

Leopold Horner und Fritz Maurer

Zur Kenntnis der *o*-Chinone, 32¹⁾

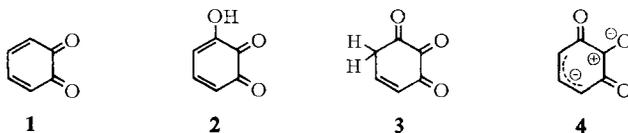
Über Konformationsstudien an vicinalen Tetracarbonylverbindungen und über Isomerieerscheinungen bei Formoinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 24. November 1967)

An Hand UV- und IR-spektroskopischer Daten werden Aussagen über die räumliche Anordnung der Carbonylgruppen in vicinalen Tetraketonen sowie in deren Hydraten gemacht und der konformative Einfluß der Substituenten diskutiert. Formoine können in Abhängigkeit von den Substituenten in der Endiol-Struktur **A** oder in der Dihydrofuranon-Struktur **B** (S. 1792) auftreten. Mit Hilfe von UV- und IR-Daten kann die Strukturzuordnung vorgenommen werden.

Die chemische Reaktivität und die physikalischen Eigenschaften der *o*-Chinone **1** sind durch zwei nachbarständige, in *cis*-Anordnung gebundene Carbonylgruppen bestimmt, die mit zwei *cis*-verknüpften Ringdoppelbindungen in Konjugation stehen. 3-Hydroxy-*o*-chinon (**2**) weist als Benzotropolonbildner²⁾ in der tautomeren Form **3** drei ebenfalls *cis*-fixierte Carbonylgruppen auf, die mit einer *cis*-orientierten C=C-Doppelbindung im Ring in Wechselwirkung stehen. Dem Anion von **3**, dem wir eine zentrale Stellung bei der Benzotropolonbildung einräumen²⁾, kann eine Grenzstruktur **4** zugeordnet werden.



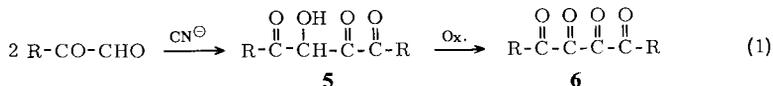
Um ein besseres Verständnis für das chemische Verhalten der Verbindungen vom Typ **1-4** zu erhalten, haben wir offenkettige und ringförmige vicinale Di-, Tri- und Tetraketone aufgebaut und spektroskopisch untersucht. Hierüber sei im folgenden berichtet. Die Synthese von vicinalen Pentacarbonylverbindungen gelang bisher noch nicht.

¹⁾ 31. Mittel.: L. Horner und Th. Burger, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ 29. Mittel.: L. Horner, K. Dölling und E. Geyer, Mh. Chem. **98**, 852 (1967).

Darstellung und spektroskopische Eigenschaften einiger vicinaler Tetraketone

Vicinale Tetraketone **6** erhält man relativ einfach durch Oxydation der sog. Formoime **5**³⁻⁵), die man durch Acyloinkondensation aus Glyoxalen mit Cyanid-Ionen nach (1) darstellen kann.



	R		R
5a, 6a	C ₆ H ₅	5f, 6f	α-Naphthyl
b, 6b	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	g, 6g	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄
c, 6c	2.4.6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	h, 6h	tert.-C ₄ H ₉
d, 6d	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	i, 6i	C ₆ H ₅ , tert.-C ₄ H ₉
e, 6e	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	j, 6j	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄

Formoime sind auch aus acetylierten Isonitrosoverbindungen mit Cyanid-Ionen nach (2) zugänglich.



Nach den Verfahren (1) und (2) haben wir über die zum Teil schon früher beschriebenen Formoime **5a**–**5j** die entsprechenden Tetraketone **6a**–**6j** dargestellt, die eine durch den Substituenten R bestimmte und abgestufte Neigung zur Hydratbildung besitzen. Durch Kondensation eines äquimolaren Gemisches von tert.-Butylglyoxal und Phenylglyoxal konnten die gemischt substituierten Verbindungen **5i** und **6i** aufgebaut werden.

Die *p*-Dimethylamino-Verbindung **5j** konnte weder mit konz. oder verdünnter Salpetersäure, noch mit Kaliumpermanganat in das Tetraketone **6j** umgewandelt werden. Mit Eisen(III)-chlorid bildet sich mit **5j** lediglich eine auch in saurer Lösung beständige Komplexverbindung.

Das Pivaloylformoin **5h** geht im festen Zustand schon bei längerem Stehenlassen an der Luft, schneller aber in Lösung in das rote Tetraketone **6h** über.

Hydratbildung

Die Tetraketone **6a**, **6d**, **6e** und **6g** können bei der Oxydation von **5a**, **5d**, **5e** und **5g** mit Salpetersäure als gelbe Monohydrate isoliert werden; **6b**, das zunächst in der roten, wasserfreien Form anfällt, nimmt an der Luft rasch Wasser auf. Die Verbindungen **6c**, **6f**, **6h** und **6i** entstehen bei der Oxydation in wäßriger Salpetersäure zunächst in der wasserfreien Form. Die gelben Hydrate dieser Tetraketone erhält

³) P. W. Abenius und H. G. Söderbaum, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3034 (1891).

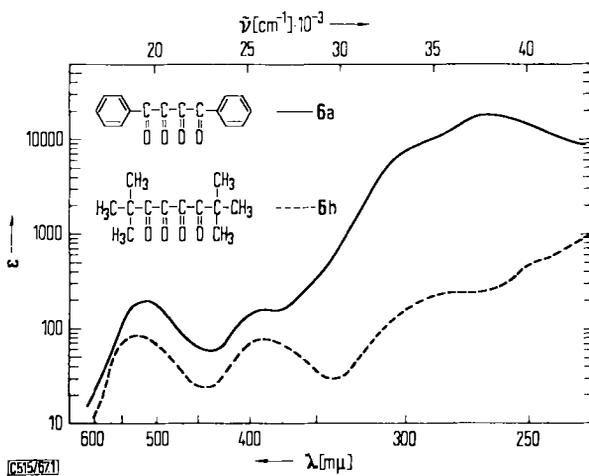
⁴) P. W. Abenius und H. G. Söderbaum, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 3468 (1892).

