

Hans-J. Teuber, Ernst Worbs und Dieter Cornelius

Benzolazoketone und Tetrahydroindazole aus Phenylhydrazonen cyclischer β -Dicarbonylverbindungen^{1,2)}

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 27. Mai 1968)

Die als vinyloge Carbonsäure-phenylhydrazide anzusprechenden Monophenylhydrazone substituierter Cyclohexandione-(1.3) **2a–k** und **4–6** sowie das Monophenylhydrazon **15** des 2.4-Diphenyl-cyclopentandions-(1.3) werden dehydriert und hydriert. Bei der Dehydrierung mit Sauerstoff, salpetriger Säure oder Dichromat/Eisessig entstehen die roten bis braunen Benzolazo-cyclohexenone **3a–c**, **g**, **j–m** bzw. das Benzolazo-cyclopentenon **18**. Diese vinylogen α -Carbonyl-Azoverbindungen können mit Phenylhydrazin zu den entsprechenden Phenylhydrazonen **1a**, **f**, **h**, **n**, **o** weiterreagieren, die die Eigenschaften von Cyaninfarbstoffen besitzen. Aus dem Benzolazoketon des unsubstituierten Cyclohexandions-(1.3) (**3a**) kann dabei über die Stufe **1a** hinaus das sauerstoffhaltige „Cyanin“ **19** entstehen. Die Neigung zur Bildung der Verbindungen **3** und **1** erklärt die z.Tl. geringen Ausbeuten bei der Darstellung der Phenylhydrazone **2**.

Weitere Reaktionen einzelner Vertreter mit Eisessig, mit Halogenwasserstoffen, mit aromatischen Aldehyden sowie mit Boranat werden studiert. Das spektroskopische Verhalten der Phenylhydrazone, ihrer Dehydrierungs- und Hydrierungsprodukte wird verglichen.

Die Monophenylhydrazone cyclischer, in 2-Stellung alkylierter 1.3-Dicarbonylverbindungen reagieren unter den Bedingungen der Fischerschen Indolsynthese unter β -Dicarbonylspaltung (Ringöffnung) zu Indol-lactamen³⁾. Über weitere Eigenschaften der Ausgangshydrazone wird im folgenden berichtet.

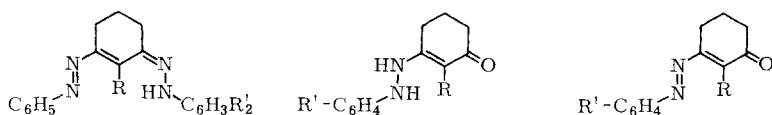
Der Versuch, 2-Alkyl-cyclohexandione-(1.3) in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin zu den entsprechenden Monophenylhydrazonen umzusetzen, wird im allgemeinen durch die Bildung tieferer Nebenprodukte erschwert. Schon Merling⁴⁾ hatte beobachtet, daß die Reaktion beim unsubstituierten Dihydroresorcin zum Bis-phenylhydrazon weiterschreitet, das zum 1-Benzolazo-cyclohexen-(1)-on-(3)-phenylhydrazon (**1a**) dehydriert wird.

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: H.-J. Teuber, D. Cornelius und E. Worbs, Z. Naturforsch. **21b**, 88 (1966); Teil der Dissertat. von D. Cornelius, Univ. Frankfurt a. M. 1963 und Teil der Dissertat. von E. Worbs, Univ. Frankfurt a. M. 1966.

²⁾ Über entsprechende Benzolsulfonylazoketone vgl. H.-J. Teuber und R. Braun, Chem. Ber. **100**, 1353 (1967).

³⁾ H.-J. Teuber, D. Cornelius und E. Worbs, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 331.

⁴⁾ G. Merling, Liebigs Ann. Chem. **278**, 20, dort S. 24, 39 (1894).



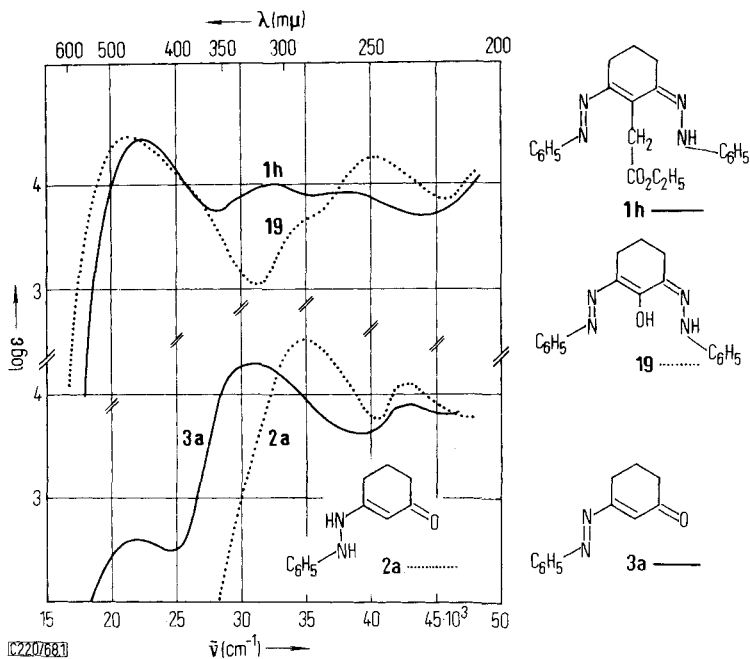
	R	R' (p)		
1a	2a	H	3a	
	2b	CH ₃	3b	
	2c	C ₂ H ₅	3c	
	2d	C ₃ H ₇		
	2e	C ₄ H ₉		
	1f	2f	-[CH ₂] ₂ -CN	
1b	2g	C ₆ H ₅	3g	
	2h	CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅		
	2i	NHAc		
	2j	H	Br	3j
	2k	H	NO ₂	3k
		H	Cl	3l
		H	N(CH ₃) ₂	3m
1n	CH ₂ -C ₆ H ₅	H		
1o	H	NO ₂ (o, p)		

Im Falle von Dihydroresorcinen, die in 2-Stellung alkyliert sind, erhielten wir ebenfalls rote bis braune Verbindungen, die sich jedoch vom Monophenylhydrazon (**2b** – **f**) ableiten und zwei Wasserstoffatome weniger als dieses enthalten. Löst man 2-Methyl-cyclohexandion-(1.3) gemeinsam mit wenigstens 1 Moläquiv. Phenylhydrazin in heißem Äthanol und läßt einen Tag stehen, so kristallisiert das rote Benzolazoketon **3b**. Analog erhält man das *p*-Dimethylamino-Derivat **3m** aus Dihydroresorcin mit *p*-Dimethylamino-phenylhydrazin. Die Homologen **3a**, **c**, **g**, **j**–**l** gewinnt man hingegen besser, in Ausbeuten von 80–92%, wenn man durch die Lösung der Monophenylhydrazone in Aceton bei Gegenwart von festem Kaliumhydroxid Luft durchleitet oder in Essigsäure mit Dichromat dehydriert.

In Einzelfällen, so beim 2-Benzyl- und 2-Äthoxycarbonylmethyl-cyclohexandion-(1.3), kann sich das **3** entsprechende Benzolazoketon der Isolierung entziehen. Man faßt dann als Folgeprodukt das zugehörige dunkelrote Phenylhydrazon **1n** und **1h** (vgl. Abbild. 1), da das Azoketon offenbar schneller mit Phenylhydrazin weiterreagiert, als es durch Dehydrierung gebildet wird. **1h** entsteht auch dann, wenn man **2h** mit 30proz. Schwefelsäure umzulagern sucht³⁾. Das Phenylhydrazon wird hierbei teilweise gespalten, sein intakter Anteil von freigesetztem Phenylhydrazin zur Azoverbindung dehydriert (womit eine Fischer-Reaktion blockiert ist) und diese dann weiter mit Phenylhydrazin zu **1h** kondensiert.

In keinem Fall wurde festgestellt, daß etwa die Schwefelsäure das Monophenylhydrazon dehydriert, vielmehr führt immer ein Überschuß an Phenylhydrazin bei der Phenylhydrazon-Darstellung zu einer Vermehrung der Dehydrierungsprodukte vom Typ **3** und **1**.

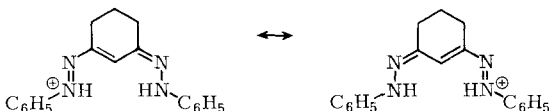
Charakteristisch für die Benzolazo-cyclohexanon-phenylhydrazone vom Typ **1** ist ihre Blaufärbung mit Mineralsäuren, die bei den Azoverbindungen **3** fehlt. Sie



Abbild. 1. Unten: Elektronenspektrum (in Methanol) von Cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazone (**2a**) und von 1-Benzolazo-cyclohexen-(1)-on-(3) (**3a**).

Oben: Elektronenspektrum vom 2-Äthoxycarbonylmethyl- und 2-Hydroxy-Derivat des 1-Benzolazo-cyclohexen-(1)-on-(3)-phenylhydrazons (**1h** bzw. **19**)

beruht zweifellos auf der Ausbildung eines symmetrischen mesomeren Kations, das sich von bekannten Cyaninfarbstoffen⁵⁾ nur durch die Zahl der Doppelbindungen unterscheidet:

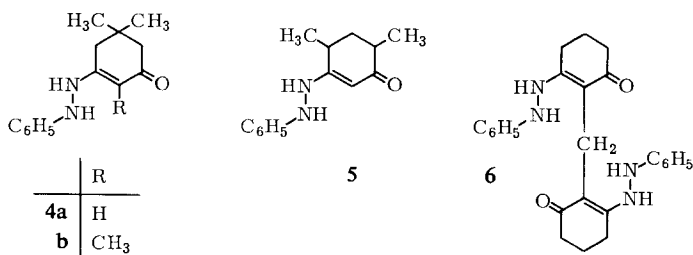


Durch die Einführung zweier Nitrogruppen — Umsetzung von **3a** mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin — nimmt die Farbstärke erheblich zu (**1o**); die Lichtechtheit ist jedoch nur gering.

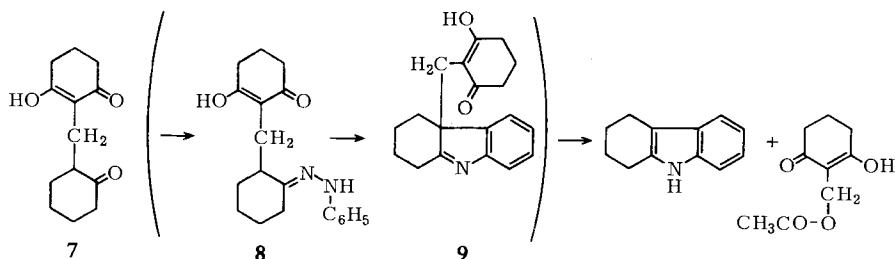
Im Gegensatz zu den hohen Ausbeuten bei der Dehydrierung von **2** zu **3** schwanken die Ausbeuten bei der Darstellung der Ausgangshydrazone **2** und betragen beim 2-Methyl- bis 2-n-Butyl-Derivat (**2b–e**) sowie beim 2-[2-Cyan-äthyl]-dihydroresorcin (\rightarrow **2f**) nur etwa 10–35%. Die zu **3** und **1** führenden Konkurrenzreaktionen fallen hier entsprechend ins Gewicht. Beim 2-Phenyl-, 2-Äthoxycarbonylmethyl- und 2-Acetamino-cyclohexandion-(1.3) (\rightarrow **2g–i**) werden hingegen Ausbeuten von 60–90% erzielt. Dies gilt auch für 2.5.5-Trimethyl-cyclohexandion-(1.3) (\rightarrow **4b**) und

⁵⁾ Vgl. etwa S. Hünig und K. H. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. **609**, 143 (1957); S. Hünig und H. Balli, ebenda S. 160.

