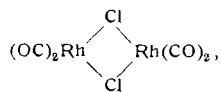
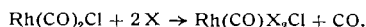


Die Untersuchungen wurden weiterhin auf das dimere Rhodiumdicarbonyl-monochlorid $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2^{5)}$ ausgedehnt. Diese wahrscheinlich plan gebaute Verbindung,

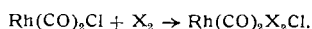


reagiert viel leichter als das polymere $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{J}_2]_n$ mit N-Basen, Phosphinen und verwandten Komplexbildnern. Bei diesen Umsetzungen entstehen in Abhängigkeit vom Liganden (X = N-Base, Phosphin u. a.) zwei verschiedene Verbindungstypen. Einerseits bilden sich unter Entbindung von 1 Mol CO und Aufspaltung der dimeren Struktur monomer gebaute, stabile Komplexe, entspr.



Solche Verbindungen existieren mit Phosphinen und Arsinen; sie sind löslich in indifferenten Mitteln und in ihren Eigenschaften wie Farbe und Stabilität in charakteristischer Weise abgestuft.

Ferner entstehen ohne CO-Abspaltung Dicarbonyl-Verbindungen, die in kristalliner Form stabil, in Lösung dagegen labil sind:



Sie treten mit Triphenylstibin und Pyridin als Liganden auf. Eigenartigerweise unterscheidet sich damit ersteres von seinen Homologen, was insbesondere durch die gegenüber den gelben Phosphin- und Arsin-Verbindungen tiefviolette Farbe des Dicarbonyl-bis-(triphenylstibin)-rhodium(I)-chlorids zum Ausdruck kommt. Mit Pyridin entsteht das intensiv gelbe Dicarbonyl-dipyridin-rhodium(I)-chlorid. Ein o-Phenanthrolin-haltiges Rhodiumcarbonyl-halogenid konnte bisher — möglicherweise infolge sterischer Verhältnisse — nicht isoliert werden.

Somit treten stabile komplexe Carbonyl-halogenide der Edelmetalle Ruthenium und Rhodium nur mit Liganden auf, die durch eine mesomere Doppelbindungsstruktur an das Metallatom gebunden werden. Über weitere Konsequenzen dieses für die Kohlenoxyd-Komplexe der Übergangsmetalle, besonders auch für Osmium und Iridium charakteristische Verhalten wird demnächst eingehender berichtet⁶⁾.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten sprechen wir dem „Bund der Freunde“ der T. H. München und dem „Fonds der chemischen Industrie“ unseren verbindlichsten Dank aus.

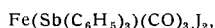
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 392]

Über neue Substitutions-Reaktionen von Eisen-carbonyl-halogeniden und Eisennitrosyl-carbonyl

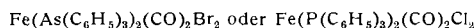
Von Prof. Dr. W. HIEBER und
Dipl.-Chem. A. THALHOFER

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der
Technischen Hochschule München

Im Anschluß an frühere Arbeiten über Substitutionsreaktionen der Eisentetracarbonyl-halogenide mit Aminen, wie besonders Pyridin und o-Phenanthrolin⁷⁾, sowie neuerdings mit Isonitrilen⁸⁾, konnte gezeigt werden, daß speziell Phosphine, Arsine und Stibine zu einem teilweisen Ersatz des Kohlenoxyds in Eisen-carbonyl-halogeniden befähigt sind. Im allgemeinen erwiesen sich die Triaryle als vorteilhafter gegenüber den entsprechenden Alkyl-Verbindungen. Es entstehen hierbei mit dem Carbonyljodid, das sich in besonderem Maß zu derartigen Substitutionsreaktionen eignet, monosubstituierte Verbindungen, z. B.



während man mit dem Carbonyl-bromid und -chlorid disubstituierte Produkte wie



erhält.

