

89. Welkstoffe und Antibiotika

41. Mitteilung [1]

2,4-Dimethoxy-8-hydroxy-, 2,4-Dimethoxy-7-hydroxy- und 1,3,4-Trimethoxy-6-hydroxy-9-methyl-phenanthren

von **Christian Egli, Josef Seres, Kurt Steiner, Salah E. Helali**
und **Emil Hardegger**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(18. II. 74)

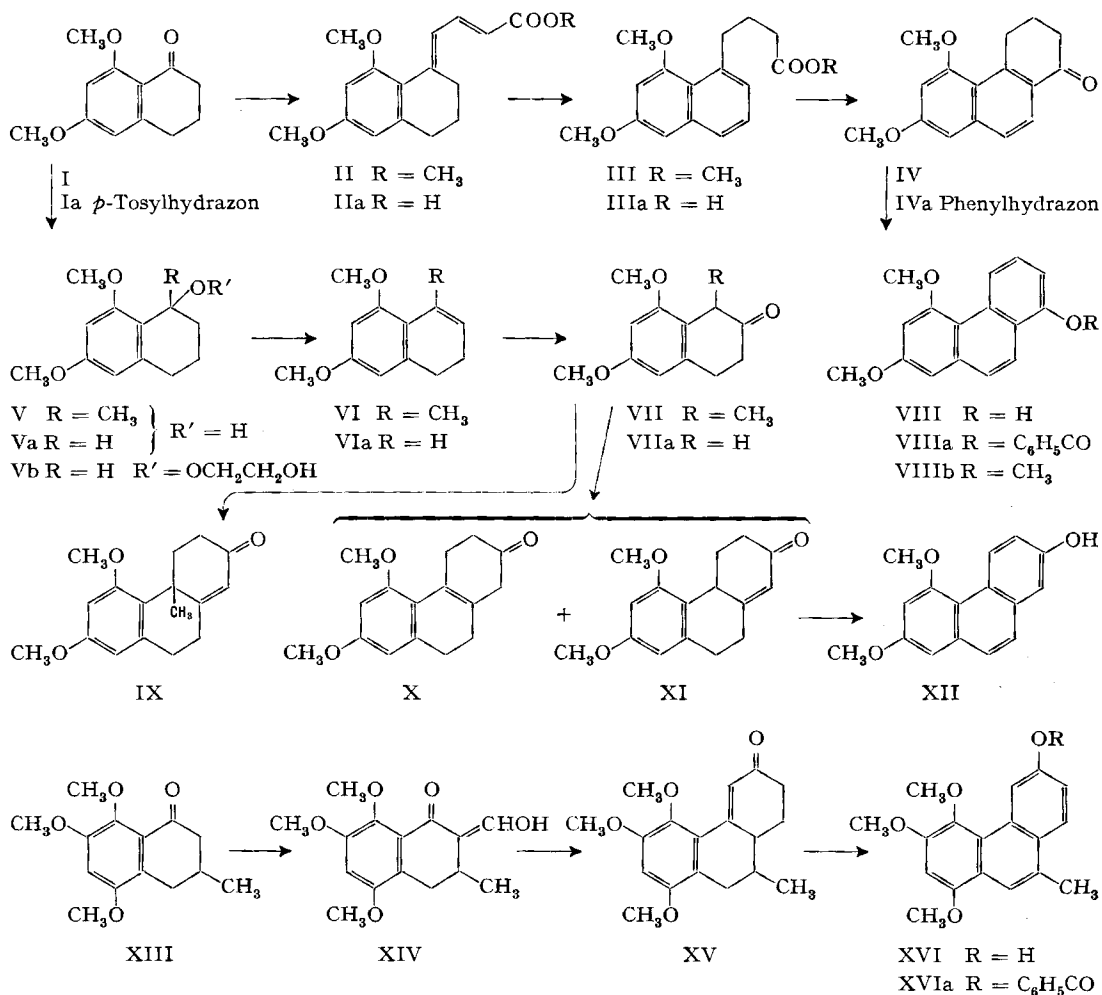
Zusammenfassung. Aus den Tetralonen I und XIII wurden auf zwei verschiedenen Wegen die Phenanthrene VIII bzw. VIIIb und XVI hergestellt. Versuche zur Synthese von Orchinol (2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-9,10-dihydrophenanthren) scheiterten in der partiellen Dehydrierung der tricyclischen Ketone X und XI und führten unter vollständiger Aromatisierung zum Dehydroorchinol (XII).

