

Rückstandes in Aceton und Fällern mit Ligroin erhalten wird.

Aus wäßrigen Metallsalz-Lösungen wurden bei Zugabe von Natrium-diäthylthiophosphinat Komplexe des Typs (1) gefällt und aus Isopropanol umkristallisiert. Die Komplexe mit den Zentralatomen Zn(II) (Fp = 186–188 °C), Cd(II) (Fp = 119–122 °C), In(III) (Fp = 133 °C) und Pb(II) (Fp = 99 bis 102 °C) bilden farblose Kristalle, die – wie thermogravimetrische Untersuchungen zeigen – unter Zersetzung schmelzen.

Aus stöchiometrischen Mengen  $(C_2H_5)_2P(S)OH$  und  $CoCO_3$  in siedendem Benzol erhält man nach mehreren Stunden eine tiefblaue viskose Lösung des Co(II)-Komplexes, der aus Isopropanol in intensiv blauen Kristallen (Fp = 186–188 °C) erhalten wird und mit dem Zn(II)-Komplex Mischkristalle bildet.

Sämtliche Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Alkoholen, Aceton) leicht löslich. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß der oktaedrische In(III)-Komplex in Benzol innerhalb eines weiten Konzentrationsbereichs (von ca. 0,005 bis ca. 0,1 mol/l) nahezu monomer vorliegt, während die tetraedrischen Komplexe stark assoziiert sind. Der Assoziationsgrad der tetraedrischen Komplexe nähert sich mit steigender Konzentration einem Grenzwert, der vom Lösungsmittel (siehe Abb. 1) und vom Zentralion (siehe Tab. 1) abhängt; bei Extrapolation auf unendliche Verdünnung resultiert stets das Monomere. Viscosimetrische

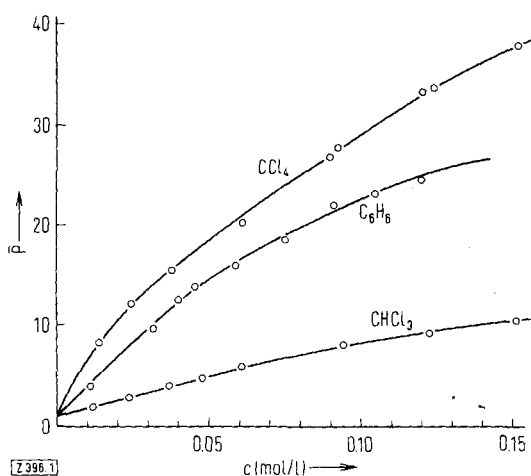


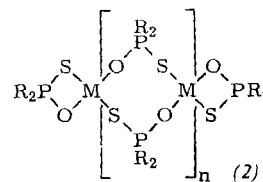
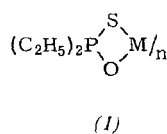
Abb. 1. Aus den osmotrisch [4] ermittelten scheinbaren Zahlenmittel-Molekulargewichten für  $Co[(C_2H_5)_2P(S)O]_2$  bestimmte Assoziationsgrade  $\bar{P}$  bei 37 °C in  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$  und  $CHCl_3$  (Molekulargewicht des Monomeren: 333,27).

Tabelle 1. Mittlere Assoziationsgrade von Komplexen  $M[(C_2H_5)_2P(S)O]_2$  in Benzol bei 37 °C.

mol/l	Cd(II)	Co(II)	Zn(II)
0,01	2,2	4,0	5,6
0,05	2,5	14,0	17,4
0,10	2,5	22,6	23,6
0,15	—	27,4	27,6

Untersuchungen [5] an den Co(II)- und Zn(II)-Komplexen ergeben einen sehr starken Anstieg der reduzierten Viskosität  $\eta_{spez}/c$  mit steigender Konzentration. Auch die Art der Chalkogenatome ist für die Assoziation von Bedeutung. Für die Cd(II)-Komplexe beispielsweise nimmt der Assoziationsgrad in der Reihe  $Cd[(C_2H_5)_2P(S)Se]_2 < Cd[(C_2H_5)_2P(S)S]_2 < Cd[(C_2H_5)_2P(S)S]_2 < Cd[(C_2H_5)_2P(S)O]_2$  von 1,75 bis 2,5 zu (bei  $c = 0,07$  mol/l, osmotr. in Benzol bei 37 °C).

Wir nehmen an, daß die Assoziation über Chelatbrücken gemäß Formel (2) erfolgt, wie dies bereits für Metallkomplexe von Dialkyldithiophosphinsäuren [1,2] und Phosphinsäuren [6] postuliert oder nachgewiesen wurde. Vor allem der Einfluß der Hybridisierung der Metallionen und



der Radien der Donoratome sprechen für unsere Annahme [1], daß aus sterischen Gründen spannungsärmere Brückenstrukturen gebildet werden. Daß bei der Assoziation nicht etwa eine höhere Koordinationszahl angestrebt wird, läßt sich am Co(II)-Komplex zeigen: Die Elektronenspektren ( $\lambda_{max} = 605$  m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,591$ ), aufgenommen an Benzol- und Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen unterschiedlicher Konzentration, zeigen nach Intensität und Lage der Absorptionsmaxima stets eine tetraedrische Koordination des Metalls an [7], die offensichtlich auch in den Kristallen vorliegt, da ein magnetisches Moment  $\mu_{eff} = 4,63$  B.M. gefunden wird [8].