⁵⁾ W. Hieber und H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. 251, 96 [1943].
⁶⁾ Vgl. H. Heusinger, Diplomarbeit T. H. München 1955.
⁷⁾ W. Hieber u. G. Bader, Z. anorg. allg. Chem. 190, 193 [1930].
⁸⁾ W. Hieber u. D. v. Pigenot, Chem. Ber. 89, 193, 610, 616 [1956].

Auch Tricyclohexylphosphin und Phosphorigsäureester (Alkyl- wie Arylester) gehen derartige Substitutionsreaktionen mit Eisencarbonyl-halogeniden ein.

Die Verbindungen zeigen typisch unpolaren Charakter, Löslichkeit in indifferenten Mitteln und hydrophobes Verhalten; speziell die Brom- und Chlor-Verbindungen unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den entsprechenden Tetracarbonyl-halogeniden. In allen Fällen handelt es sich um Nichtelektrolyt-Verbindungen mit koordinativ 6-zähligen Metallatom.

Ferner wurde festgestellt, daß auch Eisennitrosylcarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{NO})_2$ derartige Substitutionsreaktionen eingeht, wobei in Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen mit Pyridin oder o-Phenanthrolin⁹⁾ eine oder beide Molekeln Kohlenoxyd ersetzt werden können, niemals aber das Stickoxyd. Die betreffenden gut kristallisierten Verbindungen wie $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{COSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ oder $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PR}_3)_2$ verhalten sich im übrigen ähnlich wie die entsprechenden substituierten Carbonyl-halogenide.

Die IR-Spektren ermöglichen weitere Einblicke in die Bindungsart und die Struktur der aufgefundenen Substanzen. Hierüber wird demnächst an anderer Stelle eingehend berichtet¹⁰⁾.

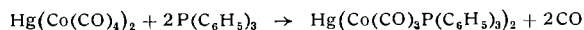
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 393]

Reaktionsweisen von Kobaltcarbonylen

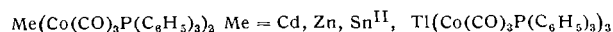
Von Prof. Dr. W. HIEBER und
Dipl.-Chem. R. BREU

Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen
Hochschule München

Bei Untersuchungen über die Reaktionen des unpolar gebauten Kobaltcarbonyl-quecksilbers¹¹⁾ mit Komplexligenanden konnten wir feststellen, daß Triphenylphosphin glatt 1 Molekel CO pro Atom Co substituiert:

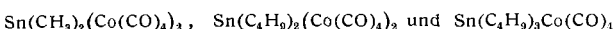


Die analogen Verbindungen mit Triphenylarsin und Triphenylstibin schließen sich an. Es handelt sich um äußerst beständige, in allen gebräuchlichen Mitteln unlösliche Substanzen. Weiterhin wurden monosubstituierte Verbindungen von Kobaltcarbonyl-Cadmium, -Zink, -Zinn sowie -Thallium dargestellt:

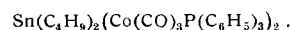


Polar gebaute Tetracarbonyl-Kobaltate wie $[\text{Co}(\text{CO})_4]\text{Na}$ reagieren nicht mit Triphenylphosphin.

Organozinn-kobaltcarbonyle wie

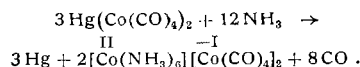


die aus den entsprechenden Organozinnhalogeniden durch doppelte Umsetzung mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ erhalten wurden, gehen ebenfalls eine Substitutionsreaktion mit Triphenylphosphin ein, z. B.



Schließlich wurde auch $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ mit Triphenylphosphin umgesetzt, wobei 1 Mol CO/Fe frei wird. Diese Phosphin-haltigen Verbindungen sind gut kristallisiert, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, wenig löslich in Benzol und relativ beständig an der Luft.

Diese Substitutionsreaktionen unterscheiden sich von den Umsetzungen des $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ mit N- und O-Basen, bei denen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Valenzdisproportionierung dieselben Reaktionsprodukte entstehen wie aus Kobaltcarbonyl¹²⁾, z. B.