Die Synthesen von 2,4-Dimethoxy-8-hydroxyphenanthren (VIII) und von 1,3,4-Trimethoxy-6-hydroxy-9-methyl-phenanthren (XVI) erfolgten im Zusammenhang mit Untersuchungen über Orchinol [2] [3], Loroglossol [2] und Hircinol [4]. Sie sind auch von Interesse im Hinblick auf neuere Arbeiten über *Combretum*-Inhaltsstoffe [5]. Die Präparate VIII und XVI sollen auf antibiotische und insektizide Wirkung geprüft werden. Versuche, ausgehend von 6,8-Dimethoxytetralon (I) [3], führten, nicht wie erwartet, zu Orchinol (2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-9,10-dihydrophenanthren), sondern erneut [1] zu Dehydroorchinol (XII).

Zur Herstellung von 2,4-Dimethoxy-8-hydroxyphenanthren (VIII) wurde 6,8-Dimethoxytetralon (I) [3] mit γ -Bromcrotonsäuremethylester [6] nach *Reformatzki* in ca. 20proz. Ausbeute zum krist. 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtyliden-crotonester II umgesetzt, der nach einer Vorschrift von *Stork* [7] mit Pd/C bei 200° in ausgezeichnete Ausbeute zum öligen, einheitlichen Naphthylbuttersäureester III isomerisiert wurde. Alkalische Verseifung des Esters III und Cyclisierung der krist. Naphthylbuttersäure IIIa mit Polyphosphorsäure [8] gab das als Phenylhydrazon IVa charakterisierte, krist. Dimethoxytetrahydrophenanthron IV, welches mit Pd/C bei 180–200°, ebenfalls in sehr guter Ausbeute, zu dem als Benzoat VIIIa und als Methyläther VIIIb charakterisierten 2,4-Dimethoxy-8-hydroxyphenanthren (VIII) führte.

Die Synthese des 1,3,4-Trimethoxy-6-hydroxy-9-methyl-phenanthrens (XVI) begann mit dem aus der Javanicin-Synthese zur Verfügung stehenden 3-Methyl-5,7,8-trimethoxy-tetralon (XIII) [9] und führte über die Hydroxymethyliden-Verbindung XIV, welche mit Methylvinylketon zum ungesättigten tricyclischen Keton XV und nachfolgender Dehydrierung zu XVI völlig analog der Synthese des 2,4-Dimethoxy-6-hydroxyphenanthrens [3] verlief.

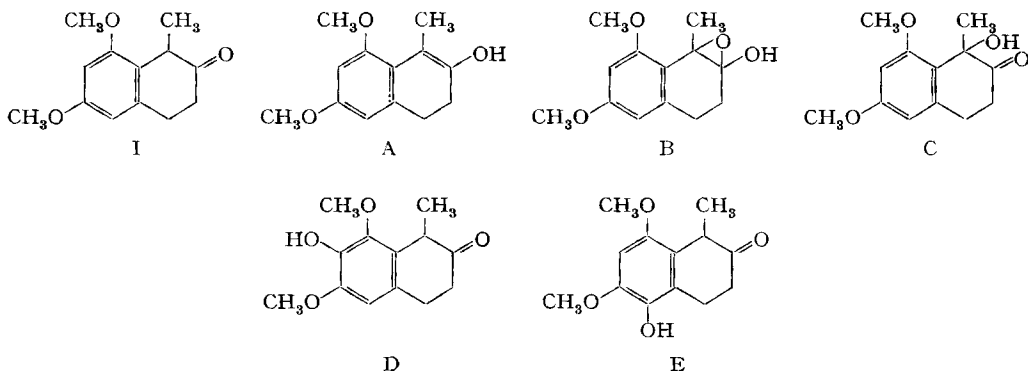
In den Versuchen zur Synthese des Orchinols (2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-9,10-dihydrophenanthren) wurde zunächst das bereits erwähnte 6,8-Dimethoxytetralon (I) mit Methylmagnesiumjodid zu dem nicht isolierten tertiären Alkohol V und der



