

Bernd Eistert, Gerhard Kilpper\*) und Joachim Göring\*\*\*)

## Über die Umsetzung von Cycloalkandionen-(1.3) mit Hydrazinen, I

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 15. Oktober 1968)

Cyclohexandione-(1.3) **1** reagieren mit 2 Moläquiv. Arylhydrazin und Mineral-, besonders Perchlorsäure, zu (meistens farblosen) Salzen von 3-Arylhydrazono-1-arylhydrazino-cyclohexenen **5**, die man mit Hydrazinhydrat/Kaliumhydroxid zu „vinylogen Formazanen“ **6** dehydrieren kann.

2-Methyl-cyclohexandione-(1.3) **14** liefern bereits beim Erwärmen mit überschüssigem Arylhydrazin in Essig- oder Propionsäure vinyloge Formazane **12**, mit Hydrazinhydrat in Äthanollösung in der Kälte Bis-hydrazone **13**. Letztere bilden mit 2 Moläquiv. Benzaldehyd basische Dibenzyliden-Derivate **16**.

Die amphotere Halochromie der vinylogen Formazane **6** (und **12**) wird mit der des Formazylwasserstoffs **19** verglichen.

Merling<sup>1)</sup> erhielt durch Einwirkung von 1 Moläquiv. Phenylhydrazin auf die wäßrige Lösung von Dihydroresorcin (**1a**) ein farbloses „Monophenylhydrazon“, das er bereits als vinyloges Carbonsäurehydrazid (**2a**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) formulierte. Bei Zusatz eines weiteren Moläquiv. Phenylhydrazin ging **2a** allmählich in eine braunrote, verharzende Masse über. Um das anscheinend unbeständige „Hydrazino-hydrazon“ **4a** sofort zum (vermutlich stabileren) „Azohydrazon“ **6a** zu dehydrieren, setzte er, in gewisser Analogie zur Osazonbildung, als Dehydrierungsmittel in Essigsäure als Solvens ein drittes Moläquiv. Phenylhydrazin zu und erhielt dabei intensiv rote Lösungen, die beim Eingießen in schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser einen blauroten Niederschlag gaben. Versuche, diesen durch Umkristallisieren zu reinigen, verliefen verlustreich und führten offenbar zu keinem befriedigenden Erfolg, denn der Autor gab für sein Produkt keinen Schmelz- oder Zersetzungspunkt, sondern nur einen leidlich auf die Formel **6a** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) stimmenden Stickstoffwert an.

Da uns „vinyloge Formazane“ **6** als Chromophorsysteme interessierten, haben wir die Umsetzung von Cycloalkandionen-(1.3) mit Hydrazinen ausführlicher studiert. Wir berichten zunächst über Reaktionen von Dihydroresorcin (**1a**), Dimedon (**1b**) und 5.5-Pentamethylen-cyclohexandion-(1.3) (**1c**) („Spiran“) sowie von 2-Methyl-derivaten solcher *trans*-fixierter 1.3-Diketone mit verschiedenen Hydrazinen<sup>1a)</sup>.

\*) Aus der Dissertat. G. Kilpper, Univ. Saarbrücken 1968.

\*\*) J. Göring, Diplomarb., Univ. Saarbrücken 1964 (Aufklärung und Synthese der Salze vom Typus **5**).

<sup>1)</sup> G. Merling, Liebigs Ann. Chem. **278**, 20 (1894), und zwar S. 24 und 39.

<sup>1a)</sup> *Anm. b. d. Korr.* (1. 3. 1969): Unabhängig von uns haben H.-J. Teuber, E. Worbs und D. Cornelius einige solche Umsetzungen ausgeführt, s. Chem. Ber. **101**, 3918 (1968) und Dissertat. D. Cornelius, Univ. Frankfurt am Main 1963. Wir danken Herrn Kollegen Teuber für den freundlichen Hinweis.

## A. Versuche mit in 2-Stellung unsubstituierten Cyclohexandionen-(1.3) 1

In allen von uns untersuchten Fällen lieferte die Umsetzung von Diketonen **1** mit 1 Moläquiv. Arylhydrazin in Wasser oder Alkoholen glatt die jeweiligen „Monohydrzone“ **2**. Auch mit *N*-Methyl-*N*-phenyl-hydrazin entstand ein analoges Produkt.

Da die Umsetzung von **1a** mit 3 Moläquivv. Phenylhydrazin nach den spärlichen Angaben von *Merling*<sup>1)</sup> kein definiertes Produkt gab<sup>2)</sup>, versuchten wir die Dehydrierung des vermuteten Zwischenproduktes **4a** durch einen größeren Überschuß Phenylhydrazin zu begünstigen<sup>1a)</sup>.

Beim Erwärmen von **1a** oder **1b** in Essigsäure mit 15–25 Moläquivv. Phenylhydrazin schieden sich schon nach kurzer Zeit aus der rot gewordenen Lösung gelbe Kristalle aus, deren Analyse auf die Tris-phenylhydrzone **8a** bzw. **8b** stimmte<sup>3)</sup>. Die gleichen Produkte erhielten wir auch durch Umsetzen von Phenylhydrazin mit 2-Phenylhydrazono-Verbindungen **9**, die durch Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid mit **1** entstehen<sup>4)</sup>. **8a** erwies sich auch als identisch mit dem von *Pecherer* und *Mitarbb.*<sup>5)</sup> aus Dihydropyrogallol oder 1.2.3-Trioxo-cyclohexan und Phenylhydrazin hergestellten Produkt.

Die Umsetzung von Verbindungen **1** mit überschüssigem Phenylhydrazin in Essigsäure geht also über **4** hinaus. Über den Chemismus des formal als Substitution der 2-ständigen beiden H-Atome von **1** durch den Phenylhydrazono-Rest erscheinenden Vorgangs können wir noch keine stichhaltigen Ansichten äußern. Vielleicht bildet sich zunächst ein Phenylhydrazin-Additionsprodukt **7**, das dann durch weiteres Phenylhydrazin dehydriert wird<sup>6)</sup>.

Als wir nun **1a** entgegen *Merlings* Vorschrift nur mit zwei Moläquivv. Phenylhydrazin in Essigsäure kurze Zeit erwärmten und die (ebenfalls rote) Lösung dann sehr langsam in 10proz. Salzsäure einrührten, schied sich ein hell-rotviolett Produkt aus, aus dem sich in hoher Ausbeute farblose, chlorhaltige Kristalle isolieren ließen, deren Analyse auf das Hydrochlorid **5a** (X = Cl, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) stimmte.

Die Bildung dieses mesomerie-stabilisierten Salzes vom vinylogem Amidinium-Typus entspricht — bis auf die hier beobachteten farbigen Nebenprodukte — der des „Dianil-hydrochlorids“ **18** aus **1a**, 2 Moläquivv. Anilin und Salzsäure<sup>7)</sup>.

<sup>2)</sup> *A. J. Fattadi* und *H. S. Isbell*, Carbohydrate Res. **5**, 302 (1967), machen über ihre Nacharbeitung der *Merlings*chen Vorschrift keine detaillierten Angaben. Die Absorptionsdaten des von ihnen erhaltenen Produkts, für das kein Schmp. mitgeteilt wird (in Methanol  $\lambda_{\max}$  487 m $\mu$ ,  $\epsilon$  30000), sind von denen unserer Produkte verschieden.

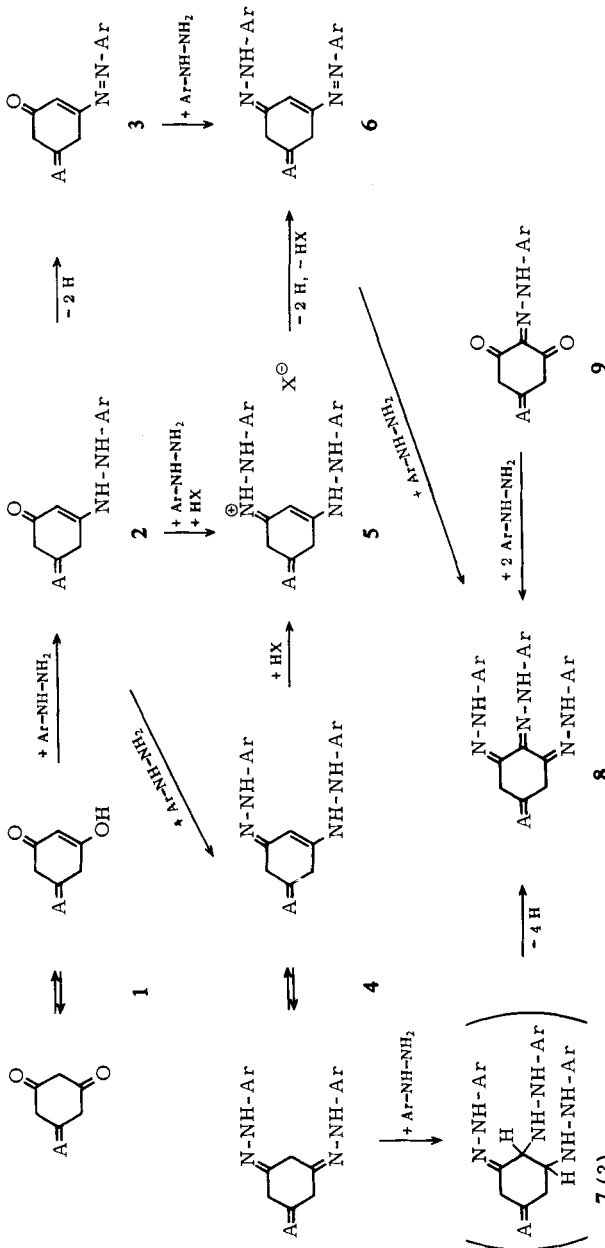
<sup>3)</sup> Unabhängig und vor uns gefunden durch *W. Mayer* und *F. Kraus*; s. Dissertat. *F. Kraus*, Univ. Heidelberg **1956**, S. 69–70. Wir danken Herrn Prof. *Mayer* für den freundlichen Hinweis und die Überlassung einer Kopie der Dissertation.