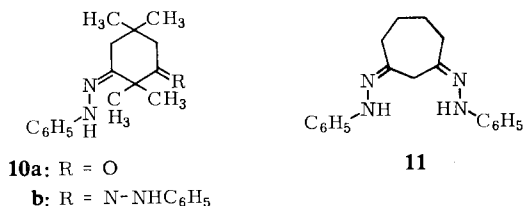
das 4.6-Dimethyl-Derivat (\rightarrow 5), das ebenso glatt wie Dimedon (\rightarrow 4a) reagiert. Das sowohl in 2- als auch 4-Stellung substituierte 2.4-Diphenyl- und 2.4.6-Trimethyl-cyclohexandion-(1.3) führten zu keinem kristallinen Hydrazone. Methylen-bis-cyclo-



hexandion-(1.3) ergab zu 34% das ebenfalls farblose Phenylhydrazone 6, das sauerstoffärmere 2-[2-Oxo-cyclohexylmethyl]-cyclohexandion-(1.3) (7) lieferte in Eisessig nur 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol. Hier dürfte über die Zwischenstufe 8 das Tetrahydro-carbazolenin 9 gebildet werden, das dann dem nachstehenden Schema entsprechend zerfällt. Da kein Pyrido[1.2-a]indol³⁾ gebildet wird, hat das Phenylhydrazin mit dem Cyclohexanon- statt Dihydroresorcin-Carbonyl reagiert.



Wir haben auch das Mono- und Bis-phenylhydrazone des 2.2.5.5-Tetramethyl-cyclohexandions-(1.3) dargestellt (10a und b), Verbindungen, die ebenso wie das Bis-phenylhydrazone des Cycloheptandions-(1.3)⁶⁾ (11) nicht mehr als vinyloge Carbonsäurehydrazide anzusprechen sind. Dies geht deutlich aus den UV-Spektren (Typ 23a; vgl. Abbild. 3) hervor. Das farblose Bishydrazone 10b ist instabil und wird an der Luft im Verlauf von Tagen wieder zum Ausgangsketon hydrolysiert. 2-Methyl-cycloheptandion-(1.3)⁷⁾ ergab kein definiertes Phenylhydrazone.

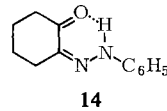
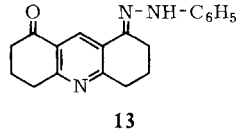
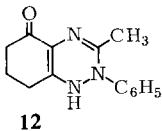


⁶⁾ Vgl. B. Eistert, F. Haupter und G. Schank, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 311 (1961); Liebigs Ann. Chem. **665**, 55 (1963); K. Schank und B. Eistert, Chem. Ber. **99**, 1414 (1966).

⁷⁾ A. C. Cope, P. Scheiner und M. J. Youngquist, J. org. Chemistry **28**, 518 (1963). — Wir erhielten bei der Methylierung der Stammverbindung auch wenig Enolmethyläther, was der bekannten Zwischenstellung des Cycloheptandions-(1.3) entspricht; vgl. l.c.⁶⁾

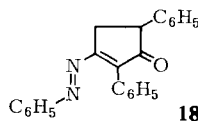
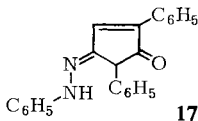
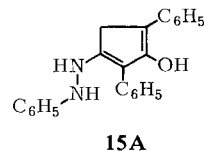
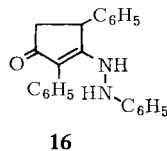
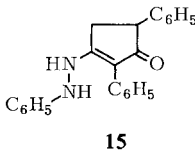
Weitere Dehydrierungsversuche

In der Cyclohexanreihe wurde bei den Monophenylhydrazonen des Dimedons, 4.6-Dimethyl- und 2.5.5-Trimethyl-cyclohexandions-(1.3), ferner beim Bis-phenylhydrazon des Methylen-bis-dihydroresorcins (**6**) keine **3** entsprechende Azoverbindung gefaßt. Offenbar beeinträchtigen Substituenten in 4-, 5- und 6-Stellung die Reaktion. Zum Teil wurde Stickstoff-Entwicklung beobachtet⁸⁾. In anderen Fällen kam es zu Konkurrenzreaktionen, die bereits vom Eisessig als Lösungsmittel herbeigeführt werden. So cyclisiert 2-Acetamino-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (**2i**) in Eisessig zum Triazin **12**⁹⁾ (Phosphortrichlorid bildet jedoch nur das **2i**-Hydrochlorid). Die Konstitution **12** folgt aus dem IR- (CO- und γ -Schwingungsbanden) sowie dem



NMR-Spektrum, das ein an Stickstoff gebundenes Proton und eine intakte Methylgruppe anzeigt. Auch das Hydrazon des Methylen-bis-dihydroresorcins (**6**) cyclisiert in heißem Eisessig, und zwar zum Octahydro-acridindion-(1.8)-monophenylhydrazon (**13**)¹⁰⁾. Der Versuch, Cyclohexandion-(1.2)-monophenylhydrazon mit Dichromat/Eisessig zu dehydrieren, ergab nur Ausgangsmaterial, was als Hinweis auf das Vorliegen der Verbindung in der chelierten Form **14** gewertet werden kann.

Wir haben ferner Cyclopentandion-(1.3) in unsere Untersuchungen einbezogen und aus seinem 2.4-Diphenyl-Derivat durch Umsetzung in siedendem Pyridin das Monophenylhydrazon **15** bereitet, das dem UV-Spektrum nach (Abbild. 2) als vinyloges Carbonsäure-phenylhydrazid anzusprechen ist¹¹⁾. Dem Tautomeren **15** geben wir

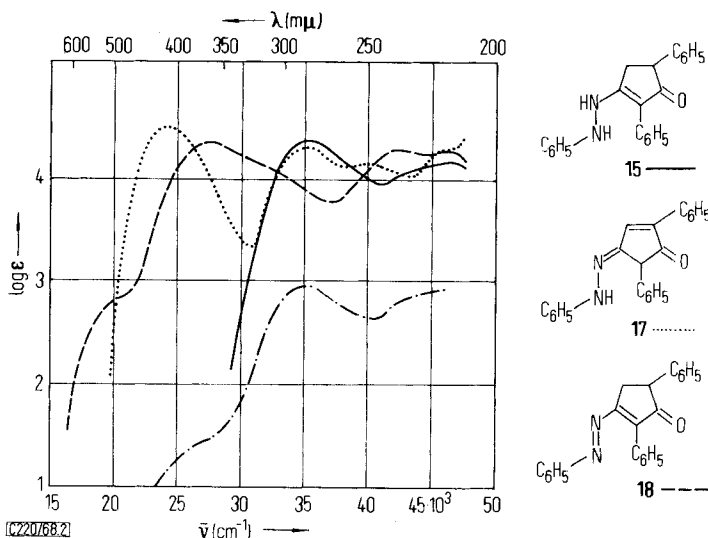


⁸⁾ Sichtbar besonders nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser.

⁹⁾ Der von R. Metz aufgefundenen Synthese entsprechend: Chem. Ber. **91**, 1863 (1958).

¹⁰⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang die bekannte Ringschlußreaktion des Methylen-bis-dihydroresorcins zu Acridin-Derivaten: D. Vorländer und F. Kalkow, Liebigs Ann. Chem. **309**, 356 (1899).

¹¹⁾ Dies paßt zu der Feststellung, daß Cyclopentandione-(1.3) im Gegensatz etwa zum Cycloheptandion-(1.3) enolisiert sind: J. H. Boothe, R. G. Wilkinson, S. Kushner und J. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1732 (1953). Vgl. auch l. c.⁶⁾, ferner G. V. Kondrat'eva, G. A. Kogan, T. M. Fadeeva und S. I. Zav'jalov, Izv. Akad. SSSR, **1964**, 1648, C. A. **62**, 456 (1965); T. Miki, K. Hiraga, T. Asako und H. Masuya, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **15**, 670 (1967), C. A. **67**, 53741 (1967).



Abbild. 2. Elektronenspektrum (in Methanol) vom Monophenylhydrazon des 2,4-Diphenylcyclopentandions-(1.3) (**15**) ———, der Dehydrierungsprodukte **17** und **18** - - - - sowie des isomeren Phenylhydrazons $C_{23}H_{20}N_2O$ · - · - (um $\log \epsilon = 1$ nach niedrigeren Extinktionen verschoben)

dabei vor **16** aus sterischen und elektronischen Gründen (Mesomerie in Richtung auf das **15A** entsprechende Enolat-Anion bzw. Zwitterion) den Vorzug. **15** liefert zwei verschiedene Dehydrierungsprodukte, deren eines, orangegelb, bereits als Nebenprodukt bei der Darstellung von **15** anfällt. Es entsteht auch bei mehrwöchigem Aufbewahren von **15** an der Luft oder beim Belüften der Benzollösung. Da keine Azoverbindung vorliegt (s. unten), kommt nur die Endion-Struktur **17** in Betracht^{11a)}, die vom Massen- und NMR-Spektrum bestätigt wird (Einprotonen-Singulets bei 4.05, 8.01 und 7.45 ppm, dem tertiären, olefinischen bzw. dem an Stickstoff gebundenen, deuterierbaren Wasserstoff entsprechend). Eine **17** entsprechende Enol- oder Enamin-Struktur mit einer zweiten Doppelbindung im Ring, die diesen noch starrer machen würde, scheidet auch auf Grund des IR-Spektrums aus, das für das Vorliegen eines Phenylhydrazons und keines vinylogenen Säurephenylhydrazids spricht (stärkste Bande des Spektrums bei 1690/cm).

Die Neigung zur Autoxydation des „Benzylketons“ **15** ist so ausgeprägt, daß auch beim Versuch der Fischer-Synthese mit 40proz. Schwefelsäure oder mit Polyphosphorsäure **17** entsteht. Inkubiert man jedoch **17** einige Minuten mit Dichromat in Eisessig, so isomerisiert sich **17** zur braunen Azoverbindung **18**, die man auch unmittelbar aus **15** mit Dichromat/Eisessig gewinnt. **17** läßt sich nicht weiter dehydrieren; auch mit Kaliumnitrosodisulfonat, $ON(SO_3K)_2$, entsteht nur das Isomere **18**, mit Eisen(III)-chlorid in Äthanol hingegen wieder das Ausgangsketon (**17**). Die isomerisierende Wirkung des Dichromats überrascht nicht, wenn man an andere, ebenso bewerkstelligte Umlagerungen (z. B. Aminoxide \rightarrow Pseudobasen; vgl. Pseudostrychnin¹²⁾) denkt. Die Kon-

^{11a)} Vgl. P. Ruggli und J. Schmidlin, Helv. chim. Acta **29**, 383 (1946).

¹²⁾ A. S. Bailey und Sir R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1948**, 703; P. J. Scheuer, J. Amer. chem. Soc. **82**, 193 (1960).

stitution von **18** wird insbesondere vom NMR-Spektrum bestätigt, das die erwarteten Signale dreier alicyclischer Protonen (ABC- oder ABX-Typ, Schwerpunkte der Multipletts bei 3.3 und 3.9 ppm) aufweist. **18** ist zweifellos weniger gespannt als **17**.

Da sowohl **17** als auch **18**, deren UV- (Abbild. 2) und Massenspektrum sich deutlich unterscheiden, mit Zink/Eisessig wieder zum Phenylhydrazon **15** reduziert werden, sind eine Umlagerung des Ringgerüsts oder Wanderung von Liganden ausgeschlossen. Dies gilt nicht für das Phenylhydrazon **15** selbst, das sich beim Kochen in absol. Äthanol unter Luftausschluß isomerisiert. Die gleiche Reaktion wird vollständig in Gegenwart von Natriumborhydrid, nicht jedoch von Natriumhydroxid beobachtet, das tief blau färbt. Das gelbe oder rosa Isomere ist auffallend schwer löslich. Es zeigt ein zu **15** ähnliches IR- und UV-Spektrum (Abbild. 2), so daß wieder ein vinyloges Säurephenylhydrazid vorzuliegen scheint.