⁵) P. Ruggli, H. Dahn und P. Fries, Helv. chim. Acta **29**, 302 (1946).

man jedoch, wenn man ihrer acetonischen Lösung Wasser zusetzt. Die Stabilität der Tetraketon-hydrate hängt von der Art der Substituenten R ab. Elektronenacceptoren in der 4-Stellung des Benzolkerns, wie die Nitrogruppe, stabilisieren die Hydrate. So läßt sich das Hydrat des Tetraketons **6g** praktisch nur mit Diphosphorpentoxid entwässern. Tetraketon-hydrate mit Elektronendonatoren in der 4-Position des Benzolkerns geben dagegen das Wasser bereits beim Auflösen in absol. Lösungsmitteln ab. Besonders instabil sind die Hydrate der Tetraketone **6c**, **6h** und **6i**, in welchen R sterisch anspruchsvolle Reste sind. So ist im Dimesityltetraketon **6c** das Wasser so locker gebunden, daß das Hydrat nicht rein isoliert werden kann⁶⁾. Außer mit Wasser bilden die Tetraketone auch mit niedrigen Alkoholen, mit Aminen und Phosphinen lockere Addukte, die jedoch nicht in einheitlicher Form isoliert werden konnten.

UV-Spektren der Tetracarbonylverbindungen **6a**—**6i** und ihrer Hydrate

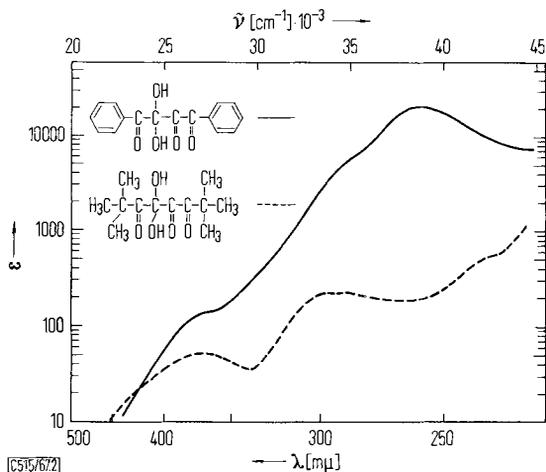
Die UV-Spektren der wasserfreien Tetracarbonylverbindungen in absol. Methylenchlorid⁷⁾ und ihrer Hydrate in Methanol enthält Tab. 1. Sie zeigt, daß das längstwellige Absorptionsmaximum der Tetracarbonylverbindungen im Bereiche von 510—525 m μ liegt. Die geringe Intensität spricht für einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Tetracarbonylsystem. *para*-Ständige Elektronendonatoren verschieben das erste Absorptionsmaximum hypsochrom (**6b**, **6c**, **6d**), Elektronenacceptoren bathochrom (**6e** und **6g**).



Abbild. 1. UV-Spektren von Diphenyltetraketon **6a** und Di-tert.-butyl-tetraketon **6h** in CH_2Cl_2

⁶⁾ A. R. Gray und R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1367 (1934).

⁷⁾ Die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Tetracarbonylverbindungen wägt man am besten als Hydrat ein, versetzt die Methylenchlorid-Lösung mit P_2O_5 und läßt 2—3 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Zur Erfassung der sehr intensiven ersten Phenylbanden muß allerdings so stark verdünnt werden, daß durch geringste Wasserspuren ein Teil der Tetracarbonylverbindung in das Hydrat umgewandelt werden kann.



Abbild. 2. UV-Spektren von Diphenyltetraketon-hydrat und Di-tert.-butyl-tetraketon-hydrat in Methanol

Tab. 1. UV-Absorptionsspektren einiger Tetracarbonylverbindungen (in Methylenchlorid) und der entsprechenden Hydrate (in Methanol) (λ in μm ; S = Schulter) (vgl. Abbild. 1 und 2)

Verbindung	Tetraketone			Tetraketonhydrate	
	λ_{max} (ϵ)				
6a	515 (200)	385 (160)	262.5 (17 700)	362 (S) (145)	257.5 (20 400)
6b	514 (310)	—	276 (19 500)	363 (S) (175)	269 (16 900)
6c	511.5 (140)	—	274 (6800)	443 (S) (45)	265 (4700)
6d	510 (300)	—	302.5 (23 700)	—	294 (21 800)
6e	517 (200)	388 (S) (190)	275.5 (22 300)	365.5 (S) (210)	261 (ca. 6000 ⁸⁾)
6f	512 (380)	—	337 (12 200)	—	314 (9100) 292 (9150) 282 (8500)
6g	524 (150)	—	271 (30 200)	—	269.5 (20 000)
6h	525 (85)	386.5 (80)	270 (240)	371 (50)	294.5 (220) 287.5 (225)
6i	522 (105)	388.5 (90)	257.5 (9700)	367 (140)	253 (7850)

⁸⁾ Die Intensität dieser Bande steigt allmählich an.

Die aliphatisch substituierten Verbindungen **6h** und **6i** absorbieren im gleichen Bereich wie die rein aromatisch substituierten Tetracarbonylverbindungen; nur die Intensitäten liegen etwas niedriger. Aus diesem Verhalten darf geschlossen werden, daß in den Tetracarbonylverbindungen die Konjugation der äußeren Carbonylgruppen mit den benachbarten Phenylgruppen einen nur geringen Einfluß auf die Lage des ersten Absorptionsmaximums ausübt.

Bei den Verbindungen **6a**, **6c**, **6h** und **6i** wird bei ca. 385 μ ein zweites Absorptionsmaximum geringer Intensität beobachtet. Es wird einem zweiten Elektronenübergang innerhalb des Tetracarbonylsystems zugeordnet, da auch hier der Substituent R die Lage des 2. Absorptionsmaximums nicht beeinflusst.