<sup>4)</sup> *J. Lifschitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1404 (1914).

<sup>5)</sup> *B. Pecherer*, *L. M. Jampolsky* und *H. M. Wuest*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2588 (1948).

<sup>6)</sup> Man kann Parallelen zwischen dieser Reaktion und der Umsetzung von 3-Hydroxy-1-oxo-phenalen mit Phenylhydrazin/Essigsäure zu 2-Amino-3-hydroxy-1-oxo-phenalen vermuten; *G. Errera*, Gazz. chim. ital. **43** I, 483 (1913); *B. Eistert*, *W. Eifler* und *H. Göth*, Chem. Ber. **101**, 2162 (1968).

<sup>7)</sup> *G. Schwarzenbach* und *K. Lutz*, Helv. chim. Acta **23**, 1145 (1940); *G. Schwarzenbach*, *K. Lutz* und *E. Felder*, ebenda **23**, 1182 (1940).



1-9a: A = H<sub>2</sub>    b: A = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>    c: A = -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-  
 Bedeutung von Ar und X siehe Text

Hier wie dort ist die Verwendung von Perchlor- statt Salzsäure vorteilhafter, weil die Hydroperchlorate schwerer löslich und wesentlich beständiger sind als die Hydrochloride. Die Bildung farbiger Nebenprodukte unterbleibt fast vollständig, wenn man zur äthanolischen

Lösung von **1a** zunächst etwas mehr als 1 Äquiv. Perchlorsäure (als 70proz. Lösung) und dann erst 2 Äquiv. Phenylhydrazin gibt; das Hydroperchlorat **5a** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = ClO<sub>4</sub>) fällt dann in hoher Ausbeute fast farblos analysenrein aus.

Wir haben auf diese Weise außer **1a** auch Dimedon (**1b**) und Spiran **1c** mit jeweils 2 Moläquiv. Phenylhydrazin und seinen *p*-Halogenderivaten (die besonders gut kristallisierende und beständige Produkte geben), mit *N*-Methyl-*N*-phenylhydrazin, mit *p*-Nitro- und sogar mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zu Hydroperchloraten **5** umgesetzt. Bis auf die (gelben) Nitrogruppen enthaltenden Verbindungen sind die Hydroperchlorate **5** ebenso wie die analogen „Dianil-hydroperchlorate“ **18** farblos.

Auch gemischte Hydroperchlorate (aus je einem Moläquiv. **1** und je einem Moläquiv. zweier verschiedener Arylhydrazine) ließen sich herstellen.

Versuche, aus den Hydroperchloraten **5** durch organische Basen oder Alkalilauge die freien Basen **4** zu gewinnen, lieferten rotgelbe, meistens rasch verharzende und nicht umkristallisierbare Produkte. Nur im Falle der Bis-*p*-nitro-Verbindung erhielten wir das freie Bis-*[p*-nitro-phenylhydrazon] **4a** (Ar = *p*-Nitro-phenyl).

Hydroperchlorate **5** erhielten wir übrigens auch, als wir nach *Merling*<sup>1)</sup> **1a** (oder **1b**) in Essigsäure mit 3 Moläquiv. Phenylhydrazin (oder 4-Chlor-phenylhydrazin) erwärmten und die Lösungen nach einigen Min. in verdünnte Perchlorsäure einrührten. Die Ausbeuten an farblosen Hydroperchloraten **5** betragen dabei ca. 90%. Falls bei der Umsetzung größere Mengen an vinylogenen Formazanen **6** entstünden, wären deren rot- bis grünblaue Hydroperchlorate gebildet worden (s. unten S. 1383).

Phenylhydrazin ist offenbar ein zu schwaches Dehydrierungsmittel für die (in 2-Stellung unsubstituierten!) „Hydrazino-hydrazone“ **4**. Wir fanden schließlich das ideale Dehydrierungsmittel in einer Lösung von Kaliumhydroxid in Hydrazinhydrat. Bei deren Zugabe zur Lösung von Hydroperchloraten **5** in Dimethylformamid entstanden unter Ammoniak-Entwicklung in schwach exothermer Reaktion intensiv blaue Lösungen, die beim Eingießen in Wasser die gewünschten roten „vinylogenen Formazane“ **6** ausschieden. Nur bei Nitrogruppen enthaltenden Hydroperchloraten **5** (Ar = 4-Nitro- bzw. 2,4-Dinitro-phenyl) entstanden die bereits erwähnten nicht-dehydrierten Bis-Hydrazone **4**.

Die Konstitution **6** für die Dehydrierungsprodukte ließ sich durch eine unabhängige Synthese aus Phenylhydrazinen und 1-Benzolazo-3-oxo-cyclohexenen **3** erhärten. Letztere erhält man durch Dehydrieren der „Monohydrazone“ **2** mit *N*-Bromsuccinimid/Pyridin, Quecksilber(II)-oxid, Kaliumhexacyanoferrat (III) in stark alkalischem Medium oder am besten nach *Teuber*<sup>8)</sup> mit Natriumdichromat/Essigsäure oder durch Autoxydation in Aceton/KOH.

Das NMR-Spektrum von **6a** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (CDCl<sub>3</sub>) zeigt die erwarteten drei verschiedenen Arten von CH<sub>2</sub>-Gruppen-Protonen und eine Signalgruppe, an der ein NH-, ein olefinisches Proton und 10 aromatische Protonen beteiligt sind, Flächenverhältnis 2 : 1.85 : 2.08 : 11.8 (ber. 2 : 2 : 2 : 12).

Auch **6a** ließ sich, wie **1a**, **2a**, **3a** oder **9a** durch Phenylhydrazin in **8a** umwandeln.

<sup>8)</sup> *H.-J. Teuber, D. Cornelius und E. Worbs, Z. Naturforsch.* **21b**, 88 (1966); *Chem. Ber.* **101**, 3918 (1968).

## B. Versuche mit 2-Methyl-cyclohexandionen-(1.3) 14

Aus in Stellung 2 *methyl*-substituierten Cyclohexan-dionen-(1.3) **14** entstanden beim Erwärmen mit etwas mehr als 3 Moläquiv. Arylhydrazin in Essig- oder (oft vorteilhafter) Propionsäure unmittelbar die vinylogenen Formazane **12**, wobei also das Arylhydrazin gleichzeitig dehydrierend auf das Primärprodukt wirkte. Dieses von **1** abweichende Verhalten beruht wohl darauf, daß hier keine 1.2.3-Tris-hydrazono-Verbindung (analog **8**) möglich ist.

Bei der Umsetzung von **14** mit überschüssigem 4-Halogen- oder 4-Methoxyphenylhydrazin in Essig- oder Propionsäure schieden sich die roten vinylogenen Formazane **12** bereits nach kurzem Erwärmen unmittelbar aus der Reaktionslösung aus.

Beim Eingießen von **12** in verd. Perchlorsäure oder unmittelbar bei der Umsetzung von **14a** in äthanolischer Perchlorsäure mit 3 Moläquiv. Phenylhydrazin entstanden intensiv blaue Lösungen, aus denen sich grüne Hydroperchlorate **15** ausschieden. Bei Verwendung von 4-Methoxy-phenylhydrazin konnten wir auch das Hydrochlorid und das Pikrat rein isolieren und analysieren.

Bei der Umsetzung von **14a** mit 2 oder 3 Moläquiv. 4-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure entstand jedoch nur das Bis-[4-nitro-phenylhydrazon] **11a** (Ar = 4-Nitro-phenyl).

Bis-phenylhydrazone **11** wurden aber auch bei der Umsetzung von **14** mit 2 oder 3 Moläquiv. unsubstituiertem Phenylhydrazin erhalten, wenn man in Äthanol statt in Essig- oder Propionsäure arbeitete. Die Bis-hydrazon-Struktur (**11**, linke Formel) wird durch das NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) bestätigt, das vier verschiedene Arten von Protonen ausweist: Ein CH<sub>3</sub>-Dublett bei  $\delta = 1.47$  und  $1.53$  ppm ( $J = 6.5$  Hz), ein CH<sub>2</sub>-Multipllett mit den intensivsten Signalen bei  $2.08$  und  $2.33$  ppm, ein Quartett des tertiären Protons bei  $2.40$ ;  $2.52$ ;  $2.62$  und  $2.72$  ppm ( $J = 6.5 - 7.0$  Hz) und Signale der Phenyl- und der NH-Protonen bei  $7.17 - 7.20$  ppm, Flächenverhältnis  $3.0 : 6.5 : 0.8 : 12.4$  (ber.  $3 : 6 : 1 : 12$ ).