Andererseits spricht die mangelnde Reduzierbarkeit mit Boranat (s. unten) gegen eine solche Konstitution; diese ist noch unklar. — Da Natriumborhydrid **15** isomerisiert, wurde unser Ziel, **15** zum sek. Alkohol zu reduzieren und dann mit Hilfe des NMR-Spektrums zwischen **15** und **16** zu unterscheiden, nicht erreicht.

Eigenschaften und Umsetzungen der Benzolazo-cyclohexenone.

Reaktion mit Aldehyden zu Indazolen

Die Azoverbindungen vom Typ **3** und **18** sind gegen Luftsauerstoff und überschüssiges Dichromat in Essigsäure stabil. Von äthanolischem Alkalihydroxid werden sie jedoch sofort zersetzt, wobei nur wenig Stickstoff frei wird. Diese Alkaliempfindlichkeit ist zugleich der Grund dafür, daß die Darstellung von **3** durch Autoxydation der Phenylhydrazone **2** nicht in alkoholischer Lösung sondern nur in Aceton gelingt, welches das als Katalysator benötigte Kaliumhydroxid nur spurenweise löst.

Das UV-Spektrum der Stammverbindung **3a** (Abbild. 1) erinnert nicht nur der Form nach an dasjenige des *trans*-Azobenzols¹³, sondern kommt auch zahlenmäßig diesem Spektrum nahe, im Gegensatz zum Spektrum unkonjugierter α -Carbonyl-Azoverbindungen, $C_6H_5-N=N-CO-X$ ¹⁴, deren Hauptabsorption unterhalb von 300 m μ liegt. **3a** hingegen absorbiert bei 322 und 455 m μ (in Methanol), so daß die durch die Carbonylgruppe bedingte Blauverschiebung von der olefinischen Doppelbindung wieder aufgehoben wird. Substituenten in 2-Stellung, wie Methyl- und Äthylgruppe (**3b** und **c**) modifizieren das Spektrum kaum; der Phenylrest (**3g**) hingegen bewirkt eine Rotverschiebung (345 und 485 m μ) und merkliche Extinktionsminderung der Hauptbande, was auf sterische Einflüsse schließen läßt. Die Oximierung der Carbonylfunktion von **3a** (s. unten) wirkt sich kaum aus, ebensowenig die Substitution des Benzolkerns durch eine *p*-ständige Nitrogruppe (**3k**), die nur die

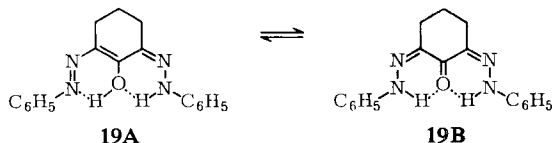
¹³ F. Gerson, E. Heilbronner, A. van Veen und B. M. Wepster, *Helv. chim. Acta* **43**, 1889 (1960). Vgl. auch Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 3, Teil 2, S. 668 und 720, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁴ E. Fahr und H. Lind, *Angew. Chem.* **78**, 376 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 372 (1966); H. Bock, ebenda **77**, 469 (1965); H. Bock und J. Kromer, *Chem. Ber.* **99**, 2039 (1966); M. Regitz und G. Heck, ebenda **97**, 1482 (1964), dort S. 1490; R. W. Hoffmann, ebenda **97**, 2772 (1964). Vgl. auch A. J. Bellamy und R. D. Gutrie, *J. chem. Soc.* [London] **1965**, 3528.

Vorbande nach niedrigeren Frequenzen verschiebt (318, 470 $m\mu$), während ein Chloratom (**31**; s. unten) auch die Hauptbande bathochrom verlagert (345, 460 $m\mu$). Das Spektrum von **3a** ist von demjenigen des entsprechenden Benzolsulfonylazoketons²⁾, dessen Haupt- und Vorbande bei etwa 400 $m\mu$ zusammenfallen, deutlich verschieden.

Im IR-Spektrum kommt der Übergang **2** \rightarrow **3** ebenfalls zum Ausdruck: Die breite Bande des vinylogenen Carbonsäurehydrazids bei etwa 1560/cm wird durch eine scharfe Absorption bei 1666–1653/cm ersetzt. Die Nachbarschaft der Azogruppe erhöht normalerweise die Frequenz der Carbonyl-Valenzschwingung¹⁴⁾, ein Effekt, der durch die Anwesenheit der Vinylgruppe jedoch überkompensiert wird. Im Gegensatz zum UV-Spektrum kommt es hier zu keinem genauen Abgleich der gegenläufigen Einflüsse. Im NMR-Spektrum ist das Signal des olefinischen Protons nach dem Übergang **2a** \rightarrow **3a** auffallend stark entschirmt (5.12 \rightarrow 6.75 ppm)¹⁵⁾, was auch sterisch bedingt sein könnte (koplanare Anordnung von CH-Bindung und Azogruppe). Der Befund stützt bis zu gewissem Grade die Annahme, daß unsere Azoverbindungen ähnlich wie die nicht vinylogenen^{14, 16)} in der *trans*-Form vorliegen, zumal auch von der Darstellungsweise¹⁷⁾ und der Stabilität her kein Anhaltspunkt für das Vorliegen der *cis*-Form gegeben ist. Auch die in Vorversuchen bewerkstelligte Dehydrierung mit salpetriger Säure oder Kalium-nitrosodisulfonat führt zu keiner anderen als der durch Autoxydation oder Chromsäure-Dehydrierung gewonnenen Azoverbindung.

Wir haben die Azoverbindungen vom Typ **3** außer durch ihre physikalischen Eigenschaften auch durch Derivate charakterisiert. **3a** bildet ein tiefrotes Oxim, bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin jedoch nicht das von *Merling*⁴⁾ aufgefundene Phenylhydrazon **1a**, sondern eine blaurote Verbindung, $C_{18}H_{18}N_4O$, die noch zusätzlich Sauerstoff enthält. Das UV-Spektrum ähnelt dem der Benzolazo-cyclohexanon-phenylhydrazone **1f**, **h**, **n**, weist jedoch statt eines flachen Maximums bei 310–320 $m\mu$ ein Minimum auf (Abbild. 1). Die Blaufärbung mit konz. Salzsäure ist die gleiche. Da ein Sauerstoffgehalt nur bei freier 2-Stellung (**2a**) beobachtet wird, schreiben wir der Verbindung Konstitution **19** zu. Die etwaige Annahme eines Mischkristalls von **1a** mit einem Hydroperoxid wird vom Massenspektrum widerlegt. Auch das NMR-Spektrum, das ein Quintett bei 1.88 [2], Triplett bei 2.52 [4] und Singulett bei 13.78 ppm [2] neben einem Aromatensignal bei 7.13 ppm [10] aufweist, spricht gegen die Anwesenheit olefinisch gebundenen Wasserstoffs und für gleichwertige NH- und Methylen-Protonen, d.h. für eine symmetrische Struktur oder eine rasche Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes (**19**). Im Festzustand scheint die Enol- oder Zwitterionen-Form **19A** begünstigt zu sein, da das IR-Spektrum eine



¹⁵⁾ Spektrum von **2a** in Hexadeuterodimethylsulfoxid, von **3a** in Deuteriochloroform.

¹⁶⁾ Vgl. auch *G. O. Schenck, H. R. Kopp, B. Kim* und *E. Koerner v. Gustorf*, *Z. Naturforsch.* **20b**, 637 (1965).

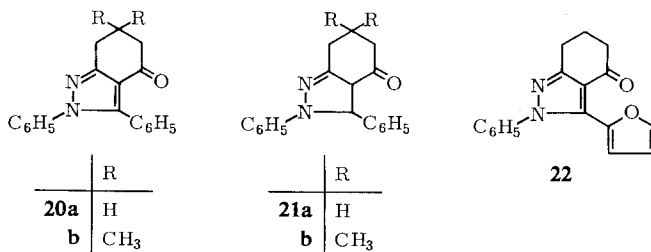
¹⁷⁾ Vgl. *P. S. Forgiione, G. S. Sprague* und *H. J. Troffkin*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1079 (1966).

intensive Doppelbande bei 1504 und 1460/cm neben einer scharfen Absorption bei 1597/cm aufweist. — Die Einführung des Sauerstoffs in **19** dürfte über peroxidische Zwischenstufen erfolgen^{17a)}.

Außer mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiert **3a** mit konz. Bromwasserstoffsäure, wobei das farblose *p*-Brom-phenylhydrazon des Cyclohexandions-(1.3) (**2j**) entsteht, das von Dichromat zur entsprechenden Azoverbindung (**3j**) dehydriert wird. Diese fällt in geringer Menge auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von **2j** an.

Mit konz. Salzsäure wird nur die Azoverbindung **3l** gefaßt, nicht hingegen die **2j** entsprechende Vorstufe. Es gelang nicht, an **3j** oder **l** nochmals Halogenwasserstoff anzulagern. — Die Reaktion ist im Prinzip bereits von unkonjugierten α -Carbonyl-Azoverbindungen, z. B. vom Benzolazofornamid¹⁸⁾ her, bekannt und als eine Art Orton-Umlagerung¹⁹⁾ aufzufassen.

Vom Benzolazofornamid sind auch Reaktionen mit Aldehyden zu Triazolderivaten beschrieben²⁰⁾. Eine gleiche Reaktion kann wegen des Fehlens einer Aminogruppe beim Benzolazo-cyclohexanon nicht eintreten, jedoch vermag die 2-ständige Methin-Gruppe eine dem Stickstoff analoge Rolle zu übernehmen. Ähnlich wie bei den Sulfonylazoketonen²⁾ reagiert **3a** mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidinacetat



zum farblosen Tetrahydroindazol **20a**²¹⁾. Dessen Konstitution wird durch die Umsetzung von Cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (**2a**) mit Benzaldehyd bewiesen, die zum Indazol **21a** im Gemisch mit **20a** führt. In der Dimedon-Reihe erhält man entsprechend die Verbindungen **20b** und **21b**. Daß die Verbindungen **21** nach dem NMR-Spektrum kein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom enthalten, beweist ihr Vorliegen in der 3*H*- statt 1*H*-Form.

Im übrigen bestätigen die NMR-Spektren die angenommenen Strukturen: Dubletts bei 5.25 und 3.75 ppm entsprechen den tertiären Zentren von **21a** und **b**. Auch hat die Unsymmetrie von **21b** zwei CH₃-Singulets (1.15 und 0.80 ppm) sowie zwei CH₂-

^{17a)} Anmerkung b. d. Korr. (26. 9. 1968): Wie von uns erst nachträglich festgestellt, ist das vom Dihydropyrogallol abgeleitete vinyloge Formazan (**19**) schon auf anderem Wege dargestellt worden: F. Kraus, Dissertat., Univ. Heidelberg 1956, S. 30. Vgl. auch G. Kilpper, Dissertat., Univ. Saarbrücken 1968.

¹⁸⁾ A. Quilico und R. Justoni, Gazz. chim. ital. **66**, 19 (1936); vgl. auch E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Bd. 3, S. 344, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1954.

¹⁹⁾ K. J. P. Orton, F. G. Soper und G. Williams, J. chem. Soc. [London] **1928**, 998.

²⁰⁾ G. Young, J. chem. Soc. [London] **67**, 1063 (1895); G. Young und B. M. Stockwell, ebenda **73**, 368 (1898).

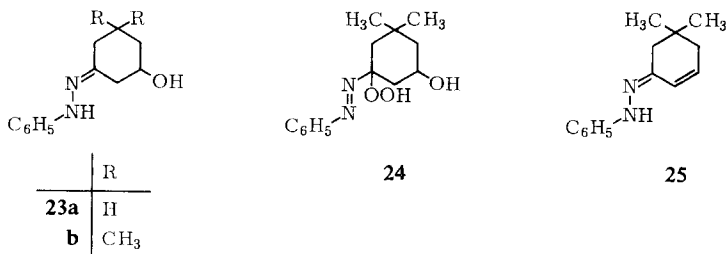
²¹⁾ Vgl. auch G. Lehmann, Angew. Chem. **77**, 383 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 366 (1965).

