Benzolazoketone vom Typ **2**, nur zu 20 bzw. 3% anfielen. Die Ausbeuten sind variabel, insbesondere temperaturabhängig. Bei den Hydrazonen **6** und **7** konnte kein Azokörper gefaßt werden, da unter den gewählten Bedingungen (insbesondere mit 4 Oxydationsäquivalenten) quantitativ Stickstoff entwickelt wird. Die Beobachtung, daß ein Substituent in 2-Stellung die Stabilität der Azoverbindung herabsetzt, hatten wir bereits in der Reihe der vinylogenen Azoketone vom Typ **2** gemacht.

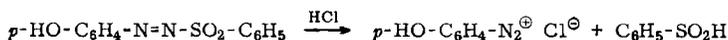
Auch die 5-ständigen Alkylgruppen von **12** wirken stabilitätsmindernd. Entsprechend dürfte die durch Dehydrierung von **5** gebildete Azoverbindung erst in größeren Ansätzen zu fassen sein.

Die Zersetzung führt zur Abspaltung von Stickstoff und Benzolsulfinsäure; als Sekundärprodukt ist Dihydroresocin oder eine gleichwertige Verbindung zu erwarten⁴⁾:



Durch Addition der Sulfinsäure an noch intakte Azoverbindung entstehen die in 2-Stellung substituierten Ausgangshydrazone vom Typ **8**.

Die Reaktion gleicht im Prinzip völlig der von *Borsche* und *Frank*⁵⁾ studierten Umsetzung von *p*-Benzochinon mit Benzolsulfonylhydrazin zu dem entsprechenden *p*-Hydroxy-benzolazo-sulfon, das in salzsaurer Lösung in *p*-Hydroxy-benzoldiazoniumchlorid und Benzolsulfinsäure zerfällt:



⁴⁾ Dihydroresocin in den eingeeengten Mutterlaugen des Reaktionsgemischs mit Formaldehyd nachzuweisen, gelang nicht; wahrscheinlich stört Dimethylsulfoxid (Blindversuch).

⁵⁾ *W. Borsche* und *R. Frank*, Liebigs Ann. Chem. **450**, 75 (1926).

Das durch Addition der Sulfinsäure an Ausgangschinon gebildete 2,5-Dihydroxydiphenylsulfon, $C_6H_5-SO_2-C_6H_3(OH)_2$, entspricht unseren Verbindungen **8–10**. Ähnlich ist die α -Sulfonyl-Azoverbindung der Autoren zu **11** und **12** in Parallele zu setzen. Dies gilt auch für die gemeinsame Alkali-Empfindlichkeit.

Die Instabilität von **11** und **12** leuchtet ein, da α,α' -Diacyl-Azoverbindungen als zersetzlich bekannt sind⁶⁾ und die zwischengeschaltete Vinylgruppe zumindest den Einfluß der SO_2 -Gruppe nicht wettzumachen vermag⁷⁾.

Die vorzeitige Stickstoffabspaltung dürfte auch eine unter Wasserstoffverschiebung verlaufende Isomerisierung der Azoverbindung **11** zu dem entsprechenden *m*-Hydrazinophenol, $C_6H_5-SO_2-NH-NH-C_6H_4-OH(m)$, verhindern, das wir nicht nachweisen konnten.

Das als Lösungsmittel verwendete Dimethylsulfoxid spielt bei der Zersetzung unserer Azoverbindungen keine ausschlaggebende Rolle (Versuche in Äthanol/Eisessig), zumal Anzeichen für die Bildung von Dimethylsulfid⁸⁾ fehlen.

Spektren: Die vinyloge α,α' -Diacyl-Azoverbindung **11** besitzt ein charakteristisches UV-Spektrum (Abbild. 1), dessen Absorption bei 381 m μ (in Methanol) gegenüber derjenigen des kupferroten Benzolazoketons **2** (450 m μ)⁹⁾ stark nach Blau verschoben ist. Der Chromophor $C_6H_5-SO_2-N=N-C=C-CO$, in dem die Sulfonyl- und Carbonylfunktion vinylog und außerdem azolog miteinander verknüpft sind, ist somit von dem Chromophor $C_6H_5-N=N-C=C-CO$ (vgl. **2**) deutlich verschieden. Daß er gegenüber den α -Carbonyl-Azoverbindungen vom Typ $C_6H_5-N=N-COCH_3$ ¹⁰⁾ um etwa 20 m μ längerwellig absorbiert, beruht auf der Anwesenheit der Vinylgruppe. Dieser Effekt wird bei Einschaltung des Sulfonylrestes jedoch aufgehoben, ja überkompensiert.

Bemerkenswert ist die negative Solvatochromie der farbgebenden Bande von **11** (394 \rightarrow 381 m μ , in Dioxan bzw. Methanol; vgl. Abbild. 1), einer Bande, die als „Vorbande“ ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang)¹¹⁾ ungewöhnlich intensiv ist. Da eine nicht ebene Anordnung des gesamten konjugierten Systems jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, ist eine eindeutige Klassifizierung nach $n \rightarrow \pi^*$ - oder $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen nicht statthaft. Die Verhältnisse erinnern bis zum gewissen Grade auch an diejenigen bei protonierten Azoverbindungen, so daß man analog an zwitterionische Strukturen als Mesomerieteilnehmer denken könnte^{11a)}.

6) E. Fahr und H. Lind, Angew. Chem. **78**, 376 (1966). Zur Instabilität der gelben Azo-bis-sulfonsäure, $HO_2S-N=N-SO_3H$, vgl. E. Konrad und L. Pellens, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 135 (1926).

7) Vgl. in diesem Zusammenhang die Zersetzlichkeit des Benzothiadiazol-dioxids: G. Wittig, Angew. Chem. **77**, 752 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 731 (1965).

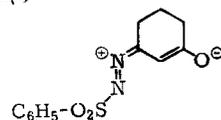
8) K. H. Scheit und W. Kampe, Angew. Chem. **77**, 811 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 787 (1965).

9) λ_{max} (log ϵ) 450 (2.59), 322 (4.29), 239 (3.86), 233 m μ (3.89) (in Methanol).

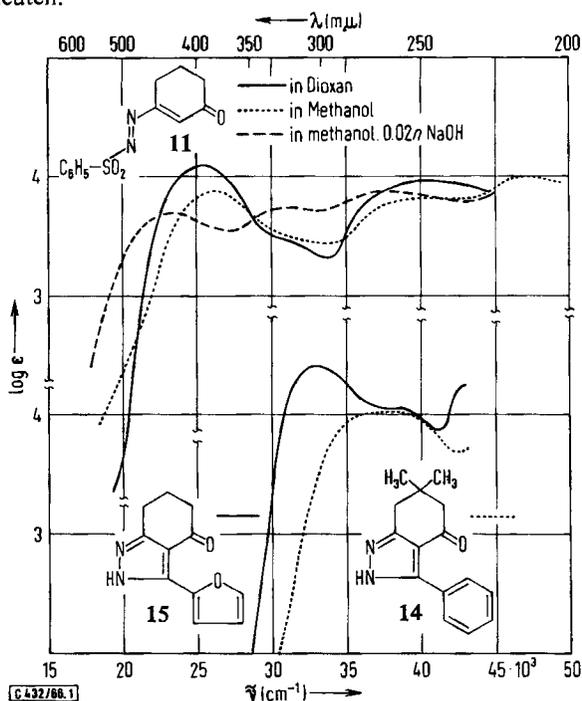
10) l. c. 6), S. 377, Tab. 1.

