

CO und Brücken-CO enthält. Das Massenspektrum von (4) ($m/e = 430, M^+$) und von ^2H -(4) ($m/e = 431$) sichert die Anwesenheit eines H-Atoms im Molekül. Bei Behandlung von gelöstem (4) unter Normalbedingungen mit CO werden $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (2) und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (3) (sowie wechselnde Anteile an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) als einzige IR-aktive Spezies erhalten. Die Struktur von (4) wurde röntgenographisch gesichert (Abb. 1)^[3].

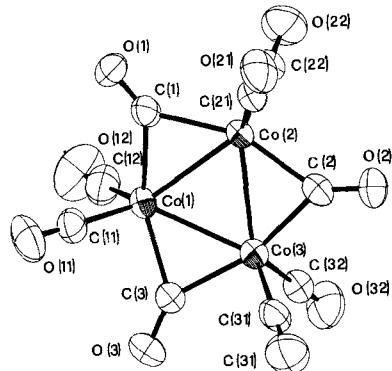
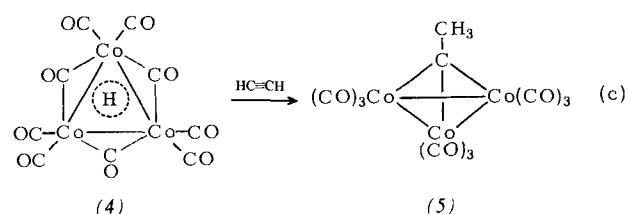


Abb. 1. $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ -Skelett des Clusters $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ (4). Mittelwerte wichtiger Bindungslängen unter Annahme von D_{3h} -Symmetrie: Co–Co 2.459 ± 0.008 , Brücken-CO: Co–C 1.949 ± 0.009 , C–O 1.154 ± 0.017 , terminales CO: Co–C 1.825 ± 0.022 , C–O 1.122 ± 0.012 Å [3].

Bindungslängen und -winkel zwischen Co, C und O zeigen nahezu perfekte D_{3h} -Symmetrie des Molekülskeletts. Ein Differenz-Fourier-Diagramm enthielt viele Maxima mit Elektronendichten zwischen 1.00 und $0.64 \text{ e}/\text{\AA}^3$, alle höchstens 0.8 Å von den Co-Atomen entfernt; nur zwei Maxima (Dichte 0.53 und $0.48 \text{ e}/\text{\AA}^3$) lagen nahe der dreifachen Molekülachse oberhalb und unterhalb der Co₃-Ebene. Diese könnten zwei Positionen des gebundenen H-Atoms entsprechen; möglicherweise besetzt das H-Atom statistisch jeweils eine davon. Diese Hypothese wird indirekt durch Potential-hyperflächenberechnungen^[4] gestützt, die zwei etwa äquivalente Minima sehr nahe beim Bereich mit der erhöhten Elektronendichte ergaben. Die Verfeinerung der beiden Positionen des H-Atoms (unter der Voraussetzung, daß alle H–Co-Abstände gleich sind) konvergierte bei $R = 4.26\%$ mit H–Co-Abständen von $1.93(6)$ Å. Dieses Ergebnis ist jedoch statistisch nicht signifikant.

Die Möglichkeit, daß das H-Atom an eines der O-Atome der CO-Gruppen gebunden ist, wird durch die Einfachheit des IR-Spektrums im CO-Streckschwingungsbereich ebenso wie die terminale Bindung an eines der Co-Atome ausgeschlossen. Demnach dürfte die für Übergangsmetallhydride ungewöhnliche μ_3 -Struktur am wahrscheinlichsten sein^[5].

Nachdem wir die oxidative Eliminierung von CO aus (1) [Gl. (b)] beobachten konnten, verifizierten wir die Möglichkeit einer umgekehrten Reaktion am „ungesättigten“ Cluster (4), d.h. die reduktive Addition eines leichter als CO reduzierbaren Moleküls mit Dreifachbindung. Verbindung (4) reagiert mit Acetylen bei Raumtemperatur zu $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{CH}_3$ (5) [Gl. (c)]^[6] (IR, MS). Diese Vier-Elektronen-Reduktion von Acetylen (unter Beteiligung des Clusters) bildet einen Schritt der Hydrierung zu Ethan. Die photochemische Hydrogenolyse von Co–C-Bindungen ist bekannt^[7].



Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.8 g (3.93 mmol) (1) in 50 ml *n*-Hexan und 10 ml Toluol wurde nach etwa 10 min bei $15^\circ\text{C}/20$ Torr auf -30°C abgekühlt und nach 36 h bei tiefer Temperatur filtriert. Die schwarzen Kristalle wurden kurz im Vakuum getrocknet; Ausbeute 0.18 g (10%) (4).

In einer Lösung von 0.090 g (0.21 mmol) (4) in *n*-Hexan leitete man bei 15°C überschüssiges Acetylen ein. Die leuchtend grüne Lösung wurde dabei sofort rotbraun. Chromatographie (Silicagel, Hexan) nach 0.5 h ergab 0.040 g (42%) (5).

Eingegangen am 2. April 1979 [Z 258]

- [1] G. Fachinetti, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 397.
- [2] G. C. Demiratas, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 99, 2796 (1977); A. K. Smith, A. Theolier, J. M. Basset, R. Ugo, D. Commereuc, Y. Chauvin, ibid. 100, 2590 (1978).
- [3] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, Zellkonstanten (bei 7°C): $a = 17.319(2)$, $b = 6.747(2)$, $c = 11.835(2)$ Å, $\beta = 102.36(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{rec}} = 2.113 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\mu = 38.3 \text{ cm}^{-1}$ (MoK_α), Transmissionsfaktoren $0.7-0.5$, keine Absorptionskorrektur, $\omega/2\theta$ -Scan ($3 \leq \theta \leq 30^\circ$), 3778 Reflexe, davon 2027 [$I < 3\sigma(I)$] unbeobachtet; lineare Korrektur für 4% Intensitätsverlust während der Aufnahmzeit. Lösung mit direkten Methoden (Programm SHELX-76; G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England). Verfeinerung bis $R = 4.35\%$ für alle beobachteten Reflexe.
- [4] Programm HYDEX 1978; A. G. Orpen, A Program for Locating Hydrides, University of Cambridge, England.
- [5] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, F. J. Rotella, Inorg. Chem. 15, 1843 (1976), zit. Lit.
- [6] D. Seyerth, J. E. Hallgren, P. L. K. Hung, J. Organomet. Chem. 50, 265 (1973).
- [7] G. L. Geoffrey, R. A. Epstein, Inorg. Chem. 16, 2795 (1977).

Regioselektive Alkylierung von 1,4,5-Trihydroxy-9,10-anthrachinon mit Formaldehyd und Glyoxalsäure^[**]

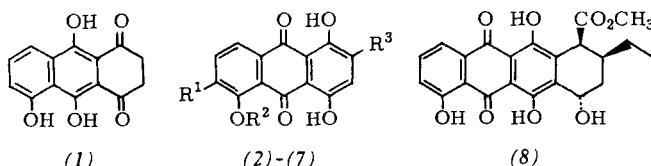
Von Karsten Krohn^[†]

Zum Aufbau des tetracyclischen Ringsystems der cytostatisch wirkenden Anthracyclin-Antibiotica gewinnen neben Diels-Alder-Reaktionen^[1] intramolekulare Cyclisierungen vom Typ der Marschalk-Reaktion^[2] an Bedeutung, da diese die Synthese von Anthracyclinen mit Methoxycarbonylgruppe an C-10^[3] sowie eine einfache Lösung des Problems der Regioselektivität^[4] ermöglicht. Die Leukoverbindung (1) ergab bei Marschalk-Alkylierung^[2] mit geradkettigen Aldehyden (C_2 – C_4) mit zufriedenstellender Regioselektivität (80–90%) die an C-2 alkylierten Produkte^[5]. Wir beschreiben hier die Umsetzung von (1) mit Formaldehyd oder Glyoxalsäure als einfache Alternative zu bekannten^[6] Synthesen von Anthracyclin-Vorstufen.

Bei der Reaktion von (1) mit diesen Aldehyden (wässrige Natronlauge, 50 – 60°C ^[5]) entstanden mehrfach alkylierte Produkte sowie chromatographisch nicht unterscheidbare, an C-2 und C-3 alkylierte Verbindungen. Bei -5 bis -3°C (12 h) in methanolischer Kalilauge bildete (1) mit Formaldehyd jedoch regioselektiv (18–21% Ausb.) 2-(Hydroxymethyl)-1,4,5-trihydroxy-9,10-anthrachinon (3). Durch Filtrieren über eine kurze Silicagelsäule (3×20 cm, Dichlormethan) wurden etwa 60% (1) zurückgewonnen; das polare (3) ließ sich durch Eluieren mit Dichlormethan/2% Methanol isolieren. Die Konstitution von (3) wird durch NMR-Verschiebung von 1-OH zu tiefem Feld ($\Delta\delta = 0.38$ ppm) bestätigt und chemisch durch Reduktion mit alkalischem Dithionit zu Islandicin (4)^[6] bewiesen. (3) ist eine attraktive Vorstufe für Anthracyclinen^[6b].