Multipletts (2.52 und 2.30 ppm) zur Folge. Beim zugehörigen Indazol **20b** sind die Methyl-Protonen hingegen gleichwertig (Singulett bei 1.14 ppm), während sich die Methylen-Protonen unterscheiden (Singulett bei 2.82 und 2.40 ppm), woraus auf eine weitgehende Einebnung des Cyclohexanon-Ringes geschlossen werden kann.

Beim Versuch, **21a** zu oximieren, wird dieses ebenso wie mit Dichromat/Essigsäure zu **20a** dehydriert. Diese Reaktionsfolge mit Zink/Essigsäure umzukehren, gelang hingegen nicht. Mit Furfurol reagiert **3a** in mäßiger Ausbeute zum Tetrahydroindazol **22**, dessen UV-Spektrum sich in typischer Weise²²⁾ von dem des entsprechenden Phenylderivats unterscheidet.

Hydrierungsversuche an Phenylhydrazonen cyclischer β -Dicarbonylverbindungen

Um den Überblick über die aus den Monophenylhydrazonen cyclischer 1,3-Dicarbonylverbindungen (Typ **2**) erhältlichen chromophoren Systeme zu vervollständigen und außerdem die Frage zu klären, welche der beiden funktionellen Gruppen des Hydrazons reaktiv leichter angegriffen wird, haben wir Cyclohexandion-(1,3)- und Dimedon-phenylhydrazon (**2a** bzw. **4a**) mit Natriumborhydrid umgesetzt. Bei Umsetzung in Äthanol gelangt man glatt zu Dihydroderivaten, nämlich den Cyclohexanol-(1)-on-(3)-phenylhydrazonen **23a** und **b**, deren Konstitution als sek. Alkohole insbesondere aus dem NMR-Spektrum von **23b** folgt (OH-Dublett bei 4.55 ppm mit $J = 5$ Hz, in

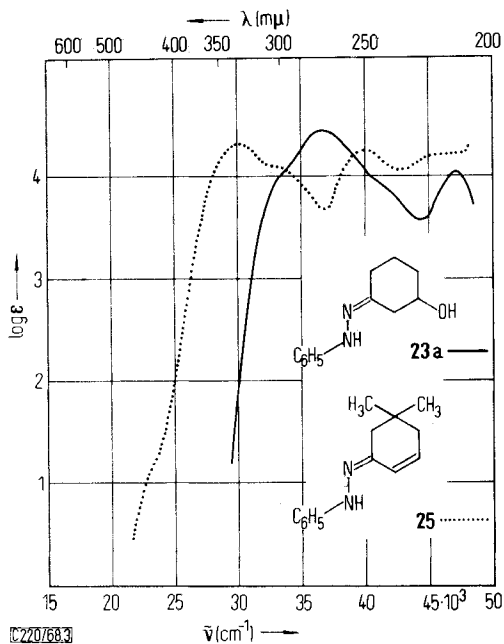


Hexadeuterodimethylsulfoxid; NH- und CH₃-Singulett bei 8.78 bzw. 0.98 und 0.78, CH-Multiplett bei 3.33 ppm mit eingelagertem Dublett, $J = 5$ Hz). Das UV-Spektrum zeigt gegenüber demjenigen von **2a** (Abbild. 1) die erwartete Blauverschiebung sowie eine charakteristische Schulter jenseits des Hauptmaximums (Abbild. 3), das IR-Spektrum im $6\ \mu$ -Bereich nur eine Absorption bei 1595/cm und eine OH- sowie NH-Bande (3279 und 3185/cm bei **23a**).

Die Cyclohexanolon-phenylhydrazone **23** sind im Rohzustand haltbar, werden in reiner Form jedoch bald gelb, besonders unter Lichtzutritt. Auch die äthanolische Lösung wird alsbald gelb und gibt dann eine positive Jodid-Stärke-Reaktion. Die Dioxan-Lösung zeigt nach 3 Tagen ein zusätzliches Maximum des UV-Spektrums bei 400 $m\mu$, so daß zweifellos das Hydroperoxid **24** entsteht. Aus den Zersetzungsprodukten von **23b** konnte das durch β -Eliminierung gebildete 5,5-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-phenylhydrazon (**25**) isoliert werden, dessen UV-Spektrum gegenüber dem

²²⁾ H.-J. Teuber und R. Braun, l.c. ²⁾, dort Abbild. 1.

Spektrum des Dimedon-phenylhydrazons eine kräftige Rotverschiebung (288 \rightarrow 331 $m\mu$, vgl. Abbild. 3) aufweist. Der Unterschied zwischen vinylogem Carbonsäure-phenylhydrazid und α,β -ungesättigtem Phenylhydrazon²³⁾ tritt hier deutlich zu Tage.



Abbild. 3. Elektronenspektrum (in Methanol) von Cyclohexanol-(1-on-(3)-phenylhydrazon (**23a**) und von 5,5-Dimethyl-cyclohexen-(1-on-(3)-phenylhydrazon (**25**)

Die Konstitution **25** wird im übrigen durch das IR- (keine OH-Bande) und NMR-Spektrum bestätigt. Letzteres zeigt außer einem einheitlichen Methyl-Signal bei 0.93 [6], einem Singulett bei 2.20 [2] und einem symmetrischen Quartett bei 2.00 [2] (mit $J = 1.5$ Hz; Allyl-Aufspaltung) Multipletts mit Schwerpunkten bei 6.05, 6.29 und 6.95–7.25 ppm, den olefinischen bzw. aromatischen Protonen entsprechend.

Die Bildung von **23** ist insofern bemerkenswert, als auch mit einer Hydrierung der konjugierten Doppelbindung des vinylogenen Amids (1,4-Addition; Bildung von β -Phenylhydrazino-cyclohexanon oder -cyclohexanol) gerechnet werden konnte. Offenbar ist jedoch der Säureamid-Charakter soweit geschwächt, daß die Carbonylfunktion wie in Ketonen²⁴⁾ anspricht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für eine Beihilfe, der Stiftung Volkswagenwerk für ein Stipendium.

²³⁾ Aus α,β -ungesättigten Ketonen sind die entsprechenden Phenylhydrazone bekanntlich nicht ohne weiteres darstellbar, da Phenylhydrazin in β -Stellung addiert wird.

²⁴⁾ Vgl. die Boranat-Reduktion der ebenfalls vinylogenen Amide *N*-[3-Oxo-buten-(1)-yl]-indole: H.-J. Teuber, D. Cornelius und H. Pfaff, Chem. Ber. **96**, 2617 (1963).

Beschreibung der Versuche²⁵⁾

A. Cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazone 2 und Benzolazoketone 3

1-Benzolazo-cyclohexen-(1)-on-(3) (**3a**): 40.0 g **2a**⁴⁾ in 300 ccm Eisessig versetzt man in einem Guß mit der Lösung von 24 g *Natriumdichromat* in wenig Wasser und 100 ccm Eisessig (Farbumschlag und Erwärmung). Man gießt nach Erkalten in 3 l Wasser, saugt den rotbraunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser: 35.1 g (86%) **3a** vom Schmp. 90–91° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{12}H_{12}N_2O$ (200.2) Ber. C 71.98 H 6.04 N 13.99 Gef. C 71.72 H 6.30 N 13.78

UV: λ_{\max} (log ϵ) 455 (2.58), 322 (4.28), 233 (3.89) mit Schulter bei 237 μ (vgl. Abbild. 1). Unverändertes Spektrum nach Zugabe von verd. Salzsäure.

IR: 1664 mit Trabant bei 1577; 885, 778 und 690/cm.

Auch mit *Natriumnitrit* in *Eisessig* sowie durch *Autoxydation* ist **3a** erhältlich: Man erhitzt 1.0 g **2a** in Aceton nach Zugabe von 0.2 g gepulvertem Kaliumhydroxid kurz zum Sieden und leitet während 5 Min. Luft durch die Lösung (Braunfärbung). Nach Verdünnen mit Wasser und Stehenlassen über Nacht kristallisieren 0.85 g (86%) rotbraune, sublimierbare Nadeln von **3a** (gef. C 71.40 H 6.02 N 13.71), löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Laugen. Konz. Salzsäure liefert eine mißfarbene grüne Lösung, konz. Schwefelsäure färbt tief blauviolett, nach Verdünnen mit Wasser braun-orange. Zugabe von Phenylhydrazin zur Eisessig-Lösung bewirkt Farbvertiefung, beim anschließenden Ansäuern mit konz. Salzsäure nach Tiefblau. Zinkstaub entfärbt die nur wenige Minuten haltbare alkalisch-äthanol. Lösung, ebenso Thiosulfat und Natriumborant.

Oxim: 4.0 g (2 mMol) **3a** in Äthanol liefern nach Zugabe von 1.3 g (2 mMol) *Hydroxylamin-hydrochlorid* und 1.1 g Na_2CO_3 in Wasser nach Stehenlassen über Nacht 2.2 g und aus der Mutterlauge beim Verdünnen weitere 2.0 g *Oxim*, tiefrote Octaeder vom Zers.-P. 158° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{12}H_{13}N_3O$ (215.3) Ber. C 66.99 H 6.09 N 19.52 Gef. C 67.08 H 6.09 N 18.87

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (**10**): Nach Vereinigen der Lösungen von 10.0 g **3a** und von 10.0 g *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* in 200 bzw. 250 ccm warmem Äthanol wird beim Ansäuern mit 20 ccm konz. Schwefelsäure sofort ein rotvioletter, pulveriger Niederschlag gefällt, den man absaugt und mit Äthanol wäscht: 17 g vom Schmp. 200–201°.

$C_{18}H_{16}N_6O_4$ (380.4) Ber. C 56.84 H 4.24 N 22.10 Gef. C 56.51 H 4.40 N 21.83

Umsetzung mit Phenylhydrazin. Phenylhydrazon 19: 10.0 g **3a** in 50 ccm Eisessig reagieren mit 5 ccm *Phenylhydrazin* unter Tiefrot-Färbung und Erwärmung. Nach Erkalten erhält man bei Zugabe von 15 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser einen dunkelblauen Niederschlag (13.9 g), der nach $1/2$ Stde. abgesaugt und mit Äthanol gewaschen wird: Blaugrün

²⁵⁾ Die *Schmelzpunkte* sind unkorrigiert, unterhalb von 150° im Schwefelsäurekolben, sonst im Metallblock bestimmt. Zur *Analyse* wurde i. Hochvak. getrocknet, bei Fehlen einer Angabe ohne Gewichtsverlust. Analysenwerte mit Angabe nur einer Dezimalen wurden nach dem Ultramikro-Verfahren von Walisch bestimmt. — Die *UV-Spektren* (in Methanol) wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 1 der Firma Beckman Instruments, die *IR-Spektren* (in KBr) mit dem Perkin-Elmer, Modell 21, und die *NMR-Spektren* mit dem Varian A-60 (TMS-Standard) aufgenommen. Die *Mol.-Gewichte* sind massenspektroskopisch bestimmt.

schillernde, derbe, beim Verreiben tiefrote Kristalle vom Schmp. 129° (3 mal aus Äthanol) und ohne Beilstein-Reaktion. Kein Gewichtsverlust bei 50°/Hochvak.

$C_{18}H_{18}N_4O$ (306.4) Ber. C 70.56 H 5.92 N 18.29

Gef. C 70.19 H 5.86 N 18.02 Mol.-Gew. 306

UV: λ_{\max} (log ϵ) 466 (4.47), 285 (3.67, Schulter), 250 (4.25), 248 $m\mu$ (4.26).

IR: 1597 (scharf), 1504–1453 (breite Doppelbande), 1220, 1149, 1080 und 1058/cm (Doppelbande) als stärkste Bande des Spektrums.

Umsetzung mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure. 1-[4-Chlor-benzolazo]-cyclohexen-(1)-on-(3) (3i) und entspr. Brom-Derivat (3j): Durch die Lösung von 2.0 g **3a** in konz. Salzsäure leitet man $\frac{1}{2}$ Stde. *Chlorwasserstoff*. Nach Verdünnen mit Wasser fallen 2.3 g (98%) dunkelbraune, flache Prismen, **3i**, vom Schmp. 124° (aus Äthanol/Wasser). Kein ionogenes Halogen nachweisbar.