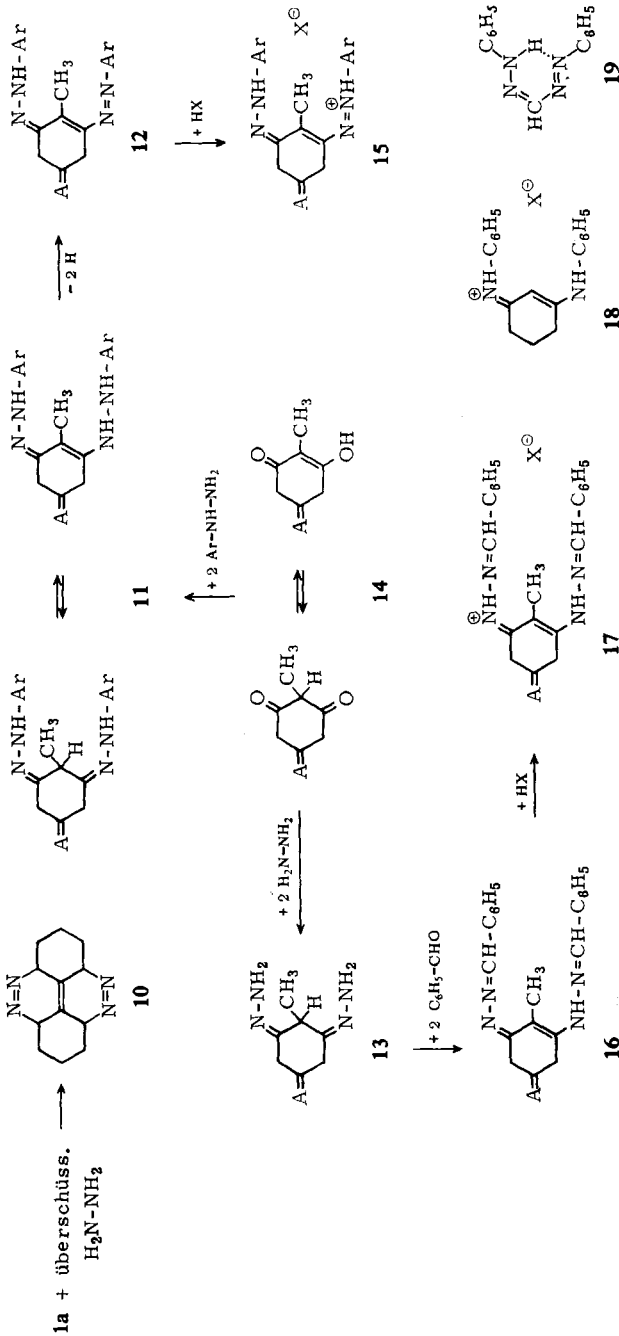
Das Bis-[4-nitro-phenylhydrazon] **11a** (Ar = *p*-Nitro-phenyl) konnte mit Hydrazinhydrat/Kaliumhydroxid zum vinylogenen Formazan **12a** dehydriert werden (im Gegensatz zur analogen, aus **1a** hergestellten Bis-[*p*-nitro-phenylhydrazono]-Verbindung **4a**).

Wir haben schließlich noch die Umsetzung von 2-Methyl-cyclohexandion-(1.3) (**14a**) mit unsubstituiertem Hydrazin untersucht.

*Stille* und *Ertz*<sup>9)</sup> erhielten aus methyl-freiem **1a** und Hydrazinhydrat über verschiedene, nicht isolierte Zwischenstufen ein Produkt, dem sie die Formel **10** zuschrieben. Hier hat also überschüssiges Hydrazin dehydrierend auf die Zwischenprodukte gewirkt. Bei **14a** war die Bildung eines dimeren Endproduktes wegen der 2-ständigen CH<sub>3</sub>-Gruppe nicht möglich. Wir erhielten bei der Umsetzung von **14a** mit Hydrazinhydrat in Äthanol bei tiefen Temperaturen ein farbloses Produkt, das sich als das Bis-hydrazon **13a** erwies<sup>9a)</sup>. Es reagierte mit 2 Moläquiv. Benzaldehyd zu einem Dibenzyliden-Derivat, dem aufgrund des NMR-Spektrums die „Amidin“-Formel **16a** zukommt: Man findet (CDCl<sub>3</sub>) Signale für fünf verschiedene Arten von Protonen:

<sup>9)</sup> *J. K. Stille* und *R. Ertz*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 661 (1964).

<sup>9a)</sup> *Ann. b. d. Korr.* (1. 3. 1969): Es wurde inzwischen auch von *J. K. Stille*, *J. M. Unglaube* und *M. E. Freeburger* beschrieben; *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 7076 (1968).



11-17a: A = H<sub>2</sub>    b: A = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>    c: A = -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>-

Bedeutung von Ar und X siehe Text

Ein CH<sub>2</sub>-Dublett ( $\delta = 1.75$  und  $1.87$  ppm), ein CH<sub>3</sub>-Singulett ( $2.03$  ppm), ein CH<sub>2</sub>-Triplet ( $2.72$ ;  $2.88$  und  $2.97$  ppm), Phenyl- und NH-Multipllett mit den stärksten

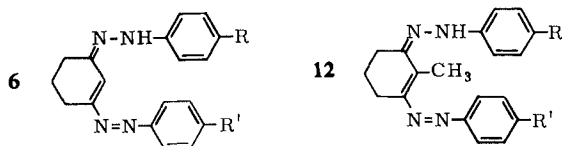
Signalen bei 7.37 und 7.43 ppm und ein Signal der Benzyliden-Protonen (8.20 ppm), Flächenverhältnis 2.0:2.7:3.6:11:2 (ber. 2:3:4:11:2). Die Begünstigung der vinylogenen „Amidin“-Struktur beruht vermutlich auf dem Energiegewinn durch das längere Konjugations-System.

Die freie diaza-vinyloge „Amidin“-Base **16a** ist, wie die S. 1382 besprochenen Basen **4**, wenig beständig; beim Aufbewahren erfolgt Zersetzung, wobei Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Mit Perchlorsäure bildete **16a** das stabile gelbe (diaza-vinyloge Amidinium-)Perchlorat **17a**.

### C. Lichtabsorption und Halochromie

Die vinylogenen Formazane vom Typus **6** und **12** zeigen oberhalb 300 m $\mu$  zwei Absorptionsbanden, die durch *p*-ständiges Halogen (in der Reihenfolge Cl < Br < J) bathochrom verschoben werden. Ähnlich wirken *p*-Methoxy-, aber auch *p*-Nitrogruppen. Eine 2-ständige Methylgruppe bewirkt nur eine geringe Verschiebung des Maximums (s. Tab. 1).

Tab. 1. Einfluß von Substituenten auf die Lichtabsorption vinyloger Formazane **6** und **12** in Chloroform



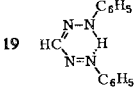
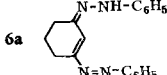
R	R'	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\epsilon$
H	H	434	33200	---	---
		303	13200	---	---
Cl	Cl	441	38700	442	39300
		312	15400	319	14800
Br	Br	443	38700	443	39400
		312	14800	320	13800
J	J	450	43000	450	47000
		320	15700	324	15600
H	Cl	438	36000	---	---
		309	13900	---	---
H	J	440	37000	---	---
		312	14500	---	---
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	---	---	451	35600
		---	---	332	12700
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	---	---	467	49000
		---	---	---	---

Das langwellige Maximum wird durch Lösungsmittel in der Reihenfolge Cyclohexan < Methanol < Chloroform < Dimethylformamid langwellig verschoben. Besonders groß ist die bathochrome Wirkung eines Zusatzes von Säure oder Alkali.

Bei der Herstellung der vinylogenen Formazane **6** und **12** wurde bereits erwähnt, daß ihre Anionen intensiv blau, sie selbst aber rot sind, und daß auch ihre Hydroperchlorate blaue Lösungen (und blaugüne Kristalle) bilden. Wir haben diese

Erscheinungen mit dem Verhalten des Formazylwasserstoffs **19**<sup>10)</sup> verglichen. In Tab. 2 sind Absorptionsdaten des vinylogen Formazans **6a** und des Formazylwasserstoffs **19** in neutralen Lösungen und bei Zusatz von Perchlorsäure bzw. Kaliumhydroxid zusammengestellt.

Tab. 2. Absorptionsdaten  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) von **6a** und **19**

	in Methanol		in Dimethylformamid	
	neutral	+ 1 Tropfen 70proz. Perchlorsäure	neutral	+ 1 Tropfen 20proz. Kalilauge
<b>19</b> 	420 (27400)	519 (29900)	427 (26300)	541 (55600)
<b>6a</b> 	427 (37600)	623 (> 60000)	456 (39000)	663 (109700)

Es überrascht zunächst, daß das Absorptionsmaximum des vinylogen Formazans **6a** in neutralem Methanol nur 7 m $\mu$  längerwellig liegt als das des Formazylwasserstoffs **19**. Ersatz des Methanols durch das stärker polare Dimethylformamid bewirkt bei **19** nur eine geringe bathochrome Verschiebung, bei **6a** eine Verschiebung um ca. 30 m $\mu$ .