Mit Isonitrilen findet eine ähnliche Disproportionierung unter Hg-Abscheidung und Bildung eines Salzes mit $\text{Co}(\text{I})$ -Kation statt¹³⁾.

⁹⁾ W. Hieber u. J. St. Anderson, Z. anorg. allg. Chem. 211, 132 [1933]. — Entsprechende Substitutionsreaktionen mit Isonitrilen, Phosphinen etc. wurden von uns auch am Kobaltnitrosylcarbonyl $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ ausgeführt.

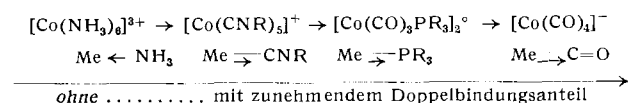
¹⁰⁾ Vgl. auch A. Thalhofer, Diplomarbeit, T. H. München 1955.

¹¹⁾ W. Hieber, E. O. Fischer u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. 269, 308 [1952].

¹²⁾ W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Abeck, Chem. Ber. 86, 700 [1953]; 87, 25 [1954].

¹³⁾ W. Hieber u. J. Sedlmeier, ebenda 87, 789 [1954]; dort weitere Literaturzitate.

Es ergibt sich nunmehr die folgende Reihe der edelgaskonfigurierten Kobaltkomplexe mit verschiedenen Liganden und Oxydationszahlen:



Weitere Untersuchungen sind im Gang und sollen näheren Aufschluß über diese Verhältnisse bringen¹⁴).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

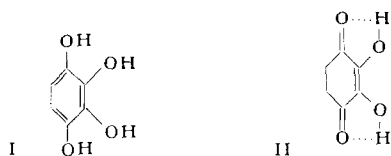
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 394]

Phenol-Keton-Isomerie beim 1,2,3,4-Tetrahydroxybenzol

Von Priv.-Doz. Dr. WALTER MAYER und Dr. ROLF WEISS

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Mit der Isolierung eines Keton-Isomeren des 1,2,3,4-Tetrahydroxybenzols wird eine reversible Phenol-Keton-Umwandlung eines einkernigen Phenols bekannt, bei welchem es gelang beide Formen getrennt zu isolieren. Eine unter Luftausschluß hergestellte, alkalische Lösung von 1,2,3,4-Tetrahydroxybenzol (Apionol) (I) liefert nämlich beim Ansäuern in der Kälte eine neue, isomere Verbindung, für welche die Struktur eines 2,3-Dihydroxy-cyclohex-2-en-1,4-dions (II) vorgeschlagen wird.



1,2,3,4-Tetrahydroxybenzol¹⁵ (I): Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Kristallisiert aus Benzol-Eisessig in feinen Nadeln. Fp 160–161 °C. Eisen(III)-chlorid erzeugt eine tiefblaue Färbung, die rasch nach rotbraun umschlägt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen(II)-Ionen ist die Blaufärbung beständig. R_f 0,64 ± 0,02 (Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2043 b mgl; wäßrige 10 %ige Essigsäure; absteigend chromatographiert) bzw. R_f 0,42 ± 0,02 (Whatman-Papier Nr. 1; Butanol-Eisessig-Wasser-Glycerin¹⁶).

Methylierung von I mit Diazomethan liefert den Tetramethyläther¹⁷ (Fp 87 °C), Acetylierung die entsprechende Tetraacetyl-Verbindung¹⁸ (Fp 141–142 °C). Eine methanolische Lösung von I nimmt in Gegenwart von Palladium-Kontakt bei 20 °C und Normaldruck keinen Wasserstoff auf.