11) Vgl. H. Bock, Angew. Chem. **77**, 469 (1965); M. Regitz und G. Heck, Chem. Ber. **97**, 1482 (1964), dort S. 1490 und Zitat²⁰⁾ („Azovorbande“ bei etwa 420 m μ).

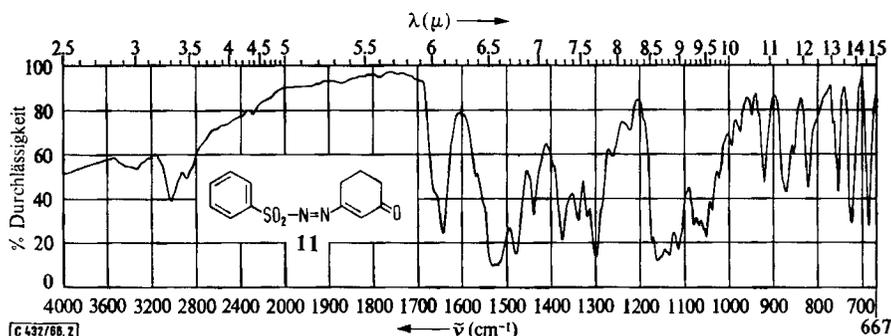
11a) F. Gerson, E. Heilbronner, A. van Veen und B. M. Wepster, Helv. chim. Acta **43**, 1889 (1960). Zu der in diesem Zusammenhang diskutierbaren Struktur als Diazenium-Zwitterion (nebenstehende Formel) vgl. auch W. A. F. Gladstone und R. O. C. Norman, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 1531, dort S. 1532.



In Abbild. 1 ist noch das Spektrum von **11** in methanolischer, etwa 0,02 *n* NaOH wiedergegeben. Die Rotverschiebung (bleibender Farbumschlag nach Orange gelb; stärker alkalisch, zumal in Wasser, wird **11** sofort zersetzt) könnte auf eine Enolisierung hindeuten.



Abbild. 1. Oben UV-Spektrum von 1-Benzolsulfonylazo-cyclohexen-(1)-on-(3) (**11**) in Dioxan (—), Methanol (·····) und in methanol. 0,02 *n* NaOH (— · — ·), unten UV-Spektrum (in Dioxan) von 4-Oxo-6,6-dimethyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol (**14**) (·····) und 4-Oxo-3-[furyl-(2)]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol (**15**)



Abbild. 2. IR-Spektrum (KBr) von 1-Benzolsulfonylazo-cyclohexen-(1)-on-(3) (**11**)

Im IR-Spektrum von **11** (Abbild. 2) fehlen die beim Hydrazon **3** (sowie **4**–**7**) anzutreffende scharfe NH-Bande um $3220/\text{cm}$ und der bei Benzolsulfonylhydraziden¹²⁾

¹²⁾ R. J. W. Cremlyn und D. N. Waters, J. chem. Soc. [London] 1964, 6243.

sonst nicht beobachtete Trog bei 2666/cm. Die breite Bande von **3** bei 1590 bis 1550/cm (6.3–6.45 μ), die auch in den Spektren von **4–6** in Erscheinung tritt und sie als vinyloge Amide ausweist, ist beim Azoketon **11** nach 1527/cm (6.55 μ) verlagert, was die Verlängerung des konjugierten Systems bestätigt. Die Bande bei 1647/cm dürfte der olefinischen Doppelbindung zuzuordnen sein¹³. Erwartungsgemäß fehlen kürzere CO-Banden unkonjugierter α -Azoketone¹⁰.

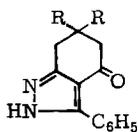
Die der asymmetrischen und symmetrischen SO-Valenzschwingung entsprechenden Banden werden bei **11** (Abbild. 2) sowie bei **3** in Übereinstimmung mit der Literatur^{12,14} bei 1302 und 1163/cm bzw. bei 1326 und 1163/cm angetroffen; die Dehydrierung zur Azostufe wirkt sich auf sie kaum aus. Die Absorption bei 821 bzw. 831/cm (fehlt bei **6** und **7**) bestätigt den Olefincharakter von **3** bzw. **11**.

Die Substitution durch den Phenylsulfonrest (**8**) verändert das IR-Spektrum von **3** besonders im 3- μ -Gebiet (kein Trog), läßt dagegen die Bande des vinylogen Carbonamids bei 1555/cm unverändert, obwohl **8** formal auch ein vinyloges Sulfonamid ist.

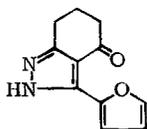
Die Amidbande von **3** verschiebt sich bei Anwesenheit einer Methyl- oder Phenylgruppe in 2-Stellung (**6**, **7**) zunehmend nach längeren Wellen (**7**: 1531/cm), bleibt bei Einführung des Phenylsulfonrestes (**8–10**) jedoch nahezu unverändert. Ebenfalls eine Rotverschiebung durch die vorgenannten elektronenspendenden Substituenten zeigt das UV-Spektrum (**3** \rightarrow **6** \rightarrow **7**: 265 \rightarrow 272 \rightarrow 274 m μ ; **8**: 275 m μ , in Dioxan).

Tetrahydroindazole

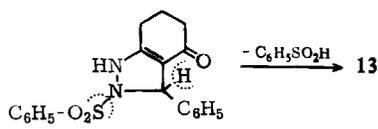
Während bei den zuvor beschriebenen Dehydrierungsversuchen aus den Benzolsulfonylhydrazonen **3–7** besonders leicht Stickstoff abgespalten wird, wird bei Umsetzung mit aromatischen Aldehyden in Dimethylsulfoxid unter Zusatz von Piperidinacetat der Benzolsulfonylrest eliminiert; gleichzeitig werden die Stickstoffatome in einen Pyrazolring einbezogen. Die Hydrazone **3** und **4** liefern so mit Benzaldehyd die fast farblosen Tetrahydroindazole **13** und **14**, während Furfurol mit **3** zu dem Furylindazol-Derivat **15** reagiert¹⁵.



