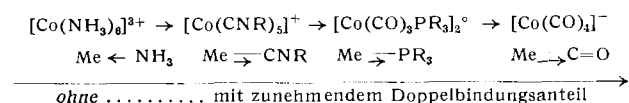


Es ergibt sich nunmehr die folgende Reihe der edelgaskonfigurierten Kobaltkomplexe mit verschiedenen Liganden und Oxydationszahlen:



Weitere Untersuchungen sind im Gang und sollen näheren Aufschluß über diese Verhältnisse bringen<sup>14</sup>).

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

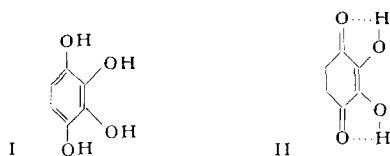
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 394]

## 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-Tetrahydroxybenzol<sup>15</sup> (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-Glycerin<sup>16</sup>).

Methylierung von I mit Diazomethan liefert den Tetramethyläther<sup>17</sup> (Fp 87 °C), Acetylierung die entsprechende Tetraacetyl-Verbindung<sup>18</sup> (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 Tetraacetoxybenzol<sup>18</sup>). Die vorsichtige Methylierung der Verbindung II mit Diazomethan führt jedoch zu einem Dimethyläther, der mit Chromsäure zum 2,3-Dimethoxy-benzochinon(1,4)<sup>19</sup> 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)<sup>20</sup>.

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 ( $\lambda_{\text{max}}$  220 m $\mu$ , log  $\epsilon$  3,95;  $\lambda_{\text{max}}$  282 m $\mu$ , log  $\epsilon$  3,22) die erwartete, fast vollständige Übereinstimmung mit dem 1,2,3,4-Tetramethoxybenzol ( $\lambda_{\text{max}}$  220 m $\mu$ , log  $\epsilon$  3,95;  $\lambda_{\text{max}}$  284 m $\mu$ , log  $\epsilon$  3,40), während das Keton-Isomere II ( $\lambda_{\text{max}}$  226 m $\mu$ , log  $\epsilon$  3,76;  $\lambda_{\text{max}}$  308 m $\mu$ , 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  $\mu$  eine außerordentlich starke Absorption auf, die konjugierten Carbonyl-Gruppen zugeordnet wird, während das Spektrum der phenolischen Verbindung I jegliche Carbonyl-Bande vermissen läßt<sup>21</sup>).

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.

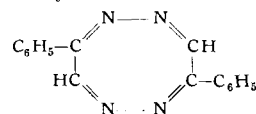
Eingegangen am 17. Oktober 1956 [Z 396]

## Über ein Kondensationsprodukt aus zwei Molekeln Benzoyl-glyoxylsäure-methylester- $\alpha$ -hydrazon

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

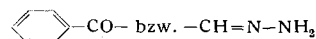
Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen

Vor kurzem berichtete Metzke über ein neues Ringsystem, das 1,2,5,6-Tetraaza-cyclooctatetraen<sup>22</sup>), 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 wurde<sup>23</sup>) 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  $\alpha$ -Hydrazon des Benzoylglyoxylsäure-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 versäufen, 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 Arndt<sup>24</sup>) kürzlich die Auffassung vertreten, daß ein 8  $\pi$ -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



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

<sup>22</sup>) R. Metzke, diese Ztschr. 68, 580 [1956].

<sup>23</sup>) F. Reinhardt, Dissert. Erlangen 1955.

<sup>24</sup>) F. Arndt, Chem. Ber. 89, 730 [1956].

<sup>14</sup>) Vergl. R. Breu, Diplomarbeit T. H. München 1955.

<sup>15</sup>) 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].

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

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

<sup>18</sup>) F. Wessely u. F. Lechner, Mh. Chem. 60, 159 [1932].

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

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

in der decarboxylierten Verbindung, wie es Zimmerman und Lochte<sup>25)</sup> für das von Curtius als Dimethyläthan angesprochene Kondensationsprodukt aus Diacetyl und Hydrazin formuliert haben, sprechen Sublimierbarkeit, Elementaranalyse und IR-Spektrum, in dem die CO-Bande bei 5,8  $\mu$  nicht auftritt.