Die Aromatenbanden sind im Vergleich zur Bezugsverbindung **6a** in Abhängigkeit von der Art des Substituenten mehr oder weniger bathochrom verschoben. Die Extinktionskoeffizienten liegen in der Regel zwischen 10^4 und $3 \cdot 10^4$, nur beim Dimesityltetraketone (**6c**) um eine Größenordnung niedriger. Aus dieser Abnahme darf man schließen, daß die dritte Bande einem Elektronenübergang im Bereich der Aromaten und der benachbarten Carbonylgruppe zugeordnet werden kann.

Die niedrige Extinktion der kurzwelligen Bande beim Di-tert.-butyl-tetraketone **6h** spricht für die Existenz eines dritten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs, der sich im Bereich einer einzigen Carbonylgruppe abspielt.

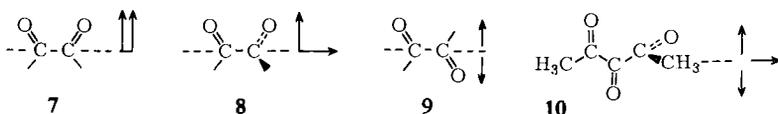
Beim tert.-Butyl-phenyl-tetraketone (**6i**) ist die Intensität der dritten Bande nur etwa halb so groß wie beim Diphenyltetraketone **6a**. Auch dieser Befund spricht dafür, daß an diesem Elektronenübergang der aromatische Kern beteiligt ist.

Bei den nur gelben Hydraten von **6a-6i** liegt das erste Absorptionsmaximum bei 360–370 μ . In einigen Fällen verschwindet diese Bande allerdings im Anstieg der intensiven Aromatenbande. Die Ursache für die starke bathochrome Verschiebung des Dimesityltetraketons **6c** soll später noch besprochen werden.

Die sog. Aromatenbanden sind in Lage und Intensität mit den entsprechenden Banden der Tetracarbonylverbindungen vergleichbar.

Zur räumlichen Anordnung der Carbonylgruppen

Leonard und Mader⁹⁾ haben gezeigt, daß die Wellenlänge des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs eines 1,2-Dicarbonyl-Systems sehr stark von der gegenseitigen Lage der Carbonylgruppen abhängt. An cyclischen α -Diketonen verschiedener Ringgröße wurde beobachtet, daß bei *cis*-koplanarer Anordnung der Carbonylgruppen (**7**) die Wechselwirkung am größten ist und die Absorption nach längeren Wellen verschiebt. Bei einer Verdrehung der Carbonylebenen um 90° (**8**) verschiebt sich die Absorption nach kürzerem Wellenbereich, bei *trans*-koplanarer Konformation (**9**) wird die Absorption wieder längerwellig.



⁹⁾ N. J. Leonard und P. M. Mader, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5388 (1950).

Die *cis*-Stellung **7** wird nur für kleinere Ringe angenommen; die *trans*-Stellung **9** soll in großen Ringen und in offenkettigen, aliphatischen Diketonen vorherrschen.

Den starken Einfluß der räumlichen Anordnung benachbarter Carbonylgruppen auf die Lage des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges zeigen die Beispiele der Tab. 2.

Tab. 2. UV-Absorptionsspektren von offenkettigen und ringförmigen Di- und Triketonen in Methylchlorid (λ in $m\mu$)

Verbindung	$\lambda_{\max} (\epsilon)$						
<chem>CC(=O)CC(=O)C</chem>	441 (20)	<chem>CC(=O)C(C)C(=O)C</chem>	463 (8)		538 ¹⁰⁾		606 (20)
	481 (10)		526 ¹⁰⁾		557 (25)		685 ¹¹⁾ (8.4)

Man sieht, 1., daß cyclische Di- und Triketone (Fixierung der koplanaren *cis*-Anordnung) wesentlich längerwellig absorbieren als die offenkettigen Vertreter, und 2., daß eine durch Ringaufweitung mögliche Abweichung aus der *cis*-Orientierung sich in einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande äußert. Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhanges spricht die gefundene, vom Substituenten unabhängige Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums bei den Tetracarbonylverbindungen der Tab. 1 dafür, daß die räumliche Anordnung der vier benachbarten Carbonylgruppen in allen Fällen gleich ist.

Nach Calvin und Wood¹²⁾ stehen im Triketopentane **10** nur zwei Carbonylgruppen *trans*-koplanar, während die dritte senkrecht zur Ebene der beiden anderen Carbonylgruppen angeordnet ist. Sie begründen diese Aussage durch die Beobachtung, daß das Absorptionsmaximum des Triketopentans im Vergleich zum Diacetyl nur wenig bathochrom verschoben ist (vgl. Tab. 3). Dagegen ist die Differenz sehr groß, wenn man das Aceton mit dem um eine *trans*-koplanare Carbonylgruppe erweiterten Diacetyl vergleicht. Tab. 3 zeigt die Abhängigkeit der Lage der längstwelligsten Bande von der Zahl n der benachbarten Carbonylgruppen.

Tab. 3 zeigt, daß der Schritt vom Triketopentane zum Tetraketohexane mit einer stärkeren Rotverschiebung des ersten Absorptionsmaximums einhergeht; doch läßt diese Beobachtung noch keinen Rückschluß auf die räumliche Anordnung der vier CO-Gruppen in den Tetraketonen zu. Aussagekräftiger ist ein Vergleich des längstwelligsten Absorptionsmaximums bei aromatisch substituierten Di-, Tri- und Tetraketonen (Tab. 3).

¹⁰⁾ K. Adler und R. Reubke, Chem. Ber. **91**, 1525 (1958); Extinktionsangabe fehlt, Lösungsmittel Dioxan.

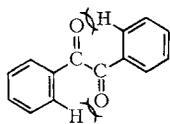
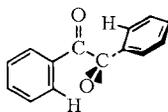
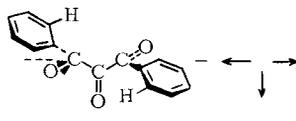
¹¹⁾ C. W. Shoppee, J. chem. Soc. [London] **1936**, 269; Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff.

¹²⁾ M. Calvin und C. L. Wood, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3152 (1940).