Sowohl **19** wie auch besonders **6a** zeigen starke „amphotere Halochromie“<sup>11)</sup>, d. h. ihr Absorptionsmaximum wird sowohl durch Protonierung wie auch durch Deprotonierung langwellig verschoben. Und zwar wird das Maximum methanolischer Lösungen von **19** durch Perchlorsäure um ca. 100 m $\mu$ , das von **6a** sogar um ca. 200 m $\mu$  langwellig verschoben, wobei auch die Extinktionen zunehmen (wegen der Zersetzlichkeit des Protonierungsprodukts von **6a** in der Meßlösung können wir dort keinen genauen  $\epsilon$ -Wert angeben). Das Maximum der Lösung von **19** in Dimethylformamid wird durch Kaliumhydroxid um ca. 120 m $\mu$ , das von **6a** sogar um ca. 210 m $\mu$  langwellig verschoben, wobei die Extinktionen außerordentlich stark zunehmen.

Die Ursache der amphoteren Halochromie ist bekanntlich<sup>11)</sup> darin zu sehen, daß aus einem „unsymmetrischen“ System (hier dem diaza-vinylogen Amidin **6a**) sowohl bei der Protonierung wie auch bei der Deprotonierung ein symmetrisches Kation bzw. Anion (hier ein diaza-vinyloges Amidinium- bzw. Amidinat-Ion) mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronenwolke entsteht. Die Größe der halochromen Verschiebung erklärt sich aus der Mitbeteiligung der einsamen Elektronen von vier Stickstoff-Atomen.

Daß der Halochromie-Effekt beim Formazylwasserstoff **19** viel geringer ist, erklärt sich wohl daraus, daß **19** als *cis-syn*-Chelat vorliegt<sup>12)</sup>, in welchem bereits eine gewisse

<sup>10)</sup> H. von Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1695 (1894); W. Ried, Angew. Chem. **64**, 391 (1952); A. W. Nineham, Chem. Reviews **55**, 355 (1955).

<sup>11)</sup> B. Eistert, E. Merkel und W. Reiss, Chem. Ber. **87**, 1513 (1954); G. Schwarzenbach, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 40 (1941).



$\pi$ -Elektronen-Delokalisierung und Annäherung an die Symmetrie vorliegt, was bei **6a** nicht möglich ist (Verbindungen **6** dürften in der *all-trans*-Form vorliegen). **19** absorbiert also in neutralem Methanol bereits bei fast dem gleichen  $\lambda_{\max}$ -Wert wie sein Vinylloges **6a**, und der Effekt der Protonierung und Deprotonierung ist deshalb geringer als bei **6a**.

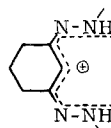
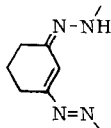
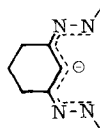
Deprotonierungs-  
Produkt (mesomeres  
Anion)



Neutrales  
Produkt



Protonierungs-Produkt  
(mesomeres Kation)



Anders verhält es sich mit den 3-Phenylhydrazono-1-phenylhydrazino-cyclohexen-(1)-hydroperchloraten vom Typus **5**. Sie enthalten zwar ebenfalls ein symmetrisches Kation, aber an seiner Mesomerie sind (außer den drei C-Atomen des Ringes) nur zwei der 4 N-Atome beteiligt; man kann sie also am ehesten mit den „Dianilsalzen“ **18** vergleichen. **5a** zeigt in Methanol  $\lambda_{\max}$  314 m $\mu$  ( $\epsilon$  14600). Es absorbiert somit kürzerwellig als **18** ( $\lambda_{\max}$  336 m $\mu$ ,  $\epsilon$  29760<sup>7)</sup>). Der Ersatz der beiden Anilino- durch Phenylhydrazino-Gruppen wirkt also hypsochrom.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeit durch Sachmittel und Werken der chemischen Industrie für wertvolle Chemikalien.

Herrn Dr. *H. Dürr* danken wir für die Diskussion der NMR-Spektren, den Herren *J. Müller* und Dr. *H. G. Hahn* für die Aufnahme der UV- und IR-Spektren und Herrn Prof. Dr. *W. Walisch* und seinen Mitarbeitern für die C,H,N- und Halogen-Ultramikro-Analysen.

## Beschreibung der Versuche

Die C,H,N- und Halogen-Analysen wurden nach Ultramikro-Verfahren von *Walisch*<sup>13)</sup> ausgeführt, die UV- und IR-Spektren mit Geräten DK-1 bzw. IR-4 der Fa. Beckman, die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60 Gerät aufgenommen. Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

<sup>12)</sup> S. hierzu *J. Hauser*, *D. Jerchel* und *R. Kuhn*, *Chem. Ber.* **82**, 515 (1949); *P. B. Fischer*, *B. L. Kaul* und *H. Zollinger*, *Helv. chim. Acta* **51**, 1449 (1968).

<sup>13)</sup> *W. Walisch*, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961); *W. Walisch* und *O. Jaenicke*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1967**, 1147.

### A. Versuche mit in 2-Stellung unsubstituierten Cyclohexandionen-(1.3) 1

1. *Kondensation mit 1 Moläquiv. eines Phenylhydrazins zu vinylogen Carbonsäurehydraziden 2*

3-Oxo-1-phenylhydrazino-cyclohexen-(1) (**2a**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): In Anlehnung an l.c.<sup>1)</sup> ließ man unter Rühren zur Lösung von 6.0 g Cyclohexandion-(1.3) (**1a**) in 100 ccm Wasser 5.7 g frisch dest. Phenylhydrazin tropfen. Nach ca. 30 Min. wurde der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausb. 9.0 g (83%). Aus Äthanol/Kohle farblose Kristalle vom Schmp. 177–178° (Lit. 1): 176–177°).

3-Oxo-1-[2-methyl-2-phenyl-hydrazino]-cyclohexen-(1): Zur Lösung von 2.24 g **1a** in 5 ccm Äthanol gab man 2.4 g *N-Methyl-N-phenyl-hydrazin*, erhitze 5 Min. unter Rückfluß und ließ die bräunliche Lösung über Nacht bei Raumtemp. stehen. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein braunes Öl aus, das allmählich erstarrte. Ausb. 3.7 g (86%). Aus Äthanol/Kohle farblose Kristalle vom Schmp. 152°.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (216.3) Ber. C 72.2 H 7.46 N 12.9 Gef. C 72.2 H 7.47 N 12.9

3-Oxo-1-phenylhydrazino-5.5-dimethyl-cyclohexen-(1) (**2b**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Zur Suspension von 1.4 g *Dimedon* (**1b**) in 30 ccm Wasser gab man unter Rühren tropfenweise 1.08 g Phenylhydrazin. Nach einiger Zeit schied sich ein farbloser Niederschlag aus: 2.2 g (96%). Aus Äthanol/Kohle farblose Kristalle vom Schmp. 163–164° (Lit. 14): 158°).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (230.3) Ber. C 73.0 H 7.88 N 12.2 Gef. C 72.9 H 7.85 N 12.2

3-Oxo-1-phenylhydrazino-5.5-pentamethylen-cyclohexen-(1) (**2c**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Wie vorstehend aus 1.8 g **1c** in 50 ccm Wasser mit 1.08 g Phenylhydrazin. Ausb. 2.2 g (82%). Aus Äthanol/Kohle farblose Kristalle vom Schmp. 199–200°.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (270.4) Ber. C 75.5 H 8.20 N 10.4 Gef. C 75.1 N 8.22 N 10.3

3-Oxo-1-[4-chlor-phenylhydrazino]-5.5-pentamethylen-cyclohexen-(1) (**2c**, Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Zur Suspension von 3.6 g 5.5-Pentamethylen-cyclohexandion-(1.3) (**1c**) in 15 ccm Essigsäure gab man unter Rühren 3.0 g 4-Chlor-phenylhydrazin. Die rötlich werdende Lösung erstarrte nach einiger Zeit. Man erwärmte ca. 5 Min. auf 50°, kühlte dann mit Eiswasser, saugte den Niederschlag ab, wusch gut mit Äther und trocknete über Kaliumhydroxid. Ausb. 6.1 g (99%). Aus Äthanol/Kohle farblose Kristalle vom Schmp. 198–199°.

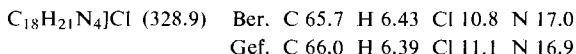
C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O (304.8) Ber. C 67.0 H 6.94 Cl 11.6 N 9.2  
Gef. C 66.8 H 7.02 Cl 11.8 N 9.5

2. *Kondensation von Cyclohexandionen-(1.3) 1 mit 2 Moläquiv. Phenylhydrazin und Salzsäure zu vinylogem Hydrazino-hydrazon-hydrochloriden 5 (X = Cl)*

3-Phenylhydrazono-1-phenylhydrazino-cyclohexen-(1)-hydrochlorid (**5a**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Cl): Abweichend von *Merling*<sup>1)</sup> gab man zur Lösung von 1.0 g **1a** in 10 ccm Essigsäure nur 3.0 g (2 Moläquiv.) Phenylhydrazin, erwärmte die intensiv rot werdende Lösung ca. 5 Min. im Wasserbad von 70° und rührte sie dann sehr langsam in ein Gemisch aus 100 g Eis und 10 ccm konz. Salzsäure ein. Der hell-rotviolette Niederschlag wurde nach Absaugen, Waschen und Trocknen ca. 30 Min. mit 100 ccm Chloroform unter Rückfluß gekocht, wobei die farbigen Nebenprodukte größtenteils in Lösung gingen. Man filtrierte heiß, löste den Filterinhalt in wenig Äthanol und kochte kurz mit etwas Kohle auf. Nach erneutem Filtrieren ließ man langsam Petroläther zutropfen, bis sich an der Eintropfstelle farblose Kriställchen

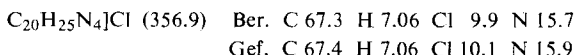
<sup>14)</sup> *W. Gittel, Z. Naturwiss.* 77, 145 (1905); *C.* 1906 I, 34.

abzuscheiden begannen, und stellte dann in den Eisschrank. Ausb. 2.5 g (76%) mikrokristalline Nadelchen vom Schmp. 148–149° (die Reinigungsprozedur muß nötigenfalls wiederholt werden).