2,3-Dihydroxy-cyclohex-2-en-1,4-dion (II): Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; kristallisiert hieraus in farblosen, schillernden, rechteckigen Blättchen. Die Kristalle sublimieren ab 135 °C. Das Sublimat besteht zunächst aus den Blättchen der Verbindung II, bei einer Sublimationstemperatur von über 150 °C jedoch zur Hauptsache aus den Nadeln des Phenol-Isomeren I. Andererseits bildet sich auch etwas der Verbindung II bei der Sublimierung von reinem I. Das Keton-Isomere II schmilzt bei raschem Erhitzen im Röhrchen zwischen 180 und 185 °C. Es zeigt eine blaue, ziemlich rasch verblassende Eisen(III)-chlorid-Reaktion. R_f 0,78 ± 0,02 bzw. 0,54 ± 0,02 (Ausführung wie oben). Erhitzen mit verdünnten wäßrigen Säuren gibt Aromatisierung zu I. Entsprechend reagiert Acetanhydrid-Schwefelsäure unter Bildung von Tetraacetoxybenzol¹⁸). Die vorsichtige Methylierung der Verbindung II mit Diazomethan führt jedoch zu einem Dimethyläther, der mit Chromsäure zum 2,3-Dimethoxy-benzochinon(1,4)¹⁹ dehydriert wird. Bei der katalytischen Hydrierung unter den oben beschriebenen Bedingungen nimmt Verbindung II leicht 3 Mol Wasserstoff auf. Phthalaldialdehyd kondensiert mit Verbindung II zum 2,3-Dihydroxy-anthraquinon-(1,4)²⁰.

Die beiden Isomeren sind starke Reduktionsmittel und reduzieren Tillmans' Reagens, Silbernitrat und Jod schon in saurer Lösung. Verbindung II verbraucht hierbei genau 1 Mol Jod unter

Bildung eines farblosen Dehydrierungsproduktes, während sich die Verbindung I rotbraun verfärbt und beträchtlich mehr Jod verbraucht.

Weitere Hinweise bezüglich der vorgeschlagenen Formulierungen I und II ergeben sich aus den UV- und IR-Spektren der beiden Isomeren. So zeigt das UV-Spektrum der Verbindung I (λ_{max} 220 m μ , $\log \epsilon$ 3,95; λ_{max} 282 m μ , $\log \epsilon$ 3,22) die erwartete, fast vollständige Übereinstimmung mit dem 1,2,3,4-Tetramethoxybenzol (λ_{max} 220 m μ , $\log \epsilon$ 3,95; λ_{max} 284 m μ , $\log \epsilon$ 3,40), während das Keton-Isomere II (λ_{max} 226 m μ , $\log \epsilon$ 3,76; λ_{max} 308 m μ , $\log \epsilon$ 4,24) sich davon wesentlich unterscheidet. (Alle Messungen in Dioxan). Entscheidende Unterschiede offenbaren sich auch in der IR-Absorption der beiden Isomeren. Vor allem weist das IR-Spektrum des Keton-Isomeren II bei 6,07 μ eine außerordentlich starke Absorption auf, die konjugierten Carbonyl-Gruppen zugeordnet wird, während das Spektrum der phenolischen Verbindung I jegliche Carbonyl-Bande vermissen läßt²¹).

Bei der vorliegenden Isomerie dürfte es sich um einen Grenzfall einer Tautomerie handeln, bei welchem die Aktivierungsenergie zur Umwandlung jedoch so groß ist, daß sie ohne wesentliche äußere Einwirkung nicht erreicht wird. Das gibt sich durch das Fehlen einer Gleichgewichtseinstellung unter normalen Bedingungen zu erkennen. Vermutlich sind es die gleichen Effekte wie beim Phloroglucin oder Resorcin, welche die Entaromatisierung bewirken, nur kann im vorliegenden Fall die gebildete Keton-Form durch Mesomerie und Wasserstoffbrücken-Bildung eine für die Isolierung ausreichende Stabilisierung erreichen. Weitere Untersuchungen an geeigneten Phenolen sind im Gange. Sie werden zu gegebener Zeit an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

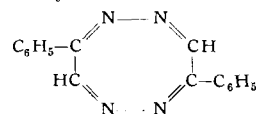
Eingegangen am 17. Oktober 1956 [Z 396]