Tab. 3. Abhängigkeit der Lage der längstwelligsten Absorptionsbande einiger Ketone von Zahl und räumlicher Anordnung benachbarter Carbonylgruppen in Methylenchlorid (λ in $\mu\mu$; ϵ in Klammern)

Substanz	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4 ¹³⁾
H ₃ C--[CO] _n --CH ₃	275 (29)	441 (20)	463 (8)	525 (85)
C ₆ H ₅ --[CO] _n --CH ₃	313 (57)	395 (37)	460 (58)	522 (105)
C ₆ H ₅ --[CO] _n --C ₆ H ₅	337 (150)	380 (75)	450 (45)	515 (200)

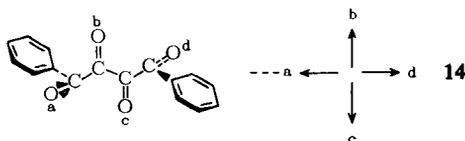
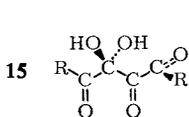
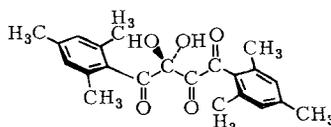
Aus spektroskopischen Untersuchungen¹⁴⁾ an Benzil und seinen Derivaten geht hervor, daß jeweils nur eine Phenylgruppe mit der benachbarten Carbonylgruppe eine Ebene bildet. Dies bedeutet, daß die beiden Carbonylgruppen gegeneinander verdreht sind (**12**), da sich sonst ein zur Carbonylgruppe *o*-ständiger Wasserstoff und die β -Carbonylgruppe behindern würden (**11**).

**11****12****13**

Diese hierdurch erzwungene geringere Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen des Benzils spiegelt sich in der im Vergleich zum Diacetyl kürzerwelligen Lage des ersten Absorptionsmaximums wider (Tab. 3).

Unter der Annahme, daß für das Diphenyltriketone **13** die Koplanarität von Aromat und benachbarter Carbonylgruppe ebenfalls gilt, ist in **13** nur dann keine Behinderung zwischen β -Carbonylgruppe und *o*-Phenylwasserstoff zu erwarten, wenn die jeweils benachbarten CO-Gruppen um ca. 90° gegeneinander verdreht sind (**13**).

Im Gegensatz zum Triketopentan fehlen in **13** zwei *trans*-koplanare Carbonylgruppen, womit die kürzerwellige Lage des 1. Absorptionsmaximums von **13** im Einklang steht. Das Diphenyltetraketone **6a** läßt sich durch eine Ebene derart in zwei Teile zerlegen (**14**), daß wie im Benzil Phenyl- und α -Carbonylgruppe jeweils in

**14****15****16**

¹³⁾ Bei n = 4 entspricht die Absorptionsbande der Di-*tert*-butylverbindung.

¹⁴⁾ N. J. Leonard und E. R. Blout, J. Amer. chem. Soc. **72**, 484 (1950).

einer Ebene liegen; die beiden benachbarten C=O-Gruppen a und b bzw. c und d sind dagegen aus den oben erwähnten sterischen Gründen gegeneinander verdreht. Diese beiden Teile lassen sich dann ohne sterische Behinderung so zusammenfügen, daß die mittleren Carbonylgruppen (b und c) *trans*-koplanar angeordnet sind (14).

Die zweiten Absorptionsmaxima einiger Tetraketone bei ca. 385 μ . lassen sich bei dieser Anordnung der Carbonylgruppen mit der Absorption des Benzils bei 380 μ . vergleichen. Mit dieser Vorstellung stehen auch die hohen Extinktionskoeffizienten im Bereich 250-300 μ . in Übereinstimmung, die wir einem Elektronenübergang im Aroylbereich zuordnen. Stört man jedoch die koplanare Einstellung von Aryl- und Carbonylgruppe, wie dies im Dimesityltetraketone 6c der Fall ist, so verkleinert sich der Extinktionskoeffizient um 60-70%, bezogen auf Diaryltetraketone, in welchen die planare Einstellung der Aroylgruppe nicht behindert ist. Im übrigen nehmen die 4 Carbonylgruppen im Dimesityltetraketone die in Formel 14 beschriebenen und für alle bisher untersuchten Tetraketone typischen Konformationen ein, in denen wahrscheinlich ein Minimum an polaren Wechselwirkungen entfaltet wird.

Die Hydrate der Tetraketone besitzen auf Grund der Lage des ersten Absorptionsmaximums höchstens noch zwei benachbarte Carbonylgruppen, die aber nicht koplanar zueinander orientiert sein können. Wir nehmen daher an, daß das Wasser an eine der mittleren Carbonylgruppen addiert wird (15) und daß die beiden nachbarständigen Carbonylgruppen, sterisch bedingt, gegeneinander verdreht sind.

Eine Ausnahmestellung nimmt das Hydrat des Mesityltetraketons 6c ein (16), dessen erstes Absorptionsmaximum kräftig nach längeren Wellen verschoben ist (λ_{\max} 443 μ). Vermutlich sind in 6c die beiden benachbarten Carbonylgruppen wie im Diacetyl *trans*-koplanar angeordnet, da durch die *o*-ständigen Methylgruppen der Aromat und die α -CO-Gruppen nicht mehr in einer Ebene liegen können.

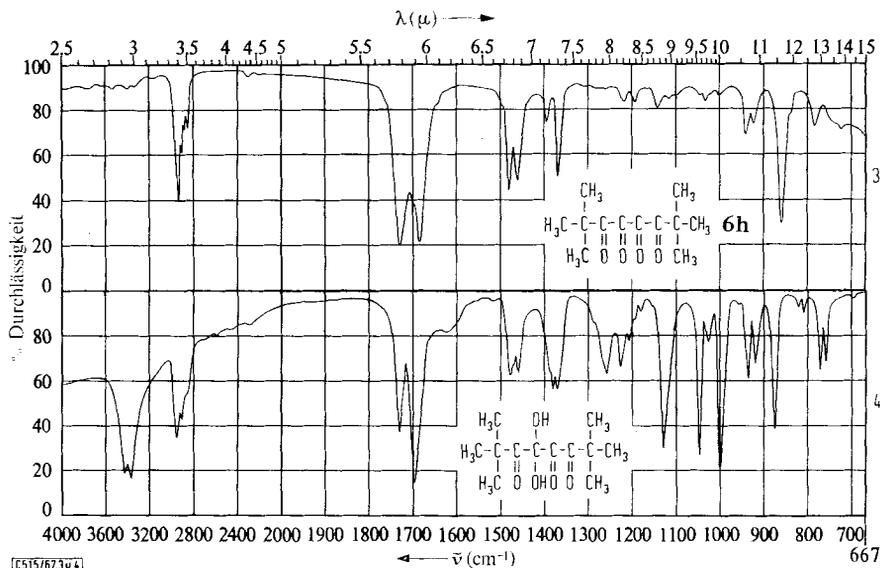
IR-Spektren der Tetracarbonylverbindungen 6a-6i und ihrer Hydrate