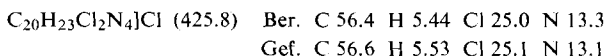


Das Salz reduziert sofort große Mengen Tillmans-Reagenz. Beim Aufbewahren zersetzt es sich unter Rotfärbung.

3-Phenylhydrazone-1-phenylhydrazino-5.5-dimethyl-cyclohexen-(1)-hydrochlorid (**5b**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Cl): 2.8 g **1b** wurden in 20 ccm Essigsäure mit 4.3 g Phenylhydrazin wie vorstehend umgesetzt. Rohausb. 6.3 g (89%). Nach verlustreicher Reinigung durch Lösen in Äthanol und Zusatz von Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 175–176°. Eigenschaften wie vorstehend.



3-[4-Chlor-phenylhydrazone]-1-[4-chlor-phenylhydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(1)-hydrochlorid (**5b**, Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Cl): Aus 1.4 g **1b** in 10 ccm Essigsäure mit 2.8 g 4-Chlor-phenylhydrazin wie vorstehend. Rohausb. 3.9 g (91%). Nach 4maligem Umlösen aus Äthanol/Petroläther 2.7 g (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 193–194°, die Tillmans-Reagenz entfärbten und an der Luft rasch dunkel wurden.

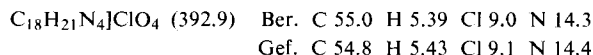


3. Allgemeine Arbeitsweisen für die Synthese von Hydroperchloraten **5** (X = ClO<sub>4</sub>) aus **1**, Perchlorsäure und 2 Moläquiv. Phenylhydrazin

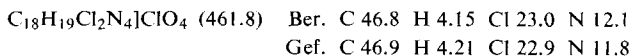
a) Man löst 0.5 Mol **1** in ca. 50 ccm Essigsäure, gibt 1.01 Mol eines Phenylhydrazins (oder je 0.5 Mol zweier verschiedener Phenylhydrazine) hinzu, erwärmt kurz auf 60–65° und gießt dann allmählich unter kräftigem Rühren in ein Gemisch aus 500 ccm Eiswasser und 20 ccm 70proz. Perchlorsäure, saugt den Niederschlag nach ca. 1 Stde. ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet, bevor man umkristallisiert (hierzu Einzelangaben bei den Beispielen).

b) Zur Lösung von 0.1 Mol **1** in wenig Äthanol gibt man ca. 15 ccm 70proz. Perchlorsäure (wobei eventuell das Enoloxoniumperchlorat von **1** ausfällt<sup>15)</sup>) und dann 0.2 Mol Phenylhydrazin. Unter Selbsterwärmung (notfalls etwas kühlen!) bildet sich eine rötliche Lösung, aus der sich oft bereits Kristalle abscheiden. Man erwärmt noch 5 Min. auf 60–70°, kühlt mit Eis, gibt etwas Äther hinzu und saugt die Kristalle ab. Ausb. 70–95%.

3-Phenylhydrazone-1-phenylhydrazino-cyclohexen-(1)-hydroperchlorat (**5a**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = ClO<sub>4</sub>): Aus 5.0 g **1a**, 9.8 g Phenylhydrazin und Perchlorsäure wie vorstehend. Aus Äthanol/Kohle nach Ausfällen mit Petroläther fast farblose Kristalle vom Schmp. 166–167°.



3-[4-Chlor-phenylhydrazone]-1-[4-chlor-phenylhydrazino]-cyclohexen-(1)-hydroperchlorat (**5a**, Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = ClO<sub>4</sub>): Aus 1.1 g **1a** und 2.8 g 4-Chlor-phenylhydrazin in 10 ccm Essigsäure und Eingießen in verd. Perchlorsäure. Ausb. 4.4 g (97%). Durch Verrühren mit Äther werden die Kristalle völlig farblos. Schmp. 163–164°.



<sup>15)</sup> I. c. 11), und zwar S. 1536.

3-[4-Brom-phenylhydrazono]-1-[4-brom-phenylhydrazino]-cyclohexen-(1)-hydroperchlorat (5a, Ar = *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = ClO<sub>4</sub>): Wie vorstehend mit 3.8 g 4-Brom-phenylhydrazin. Ausb. 4.8 g (87%) farblose Kristalle vom Schmp. 170--171° (aus Äthanol/Petroläther).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (550.7) Ber. C 39.2 H 3.48 N 10.2 Gef. C 39.0 H 3.42 N 9.9

3-[4-Jod-phenylhydrazono]-1-[4-jod-phenylhydrazino]-cyclohexen-(1)-hydroperchlorat (5a, Ar = *p*-J-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = ClO<sub>4</sub>): Aus 0.5 g 1a und 2.1 g 4-Jod-phenylhydrazin in 20 ccm Essigsäure und Eingießen in verd. Perchlorsäure. Ausb. 2.75 g (96%) Rohprodukt, das sofort weiterverarbeitet wurde (s. S. 1392).

3-[4-Nitro-phenylhydrazono]-1-[4-nitro-phenylhydrazino]-cyclohexen-(1)-hydroperchlorat (5a, Ar = *p*-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = ClO<sub>4</sub>): Aus 1.5 g 1a und 3.0 g 4-Nitro-phenylhydrazin in 10 ccm Essigsäure und Ausfällen mit verd. Perchlorsäure. Ausb. 3.4 g (53%). Aus Äthanol/Äther gelbbraune Kristalle vom Schmp. 196--197°.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (482.9) Ber. C 44.8 H 3.97 Cl 7.3 N 17.4  
Gef. C 44.5 H 4.03 Cl 7.5 N 17.1

3-[2,4-Dinitro-phenylhydrazono]-1-[2,4-dinitro-phenylhydrazino]-cyclohexen-(1)-hydroperchlorat (5a, Ar = 2,4-(O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, X = ClO<sub>4</sub>): Die Lösung von 0.5 g 1a in 10 ccm Essigsäure erwärmte man mit 2.0 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 40 ccm Essigsäure 5 Min. auf ca. 70° und rührte in verd. Perchlorsäure ein. Ausb. 0.90 g (35%). Aus Äthanol/Petroläther gelbe Nadeln vom Zers.-P. 241°.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>ClO<sub>4</sub> (572.9) Ber. C 37.7 H 3.00 Cl 6.2 N 19.5  
Gef. C 37.5 H 2.99 Cl 6.3 N 19.4

3-Phenylhydrazono-1-[4-chlor-phenylhydrazino]-cyclohexen-(1)-hydroperchlorat (5a, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = ClO<sub>4</sub>): Zur Lösung von 1.1 g 1a in 10 ccm Essigsäure gab man 1.45 g 4-Chlor-phenylhydrazin und dann 1.08 g Phenylhydrazin, erwärmte wie oben und goß in verd. Perchlorsäure. Ausb. 4.0 g (84%). Aus Äthanol/Petroläther schwach rosafarbene Kristalle vom Schmp. 151--152°.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (427.3) Ber. C 50.4 H 4.71 Cl 16.6 N 13.1  
Gef. C 50.6 H 4.82 Cl 16.7 N 12.7

3-Phenylhydrazono-1-phenylhydrazino-5,5-dimethyl-cyclohexen-(1)-hydroperchlorat (5b, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = ClO<sub>4</sub>): Zur Lösung von 2.8 g 1b in 20 ccm Essigsäure gab man 4.3 g Phenylhydrazin, erwärmte kurz auf ca. 60° und goß in ein Gemisch aus 250 ccm Eiswasser und 10 ccm 70proz. Perchlorsäure. Ausb. 7.0 g (84%). Aus Äthanol/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 165--166°.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (420.9) Ber. C 57.1 H 5.99 Cl 8.4 N 13.3  
Gef. C 57.1 H 5.92 Cl 8.6 N 13.1

3-Phenylhydrazono-1-phenylhydrazino-5,5-pentamethylen-cyclohexen-(1)-hydroperchlorat (5c, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = ClO<sub>4</sub>): 9.0 g 1c in 90 ccm Essigsäure wurden mit 10.8 g Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen goß man wie oben in verd. Perchlorsäure. Ausb. 20 g (87%). Aus Äthanol/Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 143--144°.