Über ein Kondensationsprodukt aus zwei Molekeln Benzoyl-glyoxylsäure-methylester- α -hydrazon

Von Dozent Dr. R. PFLEGER, Dr. F. REINHARDT und Apotheker H. G. HAHN

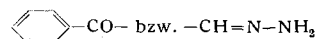
Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen

Vor kurzem berichtete Metzke über ein neues Ringsystem, das 1,2,5,6-Tetraaza-cyclooctatetraen²²), dessen 3,4,7,8-Tetraphenyl-Derivat er aus dem Monohydrazon des Benzils erhielt. Diese Mitteilung veranlaßt uns, auf einen ähnlichen Körper hinzuweisen, der von uns bereits 1955 gefunden wurde²³) und die Befunde von Metzke bestätigt. Bei der katalytischen Hydrierung des Benzoyl-diazoessigsäure-methylesters zum Phenylserin-methylester kann als Zwischenprodukt in etwa 50 %iger Ausbeute das α -Hydrazon des Benzoyl-glyoxylsäure-methylesters gefaßt werden, das durch Kochen in Eisessig oder noch besser in einem Gemisch aus Eisessig und konzentrierter Salzsäure zu etwa 10–20 % in eine Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ (Fp 248 °C) überführt wird, der sehr wahrscheinlich die Struktur des 3,7-Diphenyl-1,2,5,6-tetraaza-cyclooctatetraen-dicarbonsäure-(4,8)-dimethylesters zukommt. Die Verbindung läßt sich zu der entsprechenden Dicarbonsäure verseifen, welche leicht vollständig decarboxyliert wird. Demnach würde der decarboxylierte Verbindung die Struktur des 3,7-Diphenyl-1,2,5,6-tetraaza-cyclooctatetraens zuzuschreiben sein:



Alle diese Verbindungen sind wie das Tetraphenyl-Derivat von Metzke farblos und gegen chemische Einflüsse, abgesehen von Veränderungen an den funktionellen Gruppen, sehr widerstandsfähig. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem des Cyclooctatetraens und erinnert mehr an das aromatischer Körper. Daher muß die Struktur eines 1,2,5,6-Tetraaza-cyclooctatetraens bis zur endgültigen Klärung mit einem gewissen Vorbehalt angenommen werden. Allerdings hat Arndt²⁴) kürzlich die Auffassung vertreten, daß ein 8 π -Elektronensystem, wie es in diesen Ringen vorliegen müßte, das aromatische Verhalten nicht ausschließt, wenn die Einebnung des Ringes möglich ist.

Gegen die Annahme eines kettenförmigen Polyazins mit den Endgruppen



²¹) Für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren sind wir Herrn Dr. H. v. Dietrich (Chem. Inst. d. Universität Heidelberg) sehr zu Dank verpflichtet.

²²) R. Metzke, diese Ztschr. 68, 580 [1956].

²³) F. Reinhardt, Dissert. Erlangen 1955.

²⁴) F. Arndt, Chem. Ber. 89, 730 [1956].

¹⁴) Vergl. R. Breu, Diplomarbeit T. H. München 1955.

¹⁵) Darstellung nach W. Mayer u. R. Fikentscher, Chem. Ber. 89, 517 [1956]. S. dazu a. A. Einhorn, J. Cobliner u. H. Pfeiffer, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 100 [1904] und F. Wessely u. F. Lechner, Mh. Chem. 60, 159 [1932].

¹⁶) O. Th. Schmidt u. R. Lademann, Liebigs Ann. Chem. 571, 41 [1951].

¹⁷) G. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2481 [1889].

¹⁸) F. Wessely u. F. Lechner, Mh. Chem. 60, 159 [1932].

¹⁹) W. Baker u. H. A. Smith, J. chem. Soc. [London] 1931, 2547.

²⁰) F. Weygand, K. G. Kinkel u. D. Tietjen, Chem. Ber. 83, 398 [1950].