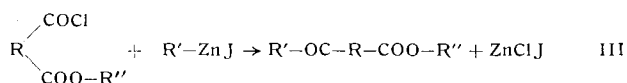
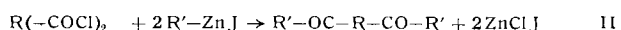
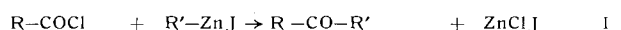
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 389]

## Monoketone, Diketone und Ketoester mit fast quantitativer Ausbeute nach der Organozink-Reaktion\*)

Von HERMANN KLEIN und H. NEFF

Aus der Meß- und Prüf-Abteilung der Badischen Anilin und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh.

Nach der Zink-organischen Synthese<sup>26, 27, 28, 29, 30, 31)</sup> durch Umsetzung von Säurehalogeniden der Mono- und Dicarbonsäuren mit Organozink-Verbindungen können sowohl Monoketone (I) als auch Diketone (II) erhalten werden. Nach der gleichen Methode liefern Esterhalogenide von Dicarbonsäuren<sup>32)</sup> Ketofettsäureester (III):



Die Methode bietet den Vorteil, die relative Stellung der funktionellen Gruppen in der Molekel der Diketone und Ketoester durch Änderung von R, je nach der eingesetzten Dicarbonsäure zu variieren. Sie ist anwendbar auf bifunktionelle Dicarbonsäuren, deren Abstand zwischen den polaren Gruppen größer ist als 4 C-Atome.

<sup>25)</sup> B. G. Zimmerman und H. L. Lochte, J. Amer. chem. Soc. 58, 948 [1936].

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird.

<sup>26)</sup> F. L. Breusch u. F. Baykut, Chem. Ber. 86, 684 [1953].

<sup>27)</sup> G. Bertrand, Bull. Soc. chim. France (3) 15, 765 [1896].

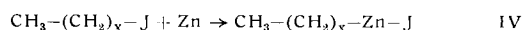
<sup>28)</sup> E. E. Blaise, ebenda (4) 5, 681 [1911]; E. E. Blaise u. A. Köhler; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 148, 491 [1909]; Bull. Soc. chim. France (4) 5, 685 und 691 [1909].

<sup>29)</sup> Anlaß zu diesen Versuchen war die aus der Problemstellung „Weichmachung von Hochpolymeren in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution der Weichmacher“ sich ergebende Forderung nach Modellschubstanzen homologer und isomerer Reihen mit mono- und bifunktionellen polaren Gruppen in der Molekel. Vgl. F. Würstlin u. H. Klein, Kolloid-Z. 123, 136 [1952]; Kunststoffe 42, 445 [1952]; 46, 3 [1956]; Makromolekulare Chem. 16, 1 [1955].

<sup>30)</sup> H. Hundsdiecker, Ber. dtsch. chem. Ges. 75 B, 477 [1942]; E. E. Blaise, ebenda; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 158 505 [1914].

<sup>31)</sup> P. Karrer, F. Canal, K. Zohner, R. Widmer; Helv. chim. Acta XI, 1083 [1928].

Zur Darstellung der Alkyl-zinksalze dient eine Toluol-Äthylacetat-Mischung<sup>36)</sup>, in der Alkyl-Jodid mit einer Zink-Kupfer-Legierung<sup>32)</sup> umgesetzt wird (IV):



Während das Äthylacetat als Reaktionskatalysator wirkt, beschleunigt das legierte Kupfer die Auflösung des Zinks. Die Reaktionsfreudigkeit von Metall und Halogenalkan ist von der Länge des Alkyls abhängig. Mit Ausnahme von Methyljodid, dem ersten Glied der homologen Reihe, verlaufen die Umsetzungen von niederen bis mittleren Alkyljodiden nach einleitender Erwärmung mit kurzer heftiger Reaktion. Höhere Alkyljodide benötigen wesentlich längere Reaktionszeiten<sup>36)</sup>. Man kann das Ende der Reaktion erkennen an der Hydrolysewärme, die frei wird, wenn man das Alkyl-zink-salz mit Wasser zersetzt.

Die zweite Stufe, die Ketonisierung der Säurechloride durch Einwirkung der Alkyl-zinksalze (I, II, III), geht unter beträchtlicher Wärmetönung vor sich.

Das einfache Verfahren liefert vortreffliche Ausbeuten, wenn unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff, z. B. unter trockenem Stickstoff, gearbeitet wird, und anschließend die Toluol-Lösungen der Rohprodukte durch Filtration über eine neutrale Aluminiumoxyd-Säule als Durchlaufchromatogramm gereinigt werden.

Folgende Alkylmonoketone, Alkyldiketone-(1,9) bzw. -(1,10) und einige neue, in der Literatur bisher nicht beschriebene Ester von 9- bzw. 10-Ketofettsäuren wurden so dargestellt (Tabelle 1).