unter Wasserabspaltung verlaufenden Destillation von V zum 4-Methyl-5,7-dimethoxy-1,2-dihydronaphthalin (VI) umgesetzt. Das Dialin VI reagierte mit Peressigsäure, offenbar über das 1,2-Epoxid, zum 1-Methyl-6,8-dimethoxy-tetral-2-on (C₁₃H₁₆O₃) (VII)¹⁾. Das β -Tetralon VII war gegen Basen empfindlich und zeigte eine schwache Tetralonblaureaktion [11]. Als krist. Nebenprodukt entstand eine Verbindung C₁₃H₁₆O₄, die im IR.-Spektrum eine Hydroxylbande bei 3540 cm⁻¹ und die Carbonylbande eines Sechsringketons bei 1710 cm⁻¹ aufwies. Aufgrund dieser Befunde und einer analogen Beobachtung [12] wurde angenommen, dass die im Reaktionsgemisch enthaltene überschüssige Peressigsäure die intermediär gebildete Enolform A des β -Tetralons über das Epoxid B zum 1-Hydroxy-1-methyl-6,8-dimethoxy-tetral-2-on (C) oxydiert habe. Das NMR.-Spektrum schloss diese Struktur aus. Das Signal einer Hydroxylgruppe war wohl vorhanden, doch sollte das 1-

¹⁾ Vgl. [10].

Methyl im 1-Hydroxy-2-keton C als Singulett erscheinen, während es bei 1,32 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 7,5 Hz vorlag. Die Integration gab die Anwesenheit eines einzigen aromatischen Protons. Das Nebenprodukt $C_{13}H_{16}O_4$ ist deshalb als 1-Methyl-5(oder 7)-hydroxy-6,8-dimethoxy-tetral-2-on E oder D zu bezeichnen, wobei aus sterischen Gründen die 5-Stellung der Hydroxylgruppe, Struktur E, wahrscheinlicher ist²⁾.



Das 1-Methyl-tetralon VII wurde mit Methylvinylketon in Anlehnung an eine Vorschrift von G. Stork & J. W. Schulenberg [14] zum tricyclischen α , β -ungesättigten Keton IX kondensiert. Es wurde erwartet, dass sich diese Verbindung pyrolytisch unter Abspaltung von Methan in Orchinol oder bei dehydrierender Pyrolyse in Gegenwart von Pd/C in Dehydroorchinol (XII) umwandeln liesse, doch verliefen alle in dieser Richtung angestellten Versuche vergeblich.

Um die in der Endstufe offenbar störende Methylgruppe zu eliminieren, wurden die Versuche auf die tricyclischen Ketone X und XI ausgedehnt, welche über das Dialin VIa und das krist. β -Tetralon VIIa erhältlich waren. Das Dialin VIa war durch dehydratisierende Destillation des aus dem Tetralon I erhältlichen Tetralols Va³⁾ leicht zugänglich, während eine japanische Vorschrift [15], die über das Tosylhydrazon Ia und den Glycoläther Vb geht, unbefriedigende Resultate ergab. Mehrere Versuche zur Dehydrierung des Gemisches der tricyclischen Ketone X und XI lieferten stets nur Dehydroorchinol (XII), aber kein Orchinol.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 3.598.71 und frühere) und der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Herstellung von 2,4-Dimethoxy-8-hydroxy- und 2,4,8-Trimethoxy-phenanthren (VIII und VIIIb). – γ -(6,8-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyliden)-crotonsäuremethylester (II). 30 g Zinkspäne, mit 2N HCl angeätzt, mit Wasser und Aceton gewaschen und 15. Min. im Vakuum bei 100° getrocknet, wurden in 100 ml abs. Benzol mit 2 g $HgCl_2$ 30 Min. belassen. Nach

²⁾ Vgl. dazu [13].

³⁾ Wenn das aus dem Tetralon I mit Lithiumalanat hergestellte Tetralol Va, welches bereits Dialin VIa enthielt, nicht völlig neutral gewaschen wurde, so entstanden bei der Destillation grössere Mengen eines krist. schwer zu reinigenden Nebenprodukts, welches nicht näher untersucht wurde.