13: R = H
14: R = CH₃



15



16

Die Umsetzung entspricht bekannten Pyrazol-Synthesen, wenn man annimmt, daß Piperidin (nach Art einer Umamidierung) den Benzolsulfonylrest ablöst und daß die freigelegte Hydrazingruppierung nach Umwandlung in das Aldehydhydrazon cyclisiert.

¹³) Nicht hingegen der Azogruppe. Vgl. R. Kübler und W. Lüttke, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 2 (1963); H. Bock und J. Kroner, Chem. Ber. **99**, 2039 (1966), dort Zitate 24–26).

¹⁴) H. Dorn, G. Hilgetag und A. Zubek, Chem. Ber. **98**, 3357 (1965), dort Abbild. S. 3358.

¹⁵) Pyrazole liegen für gewöhnlich in zwei tautomeren Formen vor. Der Wasserstoff könnte in **13–15** daher auch an das andere N-Atom gebunden sein, falls nicht eine der beiden Formen fixiert vorliegt.

Das so gebildete Pyrazolin würde durch den Luftsauerstoff zum Pyrazol dehydriert werden, was wir ähnlich bei der Umsetzung von **1** mit Benzaldehyd zu einem Gemisch des erwarteten Pyrazolins und Pyrazols (**13**: NC_6H_5 statt NH) beobachtet haben¹⁶⁾.

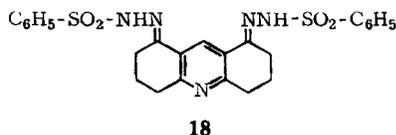
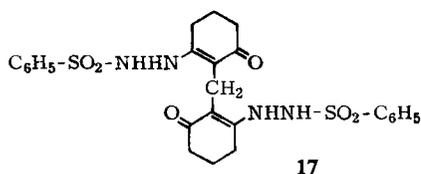
Wahrscheinlich entsteht jedoch zunächst das Pyrazolin **16**, das nach Art einer basenkatalysierten β -Eliminierung Benzolsulfinsäure abspaltet¹⁴⁾ und so **13** ergibt. Da die Sulfinsäure ihrerseits mit dem Aldehyd reagiert, wird dieser zusätzlich verbraucht und daher die Ausbeute an **13** durch einen Aldehydüberschuß deutlich gesteigert. Die gleichzeitige Anwesenheit des Aldehyd-Sulfinsäure-Addukts ist zweifellos für das relativ schwierige Kristallisieren von **13**–**15** verantwortlich.

Daß die Doppelbindungen in **13** gekreuzt konjugiert vorliegen, wird vom IR-Spektrum (NH-Bande bei $3086/\text{cm}$) bewiesen. Dieses bestätigt zugleich den Pyrazol-Charakter, da seine Carbonylbande gegenüber der der Ausgangshydrzone (**3** oder **1**) nach höheren Frequenzen hin ($1626/\text{cm}$) verlagert ist, was dem weniger basischen Charakter der Pyrazol-Stickstoffatome entspricht.

Auch das UV-Spektrum von **13** (**14**) (Abbild. 1 unten) ist ein Pyrazolspektrum¹⁷⁾. Die längerwellige Absorption von **15** bei $305 \text{ m}\mu$ (Abbild. 1) dürfte der Absorption des α -Furyl-acroleins bei $314 \text{ m}\mu$ entsprechen¹⁸⁾. Die Blauverschiebung folgt aus dem Ersatz der Vinylgruppe durch den Pyrazolring sowie aus einer gewissen Aciditätsminderung der Carbonylfunktion (Amidcharakter).

Acridin-Derivate

Methylen-bis-dihydroresorcin geht mit Benzolsulfonylhydrazin in das Bis-hydrazon **17** über und außerdem unter Ringschluß (Trishydrazon-Zwischenstufe) in das Octa-



hydroacridin-Derivat **18**. Dieses entspricht dem von uns aus Methylen-bis-dihydroresorcin und Phenylhydrazin erhaltenen 1.8-Dioxo-octahydroacridin-bis-phenylhydrazon (**18**: C_6H_5 statt $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$)¹⁹⁾.

Die Konstitution von **18** wird durch die Spektren bewiesen. Das Massenspektrum, in dem der Molekularpeak bei 523 nur angedeutet ist, beweist mit seiner Spitze bei 353 die Abspaltung des Restes $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHN}$ und mit dem darauffolgenden Peak bei 326 die Eliminierung von HCN (Pyridin- oder Anilin-Teilstruktur)²⁰⁾. Kräftige Signale bei 212 und 184 sind durch die nochmalige Abspaltung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ sowie von N_2

¹⁶⁾ E. Worbs, Dissertat., Univ. Frankfurt a. M. 1966.

¹⁷⁾ Vgl. N. H. Cromwell und G. D. Mercer, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3815 (1957). In Abbild. 1 ist das Spektrum von **14** statt **13** wiedergegeben, weil es sich infolge niedrigerer Extinktionen mit dem Spektrum von **15** weniger überdeckt.

¹⁸⁾ W. König, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2559 (1925); M. Pestemer und D. Brück in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 3, Teil 2, S. 651, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁹⁾ Die Bildung hydrierter Acridine stellt nach unseren Erfahrungen eine generelle Reaktion bei der Umsetzung von Methylen-bis-dihydroresorcin mit Hydrazinen dar. Vgl. l. c.¹⁶⁾

²⁰⁾ Vgl. G. Spittler, Massenspektroskopische Strukturanalyse organischer Verbindungen, S. 275, 171–172, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

bedingt, in Übereinstimmung mit den Bruchstücken 142 (Benzolsulfinsäure) und 169. Ausgehend vom Octahydroacridin-Fragment 184 (als stabilstem der Serie 180–186) entsprechen die Ionen der Masse 154, 128 und 102/3 der Abspaltung von insgesamt drei Äthylen- oder Äthylgruppen und das Fragment 94 der Anwesenheit eines alkylierten Pyridinringes²⁰⁾. Die Benzolringe geben sich mit den Massenzahlen 39, 51, 65 und 77 zu erkennen.

Das NMR-Spektrum der dünnstichtchromatographisch einheitlichen Verbindung (kein Mischkristall) läßt ebenso wie das Massenspektrum CH_3 -Signale vermissen und bestätigt mit seinem Zwei- bzw. Einprotonen-Singulett bei 10.77 und 8.69 ppm (in Hexadeuterodimethylsulfoxid; TMS-Standard) die Anwesenheit zweier Sulfonamidprotonen und eines Pyridin-Wasserstoffatoms. Drei Vierprotonen-Multiplette mit Schwerpunkt bei 2.8, 2.55 und 1.8 ppm entsprechen den drei Sorten von Methylenprotonen, ein Zehnprotonen-Multiplet bei 7.5–8.1 ppm den Benzol-Wasserstoffatomen.