$C_{12}H_{11}ClN_2O$ (264.7) Ber. C 61.40 H 4.73 Cl 15.11 Gef. C 61.30 H 4.97 Cl 15.54

Beim Verreiben von 2.0 g **3a** mit 25 ccm konz. *Bromwasserstoffsäure* erhält man zunächst ein graues Harz, das nach 20 Min. kristallin wird: 3.6 g (99%) **2j**. Man kocht mit Benzol aus, wodurch mitgebildete Azoverbindung **3j** gelöst wird. Den fast farblosen Rückstand nimmt man in siedendem Methanol auf (Aktivkohle), filtriert und versetzt in der Wärme vorsichtig mit Wasser: Farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 166–167°; löslich in Dioxan, Äthanol, Butanol, Aceton, schwer löslich in Essigester, Benzol, Xylol, Chloroform und Trichloräthylen, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

$C_{12}H_{13}BrN_2O$ (281.2) Ber. C 51.36 H 4.66 Br 28.42 Gef. C 50.78 H 4.63 Br 29.46

UV: λ_{\max} (log ϵ) 286 (4.35), 241 $m\mu$ (4.13).

IR: Breite Bande um 1540/cm (vinyloges Hydrazid).

Bei der Dehydrierung von 3.5 g **2j** in 100 ccm Eisessig mit 1.2 g *Natriumdichromat* in Eisessig (5 Min.) und Eingießen in Wasser kristallisieren 3.0 g (86%) **3j**, braune Nadeln vom Schmp. 123° (aus Äthanol/Wasser). Beilstein-Probe positiv.

$C_{12}H_{11}BrN_2O$ (279.1) Ber. C 51.66 H 3.97 Gef. C 51.44 H 4.06

UV: λ_{\max} (log ϵ) 460 (2.60), 334 (4.52), 244 (4.06) und 238 $m\mu$ (4.09).

IR: 1667 mit Trabant bei 1567, 880, 848 und 840/cm (Doppelbande) als stärkste Banden des Spektrums.

2-Methyl-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (2b) und 1-Benzolazo-2-methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (3b): 1.26 g (10 mMol) *2-Methyl-cyclohexandion-(1.3)*²⁶⁾ in 12 ccm Eisessig (40°) und 1 ccm (10 mMol) *Phenylhydrazin* in 5 ccm Eisessig werden vereinigt (charakteristische Dunkelgrün-Färbung), nach Erkalten mit 20 ccm Wasser versetzt und das gefällte *Phenylhydrazon 2b* durch Reiben zur Kristallisation gebracht. Absaugen (nach $\frac{1}{2}$ Stde.) und Waschen mit Benzol ergeben 0.5 g (23%) **2b**, farblose Nadeln vom Schmp. 172° (aus Benzol), löslich in verd. Mineralsäuren, Methanol, Chloroform und Essigester; mäßig bis schwer löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroläther; unlöslich in Wasser und verd. Natronlauge.

$C_{13}H_{16}N_2O$ (216.3) Ber. C 72.20 H 7.46 N 12.95 Gef. C 72.30 H 7.34 N 12.96

Zur *Dehydrierung* versetzt man 2.0 g **2b** in 30 ccm Eisessig mit 1.0 g *Natriumdichromat* in 20 ccm 80proz. Essigsäure (Farbumschlag nach Dunkelrot) und gießt das Gemisch nach 2 Min. in 150 ccm Wasser, wobei 1.8 g (90%) **3b**, rotbraune Nadeln, aus Äthanol oder Methanol/Wasser, Schmp. 125°, kristallisieren.

$C_{13}H_{14}N_2O$ (214.3) Ber. C 72.87 H 6.59 Gef. C 72.82 H 6.72

UV: λ_{\max} (log ϵ) 476 (2.59), 334 (4.50), 235 $m\mu$ (4.00).

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

3b entsteht ebenfalls, wenn man äquimolare Mengen *2-Methyl-cyclohexandion-(1.3)* und *Phenylhydrazin* in heißem Äthanol löst und einen Tag stehen läßt (Ausbeute gering). Gef. C 72.77 H 6.69 N 13.09.

2-Äthyl-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (2c) gewinnt man aus 1.39 g *2-Äthyl-cyclohexandion-(1.3)*²⁶⁾, gelöst in 13 ccm Eisessig von 40°, und 1 ccm *Phenylhydrazin* in 5 ccm Eisessig nach Erkalten und Verdünnen des Gemischs mit 70 ccm Wasser. Das zunächst abgeschiedene rote Harz wird beim Reiben kristallin: Nach 2 Stdn. 0.8 g (35%) **2c**, farblose Prismen vom Schmp. 148° (aus Benzol).

C₁₄H₁₈N₂O (230.3) Ber. C 73.01 H 7.88 N 12.17 Gef. C 72.43 H 7.80 N 12.12

Benzolazoketon 3c: Durch die Lösung von 0.3 g **2c** in Aceton wird bei Gegenwart von 0.2 g gepulvertem Kaliumhydroxid *Luft* geleitet (Rotfärbung). Nach Zusatz von Wasser fallen 0.28 g (94%) braunrote Nadeln **3c** vom Schmp. 83° (aus Äthanol/Wasser). Gewichtsverlust nach Trocknen bei 40°/Hochvak. 3.7%.

C₁₄H₁₆N₂O (228.3) Ber. C 73.65 H 7.06 N 12.27 Gef. C 73.79 H 7.09 N 11.84

UV: λ_{max} (log ε) 475 (2.58), 332 (4.41) und 233 mμ (3.89).

2-n-Propyl-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (2d) wird analog **2c** dargestellt. Man gewinnt aus dem ebenfalls grünen Reaktionsgemisch nach Verdünnen mit Wasser zunächst ein dunkelrotes Öl, von dem dekantiert wird und das über Nacht teilweise kristallisiert. Man nimmt es in Benzol auf, trocknet die Benzollösung und läßt sie eindunsten. Durch Auftragen des noch überwiegend harzigen Rückstands auf Ton und Nachwaschen mit Benzol gewinnt man 0.2 g (8%) **2d**, derbe, zu Rosetten vereinigte Prismen vom Schmp. 138°.

C₁₅H₂₀N₂O (244.3) Ber. C 73.73 H 8.25 N 11.47 Gef. C 73.15 H 7.87 N 10.96

IR: 1534/cm (vinyloges Hydrazid).

2-n-Butyl-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (2e) wird entsprechend **2d** gewonnen (Ausgangsketon in 15 ccm Eisessig von 40°; Aufarbeiten des nur teilweise kristallinen Produkts mit Benzol): 0.8 g (31%) **2e**, farblose Prismen vom Schmp. 124° (aus Benzol).

C₁₆H₂₂N₂O (258.4) Ber. C 74.38 H 8.58 N 10.84 Gef. C 73.81 H 8.60 N 10.20

2-[2-Cyan-äthyl]-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (2f): Zur gesättigten Lösung von 1.65 g *2-[2-Cyan-äthyl]-cyclohexandion-(1.3)*²⁷⁾ in mit wenig 2*n* Essigsäure angesäuertem Wasser tropft man unter Rühren 1.1 g *Phenylhydrazin* in verd. Essigsäure. Nach Anreiben läßt man das milchige, gelbe Gemisch 2 Tage stehen und isoliert die außer einem dunkelroten Öl abgeschiedenen orangegelben Kristalle (0.37 g, 15%); aus Äthanol farblose Prismen vom Zers.-P. 152°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, mäßig in Äthanol, Chloroform, schwer bis sehr schwer in Wasser, Benzol, Äther und Petroläther.

C₁₅H₁₇N₃O (255.3) Ber. C 70.56 H 6.47 N 16.46 Gef. C 70.8 H 6.75 N 16.5

UV: λ_{max} (log ε) 295 (4.49), 233 mμ (3.93).

IR: 1538–1515/cm (vinyloges Hydrazid).

2-Phenyl-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (2g): 2.0 g *2-Phenyl-cyclohexandion-(1.3)*²⁸⁾ in 20 ccm Eisessig und 1 ccm *Phenylhydrazin* in 8 ccm Eisessig werden gemeinsam 5 Min. auf 40° erwärmt und 1 Stde. stehengelassen. Bei Wasserzusatz fällt ein dunkelrotes Harz aus, das nach 3 Stdn. kristallisiert: 2.5 g (90%) **2g**, farblose Prismen vom Schmp.

²⁷⁾ R. Reinshagen, Liebigs Ann. Chem. **681**, 84 (1965).

²⁸⁾ H. Born, R. Pappo und J. Szmuszkwicz, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1779.

173–175° (aus Benzol). Sehr schwer löslich in Wasser, 2*n* NaOH und Petroläther, schwer löslich in Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig löslich in Essigester, löslich in Methanol, Chloroform, Eisessig, Aceton, konz. Salzsäure sowie in Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe.

$C_{18}H_{18}N_2O$ (278.3) Ber. C 77.67 H 6.52 Gef. C 78.00 H 6.58

IR: 1563/cm (vinyloges Hydrazid).

1-Benzolazo-2-phenyl-cyclohexen-(1-on)-(3) (**3g**): Das Gemisch von 1.0 g **2g** in 20 ccm Eisessig und 0.6 g *Natriumdichromat* in 10 ccm Eisessig wird nach 5 Min. in Wasser gegossen, wobei 0.8 g (82%) rötliche Nadeln, **3g**, ausfallen. Schmp. 112° (aus Äthanol/Wasser). Gewichtsverlust bei 50°/Hochvak. 3.0%.

$C_{18}H_{16}N_2O$ (276.3) Ber. C 78.23 H 5.84 Gef. C 78.00 H 5.80

UV: λ_{\max} (log ϵ) 485 (2.64), 345 (4.29) und 235 μ (4.00).

IR: 1653/cm (konjug. CO).

2-Äthoxycarbonylmethyl-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (**2h**): 1.96 g *2-Äthoxycarbonylmethyl-cyclohexandion-(1.3)* (mit 1 H₂O; Schmp. 93°)²⁶⁾ in Eisessig werden mit 1 ccm *Phenylhydrazin* 5 Min. auf 40° erwärmt und anschließend 5 Stdn. stehengelassen, wobei derbe, rote Prismen kristallisieren. Bei Zugabe von wenig Wasser fallen rote Nadelchen, **1h**, die abgetrennt werden. Bei weiterem Verdünnen fällt dann die Hauptmenge, 1.65 g rötliche Kristalle, **2h**, die man aus Benzol/wenig Petroläther umkristallisiert. Aus Methanol/Wasser fast farblose Nadeln vom Schmp. 168–169°.

$C_{16}H_{20}N_2O_3$ (288.3) Ber. C 66.64 H 6.99 N 9.72 Gef. C 66.50 H 6.86 N 9.94

IR: CO-Banden bei 1706 und 1513/cm.

Aus der Mutterlauge ließ sich durch Einengen noch mehr von der zuerst ausgefallenen dunkelroten Verbindung (**1h**) gewinnen: Insgesamt 0.12 g vom Schmp. 212° (aus Äthanol oder Benzol/Petroläther). Vgl. die weiter unten gegebene Vorschrift.

2-Acetamino-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (**2i**): In das Gemisch von 350 ccm Eisessig und 120 ccm *Acetanhydrid* tropft man unter Rühren (1 Stde.) die Lösung von 80 g *2-Benzolazo-cyclohexandion-(1.3)*²⁹⁾. Gleichzeitig fügt man in Anteilen 90 g *Zinkstaub* hinzu, wobei das sich Gemisch entfärbt. Man rührt noch 1 Stde., saugt das Zink ab, wäscht mit 300 ccm Eisessig, engt die vereinigten Lösungen i. Vak. ein, wiederholt dies nach Wasserzugabe und nimmt den Rückstand mit 200 ccm Eisessig auf. Man fügt 20 ccm *Phenylhydrazin* in 100 ccm Eisessig hinzu, erwärmt 15 Min. auf dem Wasserbad und isoliert nach 5 Stdn. 31 g (32%, bez. auf die Azoverbindung) farblose Kristalle, **2i**, vom Zers.-P. 228° (aus *n*-Butanol). Schwer löslich in Äthanol, Aceton, Benzol, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Konz. Schwefelsäure löst violett, 2*n* HCl gelb.