C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (461.0) Ber. C 59.9 H 6.34 Cl 7.7 N 12.1  
Gef. C 59.9 H 6.29 Cl 8.1 N 12.1

3-[2-Methyl-2-phenyl-hydrazono]-1-[2-methyl-2-phenyl-hydrazino]-cyclohexen-(1)-hydroperchlorat: Aus 1.0 g 1a in 15 ccm Essigsäure und 4.0 g *N*-Methyl-*N*-phenyl-hydrazin; Ausfällen mit Perchlorsäure. Ausb. 1.6 g (42%). Aus Äthanol/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 195°.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (420.9) Ber. C 57.0 H 5.99 N 13.3 Gef. C 56.7 H 5.83 N 13.5

4. *Versuche zur Gewinnung der freien 3-Hydrazono-1-hydrazino-Basen oder der tautomeren Bis-hydrazone 4 aus den Hydroperchloraten 5*

Beim Zutropfen von verd. *Kaliumhydroxid*-Lösung zur Chloroform-Lösung des Perchlorats **5a** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) oder **5b** (Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) färbte sich die Chloroformschicht gelb bis rot. Man verdünnte mit Wasser, trennte die wäbr. Schicht ab und dunstete die organische Schicht unter Luftabschluß ein. Es hinterblieben harzige gelbrote Massen, die sich nicht umkristallisieren ließen. Dagegen erhielt man aus **5a** (Ar = *p*-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) das

*1.3-Bis-[4-nitro-phenylhydrazone]-cyclohexan (4a, Ar = *p*-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>):* Zur Lösung von 0.9 g des *Hydroperchlorats* in 20 ccm Dimethylformamid gab man einen kleinen Überschuß 20proz. *Kaliumhydroxid*-Lösung und rührte die blau gewordene Lösung in Eiswasser ein. Der braune Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.65 g (92%). Aus Methylchlorid/Cyclohexan rotbraune Kriställchen vom Zers.-P. 186–190°.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (382.4) Ber. C 56.5 H 4.75 N 22.0 Gef. C 56.7 H 4.69 N 21.4

5. *Dehydrierung von „Mono-hydrazone“ 2 zu 1-Benzolazo-3-oxo-cyclohexenen-(1) 3*

*1-Benzolazo-3-oxo-cyclohexen-(1) (3a, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):* Zur Suspension von 3.0 g reinem **2a** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in 12 ccm Kohlenstofftetrachlorid gab man 2.0 g reines *Pyridin* und dann auf einmal 2.64 g *N-Brom-succinimid*. Man erhitzte die entstandene rote Lösung 1 Stde. unter Rückfluß, kühlte im Eisbad, filtrierte den Niederschlag (*Succinimid* und *Pyridinhydrobromid*) ab und wusch mit Kohlenstofftetrachlorid nach. Die Filtrate wurden i. Vak. eingedampft. Man kochte das hinterbleibende rote Produkt mit Cyclohexan aus, filtrierte und ließ eindunsten. Ausb. 1.35 g (46%). Aus Cyclohexan/Kohle rote Würfelchen vom Schmp. 85–87°.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (200.2) Ber. C 72.0 H 6.04 N 14.0 Gef. C 71.8 H 5.93 N 13.6

*Semicarbazon:* Zur Lösung von 1.0 g des vorstehenden *Azoketons* in 5 ccm Essigsäure gab man eine aus 0.5 g *Semicarbazidhydrochlorid* in 1 ccm Wasser und 0.5 g *Kaliumacetat* in 5 ccm Äthanol durch Vermischen und Abfiltrieren des Kaliumchlorids hergestellte Lösung. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung roter Kristalle. Man erwärmte 5 Min. auf 60°, kühlte ab und isolierte das Produkt. Aus Äthanol rötlichorangefarbene Kristalle vom Schmp. 211–212°.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O (257.3) Ber. C 60.7 H 5.78 N 27.2 Gef. C 60.2 H 5.70 N 26.9

*1-[4-Chlor-benzolazo]-3-oxo-5.5-pentamethylen-cyclohexen-(1) (3c, Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>):* Aus 6.0 g **2c** (Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) in 30 ccm Kohlenstofftetrachlorid durch Zugabe von 3.0 g *Pyridin* und 3.6 g *N-Brom-succinimid* wie oben bei **2a**. Ausb. 3.95 g (66%). Aus Cyclohexan/Kohle rote Nadeln vom Schmp. 105–107°.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O (302.8) Ber. C 67.4 H 6.32 Cl 11.7 N 9.3  
Gef. C 67.4 H 6.28 Cl 11.9 N 9.0

6. *Dehydrierung der Hydroperchlorate 5 zu den vinylogenen Formazanen 6 und Synthese von 6 aus Azoketonen 3 und Phenylhydrazinen*

*Herstellung des Dehydriermittels:* Man gibt zu 50 ccm *Hydrazinhydrat* 20 g *Kaliumhydroxid* und schüttelt 24 Stdn. Die erhaltene klare Lösung ist bei Raumtemp. anscheinend unbegrenzt haltbar.

*Allgemeine Arbeitsweise bei der Dehydrierung der Hydroperchlorate 5:* Man löst 2.0 bis 3.0 g *Hydroperchlorat* in 40 ccm Dimethylformamid und gibt unter Rühren einige ccm des vorstehenden *Dehydriermittels* (Überschuß) hinzu. Die Lösung färbt sich intensiv blau, wobei unter schwacher Selbsterwärmung Ammoniak entweicht. Nach 15–30 Min. gießt man

unter Rühren in ca. 700 ccm Wasser, wobei das blaue Anion zum roten **6** hydrolysiert wird, das sich im allgemeinen ausscheidet; andernfalls wird es durch Zugabe von Natriumchlorid oder Ammoniumsulfat ausgesalzen.

*1-Benzolazo-3-phenylhydrazono-cyclohexen-(1)* (**6a**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Aus 2.0 g *Hydroperchlorat* Ausb. 1.3 g (88%) rotviolette Kristalle vom Schmp. 106–108° (aus Äther/Cyclohexan).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (290.4) Ber. C 74.5 H 6.25 N 19.3 Gef. C 74.4 H 6.24 N 19.1

*1-[4-Chlor-benzolazo]-3-[4-chlor-phenylhydrazono]-cyclohexen-(1)* (**6a**, Ar = *p*-Cl–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Aus 2.5 g *Hydroperchlorat* Ausb. 1.5 g (78%). Aus Äther/Cyclohexan rote Nadeln vom Schmp. 192–193°

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (359.3) Ber. C 60.2 H 4.49 Cl 19.7 N 15.6  
Gef. C 60.0 H 4.44 Cl 19.8 N 15.3

*1-[4-Brom-benzolazo]-3-[4-brom-phenylhydrazono]-cyclohexen-(1)* (**6a**, Ar = *p*-Br–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Aus 2.0 g *Hydroperchlorat* Ausb. 1.5 g (92%) Röhprodukt. Aus Äther/Cyclohexan rotbraune Kristalle vom Schmp. 190–191°.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (448.2) Ber. C 48.2 H 3.59 N 12.5 Gef. C 48.0 H 3.54 N 12.1

*1-[4-Jod-benzolazo]-3-[4-jod-phenylhydrazono]-cyclohexen-(1)* (**6a**, Ar = *p*-J–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Aus 1.0 g nicht-umkristallisiertem *Hydroperchlorat* 0.70 g (83%) Rohprodukt. Aus Essigester/Dimethylformamid rotbraune Nadeln vom Schmp. 214–215°.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>J<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (542.2) Ber. C 39.9 H 2.97 J 46.8 N 10.3  
Gef. C 39.8 H 2.88 J 47.2 N 10.3

*1-[4-Chlor-benzolazo]-3-phenylhydrazono-cyclohexen-(1)* (**6a**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und *p*-Cl–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

a) Aus 2.0 g des „gemischten“ *Hydroperchlorats* (s. S. 1390) wurden 1.3 g (83%) Rohprodukt erhalten. Aus Essigester/Cyclohexan dunkelrote Nadeln vom Schmp. 161–162°.

b) Zur Suspension von 0.5 g *Azoketon 3a* (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in 1 ccm Propionsäure gab man auf einmal die Lösung von 0.35 g *4-Chlor-phenylhydrazin* in 0.5 ccm Propionsäure. Aus der tiefroten Lösung schieden sich Kristalle aus, die nach 3 Stdn. abgesaugt, mit Cyclohexan gewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet wurden. Ausb. 0.60 g (74%). Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) hergestellten Produkt 161–162° (aus Essigester/Cyclohexan).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub> (324.8) Ber. C 66.5 H 5.27 Cl 10.9 N 17.2  
Gef. C 66.2 H 5.22 Cl 10.9 N 17.0

*1-[4-Jod-benzolazo]-3-phenylhydrazono-cyclohexen-(1)* (**6a**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und *p*-J–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Wie vorstehend aus 0.20 g **3a** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und 0.25 g *4-Jod-phenylhydrazin* in Propionsäure. Ausb. 0.20 g (48%). Aus Essigester/Cyclohexan gelbbraune Kristalle vom Schmp. 136–137°.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>JN<sub>4</sub> (416.3) Ber. C 51.9 H 4.12 N 13.5 Gef. C 52.1 H 4.19 N 12.9

*1-Benzolazo-3-phenylhydrazono-5,5-dimethyl-cyclohexen-(1)* (**6b**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Durch Dehydrieren von 2.0 g *Hydroperchlorat 5b* (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in 40 ccm Dimethylformamid mit überschüss. *Kaliumhydroxid/Hydrazinhydrat*, wie oben beschrieben. Ausb. 1.4 g (90%). Aus Äther/Cyclohexan rote Nadeln vom Schmp. 135–136°.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> (318.4) Ber. C 75.4 H 6.96 N 17.6 Gef. C 75.3 H 7.06 N 17.8

*Hydroperchlorat*: Zur Lösung des voranstehenden vinylogenen *Formazans* in 10 ccm Aceton gab man unter Rühren einige Tropfen 70proz. *Perchlorsäure*, goß die tiefblaue Lösung in Eiswasser, saugte den blaugrünen Niederschlag ab, wusch mit Eiswasser und trocknete über

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ausb. fast quantitativ. Zur Analyse wurden mit siedendem Chloroform Spuren von Nebenprodukten entfernt. Es hinterblieben intensiv grüne Kristalle vom Zers.-P. 169–170°.