Während das UV-Spektrum von **17** sich von den Spektren der Hydrazone **3**–**7** nur durch höhere Extinktionen unterscheidet, ähnelt das Spektrum von **18** mit seiner längerwelligen Bande bei 325 $m\mu$ demjenigen des 3-Acetyl-pyridin-benzolsulfonylhydrazons²¹⁾; jene Bande ist gegenüber der des **18** analogen Phenylhydrazons ($\lambda_{\text{max}} \approx 335 m\mu$)¹⁶⁾ erwartungsgemäß nach Blau verschoben. Das IR-Spektrum von **18** bestätigt mit Banden bei 3077/cm, 1342 und 1163/cm sowie bei 730 und 685/cm die Anwesenheit von NH- bzw. Benzolsulfonyl-Gruppen. Eine „vinyloge Amidbande“ fehlt und ist durch scharfe Absorptionen bei 1678 (C=N) und 1603 (Aromat) ersetzt.

Alkalische Zersetzung des Benzolsulfonylhydrazons **4**

Arylsulfonyl-carbonsäurehydrazide zerfallen beim Erhitzen in Äthylenglykol in Gegenwart von Natriumcarbonat unter Bildung von Aldehyden, Stickstoff und Arylsulfinsäure²²⁾. Die vinylogenen Säurehydrazide vom Typ **3** sollten analog in α,β -ungesättigte Ketone übergehen²³⁾. Als wir **4** entsprechend umsetzten, erhielten wir ein gelbes Öl, dessen neutrale Reaktion eine etwaige Säurespaltung des Ringes ausschließt. Das aus dem Öl gewonnene Na_2CO_3 -unlösliche Semicarbazon ist nach dem UV- (λ_{max} 268 $m\mu$) sowie dem IR-Spektrum (1681 und 1563/cm) das Derivat eines α,β -ungesättigten Ketons, wahrscheinlich des 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5)²⁴⁾. Die Möglichkeit einer Umwandlung enolisierbarer cyclischer 1.3-Diketone in α,β -ungesättigte Ketone auf dem Wege über die Arylsulfonylhydrazone sehen wir damit als gegeben an.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, sind wir für eine Sachbeihilfe zu Dank verpflichtet.

²¹⁾ Vgl. auch die Absorption des Pyridin-aldehyd-(3)-benzoylhydrazons bei 300 $m\mu$: P. Grammaticakis, Bull. soc. chim. France [5] 1956, 109, dort Fig. 9.

²²⁾ J. S. McFadyen und T. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] 1936, 584.

²³⁾ Zur Bildung von Olefinen aus Ketonen über die Zwischenstufe von Arylsulfonylhydrazonen vgl. W. R. Bamford und T. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] 1952, 4735; J. W. Powell und M. C. Whiting, Tetrahedron [London] 7, 305 (1959); V. Prelog und S. Smolinski, Helv. chim. Acta 49, 2275 (1966).

²⁴⁾ Wir möchten dies trotz entsprechender Analyse nur mit Vorbehalt behaupten, da der Schmelzpunkt unseres Semicarbazons (242°) von dem von R. L. Frank und H. K. Hall, J. Amer. chem. Soc. 72, 1645 (1950), angegebenen (192°) abweicht. Möglicherweise liegt ein Stereoisomeres vor.

Beschreibung der Versuche²⁵⁾

A. Benzolsulfonylhydrazone

Cyclohexandion-(1.3)-monobenzolsulfonylhydrazon (3): Zur Lösung von 5.6 g (50 mMol) *Cyclohexandion-(1.3)* in 100 ccm Wasser fügt man nach und nach 8.6 g (50 mMol) *Benzolsulfonylhydrazin* in 100 ccm 50-proz. Essigsäure. Nach gelindem Erwärmen, oft schon bei Raumtemperatur, scheidet sich **3** in farblosen Nadeln ab, die man nach 1/2 Stde. isoliert (bei längerem Stehenlassen Gelbfärbung) und mit Wasser wäscht: 12.5 g (88%) vom Zers.-P. 203–204° (aus 66-proz. Äthanol sowie aus Dimethylformamid/Wasser als Rhomboeder). Leicht löslich in Dimethylformamid, löslich in Glykolmonomethyläther oder wäbr. Kalilauge, ziemlich schwer löslich in Äthanol oder Eisessig, sehr schwer löslich in Pyridin, Methanol, Chloroform, Aceton, Essigsäure-äthylester, Dioxan, Äther, Benzol und Wasser.

$C_{12}H_{14}N_2O_3S$ (266.3) Ber. C 54.13 H 5.30 N 10.52 Gef. C 53.93 H 5.45 N 10.68

UV: λ_{max} (log ϵ) 265 (4.26), 227 m μ . (3.63) (in Dioxan); 279 (4.48), 218 m μ . (4.03) (in Methanol).

IR: 3226 (scharf), 2667 (Trog), 1575 (breit), 1515, 1326, 1238, 1163, 1089, 909, 857, 831, 754, 717, 687/cm.

3 bleibt beim Erhitzen in Dimethylsulfoxid (2 Stdn./100°) unverändert, ebenso in siedendem Nitrobenzol (<10 Min.; nach 1 Stde. jedoch Zers.).

1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-monobenzolsulfonylhydrazon (4): Aus 7.0 g *Dimedon* in 55 ccm Eisessig und 8.6 g *Benzolsulfonylhydrazin* in 100 ccm 50-proz. Essigsäure erhält man nach Erwärmen (5 Min. Wasserbad) und Wasserzusatz einen feinkristallinen Niederschlag (Prismen), 14.2 g (91%) **4** vom Zers.-P. (Aufschäumen) 190–192° (aus Äthanol unter Einengen). Löslich in Glykolmonomethyläther und Aceton, mäßig löslich in Äthanol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Chloroform, Äther und Wasser.

$C_{14}H_{18}N_2O_3S$ (294.4) Ber. C 57.13 H 6.17 N 9.52 Gef. C 56.75 H 6.27 N 9.92

UV (in Dioxan): λ_{max} (log ϵ) 267 m μ . (4.11).

IR: 3215, 2865, 2625 (Trog), 1587–1524 (Dreifachbande), 1443, 1323, 1235, 1121, 1087, 885 und 864 (mittelstark), 836, 761, 715, 689/cm.

1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.6)-monobenzolsulfonylhydrazon (5): Das Gemisch von 7.0 g *1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.6)* in 70 ccm Eisessig/Ameisensäure (1:1) und 8.6 g *Benzolsulfonylhydrazin* in 40 ccm Eisessig wird 10 Min. auf 50° erwärmt und mit Wasser auf das vierfache Vol. verdünnt. Beim Reiben kristallisiert **5** in langen, farblosen Nadeln, nach 1 Stde. 11.2 g (72%) vom Zers.-P. 166–168°, nach Dunkelfärbung ab 155° (aus Methanol). **5** ist ziemlich gut löslich in Aceton, Äthanol und Methanol, mäßig in Eisessig, schwer löslich in Chloroform und heißem Wasser, unlöslich in Äther sowie kaltem Wasser. Gewichtsverlust bei 50°/Hochvak. 0.2%.