Zugabe von 15 g 6, 8-Dimethoxytetralon, 15 g γ -Brom-crotonsäuremethylester und einem Kristall Jod wurde die Mischung unter Rühren unter Rückfluss erhitzt, worauf sich allmählich ein rotbrauner Niederschlag bildete. Nach 1 Std. wurden nochmals 15 g Zinkspäne und 15 g γ -Brom-crotonsäuremethylester zugegeben, 6 Std. weitergekocht, über Nacht bei 20° stehengelassen, mit Eis versetzt, mit Essigsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit 5proz. Ammoniak und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, ein bräunliches Öl, wurde mit wenig Methanol angespritzt, wobei II kristallisierte. Aus Methanol 4,0 g, leicht gelblich, Smp. 79°.

$C_{17}H_{20}O_4$ Ber. C 70,81 H 6,99% Gef. C 70,58 H 7,05%

γ -(6, 8-Dimethoxy-1, 2, 3, 4-tetrahydro-1-naphthyliden)-crotonsäure (IIa). 100 mg Ester II, 1 g KOH, 10 ml 50proz. Äthanol 2 Std. Rückfluss gab beim Erkalten 85 mg krist. IIa. Aus Methanol Smp. 185°.

$C_{16}H_{18}O_4$ Ber. C 70,05 H 6,61% Gef. C 70,06 H 6,61%

γ -(6, 8-Dimethoxy-1-naphthyl)-buttersäuremethylester (III). 400 mg Ester II wurden mit 200 mg 10proz. Pd/C unter CO_2 4 Std. auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Äther aufgenommen, vom Katalysator abfiltriert, eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 190°/0,03 Torr destilliert. Ausbeute 320 mg.

$C_{17}H_{20}O_4$ Ber. C 70,81 H 6,99% Gef. C 69,91 H 6,55%

γ -(6, 8-Dimethoxy-1-naphthyl)-buttersäure (IIIa). 270 mg Ester III, 2 g KOH, 20 ml 50proz. Äthanol 3 Std. unter Stickstoff und unter Rückfluss. Nach dem Erkalten Zugabe von Eis und Ansäuern mit konz. HCl, wobei IIIa ausfiel. Aus Methanol 230 mg Smp. 119°.

$C_{16}H_{18}O_4$ Ber. C 70,05 H 6,61% Gef. C 70,02 H 6,69%

2, 4-Dimethoxy-8-oxo-5, 6, 7, 8-tetrahydro-phenanthren (IV). Polyphosphorsäure aus 14 g P_2O_5 und 11 g 84,5proz. H_3PO_4 wurde bei 20° mit 550 mg Säure IIIa versetzt und 30 Min. bei 90° gehalten, wobei die Farbe von Gelb nach tief Dunkelrot umschlug. Zersetzen mit Eis, Ausschütteln mit Äther, Trocknen, Eindampfen und Chromatographieren an Aluminiumoxid (Aktivität I) gab als Benzol-Eluat 450 mg IV. Aus Äther Smp. 120°. – IR.: Banden bei 1675 cm^{-1} (CO) und bei 1620, 1570, 1500 cm^{-1} (Aromat).

$C_{16}H_{16}O_3$ Ber. C 74,98 H 6,29% Gef. C 74,82 H 6,23%

Phenylhydrazon IVa. Aus Äthanol, Smp. 148–150°.

$C_{22}H_{22}N_2O_2$ Ber. C 76,27 H 6,40 N 8,09% Gef. C 76,16 H 6,39 N 7,90%

2, 4-Dimethoxy-8-hydroxyphenanthren (VIII). 260 mg IV wurden mit 100 mg 10proz. Pd/C unter CO_2 1 Std. auf 180–200° erhitzt. Nach Abkühlen wurde in Äther aufgenommen, filtriert, eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Aus Benzol und aus CCl_4 230 mg VIII, Smp. 142–143°. – IR. ($CHCl_3$): OH bei 3600 und 3320 cm^{-1} , aromatische Banden bei 1600, 1575, 1525 cm^{-1} . – UV. (Feinsprit): Maxima bei 216, 248, 254, 282, 305, 318 nm.