$C_{14}H_{17}N_3O_2$ (259.3) Ber. C 64.84 H 6.61 N 16.21 Gef. C 64.69 H 6.40 N 16.20

IR: 1661 (Acetamid), 1550–1481/cm (vinyloges Hydrazid).

Ein Dehydrierungsversuch mit **2i** in heißem Eisessig ergab das *Triazin* **12** (s. u.), nach Suspendieren in kaltem Eisessig/Dichromat und anschließendem Erwärmen nur eine dunkelbraune, auch nach Wasserzusatz klare Lösung.

Beim Versuch, **2i** mit *Phosphortrichlorid* umzusetzen (1 Tag, 20°), erhält man nach Aufarbeiten mit Petroläther nur das **2i-Hydrochlorid**, hellgelbe Nadeln vom Zers.-P. 160° (aus

²⁹⁾ A. Treibs und R. Zinsmeister, Chem. Ber. **90**, 85 (1957).

Methanol/Aceton), die bei wiederholtem Umkristallisieren zur Base **2i** solvolysieren. Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 0.8%.

$C_{14}H_{17}N_3O_2 \cdot HCl$ (295.8) Ber. C 56.87 H 6.13 Cl 11.99 Gef. C 56.69 H 5.90 Cl 11.57
UV: λ_{max} (log ϵ) 289 (4.49), 230 m μ (4.08).

Cyclohexandion-(1.3)-mono-[4-nitro-phenylhydrazon] (**2k**). 1-[4-Nitro-benzolazo]-cyclohexen-(1)-on-(3) (**3k**): Die heiße Lösung von 3.06 g 4-Nitro-phenylhydrazin und 2.24 g Dihydroresorcin in 40 ccm Äthanol und 5 ccm Eisessig scheidet, nach Erkalten mit 50 ccm Wasser verdünnt, 3.0 g (61%) braune Prismen, **2k**, vom Schmp. 188° (aus Äthanol/Wasser von Raumtemperatur) ab. Aus Eisessig/Wasser orangefarbene Kristalle vom gleichen Schmp. und Misch-Schmp. Die heiße äthanol. Lösung zersetzt sich. Gewichtsverlust bei 30°/Hochvak. 0.3%.

$C_{12}H_{13}N_3O_3$ (247.3) Ber. C 58.29 H 5.30 N 17.00
Gef. C 57.92 H 5.22 N 16.41 Mol.-Gew. 247

Die durch Dehydrierung mit *Dichromat*/Eisessig und Wasserzusatz aus **2k** gewonnene *Azoverbindung* **3k** bildet dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 116° (aus Methanol).

$C_{12}H_{11}N_3O_3$ (245.2) Ber. C 58.77 H 4.52 N 17.14 Gef. C 58.50 H 4.29 N 16.98
UV: λ_{max} (log ϵ) 470 (2.69), 318 (4.55), 215 m μ (4.23).

IR: 1664, 1504, 1340/cm (stärkste Bande des Spektrums).

1-[4-Dimethylamino-benzolazo]-cyclohexen-(1)-on-(3) (**3m**) wird unmittelbar aus äquiv. Mengen *Cyclohexandion-(1.3)* und 4-Dimethylamino-phenylhydrazin in heißem Äthanol bereitet (nach Stehenlassen; vgl. Darstellung von **3b**): 35% rote Kristalle vom Schmp. 145° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{17}N_3O$ (243.3) Ber. C 69.11 H 7.04 N 17.27 Gef. C 68.82 H 6.93 N 17.40

*Cyclohexandion-(1.2)-monophenylhydrazon*³⁰⁾ (**14**) (2.0 g) in Eisessig ergab mit *Natriumdichromat* (0.5 g) ein braunes Reaktionsgemisch und nach Wasserzugabe ein dunkelrotes Harz (Gasentwicklung), gelegentlich auch Ausgangsmaterial.

B. 1-Benzolazo-cyclohexen-(1)-on-(3)-phenylhydrazone (**1**)

Das 2-Benzyl-Derivat (**1n**) kristallisiert in geringer Ausbeute beim Erhitzen äquiv. Mengen 2-Benzyl-cyclohexandion-(1.3)³¹⁾ und Phenylhydrazin in Äthanol nach Stehenlassen: Karminrote Nadeln vom Schmp. 154–156° (aus Äthanol). Blaufärbung mit Salzsäure. Auch die Verwendung eines Überschusses an Phenylhydrazin führt zum gleichen Produkt.

$C_{25}H_{24}N_4$ (380.5) Ber. C 78.91 H 6.36 N 14.73 Gef. C 79.17 H 6.26 N 14.89
UV: λ_{max} (log ϵ) 448 (4.55), 314 (4.10), 262 m μ (4.05).

IR: 1610, 1558, 1511; stärkste Banden des Spektrums: 1252 und 1163–1136/cm (Doppelbande).

Das 2-Äthoxycarbonylmethyl-Derivat **1h** erhält man aus 1.0 g **2h** bei 1/2stdg. Erhitzen mit 30proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Grünfärbung) und anschließender Chloroform-Extraktion, die 0.2 g dunkelrote Nadeln (**1h**) vom Schmp. 212° (aus Äthanol oder Benzol/Petroläther) liefert. Misch-Schmp. mit dem bei der Darstellung von **2h** anfallenden roten Nebenprodukt ebenso.

³⁰⁾ R. P. Linstead und A. B. Wang, J. chem. Soc. [London] **1937**, 807; R. R. Phillips in Org. Reactions (R. Adams), Bd. 10, S. 159, J. Wiley & Sons, New York 1959.

³¹⁾ H. Stetter und W. Dierichs, Chem. Ber. **85**, 1061 (1952).

Die Isolierung von **2h** als Ausgangsverbindung erübrigt sich auch: 8.7 g 2-Äthoxycarbonylmethyl-cyclohexandion-(1.3) läßt man in Gegenwart von 4.3 ccm Phenylhydrazin in Eisessig einen Tag stehen. Verdünnen mit Wasser fällt 8.6 g rötliches Produkt, das man mit 30proz. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten und Verdünnen mit Wasser kristallisieren 2.15 g (13%) reine Verbindung **1h**. Löslich in Chloroform, in konz. Salz- und Schwefelsäure mit blauer Farbe (Zinn entfärbt). Konz. Salpetersäure zersetzt (Farbumschlag über Grün nach Gelb). Mäßig bis schwer löslich in Aceton, Äthanol, Benzol, Äther und Petroläther; unlöslich in Wasser und verd. Alkalilaugen.

$C_{22}H_{24}N_4O_2$ (376.4) Ber. C 70.19 H 6.43 N 14.88 OC_2H_5 11.96
Gef. C 70.07 H 6.22 N 15.22 OC_2H_5 12.68

UV: λ_{max} (log ϵ) 444 (4.44), 310 (4.03), 263 $m\mu$ (3.92). Vgl. Abbild. 1.

IR: 1704 (Ester), 1597, 1541, 1330 und als stärkste Banden 1250 und 1160/cm.

Das [2-Cyan-äthyl]-Derivat **1f**³²⁾ erhält man beim Erwärmen von 0.8 g (5 mMol) **2f** und 1.1 g (10 mMol) Phenylhydrazin in 50 ccm 50proz. Essigsäure auf dem Wasserbad (1 Stde.). Nach Erkalten scheiden sich 0.5 g (30%) tiefviolette Kristalle ab, aus Äthanol violettrote Blättchen vom Schmp. 150°; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Petroläther. Konz. Salzsäure löst tiefblau, nach Verdünnen grün und gelb. Die wäbr.-äthanol. Lösung zeigt eine gelbgrüne Fluoreszenz. **1f** entsteht auch mit mehr als der angegebenen Menge Phenylhydrazin.

$C_{21}H_{21}N_5$ (343.4) Ber. C 73.44 H 6.16 N 20.39 Gef. C 73.4 H 6.10 N 19.7

UV: λ_{max} (log ϵ) 445 (4.49), 310 (4.02), 275 $m\mu$ (3.92, Schulter).

IR: 1603, 1553; schwächer: 1504, 1481, 1462, 1420, 1350 (Schwerpunkt von Doppelbande), 1300; 1252 und 1143 (je Schwerpunkt von Doppelbande, stärkste Banden des Spektrums); 1070, 768, 749 und 690/cm.

C. Phenylhydrazone 4—6, 10 und 11

2.5.5-Trimethyl-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (**4b**): 1.53 g 2.5.5-Trimethyl-cyclohexandion-(1.3)³³⁾ in 15 ccm Eisessig von 35° werden mit 1 ccm Phenylhydrazin in 5 ccm Eisessig versetzt (Dunkelgrün-Färbung). Wasserzugabe nach 2 Stdn. fällt 2.0 g (82%) eines rötlichen, kristallinen Niederschlags (**4b**), der abgesaugt und mit Benzol gewaschen wird: Farblose Rauten vom Schmp. 167—168° (aus Benzol/Petroläther). Gewichtsverlust bei 90°/Hochvak. 0.2%.

$C_{15}H_{20}N_2O$ (244.3) Ber. C 73.73 H 8.25 N 11.47 Gef. C 73.81 H 8.30 N 11.40

IR: Breite Bande mit Schwerpunkt bei 1538/cm (vinylloges Hydrazid).

Ein Dehydrierungsversuch von **4b** (Dichromat/Eisessig) ergab ein tiefbraunes Reaktionsgemisch, beim Wasserzusatz jedoch nur ein rötliches Harz (Gasentwicklung).

4.6-Dimethyl-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (**5**): 14.3 g 4.6-Dimethyl-cyclohexandion-(1.3)³⁴⁾, gewonnen durch katalytische Hydrierung von 4.6-Dimethyl-resorcin, setzt man in 60 ccm siedendem Äthanol mit 11 g Phenylhydrazin um ($\frac{1}{2}$ Stde.). Beim Abkühlen kristallisiert das Phenylhydrazon **5** (65%) vom Schmp. 149° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{14}H_{18}N_2O$ (230.3) Ber. C 73.01 H 7.88 N 12.17 Gef. C 72.80 H 7.83 N 11.95

³²⁾ Versuch von Herrn Dipl.-Chem. H. Kuhl.

³³⁾ R. D. Desai, J. chem. Soc. [London] **1932**, 1079.

³⁴⁾ H. Stetter und U. Milbers, Chem. Ber. **91**, 374 (1958).

Beim Versuch der Dehydrierung von 3.0 g **5** in wenig Dimethylsulfoxid und 200 ccm Eisessig mit 3.0 g Dichromat in wenig Wasser und 50 ccm Eisessig wurde eine nur geringe Farbvertiefung beobachtet. Eingießen nach 1 Stde. in $1/2$ l Wasser ergab einen amorphen, mit Äthanol kristallinen Niederschlag des Ausgangshydrazons **5**.

Beim isomeren *Dimedon-phenylhydrazon* **4a** erhält man mit Dichromat/Eisessig nur ein dunkelrotes Harz bei gleichzeitiger Gasentwicklung.

Methylen-bis-[cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon] (**6**): 10.6 g *Methylen-bis-dihydroresorcin* in 100 ccm siedendem Äthanol versetzt man mit 10 ccm *Phenylhydrazin* und verdünnt nach 2 Min. mit 50 ccm Wasser. Man hält dann 10 Min. bei 80–90°. Die dabei abgeschiedenen gelben Kristalle, 7.0 g **6**, werden abgesaugt und mit Äthanol farblos gewaschen: Nadeln vom Schmp. 205° (aus Methanol/Chloroform).

$C_{25}H_{28}N_4O_2$ (416.5) Ber. C 72.09 H 6.78 N 14.35 Gef. C 72.29 H 6.78 N 13.29

UV: λ_{\max} (log ϵ) 288 (4.75), 233 m μ (4.16).