$C_{14}H_{18}N_2O_3S \cdot 1/2 H_2O$ (294.4) Ber. C 55.36 H 6.32 N 9.22 Gef. C 55.27 H 6.40 N 8.57

UV (in Dioxan): λ_{max} (log ϵ) 267 (4.19), 227 m μ . (3.70).

IR: Ähnlich dem Spektrum von **3** und **4**, insbesondere mit drei Banden bei 1333, 1232 und 1160; ferner 1091, 1019, 844, 760, 724, 688/cm.

²⁵⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert, unterhalb von 200° im Schwefelsäurekolben, sonst im Metallblock bestimmt. Zur Analyse wurde etwa 100° unterhalb des Schmelzpunkts i. Hochvak. getrocknet, bei fehlender Angabe ohne Gewichtsverlust. — Die UV-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 1 der Firma Beckman Instruments, die IR-Spektren (in KBr) mit dem Gerät von Perkin-Elmer, Modell 21, und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A-60 (TMS-Standard) aufgenommen.

2-Methyl-cyclohexandion-(1.3)-monobenzolsulfonylhydrazon (6) wird aus 3.15 g (25 mMol) *2-Methyl-cyclohexandion-(1.3)*²⁶⁾ und 4.30 g (25 mMol) *Benzolsulfonylhydrazin* in 30 bzw. 25 ccm Eisessig bereitet (30 Min. 40°, Zusatz von 100 ccm Wasser und 30 Min. Stehenlassen): 6.4 g (86%) Nadeln vom Zers.-P. 185–187° (aus Äthanol). Mit der doppelten Menge Benzolsulfonylhydrazin entsteht ebenfalls nur 6, und zwar in gleicher Ausb. 6 ist löslich in heißer 2*n* Essigsäure, heißem Äthanol und Aceton, mäßig bis sehr schwer löslich in Methanol, Chloroform, Benzol, Äther und Wasser.

$C_{13}H_{16}N_2O_3S$ (280.3) Ber. C 55.71 H 5.75 N 10.00 Gef. C 55.66 H 5.73 N 10.25

UV (in Dioxan): λ_{\max} (log ϵ) 272 (4.37), 227 m μ (3.75).

Das IR-Spektrum ähnelt den Spektren von 3–5, jedoch ist die Carbonylbande weniger breit (1550/cm), und die Banden bei etwa 1235 und 830 fehlen. Starke Banden bei 1046, 770, 755 und 687/cm.

2-Phenyl-cyclohexandion-(1.3)-monobenzolsulfonylhydrazon (7): 1.88 g *2-Phenyl-cyclohexandion-(1.3)* und 1.72 g *Benzolsulfonylhydrazin* in 19 bzw. 12 ccm Eisessig erwärmt man zusammen auf 40° (5 Min.) und läßt stehen. Nach 2 Stdn. verdünnt man mit 200 ccm Wasser (Reiben) und saugt die farblosen Nadeln, 3.3 g (92%) 7, nach 1 Tag ab. Aufschäumen bei 194–195° nach Verfärbung ab 165° (aus Methanol). Leicht löslich in heißen Alkoholen und Aceton, mäßig löslich in Chloroform und Eisessig, in kalten Alkoholen sowie in Äther und Wasser sehr schwer löslich. Gewichtsverlust bei 80°/Hochvak. 3.2%; ber. für 1/2 H₂O 2.6%.

$C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (342.4) Ber. C 63.15 H 5.30 N 8.18 Gef. C 63.06 H 5.37 N 8.06

UV (in Dioxan): λ_{\max} (log ϵ) 274 (4.38), 229 m μ (4.03).

IR: 3390, 2994, 2731 (Trog), 1531 (Amid), 1339 und 1164 (S–O), 766, 749, 686 mit Trabant bei 700/cm.

B. Dehydrierungsversuche

Umsetzung von *Dihydroresorcin-monobenzolsulfonylhydrazon (3)* mit *Dichromat/Eisessig* zu *1-Benzolsulfonylazo-cyclohexen-(1)-on-(3) (11)* und *2-Phenylsulfonyl-1- β -benzolsulfonyl-hydrazino-cyclohexen-(1)-on-(3) (8)*: Die gelbe Lösung von 20 g 3 in 52 ccm Dimethylsulfoxid wird mit 220 ccm Eisessig verdünnt (Kühlen) und bei 18° mit der Lösung von 7.47 g (2 Oxyd.-Äquiv.) *Natriumdichromat* in 60 ccm Eisessig vereinigt: Nach 30 Min. olivgrünes Gemisch bei nur mäßiger Stickstoffentwicklung (bei unzureichender Kühlung wird lebhaft Stickstoff entwickelt). Das nach 3–4 Stdn. tiefgrüne Gemisch liefert beim Zusatz von 1.1 l Wasser (dem vierfachen Vol. der Eisessigmenge) einen voluminösen, gelben Niederschlag, der nach 1 Tag im Eisschrank weitgehend kristallisiert ist. Das abgesaugte, mit Wasser gewaschene Gemisch von 8 und 11 wird auf Ton abgepreßt oder besser mit wenig kaltem Äthanol durchgearbeitet und wieder abgesaugt. Ohne die Äthanolbehandlung tritt beim Trocknen oftmals Zersetzung (Verkohlung) ein.

Um 8 und 11 zu trennen, wird 8 mit heißem Äthanol herausgelöst, wobei 400 mg 11 ungelöst bleiben. Man erhält 11 aus Aceton (Einengen) in tiefgelben Prismen vom Zers.-P. 164–165° (Gasentwicklung). 11 ist in Methyläthylketon leicht, in Aceton und Chloroform mäßig, in Äthanol, Methanol, Essigsäure-äthylester, Benzol und Wasser zunehmend schwerer löslich. Gegen verd. Mineralsäuren, auch schweflige Säure, ist 11 beständig, wird jedoch von 2*n* NaOH sofort zersetzt (unter Farbumschlag von Gelb über Rot nach Orange). Gewichtsverlust bei 70°/Hochvak. 0.2%.

$C_{12}H_{12}N_2O_3S$ (264.3) Ber. C 54.54 H 4.58 N 10.60 Gef. C 54.36 H 4.86 N 10.94

²⁶⁾ H. Stetter und W. Dierichs, Chem. Ber. 85, 61 (1952).

UV (Abbild. 1): λ_{\max} (log ϵ) 394 (4.09), 245 $m\mu$ (3.96) (in Dioxan); 381 (3.88), 245 $m\mu$ (3.83, Schulter) (in Methanol); 429 (3.70), 322 (3.73), 265 (3.88), 217 $m\mu$ (3.95) (in methanol. 0.02 *n* NaOH 15 Min. nach Auflösung; Spektrum beim Stehenlassen unverändert). IR-Spektrum: Abbild. 2.