Apparatur: Zwei Vierhalschliffkolben von 1000 und 2000 ml Volumen, mit KPG-Rührer, eingeschlifffenen Gaseinleitungsrohr, Metallkühler mit CaCl<sub>2</sub>-Verschluß, Tropftrichter und Thermometer. Über zwei Seitentuben sind die beiden Kolben mittels Schliffstopfen über einen Rohransatz mit Gasschlauch miteinander verbunden. Durch die gesamte Apparatur wird vor und während der Reaktion ein langsamer, über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneter, N<sub>2</sub>-Strom geleitet.

Beispiel: n-Dodekanon-(6).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>COCl + C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ZnJ → C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> + ZnJCl. 148 Tle. (0,75 Mol) reines n-Pentyljodid, 22 Tle. reines, trockenes Äthylacetat, 44 Tle. wasserfreies Toluol und 98 Tle. Zink-Kupfer-Legierung (0,4 Mol Zink) werden zusammen mit einem Kristall Jod in einen 1000 ml Kolben gegeben. Unter kräftigem Rühren wird mit IR-Heizung die Reaktion in Gang gebracht, die dann bei abgeschalteter Heizung abläuft (10–15 min). Anschließend wird 1 h nachgezogen, dann Rührung und Heizung abgestellt und mit Kältesole gekühlt. Während des Abkühlens werden 44 Tle. Toluol hinzugefügt. Wenn sich die im Überschuß vorhandene Zink-Legierung gut abgesetzt hat, wird die überstehende Pentylzinkjodid-Lösung abdekantiert und sogleich über eine Schlauchbrücke, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in den zweiten vorgekühlten mit 44 Tlen. Toluol beschickten Kolben geleitet.

Es darf kein metallisches Zink mit überlaufen. Wird gut gekühlt und die geschlossene Apparatur mit getrocknetem N<sub>2</sub> durchspült, so tritt keine Erwärmung der sehr stark hygroskopischen und gegen Luftsauerstoff empfindlichen Lösung ein. Zu der dekantierten

<sup>32)</sup> A. Job, R. Reich; Bull. Soc. chim. France (4) 33, 1414 [1923].

<sup>33)</sup> G. Kochendoerfer u. W. Roland, DRP 857045 (BASF).

Nr.	Rationelle Bezeichnung	Formel	Molgew.	% Ausbeute
Alkyl-mono-ketone				
1	n-Oktanon-(4) .....	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> OCC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	128	72,5
2	n-Nonanon-(3) .....	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> OCC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	142	90
3	n-Dekanon-(4) .....	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> OCC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	156	94
4	n-Dodekanon-(6) .....	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> OCC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	184	98
5	n-Tridekanon-(7) .....	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> OCC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	198	99
Alkyl-diketone				
6	n-Tetradekandion-(3,12) .....	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	226	98,5
7	n-Pentadekandion-(4,12) .....	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	240	94
8	n-Hexadekandion-(4,13) .....	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	254	91,5
9	n-Heptadekandion-(5,13) .....	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	268	96
10	n-Dokosandion-(7,16) .....	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	338	71
11	n-Tetrakosandion-(8,17) .....	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	366	82
12	n-Oktakosandion-(10,19) .....	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -COC <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	422	90,5
Alkyl-ketofettsäureester				
13	n-Dodekanon-(9)-säure-(1)-isododecylester .....	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOC <sub>12</sub> H <sub>21</sub>	354	96
14	n-Dodekanon-(9)-säure-(1)-isododecylester .....	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	382	80,5
15	n-Dodekanon-(10)-säure-(1)-isobutylester .....	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	270	98,5
16	n-Dodekanon-(10)-säure-(1)-n-hexylester .....	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	298	95,5
17	n-Dodekanon-(10)-säure-(1)-n-heptylester .....	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	312	87,5
18	n-Tridekanon-(10)-säure-(1)-isobutylester .....	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	284	93,5
19	n-Tridekanon-(10)-säure-(1)-isooktylester .....	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	340	97
20	n-Tridekanon-(10)-säure-(1)-isododecylester .....	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOC <sub>12</sub> H <sub>21</sub>	368	94,5
21	n-Tridekanon-(10)-säure-(1)-isododecylester .....	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	396	87
22	n-Hexadekanon-(10)-säure-(1)-isododecylester .....	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOC <sub>12</sub> H <sub>21</sub>	410	95
23	n-Hexadekanon-(10)-säure-(1)-isododecylester .....	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	438	83

Tabelle 1