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (419.0) Ber. C 57.3 H 5.57 Cl 8.46 N 13.37

Gef. C 57.1 H 5.43 Cl 8.33 N 13.15

1-[4-Chlor-benzolazo]-3-[4-chlor-phenylhydrazono]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(1) (**6b**, Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Aus 2.0 g des entsprechenden *Hydroperchlorats* **5b** wie oben beschrieben. Ausb. 1.3 g (82%). Aus Äther/Cyclohexan rote Nadeln vom Schmp. 187–188°.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (387.3) Ber. C 62.0 H 5.21 Cl 18.3 N 14.5

Gef. C 61.4 H 5.10 Cl 18.3 N 14.6

### 7. 1.2.3-Tris-phenylhydrazone **8**

#### 1.2.3-Tris-phenylhydrazono-cyclohexan (**8a**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

a) Zur Lösung von 2.0 g **1a** oder **2a** in 25 ccm Essigsäure gab man 35 g *Phenylhydrazin* und erhitze die weinrote Lösung 30 Min. auf dem Wasserbad. Dann verdampfte man die Hauptmenge der Essigsäure i. Vak., löste den dunklen, harzigen Rückstand in siedendem Äthanol, kochte einige Min. nach Kohlezusatz, filtrierte heiß und ließ erkalten. Nochmals aus Äthanol/Kohle: Ausb. 2.2 g (30%) gelbe glänzende Nadeln vom Schmp. 184° (Lit.<sup>16)</sup>: 186°.

b) Zur Lösung von 0.15 g **3a** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in 2 ccm Essigsäure gab man 0.20 g *Phenylhydrazin*, erwärmte 5 Min. auf 60–70°, fügte dann weitere 0.2 g *Phenylhydrazin* in 5 ccm Äthanol hinzu und erhitze die dunkelrote Lösung kurz unter Rückfluß. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Kristalle aus, deren Menge beim Zutropfen von 5 ccm Wasser zunahm. Ausb. 0.20 g (90%) gelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 184°.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub> (396.5) Ber. C 72.7 H 6.10 N 21.2 Gef. C 72.9 H 6.05 N 20.9

#### 1.2.3-Tris-phenylhydrazono-5.5-dimethyl-cyclohexan (**8b**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

a) Zur Lösung von 2.8 g **1b** in 30 ccm schwach erwärmter Essigsäure gab man 32 g *Phenylhydrazin* und erhitze 15 Min. auf dem Wasserbad. Die ausfallenden gelben Kristalle wurden nach Abkühlen in Eiswasser abgesaugt. Aus Äthanol Ausb. 1.8 g (43%), Schmp. 197° (Lit.<sup>17)</sup>: 196°).

b) 5.0 g 1.3-Dioxo-2-phenylhydrazono-5.5-dimethyl-cyclohexan („Benzol-azo-dimedon“<sup>4)</sup>) (**9b**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurden in 150 ccm Äthanol mit 6.5 g *Phenylhydrazin* 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann dampfte man die rote Lösung i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol/Kohle um. Ausb. 6.2 g (73%) goldgelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 197°.

c) Man löste 0.50 g 1-Benzolazo-3-phenylhydrazono-5.5-dimethyl-cyclohexen-(1) (**6b**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in 1 ccm Essigsäure, fügte 0.20 g *Phenylhydrazin* in 1 ccm Äthanol hinzu und erhitze 5 Min. auf 70°, dann noch einige Min. auf 90–95°. Beim Kühlen mit Eiswasser schieden sich aus der dunkelroten Lösung 0.30 g (45%) gelbe Kristalle aus. Schmp. und Misch-Schmp. 197–198° (aus Äthanol).

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub> (424.6) Ber. C 73.6 H 6.65 N 19.8 Gef. C 73.4 H 6.68 N 20.1

1.2.3-Tris-phenylhydrazono-5.5-pentamethylen-cyclohexan (**8c**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Man löste 2.8 g Azokupplungsprodukt **9c**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>18)</sup>, in 5 ccm Essigsäure und fügte 2.5 g *Phenylhydrazin* in 2 ccm Äthanol hinzu. Nach kurzem Erwärmen im siedenden Wasserbad schieden

<sup>16)</sup> F. Kraus, l. c.<sup>3)</sup>, S. 69.

<sup>17)</sup> F. Kraus, l. c.<sup>3)</sup>, S. 72.

<sup>18)</sup> B. Eistert, G. Bock, E. Kosch und F. Spalink, Chem. Ber. **93**, 1451 (1960), und zwar S. 1460.

sich aus der rötlichen Lösung gelbe Kristalle aus. Man erhitzte noch 30 Min. unter Rückfluß, verdünnte mit etwas Äthanol, kühlte im Eisbad und saugte ab, Ausb. 4.6 g (fast quantitativ). Aus Äthanol gelborangefarbene Nadeln vom Schmp. 175°.

$C_{29}H_{32}N_6$  (464.6) Ber. C 75.0 H 6.94 N 18.1 Gef. C 75.0 H 6.81 N 18.6

## B. Versuche mit 2-substituierten Cyclohexandionen-(1.3) 14

### 1. Bis-hydrazone 11 und vinyloge Formazane 12

1.3-Bis-phenylhydrazono-2-methyl-cyclohexan (11a, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Zur Lösung von 3.6 g 2-Methyl-dihydroresorcin (14a)<sup>19)</sup> in 5 ccm Äthanol gab man 9.0 g Phenylhydrazin und erwärmte auf ca. 70°, wobei sich aus der tiefroten Lösung Kristalle abschieden. Man kühlte in Eiswasser, saugte ab, trocknete und kristallisierte aus Äthanol um. Ausb. 5.0 g (57%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 133—135°.

$C_{19}H_{22}N_4$  (306.4) Ber. C 74.5 H 7.24 N 18.3 Gef. C 74.6 H 7.31 N 18.2

1-Benzolazo-3-phenylhydrazono-2-methyl-cyclohexen-(1) (12a, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Zur Lösung von 1.2 g 14a<sup>19)</sup> in 20 ccm Essigsäure gab man 3.0 g Phenylhydrazin und erwärmte 10 Min. auf ca. 70°. Man goß die rote Lösung unter Rühren in mit verd. Salzsäure schwach angesäuertes Eiswasser und saugte den intensiv roten Niederschlag ab. Ausb. 1.45 g (50%). Versuche, das Produkt aus Äther/Cyclohexan umzukristallisieren, gaben keine definierten Kristalle.

1-[4-Chlor-benzolazo]-3-[4-chlor-phenylhydrazono]-2-methyl-cyclohexen-(1) (12a, Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Zu 0.40 g 14a in 3 ccm Essigsäure gab man 1.35 g 4-Chlor-phenylhydrazin. Nach kurzem Erwärmen auf ca. 70° erstarbte die rote Lösung. Nach Kühlen mit Eiswasser wurde abgesaugt, mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.65 g (55%). Aus Essigester/Cyclohexan rotorangefarbene Nadeln vom Schmp. 172°.

$C_{19}H_{18}Cl_2N_4$  (373.3) Ber. C 61.1 H 4.86 Cl 19.0 N 15.0  
Gef. C 60.8 H 4.87 Cl 18.9 N 14.8

1-[4-Brom-benzolazo]-3-[4-brom-phenylhydrazono]-2-methyl-cyclohexen-(1) (12a, Ar = *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Wie vorstehend mit 2.4 g 4-Brom-phenylhydrazin. Ausb. 0.85 g (60%). Aus Essigester/Cyclohexan braunrote Nadelchen vom Schmp. 194—195°.

$C_{19}H_{18}Br_2N_4$  (462.2) Ber. C 49.4 H 3.92 N 12.1 Gef. C 49.2 H 3.90 N 11.9

1-[4-Jod-benzolazo]-3-[4-jod-phenylhydrazono]-2-methyl-cyclohexen-(1) (12a, Ar = *p*-J-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Wie vorstehend mit 2.2 g 4-Jod-phenylhydrazin und 2.2 ccm Propion- statt Essigsäure. Ausb. 1.65 g (94%). Aus Essigester/Äthanol braunrote Nadeln vom Schmp. 210—211°.

$C_{19}H_{18}J_2N_4$  (556.2) Ber. C 41.0 H 3.26 J 45.6 N 10.1  
Gef. C 40.9 H 3.19 J 45.5 N 9.9

1-[4-Chlor-benzolazo]-3-[methyl-(4-chlor-phenyl)-hydrazono]-2-methyl-cyclohexen-(1): Zur Lösung von 0.70 g des vinylogenen Formazans 12a (Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) in 20 ccm Dimethylformamid gab man 5 ccm 10proz. Kalilauge und ließ zu der intensiv blauen Lösung unter Schütteln allmählich Dimethylsulfat tropfen, bis die blaue Farbe verschwunden war und die Lösung sauer reagierte. Man neutralisierte mit einigen Tropfen verd. Kalilauge, goß in Wasser. Ausb. 0.70 g (fast quantitativ). Aus Essigester/Äthanol dunkelrotviolette Nadeln mit bläulichem Glanz, Schmp. 151—152°.