Die ursprüngliche, äthanolische Mutterlauge von **11** liefert beim Erkalten und Einengen 7.8 g (51%) **8**, aus Äthanol hellgelbe Polyeder vom Zers.-P. 206—208° (Aufschäumen), nach Dunkelfärbung ab 180°. **8** ist in Trifluoressigsäure und in heißem Äthanol leicht löslich, in Aceton und Acetanhydrid löslich, in heißem Benzol sowie in Methanol, Chloroform, kaltem Äthanol mäßig löslich. Äther, Wasser, konz. Salzsäure und *n* NaHCO₃ (im Gegensatz zu NaOH) lösen nicht. Nach Umkristallisieren aus Benzol Gewichtsverlust bei 140°/Hochvak. 9.1%; ber. für 1 C₆H₆ 16%.

C₁₈H₁₈N₂O₅S₂ (406.3) Ber. C 53.20 H 4.47 N 6.89 S 15.78
 Gef. C*) 53.17 H 4.41 N 7.02 S 15.86
 53.26 4.66 6.83

Mol.-Gew. 406 (massenspektroskop.)

* Aus Äthanol.

Um **8** farblos zu erhalten, wurde dreimal aus Äthanol sowie noch dreimal aus Chloroform umkristallisiert. Danach Gewichtsverlust bei 120°/Hochvak. 15.7%; ber. für 1 CHCl₃ 22.8%; gef. C 53.12 H 4.44.

UV (in Dioxan): λ_{\max} (log ϵ) 275 (4.15), 225 $m\mu$ (3.51).

IR: 3478 und 3344 (beide schwach), 3101 (stark), 1621, 1553 (sehr stark), 1439, 1339 und 1168, ferner 1389, 1121, 948, 926, 826, 756—752, 681/cm.

Die Ausb. an **8** erhöht sich durch Chloroformextraktion seiner Mutterlauge noch wenig (Waschen der Auszüge mit NaHCO₃ und Wasser).

Der vorstehend beschriebene Dehydrierungsversuch verläuft mit 6 statt 14 ccm Eisessig pro Gramm **3** oder mit Glykolmonomethyläther statt Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für **3** wesentlich langsamer und führt zu unreineren Produkten. Die Eisessigmenge könnte eher erhöht werden (etwa auf 20 ccm pro Gramm **3**).

8 ist gegen Säuren recht beständig: Die Lösung in 80 Tln. konz. Schwefelsäure von 0° liefert nach 1 Stde. beim Verdünnen mit dem doppelten Vol. Wasser (Kühlen) fast quantitativ Ausgangsmaterial (Misch-Schmp. und Analyse: Gef. C 53.55 H 4.75).

*Versuch der Dehydrierung von 3 mit Sauerstoff*¹⁶⁾: In einem 100-ccm-Erlenmeyer-Kolben feuchtet man 3 Kaliumhydroxid-Plättchen mit wenig Wasser an und überschichtet mit einer Aufschlammung von 0.5 g **3** in 50 ccm Aceton. Nach 2stdg. Durchleiten von Luft ist **3** vollständig gelöst (Rotfärbung der KOH-Schicht). Man belüftet noch 1 Stde. zur Entfernung des Acetons und säuert mit 2*n* HCl vorsichtig bis pH 5—6 an (stärker sauer tritt wieder Lösung ein): Farbloser Niederschlag (Rhomboeder) von **3** (Misch-Schmp., IR-Spektrum).

Versuch der Dehydrierung von 8 mit Dichromat oder Tetrachlor-o-benzochinon: Die Lösung von 1.0 g **8** in 2.8 ccm Dimethylsulfoxid wird nach Verdünnen mit 11 ccm Eisessig bei 18° mit 244 mg (2 Äquivv.) Natriumdichromat in 3 ccm Eisessig vereinigt. Nach 3—4 Stdn. (Grünfärbung) werden mit 60 ccm Wasser farblose Nadeln gefällt, 750 mg **8** (Misch-Schmp., Analyse). — 100 mg **8** in 2 ccm Eisessig, mit 308 mg (10 Äquivv.) Tetrachlor-o-benzochinon 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, ergeben nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Eisessig wieder **8** und Ausgangs-Chinon.

Umsetzung von Dimedon-monobenzolsulfonylhydrazon (4) mit Dichromat|Eisessig zu 4-Phenylsulfon-3-[β -benzolsulfonyl-hydrazino]-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (9) und 3-

Benzolsulfonylazo-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (**12**): Die Lösung von 2.5 g **4** in 7.5 ccm Dimethylsulfoxid wird mit 25 ccm Eisessig verdünnt und bei 18° mit 0.9 g (2 Äquivv.) *Natriumdichromat* in 10 ccm Eisessig 4 Stdn. stehengelassen (Grünfärbung). Nach Verdünnen mit 140 ccm Wasser und Aufbewahren (1 Tag bei 5°) wird der ausgefallene, voluminöse gelbe Niederschlag, der allmählich kristallisiert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Das noch unreine Gemisch von **9** und **12** wird mit 50 ccm Benzol durchgearbeitet, wobei **12** zusammen mit Verunreinigungen in Lösung geht. Zurück bleiben 1.2 g (65%) **9**, aus Benzol (6mal) farblose Prismen vom Zers.-P. 190–191° (Aufschäumen), nach Dunkelfärbung ab 180°. Gewichtsverlust bei 140°/Hochvak. 4.8%.

$C_{20}H_{22}N_2O_5S_2$ (434.5) Ber. C 55.30 H 5.11 N 6.45 Gef. C 55.06 H 5.09 N 6.59

UV (in Dioxan): λ_{max} (log ϵ) 275 (4.35), 225 m μ (3.76).

IR: 3125, 2899, 1626 (Phenyl), 1570 (vinyloges Amid), 1335, 1307, 1274, 1170, 1129, 1080, 754, 738, 686/cm.

9 ist leicht löslich in Glykolmonomethyläther, löslich in Äthanol, Aceton, Dioxan und Essigsäure-äthylester, schwer bis sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Benzin, Äther und Wasser.

Die ursprüngliche benzolische Mutterlauge von **9** ergibt, eingeengt, 80 mg Azoverbindung **12**, aus Äthanol/Aceton (2:1) beim Einengen orangefarbene Rhomboeder; Schmp. unter Gasentwicklung 202°. Erhitzen ist beim Umkristallisieren möglichst zu vermeiden. **12** ist in Aceton und Benzol leicht, in Äthanol schwer und in Wasser unlöslich. Analysiert wurde die exsikkatortrockene Substanz (Ultramikroanalyse).