Die Tetracarbonylverbindungen und ihre Hydrate haben wir als KBr-Preßlinge vermessen. Mit Ausnahme der reaktionsträgen Verbindungen 6h und 6i nehmen die übrigen Tetracarbonylverbindungen bei der Herstellung des KBr-Preßlings so schnell

Tab. 4. IR-Absorptionsbanden einiger Tetraketone und Tetraketonehydrate ($\tilde{\nu}$ (cm⁻¹); s = stark, m = mittel, w = schwach)

Verbindung	Tetraketone				Hydrate		
	C=O	C=O	Ar-CO-CO	O-H	C=O	C=O	Ar-CO-CO
6a	—	—	—	3330 s	1735 m	1690 s	1660 s
6b	—	—	—	3390 s	1730 m	1685 s	1655 s
6c	1720 s	1665 s	—	—	—	—	—
6d	—	—	—	3320 s	1730 m	1670 s	1655 s
6e	—	—	—	3280 s	1735 m	1685 s	1670 s
6f	1725 s	1670 s	1645 s	3280 s	1730 m	1690 s	1655 s
6g	—	—	—	3380 s	1750 m	1700 s	1685 s
6h	1730 s	1690 s	—	3425 s 3380 s	1730 m	1700 s	—
6i	1735 s	1690 s	1665 s	3425 s 3370 s	1735 m	1690 s	—

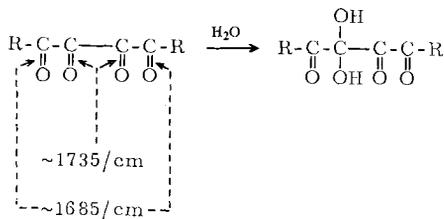
Wasser aus der Luft auf, daß in den Spektren mehr oder weniger starke OH-Banden der Hydrate auftauchen. Bei den Verbindungen **6a**, **6b**, **6d**, **6e** und **6g** können daher nur die Spektren der Hydrate erhalten werden. Umgekehrt war von dem sehr instabilen Hydrat des Dimesityltetraketons **6c** kein einwandfreies IR-Spektrum erhältlich.



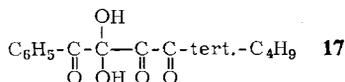
Abbild. 3 und 4. IR-Spektren des Di-*tert*-butyl-tetraketons **6h** und seines Hydrats

Alle untersuchten Verbindungen weisen im Bereich von 1750—1720/cm und 1700—1665/cm zwei Carbonylabsorptionen auf, was sich am einfachsten durch die Anwesenheit unterschiedlicher „innerer“ und „äußerer“ Carbonylgruppen erklären läßt. Bei den wasserfreien Tetracarbonylverbindungen, z. B. **6h**, sind die beiden Carbonylabsorptionen annähernd gleich groß. Bei den Hydraten von **6h** verringert sich die Intensität der kürzerwelligen Bande, wie Flächenbestimmungen zeigen, auf etwa die Hälfte, so daß bei den Tetracarbonylhydraten das Intensitätsverhältnis beider Banden 1735 und 1685/cm wie 1 : 2 liegt (vgl. Abbild. 3 und 4).

Dieses Intensitätsverhältnis wird auch bei anderen Tetracarbonylhydraten angetroffen. Diese Beobachtung bestätigt erneut die Annahme, daß Wasser an eine der mittleren Carbonylgruppen herantritt.

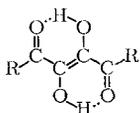
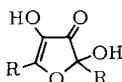
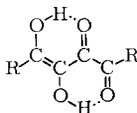
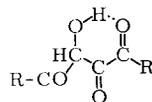


In den Spektren taucht im Bereich 1685–1645/cm immer dann eine starke Absorption auf, wenn die Molekel die Gruppierung Ar–CO–CO enthält. Beim tert.-Butyl-phenyl-tetraketone **6i** läßt sich diese Bande besonders leicht zuordnen. Die wasserfreie Verbindung enthält die Gruppierung Ar–CO–CO; bei der Hydratbildung tritt das Wasser offenbar aus sterischen und elektronischen Gründen an die zum Aromaten β -ständige Carbonylgruppe (**17**). Die starke Bande bei 1665/cm bei **6i** ist im Spektrum des Hydrates völlig verschwunden.



Struktur und Eigenschaften der Formoine

Nach Untersuchungen von *Miyagi, Goto* und Mitarbb.^{15–20} können Formoine in Abhängigkeit vom Substituenten R und dem Lösungsmittel in den Strukturen **A** und **B** auftreten. Andere mögliche Strukturen wie **C** und **D** werden an Hand der UV- und IR-Spektren ausgeschlossen.

**A****B****C****D**

Ein Formoin der Struktur **A** muß im IR-Spektrum wie alle enolisierten Diketone²¹ eine schwache, verbreiterte OH-Bande und eine stark bathochrom verschobene Carbonylbande zeigen (ca. 1600 statt 1700/cm). Beide Carbonylgruppen in **A** sind gleichartig, so daß nur eine CO-Bande erwartet werden kann. Die völlig symmetrische C=C-Doppelbindung darf kein IR-Signal liefern.