$C_{16}H_{14}O_3$ Ber. C 75,57 H 5,55% Gef. C 75,64 H 5,53%

Benzoat VIIIa. Aus 60 mg VIII in 5 ml abs. Pyridin mit 100 mg Benzoylchlorid 30 Min. bei 100°. Aus CCl_4 40 mg, Smp. 130°.

$C_{23}H_{18}O_4$ Ber. C 77,08 H 5,06% Gef. C 76,98 H 5,03%

2, 4, 8-Trimethoxyphenanthren (VIIIb). Aus 40 mg VIII und 10 ml Aceton mit 0,2 ml Dimethylsulfat und 280 mg wasserfreiem Kaliumcarbonat, 22 Std. Rückfluss. Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivität I) gab mit Benzol 34 mg VIIIb. Aus Äthanol, Smp. 83°.

$C_{17}H_{16}O_3$ Ber. C 76,10 H 6,01% Gef. C 76,11 H 6,09%

Herstellung von 2-Oxo-4a-methyl-5, 7-dimethoxy-2, 3, 4, 4a, 9, 10-hexahydrophenanthren (IX). – 4-Methyl-5, 7-dimethoxy-1, 2-dihydronaphthalin (VI). Zu Methylmagnesiumjodid aus 1,7 g Methyljodid und 292 mg Magnesium in 20 ml abs. Äther wurden 2,0 g 6, 8-Dimethoxytetralon (I) in 200 ml abs. Äther langsam getropft. Der Ansatz wurde 3 Std. bei 20° gerührt, mit Wasser zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit 2N $KHCO_3$ und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Dest. im Kugelrohr bei 135°/0,5 Torr gab 1,68 g farbloses Öl; Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivität II) gab mit Petroläther ein analysenreines Produkt. – IR. (liquid): Banden bei 1620 cm^{-1} (C=C) und 1590, 1560 cm^{-1} (Aromat).

$C_{13}H_{16}O_2$ Ber. C 76,44 H 7,90% Gef. C 76,47 H 8,02%

1-Methyl-6,8-dimethoxy-tetral-2-on (VII). Zu 1,53 g VI in 10 ml Eisessig wurden unter Rühren bei 0° langsam 3,7 ml 19proz. Peressigsäure getropft. Der Ansatz wurde 3 Std. bei 20° gerührt, nach Zugabe von 20 mg Cu-Pulver eingedampft, in 10 ml Äthanol aufgenommen und mit 5 ml 2N HCl 1 Std. am Rückfluss gekocht. Die klare violette Lösung wurde eingengt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit 2N KHCO₃ und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (1,32 g) wurde an Kieselgel chromatographiert. Methylenchlorid eluierte zunächst 551 mg leicht gelbliches Öl (VII). – IR. (liquid): Banden bei 1710 cm⁻¹ (CO), 1600 und 1580 cm⁻¹ (Aromat).

C₁₃H₁₆O₃ Ber. C 70,89 H 7,32% Gef. C 70,78 H 7,27%

Nächste Fraktion waren 372 mg *1-Methyl-5(oder 7)-hydroxy-6,8-dimethoxy-tetral-2-on*. Nach Sublimieren im Hochvakuum Smp. 118°. – IR. (CCl₄): Banden bei 3540 cm⁻¹ (OH), 1710 cm⁻¹ (CO), 1620 und 1590 cm⁻¹ (Aromat). – NMR. (CDCl₃): 1,32 *d* (3); 1,5–3,7 *m* (5); 3,79 *s* (3); 3,90 *s* (3); 5,38 *s* (10); 6,43 *s* (1).

C₁₃H₁₆O₄ Ber. C 66,08 H 6,83% Gef. C 65,88 H 6,89%

Dinitrophenylhydrazon von VII. Aus Essigester, Smp. 206°.