$C_{14}H_{16}N_2O_3S_2$ (292.3) Ber. C 57.53 H 5.52 N 9.59 Gef. C 57.3 H 5.54 N 9.1

Umsetzung von 1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.6)-monobenzolsulfonylhydrazon (5) mit Dichromat/Eisessig zu 5-Phenylsulfon-4-[\beta-benzolsulfonyl-hydrazino]-1.3-dimethyl-cyclohexen-(4)-on-(6) (**10**): Zur Lösung von 0.5 g **5** in 5 ccm Eisessig und 15 ccm Äthanol von 20° fügt man 0.18 g (2 Äquivv.) *Natriumdichromat* in 2 ccm Eisessig. Das nach 15 Min. olivgrüne, nach 1 Stde. tiefgrüne Gemisch wird nach 2 Stdn. mit 80 ccm Wasser verdünnt, angerieben und der ausgefallene Niederschlag kalt abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 310 mg (84%) farblose Nadeln vom Zers.-P. (Gasentwicklung) 170° (aus Äthanol/Wasser 1:2); sehr leicht löslich in Äthanol und Aceton, löslich in Methanol und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Wasser.

$C_{20}H_{22}N_2O_5S_2$ (434.5) Ber. C 55.30 H 5.11 N 6.45 Gef. C 55.37 H 5.22 N 6.67

UV (in Dioxan): λ_{max} (log ϵ) 275 (4.35), 225 m μ (3.76).

IR: Banden wie bei **9** (bis 1500/cm), Doppelbande je um 1418 und 1325, ferner 1250, 1170, 1130, 1087, 876, 749, 744, 682/cm.

Versuch der Dehydrierung von 2-Methyl- und 2-Phenyl-cyclohexandion-(1.3)-monobenzolsulfonylhydrazon (6 bzw. 7): 1.0 g **6** in 2.8 ccm Dimethylsulfoxid und 10 ccm Eisessig wird bei 18° mit 355 mg *Natriumdichromat* in 4 ccm Eisessig umgesetzt. Die rote Chromatfarbe verschwindet sofort, und unter ziemlich starker Gasentwicklung wird das Gemisch schon nach 15 Min. tief grün. Man verdünnt nach 1 Stde. mit 30 ccm Wasser und isoliert den braunen, flockigen Niederschlag (750 mg): Aus Äthanol (3mal) eine geringe Menge Ausgangshydrazon **6** (Schmp., IR-Spektrum, Ultramikroanalyse; Gef. C 55.1 H 5.75 N 9.6) sowie aus den Mutterlauge mit Wasser harzige Produkte.

7, in 10 Tln. Eisessig und 30 Tln. Äthanol gelöst, liefert bei der *Dichromat/Eisessig-Dehydrierung* 50% Ausgangsmaterial zurück (Schmp.; gef. C 63.49 H 5.48 nach 1.6% Gewichtsverlust bei 70°/Hochvak.).

C. Tetrahydroindazole

Kondensation von Dihydroresorcin- und Dimedon-monobenzolsulfonylhydrazon (3, 4) mit Benzaldehyd zu 4-Oxo-3-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-2H-indazol (13) und dessen 6.6-Dimethyl-Derivat (14): 2.66 g (10 mMol) 3 in 7.5 ccm Dimethylsulfoxid versetzt man mit 1.4 ccm (13 mMol) Benzaldehyd, 2 ccm Piperidin und 10 Tropfen Eisessig. Bei Zugabe des Piperidins erwärmt sich das Gemisch (Farbumschlag von Gelb nach Orange). Nach 1½ Stdn. tropft man 10 ccm Wasser zu. Der so gefällte, z. Tl. harzige, gelbe, voluminöse Niederschlag wird abgesaugt und gründlich mit Wasser durchgearbeitet. Nach Trocknen wird mit Methylacetat verrieben, wobei 1.4 g (66%) hellgelbe Prismen des Indazols 13 zurückbleiben; aus Benzol (5 mal) farblose Nadeln vom Schmp. 187°, löslich in Äthanol, Methanol, Methyl- und Äthylacetat sowie Glykollmometyläther, mäßig löslich in Chloroform, heißem Benzol und verd. Mineralsäuren, mehr oder weniger unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Äther und Wasser.

$C_{13}H_{12}N_2O$ (212.2) Ber. C 73.56 H 5.70 N 13.20 Gef. C 73.42 H 5.52 N 13.34

UV: λ_{max} (log ϵ) 260 (4.06, breit, plateauartig), 225 m μ (3.95) (in Dioxan); 258 (3.94), 220 m μ (4.17) (in Methanol).

IR: Multipllett bei 3086–2817; 1626 mit Trabanten bei 1587 und 1550; Multipllett mit Schwerpunkt bei 1475; intensive Banden bei 1085, 990, 899 sowie 5 Banden bei 790, 782, 749, 715 und 699/cm.

Bei der entsprechenden Umsetzung von 4 (5 mMol) mit Benzaldehyd erhält man ein orangefarbenes Gemisch, zu dem man nach 1–2 Stdn. 7 ccm Wasser tropft. Der voluminöse, gelbe Niederschlag liefert nach Absaugen und Durcharbeiten mit Wasser aus wenig warmem Äthanol (Einengen) 650 mg (54%) fast reines Indazol 14, farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 199.5° (2mal aus Benzol). 14 ist leicht löslich in Methylacetat, löslich in Äthanol, Aceton, heißem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Benzol, Äther, Petroläther und Wasser.

$C_{15}H_{16}N_2O$ (240.3) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.66 Gef. C 75.66 H 7.00 N 11.61

Der hohe C-Wert könnte trotz Trocknung auf einen geringen Benzolgehalt zurückzuführen sein.

UV (Abbild. 1): λ_{max} (log ϵ) 265 (4.02), 230 m μ (3.80) (in Dioxan). Das IR-Spektrum ähnelt im 3–7 μ -Bereich demjenigen von 13; jedoch sind noch charakteristische Banden vorhanden bei 1127, 1075 (Doppelbande), 962 und fünf weitere Banden ähnlich wie bei 13.

Kondensation von Dihydroresorcin-monobenzolsulfonylhydrazon (3) mit Furfural zu 4-Oxo-3-[[furyl-(2)]-4.5.6.7-tetrahydro-2H-indazol (15): 1.0 g 3 in 2.8 ccm Dimethylsulfoxid reagiert auf Zusatz von 0.44 g Furfural (20% Überschuß), 1 ccm Piperidin und 8 Tropfen Eisessig unter Selbsterwärmung und Farbumschlag nach Tiefrot. Man erwärmt noch 5 Min. (Wasserbad), läßt die jetzt braunrote Lösung 1½ Stdn. stehen und verdünnt mit 12 ccm Wasser. Aus dem trüben Gemisch scheiden sich bis zum nächsten Morgen neben einem übelriechenden braunen Harz 400 mg (53%) hellbraune Kristalle von 15 ab, die man absaugt und mit Äther, Petroläther wäscht; aus Benzol (4mal) beigefarbene Nadeln (Rosetten) vom Schmp. 222°; in heißem Äthanol und Methylacetat leicht, in Aceton und heißem Benzol ziemlich, in Chloroform, Äther, Petroläther und Wasser kaum löslich.