IR: 1567 mit Trabant bei 1597/cm (stärkste Bande des Spektrums).

Dehydrierungsversuche mit Dichromat/Eisessig lieferten nur braune, amorphe Produkte.

2.2.5.5-Tetramethyl-cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazon (**10a**): 1.7 g *2.2.5.5-Tetramethyl-cyclohexandion-(1.3)*³⁵ läßt man in Eisessig über Nacht mit 1 ccm *Phenylhydrazin* reagieren. Verdünnen mit Wasser liefert 2.5 g (97%) eines fast farblosen Niederschlags, aus Eisessig/Wasser und anschließend Benzol/Petroläther derbe hellgelbe Kristalle vom Schmp. 122–125°. Gewichtsverlust beim Trocknen bei 40°/Hochvak. 6.1%.

$C_{16}H_{22}N_2O$ (258.3) Ber. C 74.96 H 7.86 N 10.93 Gef. C 74.54 H 8.25 N 10.04

UV: λ_{\max} (log ϵ) 302 (3.83, Schulter), 274 m μ (4.21). Typ: **23a** (vgl. Abbild. 3).

2.2.5.5-Tetramethyl-cyclohexandion-(1.3)-bis-phenylhydrazon (**10b**): Die aus 3.4 g *Diketon* in 20 ccm Eisessig mit 6 ccm *Phenylhydrazin* nach 2 Stdn. abgeschiedenen Kristalle (2.8 g; 40%) werden isoliert und innerhalb von $1/2$ Stde. 6 mal aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Farblose flache Prismen vom Schmp. 147°. **10b** ist bei –20° im Dunkeln haltbar, wandelt sich sonst jedoch in ein Harz um, aus dem Prismen des Ausgangsketons (Schmp. 94°) ausblühen. Gewichtsverlust nach Trocknen bei 30°/Hochvak. 0.4%.

$C_{22}H_{28}N_4$ (348.5) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 75.75 H 8.19 N 16.18

UV: λ_{\max} (log ϵ) 372 (1.98, Schulter), 315 (3.60, Schulter), 277 (4.25), 214 m μ (4.04).

Cycloheptandion-(1.3)-bis-phenylhydrazon (**11**): Das aus 2.52 g *Cycloheptandion-(1.3)*⁶ in 5 ccm Wasser mit 2 ccm *Phenylhydrazin* in 5 ccm 2*n* Essigsäure gewonnene hellgelbe Harz kristallisiert mit Methanol: 2.7 g (44%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 127°. Gewichtsverlust bei 40°/Hochvak. 1.5%.

$C_{19}H_{22}N_4$ (306.4) Ber. C 74.48 H 7.24 N 18.29

Gef. C 74.06 H 7.13 N 18.74 Mol.-Gew. 306

UV: λ_{\max} (log ϵ) 315 (3.45, Schulter), 275 m μ (3.87). Typ: **23a** (Abbild. 3).

IR: 1585, 1484, 1252 und 1236 (Doppelbande) als stärkste Banden des Spektrums neben Banden bei 746 und 690/cm.

D. Konkurrenzreaktionen in Eisessig

1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol aus *2-[2-Oxo-cyclohexylmethyl]-cyclohexandion-(1.3)* (**7**): 2.22 g (10 mMol) **7**³⁵ und 1 ccm *Phenylhydrazin*, in 20 ccm Eisessig von 40° gelöst, ver-

³⁵ I. N. Nazarov und S. I. Zav'yalov, Zhur. obschei Khim. **25**, 508 (1955), C. A. **50**, 3359; K. Dimroth, K. Resin und H. Zetsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1399 (1940).

dünnt man nach 3 Stdn. mit dem doppelten Vol. Wasser. Nach 1 Tag wird weiter verdünnt und nochmals 1 Tag aufbewahrt. Das abgeschiedene, z.Tl. kristalline Produkt wird mit Chloroform aufgenommen, dessen Abdampfrückstand, mit Petroläther extrahiert, 0.15 g *1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol*, Prismen vom Schmp. 112—114° (aus Methanol/Wasser oder Petroläther) liefert (Analyse, IR). Auch in größeren Ansätzen (18 g **7**; zur Bestätigung CH-Analyse von **7**) wurde als definiertes Produkt nur Tetrahydrocarbazol gefaßt.

5-Oxo-3-methyl-2-phenyl-1.2.5.6.7.8-hexahydro-1.2.4-benzotriazin (**12**): 10.0 g **2i** liefern nach 1 stdg. Kochen in Eisessig, Eindampfen i. Vak. und Aufnehmen des dunklen Rückstands in Essigester 6.2 g (64%) fast farblose derbe Prismen, **12**, vom Schmp. 248° (aus Essigester); löslich in Äthanol, Methanol und 2*n* HCl; schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. In konz. Schwefelsäure auf Dichromat-Zusatz Violettfärbung. Warme 40proz. Schwefelsäure zersetzt. **12** gibt kein Benzoyl-Derivat.

$C_{14}H_{15}N_3O$ (241.3) Ber. C 69.69 H 6.27 N 17.42 Gef. C 69.57 H 6.24 N 17.10

UV: λ_{max} (log ϵ) 260 (4.10) mit Endabsorption und Schulter bei ~ 310 (3.20), 229 $m\mu$ (4.03).

IR (6μ -Gebiet): 1669, 1600 und 1553/cm (abnehmende Intensitäten).

1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-acridindion-(1.8)-monophenylhydrazon (**13**) entsteht aus dem *Phenylhydrazon* **6** (2.0 g) bei 1 stdg. Kochen in 25 Tln. *Eisessig* und Durcharbeiten des nach Abdampfen erhaltenen rotbraunen Harzes mit Wasser sowie Äthanol: 0.7 g sechsseitige gelbe Blättchen vom Schmp. 225° (aus Äthanol). Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 0.5%.

$C_{19}H_{19}N_3O$ (305.4) Ber. C 74.73 H 6.27 N 13.76 Gef. C 75.70 H 6.13 N 13.41

UV: λ_{max} (log ϵ) 344 (4.55), 306 (4.24, Schulter), 240 (4.49, Schulter), 224 $m\mu$ (4.56).

IR: 1658 und 1587/cm als stärkste Banden des Spektrums.

E. 2.4-Diphenyl-cyclopentandion-(1.3)-monophenylhydrazon (**15**) und Dehydrierungsprodukte (**17**, **18**)

2.4-Diphenyl-cyclopentandion-(1.3)-1-monophenylhydrazon (**15**): 13.0 g (52 mMol) *2.4-Diphenyl-cyclopentandion-(1.3)*³⁶ und 7.5 g (52 mMol) *Phenylhydrazin-hydrochlorid* kocht man in 120 ccm Pyridin $\frac{1}{2}$ Stde. (Rückflußkühler), verdünnt mit Wasser auf 500 ccm, dekantiert von dem abgeschiedenen Öl und bringt dieses durch Waschen mit warmer verd. Schwefelsäure zur Kristallisation: 11.0 g (62%) **15**. Das hellgelbe Kristallinat löst man in warmem Benzol, versetzt mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung, erwärmt und filtriert noch heiß nach Zugabe von Frankonit KL. Die nach Erkalten abgeschiedenen farblosen Kristalle gehen aus Benzol in spitze Rauten vom Schmp. 147—149° (Gelbfärbung) über.

$C_{23}H_{20}N_2O$ (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23 Gef. C 81.56 H 6.14 N 7.96

UV: λ_{max} (log ϵ) 283 (4.38), 216 $m\mu$ (4.16). Vgl. Abbild. 2.

IR: 1637 (scharf, mittelstark), 1563 mit Trabant bei 1600/cm (stärkste Bande des Spektrums).

Die vereinigten Mutterlaugen liefern nach Eindampfen einen rötlichen Rückstand (~ 1 g), den man aus Methanol/Wasser, dann Äthanol umkristallisiert: Orangegelbe Nadeln, *2.4-Diphenyl-cyclopenten-(4)-dion-(1.3)-1-phenylhydrazon* (**17**), vom Schmp. 167—168°; mäßig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Chloroform und Eisessig. Die Eisessiglösung ist nach Zugabe von Bromwasserstoffsäure nach 24 Stdn. unverändert.

$C_{23}H_{18}N_2O$ (338.4) Ber. C 81.63 H 5.36 N 8.28

Gef. C 81.64 H 5.41 N 8.03 Mol.-Gew. 338

³⁶ P. Ruggli und J. Schmidlin, Helv. chim. Acta **29**, 396 (1946).

UV: λ_{\max} (log ϵ) 411 (4.51), 285 (4.30), 250 m μ (4.16). Vgl. Abbild. 2.

IR: 1690 und scharfe, gleich starke Banden bei 1597, 1563, 1538, 1524 und 1493/cm; intensive Banden bei 1250 und 1211, 926, 749 und 690/cm.

Das *Phenylhydrazon 15* geht bei mehrwöchigem Aufbewahren an der Luft allmählich in **17** über.

15 entsteht in etwas höherer Ausbeute (70–80%) ohne Beimengung von **17**, wenn man das harzige Rohprodukt zunächst in Eisessig aufnimmt, mit *Zinkstaub* behandelt und dann mit Wasser verdünnt.

Beim Versuch, das *Phenylhydrazon 15* einer Fischerschen Indolsynthese mit 40proz. Schwefelsäure zu unterwerfen (40 Min., 80–100°), erhält man ein grünliches, nach Erkalten festes Harz, das man in Benzol an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Eine am Adsorbens rote Fraktion läßt sich gelb eluieren und liefert nach Eindampfen 40–50% **17**.

Auch mit *Polyphosphorsäure* (30 Min., 80–100°) geht **15** in **17** über (Aufarbeiten mit Wasser, dann Äthanol; Ausb. ~20%).

1-Benzolazo-2.4-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (18): 2.0 g **15** in Eisessig reagieren bei Zugabe von *Natriumdichromat* in Eisessig unter Braunfärbung und nach Wasserzusatz unter Abscheidung von 1.8 g (90%) braunen Nadeln von **18**; Schmp. 136–137° (aus Äthanol). Löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform.

$C_{23}H_{18}N_2O$ (338.4) Ber. C 81.63 H 5.36 N 8.28

Gef. C 81.66 H 5.26 N 8.29 Mol.-Gew. 338

UV: λ_{\max} (log ϵ) 360 (4.36), 235 m μ (4.30). Vgl. Abbild. 2.

IR: 1692/cm (CO).

Umlagerung von 17 in 18

a) 0.34 g **17** und 0.1 g *Natriumdichromat*, je in Eisessig gelöst, vereinigt man (Braunfärbung) und verdünnt nach 5 Min. mit Wasser. Dabei scheiden sich 0.3 g braune Kristalle, **18**, vom Schmp. 137° (aus Äthanol) ab (Misch-Schmp., IR-Spektrum).

b) Man löst **17** in Dimethylformamid, fügt *Kalium-nitrosodisulfonat* hinzu und rührt 3 Stdn. Nach Zugabe von Wasser kristallisiert langsam **18**.

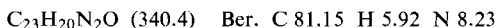
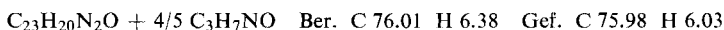
Hält man hingegen eine äthanolische, eisen(III)-chlorid-haltige Lösung von **17** 10 Min. im Sieden, so werden mit Wasser gelbgrüne, nach längerem Stehenlassen kristalline Flocken der Ausgangsverbindung **17** gefällt.

Hydrierung von 17 und 18 zum Ausgangsphenylhydrazon 15: Das *Cyclopenten-Derivat 17* liefert in Eisessig nach Einwirkung von *Zinkstaub* (40°, 10 Min.), Filtrieren und Verdünnen mit Wasser einen mit Äthanol kristallisierbaren Niederschlag, 80% **15** vom Schmp. 149°.