C₁₉H₂₀N₄O₆ Ber. C 56,99 H 5,04% Gef. C 56,67 H 5,23%

2-Oxo-4a-methyl-5,7-dimethoxy-2,3,4,4a,9,10-hexahydrophenanthren (IX). Zu 0,40 g KOH, 20 ml Methanol und 10 ml Wasser wurden bei 0° unter Stickstoff 1,27 g Tetralon VII in 10 ml Methanol und bei –20° 420 mg Methylvinylketon gegeben. Der Ansatz wurde 30 Min. bei –20°, über Nacht bei +20° gerührt, 3 Std. am Rückfluss gekocht, nach Erkalten mit 2N HCl angesäuert, eingengt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit 2N KHCO₃ und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Vom Rückstand, 1,30 g bräunliches Öl, wurden 265 mg an Kieselgel chromatographiert. Chloroform eluierte 84 mg Kristalle; aus Äther/Petroläther, Smp. 103°. – IR. (CCl₄): Banden bei 1670 cm⁻¹ (CO), 1620 cm⁻¹ (C=C), 1600 und 1575 cm⁻¹ (Aromat). – NMR. (CDCl₃): 1,60 *s* (3); 2,3–3,0 *m* (8); 3,69 *s* (3); 3,72 *s* (3); 5,70 *s* (1); 6,10 *d* (1); 6,25 *d* (1).

C₁₇H₂₀O₃ Ber. C 74,97 H 7,40% Gef. C 74,75 H 7,11%

Dinitrophenylhydrazon von IX. Aus Essigester, Smp. 197°.

C₂₃H₂₄N₄O₆ Ber. C 61,05 H 5,35% Gef. C 60,29 H 5,62%

Herstellung von Dehydroorchinol (2,4-Dimethoxy-7-hydroxyphenanthren) (XII). – *6,8-Dimethoxy-tetral-1-on-p-toluolsulfonyl-hydrazon (Ia)*. 335 mg 6,8-Dimethoxy-tetral-1-on, 5 ml Äthanol und 350 mg *p*-Toluolsulfonylhydrazin wurden 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Bei Erkalten schieden sich Krist. aus, die mehrmals mit Äthanol gewaschen wurden. Aus Äthanol 532 mg; Smp. 138°.

C₁₉H₂₂N₂O₄S Ber. C 60,95 H 5,92% Gef. C 60,92 H 5,96%

5,7-Dimethoxy-1,2-dihydronaphthalin (VIa). Zu 760 mg LiAlH₄ in 30 ml abs. Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 5,0 g 6,8-Dimethoxy-tetral-1-on in 150 ml abs. Äther getropft, 2 Std. gerührt, vorsichtig Wasser zugegeben und mit 2N HCl angesäuert. Der Äther wurde mit 2N KHCO₃ und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Dest. des Rückstandes im Kugelrohr bei 130°/1 Torr gab 4,107 g Destillat als farbloses Öl. – IR. (liquid): Banden bei 1630 cm⁻¹ (C=C), 1610 und 1580 cm⁻¹ (Aromat).

C₁₂H₁₄O₂ Ber. C 75,76 H 7,43% Gef. C 75,85 H 7,43%

6,8-Dimethoxy-tetral-2-on (VIIa). 7,6 g Dialin VIa wurden bei 0° zu 6,1 g Perbenzoesäure in 400 ml Chloroform gegeben, der Ansatz 16 Std. bei –10° und 8 Std. bei 0° gehalten und mit 200 ml 2N HCl 2 Std. geschüttelt. Die Chloroformphase wurde mit 2N KHCO₃ und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Präparat (5,35 g) gab beim Chromatographieren an Kieselgel mit Chloroform 2,61 g VIIa, Smp. 55°. – IR. (CCl₄): Banden bei 1720 cm⁻¹ (CO), 1610 und 1590 cm⁻¹ (Aromat). – NMR. (CCl₄): 2,41 *m* (2); 2,97 *t* (2); 3,29 *s* (2); 3,75 *s* (3); 3,79 *s* (3); 6,21 *s* (2). Das analysenreine Präparat war bei 0° einige Tage haltbar; das Rohprodukt zersetzte sich bei 20° rasch.