In Pyridin, das als Elektronendonator wirkt, ist der Co-Komplex monomer, das Elektronenspektrum ( $\lambda_{max} = 515$  m $\mu$ ;  $\log \epsilon = 1,496$ ) weist hier auf oktaedrische Koordination des Co hin [7]. In Übereinstimmung hiermit gelang es, rosa Bis(diäthylthiophosphinato)-tetrapyridino-kobalt(II),  $[(C_2H_5)_2P(S)O]_2Co(C_5H_5N)_4$  (Fp = 63–64 °C;  $\mu_{eff} = 4,98$  B.M. [8]; Nichtelektrolyt in Pyridin) zu isolieren, in dem der Phosphinsäurerest als einzähniger Ligand fungiert.

Eingegangen am 2. Dezember 1966 [Z 396]

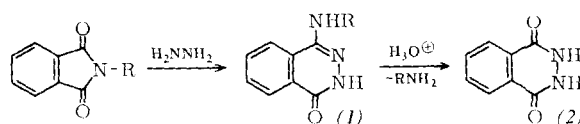
[\*] Prof. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. H. Hertel  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
51 Aachen, Templergraben 55

- [1] W. Kuchen u. J. Metten, Angew. Chem. 72, 584 (1960).
- [2] W. Kuchen, J. Metten u. A. Judat, Chem. Ber. 97, 2306 (1964).
- [3] W. Kuchen u. H. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 333, 71 (1964).
- [4] M. J. R. Cantow, R. S. Porter u. J. F. Johnson, J. polymer Sci. 2, 2547 (1964), unter Verwendung eines Dampfdruckosmometers der Fa. Knauer, Berlin.
- [5] G. V. Schulz u. H. J. Cantow in Houben-Weyl, Bd. III, Teil 1. Georg Thieme, Stuttgart 1955, S. 431.
- [6] B. P. Block, J. Simkin u. L. Ocone, J. Amer. chem. Soc. 84, 1749 (1962); G. E. Coates u. D. S. Golightly, J. chem. Soc. (London) 1962, 2523; C. E. Wilkes u. R. A. Jacobson, Inorg. Chem. 4, 99 (1965).
- [7] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame u. M. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. 83, 4690 (1961); C. K. Jørgensen, Acta chem. scand. 16, 2017 (1962).
- [8] B. N. Figgis u. R. W. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1954, 12.

## Zur Synthese von 4-Amino-phthalazin-1-onen [1]

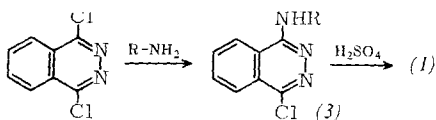
Von W. Flitsch und H. Peters [\*]

N-substituierte Phthalimide reagieren nach der Ing-Manske-Reaktion mit Hydrazin zu primären Aminen und Phthalazin-1,4-dion (2) [2]. 4-Amino-phthalazin-1-one (1), die Zwischenstufen der Reaktion sein sollen [3], waren bisher mit Ausnahme der Stammverbindung (1a),  $R = H$  [4], unbekannt.

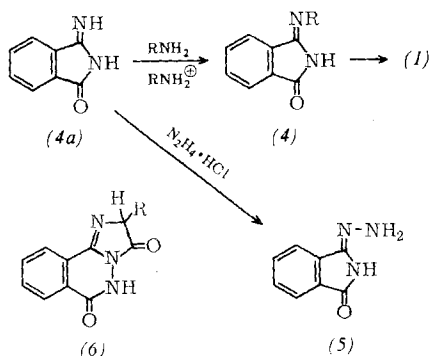


4-Amino-phthalazin-1-one lassen sich auf folgenden Wegen darstellen:

1. Reaktion von 1,4-Dichlorphthalazin [5,7] mit primären Aminen und Hydrolyse der 1-Amino-4-chlorphthalazine (3) mit konzentrierter Schwefelsäure, sofern der Rest R (z.B. H,  $CH_3$ ) stabil ist.



2. Allgemeiner anwendbar ist die Synthese über 3-*N*-substituierte 3-Imino-isoindolin-1-one (4) durch säurekatalysierte Umaminierung von 3-Imino-isoindolin-1-on (4a)<sup>16,81</sup> und Reaktion von (4) mit Hydrazin, die entgegen der Annahme von Elvidge und Linstead<sup>6</sup> zu 4-Aminophthalazin-1-onen (1) führt.