Liegt das Formoin in der Dihydrofuranon-Struktur **B** vor, so muß, wie bei enolisierten α -Diketonen²², im Bereiche von ca. 1680/cm eine Carbonylbande auftreten. Außerdem ist bei ca. 1670–1600/cm eine Absorption der unsymmetrisch substituierten C=C-Doppelbindung zu erwarten. Die beiden verschiedenartigen OH-Gruppen müßten an der Aufspaltung der OH-Schwingungsbande erkennbar sein.

Formoine der Struktur **C** und **D** sollten im IR-Spektrum u. a. zwei bzw. drei unterschiedliche Carbonylgruppen zeigen, die aber bisher nicht beobachtet werden konnten.

Die IR-Spektren der Formoine wurden als KBr-Preßling und in Lösung (Chloroform und Tetrahydrofuran) aufgenommen. Die Anfertigung der Lösungsspektren

¹⁵ R. Goto, Y. Miyagi und H. Inokawa, Bull. chem. Soc. Japan **36**, 147 (1963).

¹⁶ Y. Miyagi und R. Goto, Bull. chem. Soc. Japan **36**, 650 (1963).

¹⁷ Y. Miyagi und R. Goto, Bull. chem. Soc. Japan **36**, 961 (1963).

¹⁸ Y. Miyagi, Bull. chem. Soc. Japan **37**, 12 (1964).

¹⁹ R. Goto und Y. Miyagi, Rev. phys. Chem. Japan **34**, 35 (1964).

²⁰ S. Kimura, Y. Miyagi und R. Goto, Bull. chem. Soc. Japan **39**, 1333 (1966).

²¹ R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff und R. R. Brattain, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1068 (1949).

²² R. P. Barnes und G. E. Pinkney, J. Amer. chem. Soc. **75**, 479 (1953).

Tab. 5. IR-Absorptionsbanden einiger Formoine als Preßling und in Chloroform bzw. Tetrahydrofuran (THF) ($\bar{\nu}$ in cm^{-1} ; Intensitätsangaben: s = stark, m = mittel, w = schwach)

Verbin- dung	Festsubstanz					Chloroform			THF		
	O—H	O—H	C=O	C=C	Struktur	C=O	C=C	Struktur	C=O	C=C	Struktur
5a	3435 m	3145 s	1690 s	1610 s	B	—	—	—	1705 ¹⁸⁾	1615 ¹⁸⁾	B
5e	3330 s	3225 s	1690 s	1615 s	B	1700 s	ca. 1610 s	B	1705 s	1635 m	B
5f	3345 m	—	1655 s	—	A	1705 s	—	A	1710 s	1635 s	B
5g	3355 s	3245 m	1695 s	1595 s	B	1705 s	²³⁾	B	1710 s	1595 m	B
5h	3345 m	3165 m	1690 s	1595 s	B	—	—	—	1705 ¹⁸⁾	1630 ¹⁸⁾	B
5i	3225 s	—	1670 s	1585 s	B	1700 s	1610 s	B	1700 s	1630 s	B
5j	3400 w	—	1605 s	—	A	1590 s	—	A	1585 s	—	A

²³⁾ Absorption wegen zu geringer Löslichkeit nicht erkennbar.

erwies sich manchmal wegen der geringen Löslichkeit als schwierig. In diesen Fällen sind im Spektrum nur die CO- und die C=C-Schwingungsbande eindeutig zu erkennen, was aber zur Unterscheidung der Strukturen **A** und **B** genügt.

Die Strukturen **A** und **B** lassen sich in Lösung auch an Hand der UV-Spektren unterscheiden (Tab. 6). Auf Grund der Konjugation von Carbonylgruppen und C=C-Doppelbindung absorbiert **A** längerwellig als **B**^{18, 20}. Außerdem äußert sich die Umwandlung von **B** in **A** in einer Intensitätserhöhung des ersten Absorptionsmaximums.

Tab. 6. UV-Absorptionsbanden einiger Formoie in Chloroform und Tetrahydrofuran (THF) (λ in $m\mu$; S = Schulter)

Verbindung	Chloroform			THF		
	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)	Struktur	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)	Struktur
5a ¹⁸⁾	367 (—)*	240 (—)*	B	354 (13 700)	240 (11 300)	B
5e	426 (S) (3400) 369.5 (12 800)	269 (7000)	A + B	357.5 (14 500)	262 (S) (7750)	B
5f	410 (14 600)	288 (S) (7000) 278 (8200)	A	361.5 (12 600)	293 (S) (8900) 282.5 (9600)	B
5g	393 (17 000)	267.5 (22 400)	B	390 (16 000)	265.5 (20 500)	B
5h ¹⁸⁾	311 (6330)	—	B	308 (7750)	—	B
5i	358 (13 800)	257 (S) (6300)	B	353 (13 800)	255 (S) (4500)	B
5j	460.5 (17 500)	303 (17 300)	A	467.5 (11 450) 391 (11 850)	299 (13 150)	A + B

*) Extinktionsangaben fehlen.

Zur Ausschaltung des Luftsauerstoffs bei der Aufnahme der Spektren wurden die Lösungen sofort in luftdicht verschlossenen Küvetten vermessen. Aus Löslichkeitsgründen konnte das UV-Spektrum des Formoins **5j** nur mit Mühe reproduziert werden, da sich die Lösung beim Stehen relativ rasch verändert.

Die aus den IR- und UV-Messungen abgeleiteten Strukturzuordnungen stimmen fast völlig überein, wie ein Vergleich der Tab. 5 und 6 zeigt. Abweichungen treten nur in zwei Fällen auf: die Lösung von **5e** in Chloroform zeigt vor dem Hauptmaximum bei 369.5 $m\mu$ eine schwache Schulter bei 426 $m\mu$, was auf die Anwesenheit geringer Mengen an Endiol **A** hinweist. Im UV-Spektrum von **5j** in THF lassen sich bei 391 und 467.5 $m\mu$ zwei Absorptionsmaxima ungefähr gleicher Intensität erkennen; wir nehmen an, daß die Isomeren **A** und **B** nebeneinander vorliegen, obwohl sich das Isomere **B** im IR-Spektrum nicht zu erkennen gibt.