C₁₂H₁₄O₃ Ber. C 69,88 H 6,84% Gef. C 69,84 H 6,87%

3-Acetoxy-5,7-dimethoxy-1,2-dihydronaphthalin (Enolacetat von VIIa). 300 mg Tetralon VIIa 40 ml Acetanhydrid und 10 ml Pyridin wurden unter Stickstoff 60 Std. bei 20° gerührt und zur

Trockene eingedampft. Der Rückstand, 323 mg Öl, wurde an Kieselgel chromatographiert. Benzol/Essigester 9:1 eluierten 92 mg Enolacetat; Smp. 49°. - IR. (CCl₄): Banden bei 1740 cm⁻¹ (CO), 1650 cm⁻¹ (C=C), 1595 und 1570 cm⁻¹ (Aromat).

C₁₄H₁₆O₄ Ber. C 67,73 H 6,50% Gef. C 67,60 H 6,33%

Dehydroorchinol (2,4-Dimethoxy-7-hydroxyphenanthren) (XII). Zu der auf -20° gekühlten Lösung von 230 mg Tetralon VIIa in 1 ml Methanol wurden gleichzeitig Lösungen von 78 mg Methylvinylketon in 1 ml Methanol und von 84 mg KOH in 0,2 ml Wasser und 1 ml Methanol tropfenweise zugegeben. Die Temperatur wurde im Verlauf von 1 Std. auf 0° gebracht. Die Mischung 16 Std. bei 20° gerührt und 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Alle Operationen unter N₂. Der Ansatz wurde mit 2N HCl neutralisiert, in Äther aufgenommen, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und eingedampft. Der Rückstand, 240 mg bräunliches Öl, wurde mit 500 mg 10proz. Pd/C in 20 ml *p*-Cymol 30 Min. am Rückfluss gekocht, filtriert, eingedampft und an Aluminiumoxid (Aktivität II) chromatographiert. Äther und Chloroform eluierten 38 mg Dehydroorchinol (XII); aus Benzol, Smp. 169-170°, ohne Smp.-Erniedrigung mit authentischem Präparat.-IR. (KBr): Banden bei 1620 und 1583 cm⁻¹ (Aromat).

C₁₆H₁₄O₃ Ber. C 75,57 H 5,55% Gef. C 75,27 H 5,58%

Herstellung von 1,3,4-Trimethoxy-6-hydroxy-9-methyl-phenanthren (XVI). - *2-Formyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-tetral-1-on (XIV)*. Die Suspension von 1,24 g Natriumäthylat in 30 ml abs. Benzol wurde nacheinander mit einer Lösung von 3 g Tetralon XIII in 20 ml abs. Benzol und 1,68 g Äthylformiat in 10 ml abs. Benzol versetzt. Die dunkelrote Mischung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 20 Std. bei 20° belassen und bei 30° zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (Kristallbrei) wurde in Wasser aufgenommen, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Alkohol/Wasser 3,2 g XIV, Smp. 101-104°. - IR. (CCl₄): Banden bei 3290 cm⁻¹ (OH), 1625 cm⁻¹ (CO). Hydroxyl der Oxymethylidengruppe wegen Chelierung mit der α-Carbonylgruppe nicht sichtbar.

C₁₆H₁₈O₅ Ber. C 64,73 H 6,52% Gef. C 64,62 H 6,58%

1,3,4-Trimethoxy-6-oxo-9-methyl-6,7,8,8a,9,10-hexahydrophenanthren (XV). Die Lösung von 985 mg Formyltetralon XIV in 9 ml abs. Benzol wurde unter Rühren mit 407 mg Methylvinylketon (stabilisiert mit Hydrochinon) und bei 0° mit 0,09 ml Triäthylamin versetzt, 1 Std. gerührt, 16 Std. bei 20° gehalten und 10 Std. unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wurde in Äther aufgenommen, mit 2N Na₂CO₃ und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in 30 ml Methanol mit 2 g KOH in 30 ml Wasser 6 Std. unter Stickstoff unter Rückfluss gekocht, eingedampft, mit Äther ausgeschüttelt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der bräunliche Rückstand (637 mg) wurde an Aluminiumoxid (Aktivität II) chromatographiert. Methylenchlorid eluierte 490 mg gelbliche Kristalle; aus Cyclohexan, Smp. 102-103°.