$C_{11}H_{10}N_2O_2$ (202.2) Ber. C 65.33 H 4.98 N 13.86 Gef. C 65.30 H 4.98 N 13.75

UV (in Dioxan) (Abbild. 1): λ_{max} (log ϵ) 305 (4.41), 260 (4.05), 232 m μ (4.25).

IR: Zwischen 3333 und 1470 Banden wie bei 13 und 14. Außer der charakteristischen Bande bei 984 Banden bei 1020; 889 und 764 (je Schwerpunkt von Doppelbande); 709/cm.

Ein analog der Darstellung von 13–15 durchgeführter Ansatz mit *Acetaldehyd* (Farbumschlag nach Braunrot) ergab nur ein braunes Harz (auch nach Filtrieren über Aluminiumoxid).

D. Acridin-Derivate

Umsetzung von *Methylen-bis-dihydroresorcin* mit *Benzolsulfonylhydrazin*. *Bis-hydrazon 17* und *Acridin-Derivat 18*: 1.18 g (5 mMol) *Methylen-bis-dihydroresorcin* (Bis-[2.6-dioxocyclohexyl]-methan)²⁷⁾ in 6 ccm *Eisessig* und 3.44 g (20 mMol) *Benzolsulfonylhydrazin* in 10 ccm *Eisessig* erhitzt man 2 Min. auf 65° und läßt 5 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Nach Verdünnen mit 20 ccm Wasser (Reiben) scheiden sich zarte, farblose Nadeln von *Bis-[2.6-dioxocyclohexyl]-methan-2,2'-bis-benzolsulfonylhydrazon (17)* ab, nach Waschen mit Wasser und Trocknen 3.2 g (69%) vom Zers.-P. (Aufschäumen) 183° (3mal aus Äthanol); löslich in *Eisessig*, *Aceton* und heißem Äthanol, mäßig löslich in *Chloroform*, unlöslich in *Benzol*, Äther und Wasser.

C₂₅H₂₈N₄O₆S₂ (544.6) Ber. C 55.14 H 5.18 N 10.29 Gef. C 55.34 H 5.45 N 10.41

UV (in Dioxan): λ_{max} (log ε) 284 mμ (4.88); eine zweite Bande liegt bei etwa 222 mμ.

IR: 3125 (scharf), 1585 (scharf) mit Trabant bei 1613, 1325, 1163, 1086 und 1016 (je mittelstark); Doppelbande um 749; 705/cm.

Beim Verdünnen der Mutterlauge von 17 mit weiteren 20 ccm Wasser erhält man noch wenig 17 zusammen mit einem orangefarbenen Harz, das man abtrennt. Man gibt noch 50 ccm Wasser zu und läßt 2–3 Tage stehen, wobei 300 mg *1.8-Bis-benzolsulfonylhydrazono-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-acridin (18)* vom Zers.-P. (Aufschäumen) 217° kristallisieren (3 mal aus Äthanol/Aceton 3:1). 18 ist in Äthanol etwas schwerer löslich als 17 und dünn-schichtchromatographisch einheitlich (Kieselgel G; Chloroform/Aceton (7:1); Besprühen mit Jodlösung)²⁸⁾. Gewichtsverlust bei 60°/Hochvak. 1.4% (Aceton, NMR-Spektrum).

C₂₅H₂₅N₅O₄S₂ (523.5) Ber. C 57.36 H 4.81 N 13.38 O 12.22 S 12.24
Gef. C 57.21, 57.41 H 5.12, 5.25 N 13.15, 12.51 O 13.18 S 12.12

UV (in Dioxan): λ_{max} (log ε) 325 (3.95), 274 mμ (4.50).

IR: Scharfe Banden bei 3077 und 2857; 1678 und 1603 (scharf und etwa gleich stark); 1531 und 1471 (je schwach); 1441, 1406, 1342, 1289, 1163 (stärkste Bande des Spektrums), 1085, 1006, 930, 752, 730, 685/cm.

Bei Umsetzung von *Methylen-bis-dihydroresorcin* mit 2 statt 4 Mol.-Äquivv. *Benzolsulfonylhydrazin* wird ein gelbes Harz neben sehr wenig 17 isoliert. In Äthanol statt *Eisessig* bleibt eine Reaktion entweder aus oder liefert nur ein gelbes Harz. — Beim Versuch, 17 (in wenig *Dimethylsulfoxid* gelöst) mit *Dichromat*/*Eisessig* (2 Oxyd.-Äquivv.) zu dehydrieren, tritt schnell Grünfärbung ein; jedoch isoliert man nach Verdünnen mit Wasser nur wieder 17 (75%).

E. Alkalische Spaltung von Dimedon-monobenzolsulfonylhydrazon (4)

1.0 g 4 in 20 ccm trockenem, frisch dest. Äthylenglykol wird bei 160° mit 5 g (5 Äquivv.) wasserfreiem *Natriumcarbonat* auf einmal versetzt (Aufwallen) und die nunmehr himbeerrote Lösung 75 Sek. bei 160° gehalten. Nach Zusatz von heißem Wasser und Erkalten wird ausgeäthert, der Auszug mit Wasser gewaschen und mit *Natriumsulfat* getrocknet. Die nach Eindampfen erhaltenen 180 mg gelbes Öl versetzt man mit einer aus 1 g *Semicarbazid-hydrochlorid*, *Natriumacetat* und 10 ccm absol. Äthanol bereiteten Lösung von *Semicarbazid-*

²⁷⁾ H. Stetter, *Angew. Chem.* 67, 769 (1955), dort S. 784.

²⁸⁾ Versuche von Herrn Dipl.-Chem. G. Emmerich.

acetat²⁹⁾, erhitzt 60 Min. auf 70°, filtriert und verdünnt mit Wasser. Der nach 4 Tagen isolierte, feinkristalline, gelbliche Niederschlag (30 mg) geht aus Äthanol (2mal) in Rosetten von Nadeln vom Zers.-P. 242° über; unlöslich in wäßr. Na₂CO₃-Lösung. Ultramikroanalyse des exsikkatortrockenen *1,1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-semicarbazons*:

C₉H₁₅N₃O (181.2) Ber. C 59.64 H 8.34 N 23.19
Gef. C 58.9, 58.7 H 8.33, 8.24 N 22.6, 22.9

UV (in Dioxan): λ_{max} (log ε) 268 (3.96), 235 mμ (3.90).

IR: 3 Banden im 3-μ-Bereich, starke Banden bei 1681, 1563, um 1430 (Doppelbande), 1089/cm.

²⁹⁾ *Organicum*, 3. Aufl., S. 356, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964.

[432/66]