[†] Dr. K. Krohn
Institut für Organische Chemie und Biochemie,
Abt. Biochemie, der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Synthetische Anthracyclinen, 9. Mitteilung. Ich danke Dr. R. Merten, Bayer AG, für 1,4,5-Trihydroxy-9,10-anthrachinon. – 8. Mitteilung: K. Krohn, K. Tolkein, Chem. Ber., im Druck.



(2)-(5), $R^1=R^2=H$; (2), $R^3=H$; (3), $R^3=CH_2OH$; (4), $R^3=CH_3$; (5), $R^3=CH_2CO_2CH_3$; (6), $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=CH_2CO_2CH_3$; (7), $R^1=R^3=CH_2CO_2CH_3$, $R^2=H$

Die analoge Umsetzung von (1) mit Glyoxylsäure und anschließende Reduktion sowie Veresterung der primär gebildeten α -Hydroxysäure ergab den Monoester (5) in 33% Gesamtausbeute. Geringe Mengen (<5%) des an C-3 substituierten Anthrachinons konnten durch Umkristallisieren aus Chloroform abgetrennt werden. Die Zuordnung der Konstitution gelang auch hier durch die NMR-Verschiebung von 1-OH ($\Delta\delta=0.40$ ppm). Aus einigen Ansätzen ließ sich auch der Diester (7) in etwa 1% Ausbeute isolieren. Methylierung von (5) mit überschüssigem Diazomethan^[7] führte selektiv in 55% Ausbeute zum Monomethylether (6), der sich als Edukt für die Zweitalkylierung an C-3 und die weitere Umwandlung in ϵ -Rhodomycinon eignet^[3a]. Ausgehend von (5) gelang die Synthese von 9-Desoxy- ϵ -rhodomycinon (8) in nur zwei Stufen^[3c].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (5): Eine Lösung von 10.16 g (40 mmol) (1) [bereitet aus (2) durch Reduktion mit alkalischem Dithionit und Ausfällen mit verd. Schwefelsäure] in 500 ml 0.5 N methanolischer KOH wird mit Eis/Kochsalz (Innentemperatur -5 bis -3 °C) gekühlt und unter Stickstoff tropfenweise (6 h) mit einer Lösung von 3.68 g (40 mmol) Glyoxylsäurehydrat in 100 ml Methanol versetzt. Nach insgesamt 12 h wird mit 500 ml 1 N HCl angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, in 400 ml 1 N wässriger NaOH gelöst, unter N_2 mit 8.30 g (40 mmol) Natriumdithionit (85proz.) versetzt und 2 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird bei Raumtemperatur 3 h lang ein kräftiger Luftstrom durch die Lösung geleitet, mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Das rohe (5) wird ca. 12 h in einer Mischung aus 1 l Chloroform, 10 ml Methanol und 5 ml konz. Schwefelsäure gekocht. Die Lösung wird zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und über eine kurze Silicagelsäule (3 × 20 cm) filtriert. Aus der ersten Fraktion (Chloroform) werden 2.20 g (2) zurückgewonnen, dann wird (5) eluiert; $F_p=197-200$ °C (Chloroform); Ausb. 4.33 g (33%); IR (KBr): 1730 (C=O), 1598 cm⁻¹ (Chinon, cheliert); ¹H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): $\delta=3.75$ (s; 3H, CO_2CH_3), 3.79 (s; 2H, CH_2), 7.36 (dd, $J_{6,7}=8.1$, $J_{6,8}=1.1$ Hz; 1H, 6-H), 7.71 (t; 1H, 7-H), 7.89 (dd, $J_{7,8}=7.4$, $J_{6,8}=1.1$ Hz; 1H, 8-H), 12.21, 12.26 (je s, 2H, 2 OH), 13.44 (s; 1H, 1-OH).