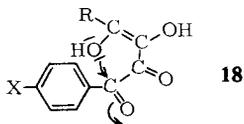
Tab. 7 faßt den von uns und den japanischen Autoren¹⁵⁻²⁰ beobachteten Einfluß der Substituenten und des Lösungsmittels auf die Struktur der Formoime zusammen.

Tab. 7. Einfluß der Substituenten und des Lösungsmittels auf die Struktur der Formoime

Verbindung	R	fest *)	Lösung in	
			CHCl ₃	THF
5a	C ₆ H ₅	B	B	B
5b	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	B	A	B
5c	2.4.6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	A	A	A
5d	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	A	A	B
5e	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	B	A + B	B
5f	α -Naphthyl	A	A	B
5g	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	B	B	B
5h	tert.-C ₄ H ₉	B	B	B
5i	C ₆ H ₅ , tert.-C ₄ H ₉	B	B	B
5j	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	A	A	A + B
5k	CH ₃	A	A	B
5l	(CH ₃) ₂ CH	B	A	B
5m	<i>p</i> -tert.-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	B	B	B
5n	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	A + B	A	B

*) 5a, 5e-j: IR-Messungen als KBr-Preßling; 5b-d, 5k-n: in Nujol.

Tab. 7 zeigt, daß *p*-ständige Elektronendonatoren in der Regel die Endiol-Struktur A begünstigen, während Formoime mit Elektronenacceptoren in *para*-Stellung bevorzugt als Furanon B vorliegen. Elektronenacceptoren erniedrigen die Elektronendichte am α -Carbonyl-C-Atom und unterstützen somit den Ringschluß durch die enolische Hydroxylgruppe, wie es die Formel 18 andeutet.



Ausnahmen von dieser Regel sind die Verbindungen 5e, 5m und 5n sowie die Mesitylverbindung 5c, die ausschließlich in der Endiol-Struktur A vorliegt. Hier wie bei der α -Naphthylverbindung 5f dürften in erster Linie sterische Gründe für die Bevorzugung der Struktur A verantwortlich sein.

Bei den aliphatischen Formoimen nimmt die Tendenz zur Bildung der Isomeren B mit steigender Verzweigung von R zu. Das gemischt substituierte Formoin 5i liegt erwartungsgemäß in der Struktur B vor.

Die Spektren der Lösungen zeigen die schon von Miyagi¹⁸⁾ beobachtete Abhängigkeit der Formoin-Struktur vom Lösungsmittel. In sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln (z. B. THF, Äthanol, Diäthyläther) liegen Formoime bevorzugt als Furanon B vor, das u. a. durch Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen des Lösungsmittels stabilisiert werden kann. Dagegen bildet sich in Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff bevorzugt das Endiol A.

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, sei für Sachmittel, den *Farbwerken Hoechst*, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* und den *Farbenfabriken Bayer* für Chemikalienspenden gedankt.

Beschreibung der Versuche

Nachstehende Verbindungen wurden nach folgenden Literaturangaben dargestellt:

Phenylglyoxal²⁴); *p*-Tolyl-glyoxal²⁴); Mesitylglyoxal²⁵); Anisylglyoxal^{26,33}); *p*-Chlorphenylglyoxal²⁷); α -Naphthylglyoxal²⁸); *p*-Nitro-phenylglyoxal²⁹); tert.-Butylglyoxal³⁰); *p*-Dimethylamino-phenylglyoxal³¹); Benzoylformoin⁵); *p*,*p'*-Dimethyl-benzoylformoin⁴); Mesitylformoin³²); Anisoylformoin³³); *p*,*p'*-Dichlor-benzoylformoin²⁷); Pivaloylformoin¹⁶); Diphenyltetraketon⁵); Di-*p*-tolyl-tetraketon⁴); Dimesityltetraketon³²).

α -Naphthoylformoin (5f): Das *α -Naphthylglyoxal* wird, wie beim *p*,*p'*-Dimethyl-benzoylformoin⁴) beschrieben, in Acetonitril mit einer *Natriumcyanid*-Lösung umgesetzt. Das Reaktionsprodukt fällt beim Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser zunächst als Öl an, das aber über Nacht kristallisiert. Ausb. 65%, aus Acetonitril. Schmp. 159–160° (Sintern bei 154–157°).

C₂₄H₁₆O₄ (368.4) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 78.31 H 4.07

Das Formoin läßt sich nur im Dunkeln unverändert aufbewahren.

p,*p'*-Dinitro-benzoylformoin (5g): Einer Lösung von 3.8 g (19.3 mMol) *p*-Nitro-phenylglyoxalhydrat (frisch aus Wasser umkrist.) in ca. 100 ccm heißem Wasser setzt man bei etwa 75° 5 ccm einer mit Eisessig schwach angesäuerten 10proz. NaCN-Lösung zu. Es fällt sofort eine braungelbe Verbindung aus, die beim Reiben kristallisiert. Ausb. 1.68 g (48%), aus Aceton. Schmp. 214–215°.

C₁₆H₁₀N₂O₈ (358.3) Ber. C 53.64 H 2.81 N 7.82 Gef. C 53.25 H 2.83 N 7.79

Pivaloyl-benzoyl-formoin (5i): Zu einer Lösung von 6.35 g (56 mMol) tert.-Butylglyoxal und 7.50 g (56 mMol) Phenylglyoxal in 40 ccm Äthanol gibt man 5 ccm 10proz. NaCN-Lösung. Nach kurzer Zeit kristallisiert das Formoin aus. Ausb. 10.95 g (79%), aus Benzol. Schmp. 199–200°.

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.58 H 6.65

p,*p'*-Bis-dimethylamino-benzoylformoin (5j): Setzt man einer Lösung von 20.9 g (0.1 Mol) *p*-Dimethylamino-phenylglyoxal-methylalkoholat in 100 ccm warmem Aceton 10 ccm einer 10proz. NaCN-Lösung zu, so fällt unter Aufsieden eine fast schwarze Verbindung aus. Nach Zugabe von etwas verd. Schwefelsäure wandelt sich der Niederschlag in das rote Formoin um. Ausb. 15.8 g (89%). Zur Reinigung löst man das Formoin in einem Gemisch aus 20 ccm konz.