Das von Elvidge und Linstead beschriebene 3-Hydrazonoisoindolin-1-on (5) konnten wir durch säurekatalysierte Reaktion aus (4a) und Hydrazin gewinnen. (4c) und (4d) reagieren mit Hydrazin zu Imidazolo[2,1-*a*]phthalazinen (6),

Verbindung	R	Fp (°C)	Ausb. (%)	$\nu_{C=O}$ (cm <sup>-1</sup> )
(1a) [4]	H	265–266	57–66	1670
(1b)	CH <sub>3</sub>	238	39	1650
(1c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	258	3,4	1650
(1d)	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	200 (Zers.)	78	1625, 1705 (Carboxyl)
(1e)	CH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> H	270 (Zers.)	76	1620, 1695 (Carboxyl)
(3a) [7]	H	221–222	50	
(3b)	CH <sub>3</sub>	223–224	75	
(3c)	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	130–140 (Zers.)	57	
(4b) [6]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	168–169	74	1710
(4c)	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	156–157	81	1700, 1740 (Estergr.)
(4d)	CH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	148–149	79	1690, 1740 (Estergr.)
(5)		195–205 (Zers.)	55	1710
(6a)	H	270 (Zers.)	65	1670, 1700 (Lactam)
(6b)	CH <sub>3</sub>	230–231	57	1670, 1730 (Lactam)

deren alkalische Hydrolyse die 4-Amino-phthalazin-1-one (1d) und (1e) ergibt. Auf die Struktur von (6) wurde aus der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum geschlossen.

Die beschriebenen 4-Amino-phthalazin-1-one lassen sich unter den Bedingungen (Erhitzen mit verd. HCl) der Ing-Manske-Reaktion nicht zu Phthalazin-1,4-dion (2) umsetzen (auch nicht mit konz. HCl); 4-Amino-phthalazin-1-one können daher nicht Zwischenprodukte dieser Reaktion sein.

#### Beispiele:

Zu 1.: (3a) wird in 80-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/2 Std. auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit H<sub>2</sub>O fällt (1a) aus, das aus H<sub>2</sub>O umkristallisiert wird.

Zu 2.: 1 g (4a) wird mit 2 ml 52-proz. Hydrazin in Alkohol gelöst; nach ca. 12 Std. fällt (1a) aus. (4a) wird in der Hitze in Alkohol gelöst und mit überschüssigem wäßrigem Hydrazin-hydrochlorid versetzt; (5a) scheidet sich ab und kann aus Äthanol umkristallisiert werden. Aus (4c) kann mit Hydrazin in Äthanol in der für (4a) angegebenen Weise (6a) gewonnen werden; umkristallisiert wird aus Eisessig.

Eingegangen am 5. Dezember 1966, ergänzt am 13. Dezember 1966 [Z 393]

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Flitsch und Dipl.-Chem. H. Peters  
Organisch-chemisches Institut der Universität Münster  
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[2] H. R. Ing u. R. H. F. Manske, J. chem. Soc. (London) 1926, 2348.

[3] Z.B. G. Spielberger in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. G. Thieme, Stuttgart 1957, Bd. XI/1 S. 80.

[4] E. F. M. Stephenson, J. chem. Soc. (London) 1944, 678.

[5] R. D. Haworth u. S. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1948, 777.

[6] J. A. Elvidge u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1952, 5000.

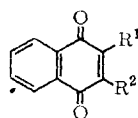
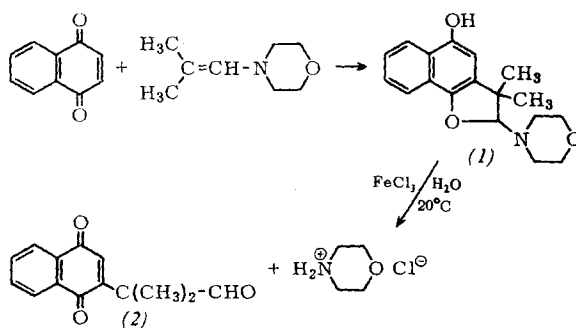
[7] J. Satoda, F. Kusada u. K. Mori, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 82, 233 (1962).

[8] A. Braun u. J. Tcherniac, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2709 (1907).

### Eine einfache Methode zur Einführung einer Formylalkylgruppe in Chinone

Von K. Ley und R. Nast<sup>1\*</sup>

Enamine reagieren mit Chinonen in glatter Reaktion zu 1:1-Addukten<sup>[1]</sup>. Die dabei entstehenden Hydroxycumarane (1) gehen unter der Einwirkung von Oxidationsmitteln, wie FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Salpetersäure oder salpetriger Säure, bereits in wäßriger Suspension unter Abspaltung des Aminrestes in Formylalkylchinone (2) über. Voraussetzung für den glatten Ablauf der Reaktion ist, daß eine *ortho*-Stellung zur Hydroxygruppe in (1) substituiert ist. Die Ausbeuten liegen stets über 70 %.



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fp (°C)	Farbe im festen Zustand
H	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CHO	91–92	gelb
CH <sub>3</sub>	—CHCH <sub>3</sub> —CHO	154–156	gelb
H	1-Formyl-4-methyl-3-cyclohexenyl	140–142	gelb