Eingegangen am 8. Mai 1979 [Z 262]

- [1] Übersicht: T. R. Kelly, *Annu. Rep. Med. Chem.*, im Druck.
- [2] C. Marschalk, F. Koenig, N. Ouroussoff, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 1545 (1936).
- [3] a) K. Krohn, M. Radloff, *Chem. Ber.* 111, 3823 (1978); b) K. Krohn, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 394; (M) 1978, 4762; c) *ibid.*, im Druck.
- [4] F. Suzuki, S. Trenbeath, R. D. Gleim, C. J. Sih, *J. Org. Chem.* 43, 4159 (1978).
- [5] L. H. Harwood, L. C. Hodgkinson, J. K. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 712.
- [6] a) M. Braun, *Angew. Chem.* 90, 1000 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 945 (1978); b) C. J. Sih et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 242.
- [7] R. J. Blade, P. Hodge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 85.

Kolloidale Redoxkatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung und die lichtinduzierte Wasserstoffentwicklung aus Wasser^[**]

Von John Kiwi und Michael Grätzel^[*]

Es ist bekannt, daß Redoxkatalysatoren wie PtO_2 und IrO_2 die Entwicklung von Sauerstoff^[1] und die lichtinduzierte Entwicklung von Wasserstoff^[2,3] aus Wasser fördern. Fernziel solcher Arbeiten sind Systeme, in denen die Spaltung von Wasser durch sichtbares Licht mit hoher Ausbeute gelingt. Wir fanden jetzt, daß kolloidale Ruthenium(oxid) und andere kolloidale Metalle die Entwicklung von Sauerstoff und die lichtinduzierte Entwicklung von Wasserstoff aus Wasser besser als weniger fein verteilte Stoffe katalysieren.

Die Kolloide wurden durch Lichtstreuungsmessungen^[4] charakterisiert. Abbildung 1 zeigt Korrelationsfunktionen, die mit Polyvinylalkohol (PVA) allein und mit Ru in Gegenwart von PVA als Schutzkolloid erhalten wurden. Aus den Korrelationszeiten läßt sich der hydrodynamische Radius berechnen (Tabelle 1); demnach handelt es sich um kolloidale Dispersionen.

Tabelle 1. Auswertung von Korrelationsmessungen nach der Stokes-Einstein-Gleichung. D = Diffusionskoeffizient, τ = Zerfallskonstante, r_h = hydrodynamischer Radius (für 25 °C).

$$D = k T / (6\pi\eta r_h); D = 1 / (2K^2\tau), K = 1.039 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ [4]}$$

Substrat	D [cm ² /s]	τ [ms]	r_h [Å]
Polyvinylalkohol (PVA) (MG = 60000)	$2.3 \cdot 10^{-7}$	19.7	101
Ru-Kolloid (aus $RuCl_3$) PVA	$8.5 \cdot 10^{-8}$	56.0	280
Pd-Kolloid (aus $PdCl_2 \cdot H_2O$) PVA	$4.7 \cdot 10^{-8}$	101.2	500
Pt-Kolloid (aus H_2PtCl_6) PVA	$3.6 \cdot 10^{-8}$	132.1	564

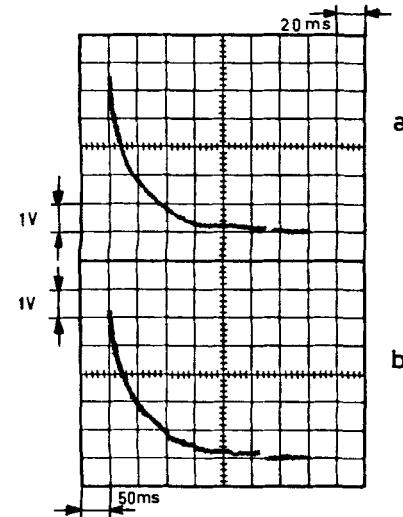


Abb. 1. Autokorrelationsfunktion für a) Polyvinylalkohol (PVA, MG = 60000, $\Theta=4.5^\circ$) und b) Ruthenium mit PVA als Schutzkolloid. Meßzeit 2 ms, Datensammlung 10 min, Ru-Konzentration $3.3 \cdot 10^{-4}$ mol/l. 1 V in der Ordinate entspricht $0.2 \cdot 10^{20}$ Impulsen (gemessen mit einem Autokorrelator, Auflösung 0.1 μm - 64 Kanäle).

[*] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. J. Kiwi

Institut de chimie physique, École Polytechnique Fédérale
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 4.061.76-04) sowie von der Ciba-Geigy, Basel, unterstützt.