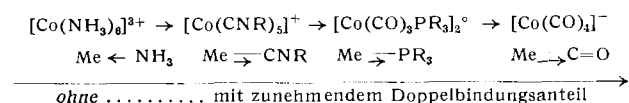


Es ergibt sich nunmehr die folgende Reihe der edelgaskonfigurierten Kobaltkomplexe mit verschiedenen Liganden und Oxydationszahlen:



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.

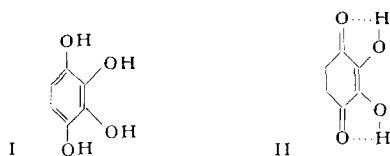
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 394]

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.

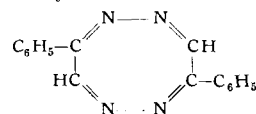
Eingegangen am 17. Oktober 1956 [Z 396]

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

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

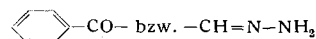
Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen

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].