$C_{20}H_{20}Cl_2N_4$  (387.3) Ber. C 62.0 H 5.21 Cl 18.3 N 14.5  
Gef. C 61.7 H 5.11 Cl 18.3 N 14.0

<sup>19)</sup> H. Stetter und W. Dierichs, Chem. Ber. **85**, 61 (1952).



*1-[4-Methoxy-benzolazo]-3-[4-methoxy-phenylhydrazono]-2-methyl-cyclohexen-(1)* (**12a**, Ar = *p*-CH<sub>3</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Wie oben wurden 1,7 g *4-Methoxy-phenylhydrazin* mit 0,40 g **14a** in 3 ccm Essigsäure umgesetzt. Ausb. 0,80 g (55%). Aus Essigester/Cyclohexan rote Nadeln vom Schmp. 189—190°.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (364,4) Ber. C 69,2 H 6,64 N 15,4 Gef. C 69,1 H 6,68 N 15,3

*Hydroperchlorat*: Zur Lösung von 0,10 g des vorstehenden vinylogen *Formazans* in wenig Essigester gab man unter Schütteln und Kühlen 0,2 ccm 70proz. *Perchlorsäure*. Der sofort ausfallende grüne Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,12 g (94%). Aus Nitromethan grüne Nadeln vom Schmp. 169—170°.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (464,9) Ber. C 54,2 H 5,42 Cl 7,6 N 12,1  
Gef. C 54,0 H 5,50 Cl 7,60 N 12,0

*Hydrochlorid*: Zur Lösung von 0,20 g des vinylogen *Formazans* in 2 ccm Methanol gab man unter Schütteln und Kühlen 2 ccm konz. *Salzsäure*, saugte den grünen Niederschlag ab und wusch mit Äther. Ausb. 0,20 g (90%). Aus Äthanol unter Zusatz einiger Tropfen konz. *Salzsäure* gelbgrüne Kriställchen vom Zers.-P. 136—138°.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl (400,9) Ber. C 62,9 H 6,28 Cl 8,8 N 14,0  
Gef. C 62,5 H 6,20 Cl 8,8 N 13,7

*Pikrat*: Zur siedenden Lösung von 0,20 g des vinylogen *Formazans* in 5 ccm Äthanol gab man die Lösung von 0,12 g *Pikrinsäure* in 3 ccm Äthanol, kühlte in Eiswasser und saugte den grünen Niederschlag ab. Ausb. 0,30 g (fast quantitativ). Aus Nitromethan grüne Kriställchen vom Schmp. 132—133°.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>[C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>] (593,6) Ber. C 54,6 H 4,58 N 16,5  
Gef. C 54,1 H 4,52 N 16,4

*1.3-Bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-2-methyl-cyclohexan* (**11a**, Ar = *p*-O<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Zur Lösung von 0,90 g **14a** in 10 ccm Essigsäure gab man 2,2 g *4-Nitro-phenylhydrazin* und erwärmte schwach, wobei die gelbrote Lösung erstarrte. Man hielt noch 5 Min. auf 60—70°, kühlte ab, tropfte unter Umschütteln 5 ccm Wasser hinzu und saugte den Niederschlag ab. Nach Waschen mit Wasser und mit Äther Ausb. 2,75 g (fast quantitativ) gelbe Kriställchen, die roh bei 137—139° schmolzen. Nach sehr kurzer Zeit verharzten sie zu roten bis schwarzen Massen. Bei Versuchen, sie umzukristallisieren, bildeten sich unlösliche dunkle Niederschläge. Daher war keine Analyse möglich. Das Produkt wurde deshalb sofort weiterverarbeitet zu

*1-[4-Nitro-benzolazo]-3-[4-nitro-phenylhydrazono]-2-methyl-cyclohexen-(1)* (**12a**, Ar = *p*-O<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Zur Lösung des vorstehenden *Bis-hydrazons* in 30 ccm Dimethylformamid gab man einige ccm „Dehydriermittel“ (Lösung von *Kaliumhydroxid* in *Hydrazinhydrat*, s. S. 1391) und goß die blaue Lösung, die nach Ammoniak roch, nach 10—15 Min. in Eiswasser. Der dunkle Niederschlag wurde abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Ausb. 1,9 g (fast quantitativ). Aus Dimethylformamid/Äthanol schwarzbraune Mikrokriställchen vom Schmp. 204—205°.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (394,4) Ber. C 57,8 H 4,60 N 21,3 Gef. C 57,5 H 4,60 N 20,9

*1-Benzolazo-3-phenylhydrazono-2.5.5-trimethyl-cyclohexen-(1)* (**12b**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Zur Lösung von 0,5 g *2-Methyl-dimedon* (**14b**) in 1 ccm Propionsäure gab man 1,0 g *Phenylhydrazin*, erwärmte die rot werdende Lösung 5 Min. auf 60—70° und ließ erkalten. Der rote Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,90 g (84%). Aus Äthanol rote Nadeln vom Schmp. 160—161°.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> (332,4) Ber. C 75,9 H 7,27 N 16,9 Gef. C 75,7 H 7,36 N 16,5

*1-[4-Chlor-benzolazo]-3-[4-chlor-phenylhydrazono]-2.5.5-trimethyl-cyclohexen-(1)* (**12b**, Ar = *p*-Cl—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Aus 0.30 g **14b** und 0.85 g *4-Chlor-phenylhydrazin* in 3 ccm Propionsäure wie vorstehend. Ausb. 0.40 g (51%). Aus Essigester/Äthanol rotorangefarbene Nadeln vom Schmp. 202—203°.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (401.3) Ber. C 62.8 H 5.53 Cl 17.7 N 14.0  
Gef. C 62.5 H 5.54 Cl 17.9 N 14.1

*1-[4-Brom-benzolazo]-3-[4-brom-phenylhydrazono]-2.5.5-trimethyl-cyclohexen-(1)* (**12b**, Ar = *p*-Br—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Wie vorstehend aus 0.60 g **14b**, 2.0 g *4-Brom-phenylhydrazin* und 3 ccm Propionsäure. Ausb. 1.2 g (63%). Aus Essigester/Äthanol rotorangefarbene Nadeln vom Schmp. 212—213°.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (490.3) Ber. C 51.4 H 4.53 N 11.4 Gef. C 51.0 H 4.53 N 11.2

*1-[4-Brom-benzolazo]-3-[methyl-(4-brom-phenyl)-hydrazono]-2.5.5-trimethyl-cyclohexen-(1)*: 0.40 g der vorstehenden Verbindung wurden in 20 ccm Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 5 ccm 10proz. *Kalilauge* ließ man zur blau gewordenen Lösung unter Schütteln allmählich bis zum Verschwinden der blauen Farbe *Dimethylsulfat* tropfen. Aufarbeitung wie oben (S. 1394) beschrieben. Ausb. 0.40 g (fast quantitativ). Aus Essigester/Cyclohexan dunkelrote Nadeln vom Schmp. 168—170°.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (504.3) Ber. C 52.4 H 4.80 N 11.1 Gef. C 51.9 H 4.63 N 11.2

## 2. Kondensation von 2-Methyl-cyclohexandion-(1.3) mit unsubstituiertem Hydrazin

*1.3-Dihydrazono-2-methyl-cyclohexan (13a)*: Zur Lösung von 8.0 g *Hydrazinhydrat* in 40 ccm Äthanol ließ man bei ca. -10° (Eis/Kochsalz) unter Rühren die Lösung von 4.4 g **14a** in 150 ccm Äthanol derart tropfen, daß die Temp. nicht über -5° stieg (ca. 90 Min.). Man rührte noch 30 Min. ohne Kühlung und ließ über Nacht bei 0° stehen. Beim Einengen im Rotationsverdampfer hinterblieb eine gelbliche Kristallmasse, die mit Äther auf die Nutsche gebracht wurde. Ausb. 5.05 g (94%). Aus Äthanol/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 115—116° (Lit.<sup>9a</sup>): 107—109° (Zers.).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (154.2) Ber. C 54.5 H 9.15 N 36.3 Gef. C 54.6 H 9.37 N 36.7

*3-Benzylidenhydrazono-1-benzylidenhydrazino-2-methyl-cyclohexen-(1) (16a)*: Zur Lösung von 0.30 g **13a** in 1 ccm Äthanol gab man 0.40 g frisch dest. *Benzaldehyd*. Die tiefrot gewordene Lösung erstarrte nach kurzem Erwärmen auf 70°. Man gab 2 ccm 50proz. Äthanol hinzu, kühlte mit Eiswasser und saugte ab. Ausb. 0.59 g (fast quantitativ). Aus Äthanol gelbbraune Nadelchen vom Schmp. 125—127°.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> (330.4) Ber. C 76.3 H 6.71 N 17.0 Gef. C 76.1 H 6.77 N 17.0

*Hydroperchlorat 17a*, X = ClO<sub>4</sub>: Zur Lösung von 1.2 g **16a** in 5 ccm Dimethylformamid gab man tropfenweise unter Schütteln und Kühlen 4 ccm 70proz. *Perchlorsäure*. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.3 g (83%). Aus Nitrobenzol (Nachwaschen mit Äther) gelbe Kristalle vom Schmp. 304—305° (Zers.).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> (430.8) Ber. C 58.5 H 5.38 Cl 8.2 N 13.0  
Gef. C 58.5 H 5.34 Cl 8.2 N 13.0