²⁴) H. A. Riley und A. R. Gray, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 509.

²⁵) A. R. Gray und R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 740 (1934).

²⁶) G. Fodor und Ö. Kovács, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1045 (1949).

²⁷) P. Karrer und C. Musante, Helv. chim. Acta **18**, 1140 (1935).

²⁸) R. C. Fuson, W. S. Emerson und H. W. Gray, J. Amer. chem. Soc. **61**, 480 (1939).

²⁹) L. Steinbach und E. I. Becker, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5808 (1954).

³⁰) R. C. Fuson, H. Gray und J. J. Gouza, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1937 (1939).

³¹) R. B. Moffet, B. D. Tiffany, B. D. Aspergren und R. V. Heinzelman, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1690 (1957).

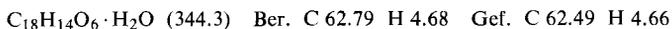
³²) A. R. Gray und R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1367 (1934).

³³) P. Karrer und A. v. Segesser, Helv. chim. Acta **18**, 273 (1935).

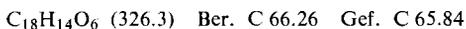
Salzsäure und 80 ccm Wasser, klärt mit Aktivkohle, saugt ab und neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat. Ausb. 11.85 g (67%) des rotbraunen Formoins vom Schmp. 118–121°.



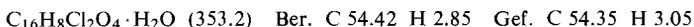
1.2.3.4-Tetraoxo-1.4-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-butan (**6d**): 9.8 g (30 mMol) *p,p'*-Dimethoxybenzoylformoin (**5d**) werden, wie beim Di-*p*-tolyl-tetraketon beschrieben⁴⁾, mit 50 ccm konz. Salpetersäure oxydiert. Das Hydrat kann aus Methylenchlorid durch starkes Abkühlen mit flüssigem Stickstoff umkristallisiert werden. Ausb. 8.7 g (85%). Schmp. 118–119°.



Das wasserfreie Tetraketon erhält man aus dem Hydrat durch Destillation i. Hochvak. Das Tetraketon geht an der Luft bald wieder in das Hydrat über; unter Luftabschluß läßt es sich aufbewahren. Ausb. 66%. Sdp._{0.01} 227–229°, Schmp. 72–75°.

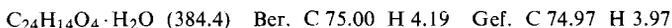


1.2.3.4-Tetraoxo-1.4-bis-[*p*-chlor-phenyl]-butan (**6e**): 21.1 g (62.5 mMol) *p,p'*-Dichlorbenzoylformoin (**5e**) werden mit 80 ccm Salpetersäure oxydiert. Es entsteht das Hydrat, das in wenig Acetonitril heiß gelöst wird. Die rote Lösung färbt sich nach Zugabe von einigen Tropfen Wasser wieder gelb. Beim Abkühlen kristallisiert das Hydrat aus. Ausb. 14.1 g (67%). Schmp. 123–125° (ab 100° Rotfärbung).



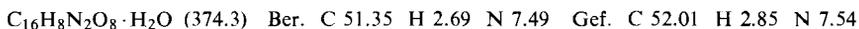
Bei der Destillation im Hochvak. tritt Zersetzung ein.

1.2.3.4-Tetraoxo-1.4-di- α -naphthyl-butan (**6f**): 2.5 g (6.8 mMol) α -Naphthoylformoin (**5f**) werden mit 15 ccm konz. Salpetersäure oxydiert. Der rote Brei wandelt sich unter Wasser in das gelbe Hydrat um. Die Reinigung gelingt durch Umkristallisieren aus wenig Essigester und der 3–4fachen Menge niedrigsiedendem Petroläther. Ausb. 1.9 g (73%). Schmp. 123–125°.



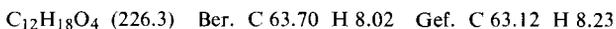
Das wasserfreie Tetraketon erhält man, wenn man eine Lösung des Hydrates in Methylenchlorid auf dem Wasserbad weitgehend einengt. Die Herstellung eines völlig wasserfreien Produktes ist schwierig. Schmp. 134–135°.

1.2.3.4-Tetraoxo-1.4-bis-[*p*-nitro-phenyl]-butan (**6g**): 0.6 g Formoin **5g** (1.67 mMol) werden mit 5 ccm konz. Salpetersäure schwach erwärmt. Nach 15 Min. versetzt man mit 50 ccm Wasser und saugt das gelbe Hydrat ab. Ausb. 0.55 g (88%). Aus Methylenchlorid/Petroläther (40 bis 60°) Ausb. 0.45 g (72%).

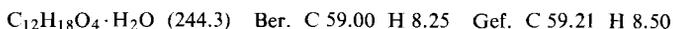


Das wasserfreie Tetraketon läßt sich nicht rein isolieren.

1.2.3.4-Tetraoxo-1.4-di-*tert*-butyl-butan (**6h**): 10.0 g (44 mMol) Pivaloylformoin (**5h**) werden mit 50 ccm konz. Salpetersäure oxydiert. Das Tetraketon scheidet sich als tiefrotes Öl ab. Man verdünnt mit Wasser, nimmt in Methylenchlorid auf und destilliert den Abdampfrückstand i. Vak. Ausb. 8.5 g (86%), Sdp.₁₈ 104°.



Das Hydrat schmilzt bei 62–63° (aus Petroläther).



1.2.3.4-Tetraoxo-1-tert.-butyl-4-phenyl-butan (6i): 10.0 g (40 mMol) *Pivaloyl-benzoyl-formoin (5i)* werden mit 50 ccm konz. *Salpetersäure* oxydiert. Man arbeitet wie bei **6h** auf. Ausb. 6.6 g (66%). Sdp._{0.05} 103–105°.

$C_{14}H_{14}O_4$ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 67.35 H 5.82

Das *Hydrat*, dargestellt durch Zugabe einiger Tropfen Wasser zur Acetonlösung, schmilzt bei 80–83° (Rotfärbung).

$C_{14}H_{14}O_4 \cdot H_2O$ (264.3) Ber. C 63.63 H 6.10 Gef. C 64.00 H 6.19

[515/67]