Ähnlich läßt sich die Azoverbindung reduzieren: Die Lösung von 1.0 g **18** in 10 cm Acetanhydrid wird mit *Zinkstaub* und 3 Tropfen Triäthylamin nach Orange aufgehellt. Filtrieren nach 10 Min. und Wasserzugabe liefern ein fast farbloses amorphes Produkt (0.8 g), das mit Methanol/Wasser in gelbrote, schließlich annähernd farblose Prismen, **15**, vom Schmp. und Misch-Schmp. 148–149° übergeht (IR-Spektrum; Analyse).

Isomerisierung von 15 mit Natriumborhydrid: 4.5 g **15** in 50 cm Äthanol kocht man unter allmählicher Zugabe von 2 g *Natriumborhydrid* 1 Stde. (Rückflußkühler). Die blaßgelbe Lösung wird beim Erkalten blau. Man dampft i. Vak. ein, arbeitet den Rückstand mit Wasser durch (Entfernung von Natriumborat) und dann mit siedendem Methanol. Das Ungelöste besteht aus 1.3 g (29%) hellgelben Nadeln eines Isomeren, die man auch ohne Boranat nach folgender Vorschrift gewinnt: Man kocht **15** in absol. Äthanol unter Stickstoff 1 Stde., verdünnt nach dem Erkalten unter Luftausschluß mit dem doppelten Vol. Wasser und

filtriert nach 1 Tag von wenig Isomerem ab. Man verdünnt weiter, kocht den Niederschlag mit Methanol aus und erhält eine weitere Fraktion des Isomeren (insgesamt ~25%), das nur in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslich ist. Nach Zugabe von wenig Wasser zur Dimethylformamid-Lösung kristallisieren sechsseitige rosa Blättchen, die mit siedendem Methanol in gelbe Nadeln übergehen. Die Umwandlung wird mit Dimethylformamid wieder rückgängig gemacht. Die rosa Form geht bei 150° in die gelbe Modifikation über, die gegen 260° schmilzt. Auch mit Dimethylsulfoxid/Wasser, ebenso beim Stehenlassen unter Alkoholen oder Chloroform findet die Umwandlung der rosa in die gelbe Form statt. Rosafarbene Modifikation: Gewichtsverlust nach Trocknen bei 100°/Hochvak. 3.6%, entsprechend 0.2 Moläquiv. Dimethylformamid, bei 100–160°/Hochvak. 17.3%; ber. für 1 Dimethylformamid 17.7%.



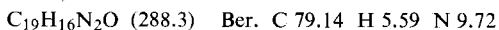
UV: λ_{max} (log ϵ) 285 (3.95), 218 m μ (3.92). Vgl. Abbild. 2.

IR: 2849 (NH), 1639; breite Bande mit Spitzen bei 1597, 1572, 1560/cm.

Die äthanol. Lösung von **15** wird auf Zusatz von wenig konz. Natronlauge tiefblau, nach Erhitzen rot und liefert dann nur dunkle, amorphe Produkte. Gegenüber Zinkstaub in Eisessig ist **15** stabil.

F. Tetrahydroindazole

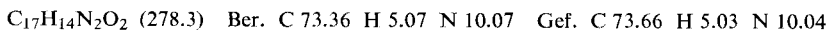
4-Oxo-2,3-diphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol (20a): 1.0 g (5 mMol) *Benzolazo-cyclohexanon 3a* und 0.7 ccm (6.5 mMol) *Benzaldehyd* werden in einem Gemisch von 10 ccm Äthanol und 2 ccm Pyridin nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig 5 Min. auf 90–100° erhitzt, dann 1 Stde. stehengelassen. Verdünnen mit Wasser liefert ein graues, allmählich kristallisierendes Produkt, das man aus Äthanol/Wasser (Aktivkohle), dann aus Petroläther (40–60°) umlöst: 0.7 g (49%) farbloses mikrokristallines Pulver, **20a**, vom Schmp. 165° (Sublimieren ab 140°). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in verd. Säuren und Laugen. Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion, kein Reagieren mit Phenylhydrazin in heißem Eisessig (Ausgangsmaterial).



UV: λ_{max} (log ϵ) 267 (4.34), 217 m μ (4.42).

IR: 1667, 1590 (mittelstark), 1538, 1493, 1439 (Multipllett), 1372, 1010, 766 und 692/cm.

4-Oxo-2-phenyl-3-[furyl-(2)]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol (22): 2.0 g **3a**, 0.95 ccm *Furfurol*, 2 ccm Piperidin und einige Tropfen Eisessig erhitzt man in 20 ccm Äthanol 5 Min. und fällt mit Wasser ein dunkles Harz, das nach einer Woche teilweise kristallisiert. Man chromatographiert seine Benzollösung an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-St. I) und eluiert mit Benzol sowie Chloroform. Durch Eindampfen der Eluate gewinnt man 0.35 g (12%) gelbe Rauten vom Schmp. 115° (aus Methanol/Wasser).



UV: λ_{max} (log ϵ) 279 (4.22), 223 m μ (4.23).

IR: 1642, 1513; 1012/cm als stärkste Bande des Spektrums.

4-Oxo-2,3-diphenyl-3,3a,4,5,6,7-hexahydro-2H-indazol (21a): 10.0 g *Phenylhydrazon 2a*, 7 ccm *Benzaldehyd*, 5 ccm Piperidin und 1 ccm Eisessig in 100 ccm Äthanol erhitzt man 15 Min. auf 80–100°, wobei 7.6 g (52%) **21a** und aus der Mutterlauge mit Wasser 5.4 g (31%) **20a**

kristallisieren. Beide Verbindungen löst man aus Essigester/Petroläther um. Schmp. von **21 a** (farblose Nadeln) 189°, von **20 a** 165° (Misch-Schmp.).

$C_{19}H_{18}N_2O$ (290.4) Ber. C 78.59 H 6.25 N 9.65 Gef. C 78.23 H 6.40 N 9.59

UV: λ_{\max} (log ϵ) 298 (3.08, Schulter), 262 (4.03), 218 $m\mu$ (3.97).

IR: Keine NH-Bande; im 6μ -Gebiet 1715, 1595, 1493/cm.

Beim Versuch, **21 a** in wäbr.-äthanol. Lösung zu oximieren, entsteht **20 a**. **21 a** gibt mit *Dichromat*/Schwefelsäure keine Rot- oder Blaufärbung sondern wird nach mehreren Tagen bei 20° glatt zu **20 a** dehydriert, ebenso mit 40proz. Schwefelsäure (20 Min. 100°). **20 a** ist gegen Zink/Eisessig (8 Stdn. 100°) stabil (keine Bildung von **21 a**).

4-Oxo-6.6-dimethyl-2.3-diphenyl-4.5.6.7-tetrahydro-2H-indazol und -3.3a.4.5.6.7-hexahydro-2H-indazol (20 b und 21 b): Beim Erhitzen der Lösung von 4.0 g *Dimedon-monophenylhydrazon (4 a)*, 1.6 ccm *Benzaldehyd*, 2 ccm Piperidin und einigen Tropfen Eisessig in Äthanol auf 100° (15 Min.) erhält man nach Wasserzugabe ein gelbes, bald kristallisierendes Harz. 3.9 g (71%), die mit Äthanol in 2.3 g farblose flache Prismen des *Indazols 21 b*, Schmp. 173°, übergehen, während aus der Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser 0.9 g farblose Nadeln vom Schmp. 164° (aus Methanol/Wasser), *Indazol 20 b*, ausfallen. Beide Verbindungen sind in verd. Säuren und Laugen unlöslich und zeigen gemeinsam eine Schmelzpunktsdepression.

$C_{21}H_{20}N_2O$ (316.4) Ber. C 79.71 H 6.37 N 8.85 Gef. C 79.15 H 6.30 N 8.81

UV: λ_{\max} (log ϵ) 268 (4.13), 220 $m\mu$ (4.13).

IR: Wie bei **20 a** (ohne Bande bei 1010/cm).

$C_{21}H_{22}N_2O$ (318.4) Ber. C 79.21 H 6.96 N 8.80 Gef. C 79.23 H 7.09 N 8.76

UV: λ_{\max} (log ϵ) 299 (3.80, Schulter), 265 (4.05), 214 $m\mu$ (4.13).

IR: Die drei gleichen Banden im 6μ -Gebiet wie bei **21 a**.

G. Hydrierungsversuche mit Dihydroresorcin- und Dimedon-phenylhydrazon

Cyclohexanol-(1)-on-(3)-phenylhydrazon (23 a): 10.0 g **2 a** in absol. Äthanol versetzt man mit 10.0 g *Natriumborhydrid*, verdünnt nach 6 Stdn. mit Wasser und saugt am nächsten Morgen 6.1 g fast farblose Kristalle, **23 a**, ab. Zarte, farblose Nadeln vom Schmp. 133°; löslich in verd. Säuren, Aceton, Äthanol, mäßig löslich in Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther, Wasser und verd. Natronlauge. **23 a** wird an der Luft und im Licht innerhalb von 10 Min. gelb, später braun. Das Rohprodukt ist haltbar, mit *Dichromat*/Eisessig Zersetzung und Gasentwicklung. Gewichtsverlust bei 50–60°/Hochvak. 7.2, 6.3%.

$C_{12}H_{16}N_2O$ (204.3) Ber. C 70.56 H 7.90 N 13.72 Gef. C 70.96 H 7.93 N 13.47

UV: λ_{\max} (log ϵ) 304 (3.98, Schulter), 274 (4.45), 213 $m\mu$ (4.01). Vgl. Abbild. 3.

IR: 3226 (Doppelbande), 1595, 1493, 1242, 1105, 966, 877, 741, 692/cm.

5.5-Dimethyl-cyclohexanol-(1)-on-(3)-phenylhydrazon (23 b): 7.0 g **4 a** in 100 ccm Äthanol läßt man nach Zugabe von 5.0 g *Natriumborhydrid* über Nacht stehen. Verdünnen mit Wasser liefert ein hellrotes Harz, das allmählich fest wird: 4.8 g (68%) **23 b**, aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 128°. **23 b** ist in reiner Form äußerst licht- und luftempfindlich. Kein Gewichtsverlust bei 30°/Hochvak.

$C_{14}H_{20}N_2O$ (232.3) Ber. C 72.38 H 8.89 N 12.06

Gef. C 72.56, 72.66 H 8.51, 8.60 N 11.87

UV: Wie bei **23 a**.

IR: 3226, 1597, 1504 (Schwerpunkt von Doppelbande), 1250, 1100, 1038 (stärkste Bande des Spektrums) 884, 746, 695/cm.

Autoxydation und Zersetzung von 23b. 5,5-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-phenylhydrazon (**25**): Die nach drei Tagen tiefgelbe Lösung von 1.0 g reinem *Phenylhydrazon 23b* in Äthanol (posit. KJ-Stärke-Reaktion) wird i. Vak. eingedampft, der noch **23b** enthaltende Rückstand in Petroläther aufgeschlämmt und 1 Woche im Kühlschrank belassen. Die über einem dunklen, harzigen Bodenkörper befindliche rotbraune Lösung liefert beim Chromatographieren an neutralem Aluminiumoxid eine gelbe Zone, deren Eluat, eingedampft, ein orangerotes Öl hinterläßt. Anschließendes Eluieren mit Benzol gibt ein gelbes Öl, das im Kühlschrank kristallisiert: 0.28 g, **25**, vom Schmp. 86–87° (aus Petroläther). Das zuerst erhaltene orangefarbene Eluat ist nach dem IR-Spektrum die unreine Verbindung **25**. Diese zersetzt sich beim Aufbewahren. Gewichtsverlust bei 25°/Hochvak. 0.1 %.

$C_{14}H_{18}N_2$ (214.3) Ber. C 78.46 H 8.47 N 13.07 Gef. C 78.79 H 8.31 N 13.06

UV: λ_{max} (log ϵ) 331 (4.30), 297 (4.06), 250 (4.23), 220 m μ (4.19). Vgl. Abbild. 3.

IR: 3279, 1590 (sehr stark), 1495, 1245, 1096, 749 und 692/cm.

[220/68]