C₁₈H₂₂O₄ Ber. C 71,50 H 7,33% Gef. C 71,29 H 7,30%

1,3,4-Trimethoxy-6-hydroxy-9-methyl-phenanthren (XVI). 570 mg Keton XV wurden mit 250 mg 10proz. Pd/C unter CO₂ 90 Min. auf 180-200° erhitzt, nach Erkalten in Essigester aufgenommen, filtriert und eingedampft. Aus CCl₄ 215 mg, Smp. 167-168°.

C₁₈H₁₈O₄ Ber. C 72,46 H 6,09 akt. H 0,34% Gef. C 72,14 H 6,14 akt. H 0,34%

Benzoat XVIa. Aus 70 mg Phenanthrol XVI, 160 mg Benzoylchlorid in 5 ml Pyridin 30 Min. bei 20° und 2 Min. Rückfluss. Aus Aceton/Petroläther 92 mg XVIa, Smp. 185,5°.

C₂₅H₂₂O₅ Ber. C 74,61 H 5,51% Gef. C 74,92 H 5,39%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung: W. Manser) ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 40. Mitt.: P. Müller, J. Seres, K. Steiner, S. Helali & E. Hardegger, *Helv.* 57, 790 (1974).
- [2] E. Hardegger, H. R. Biland & H. Corrodi, *Helv.* 46, 1354 (1963) und frühere Mitt.
- [3] E. Hardegger, N. Rigassi, J. Seres, Ch. Egli, P. Müller & K. O. Fitz, *Helv.* 46, 2543 (1963).

- [4] J. Urech, B. Fechtig, J. Nüesch & E. Vischer, *Helv.* **46**, 2758 (1963).
 [5] R. M. Letcher & L. R. M. Nhamo, *J. chem. Soc. Perkin Transaction I*, (1972), 2941 und frühere Mitt.
 [6] K. Ziegler & A. Späth, *Liebigs Ann. Chem.* **551**, 80 (1942).
 [7] G. Stork, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2936 (1947).
 [8] F. Uhlig, *Angew. Chem.* **66**, 435 (1954); J. Thesing, *Chem. Ber.* **89**, 2498 (1956).
 [9] E. Hardegger, K. Steiner, E. Widmer, H. Corrodi, Th. Schmidt, H. P. Knoepfel, W. Rieder, H. J. Meyer, F. Kugler & H. Gempeler, *Helv.* **47**, 1996 (1964).
 [10] W. Salzer, *Z. physiol. Chem.* **274**, 39 (1942); W. Nagata & T. Terasawa, *Chem. & Pharm. Bull.* **9**, 267, 745 (1961).
 [11] H. W. Wanzlick, M. Lehmann-Horchler & S. Mohrmann, *Chem. Ber.* **90**, 2521 (1957).
 [12] F. L. Weisenborn & D. Taub, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1329 (1952).
 [13] G. G. Henderson & R. Boyd, *J. chem. Soc.* **97**, 1659 (1910).
 [14] G. Stork & J. W. Schulenberg, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 284 (1962).
 [15] W. Nagata & T. Terasawa, *Chem. & Pharm. Bull.* **9**, 267 (1961).

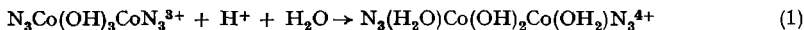
90. Die Kinetik der Spaltung dinuklearer Tri- μ -hydroxo-kobalt(III)-Komplexe $N_3Co(OH)_3CoN_3^{3+}$ (Triole) mit Säure

von Hans C. Kähler, Gerhard Geier und Gerold Schwarzenbach

Laboratorium für anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(7. II. 74)

Summary. The kinetics of formation of dinuclear di- μ -hydroxo-diaquo-bis-cobalt(III) complexes from the corresponding tri- μ -hydroxo complexes:



has been investigated with three different compounds to start with: Ammonia-Triol [$N_3 = (NH_3)_3$], Dien-Triol [$N_3 = H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$] and Tach-Triol [$N_3 = C_6H_9(NH_2)_3 = cis-cis-1, 3, 5$ -triaminocyclohexane]. With respect to the otherwise very inert cobalt(III)-complexes, reaction (1) is unusually rapid and takes place in two steps, the first being about 100 times faster than the second. The process begins with an exceptionally slow proton transfer to one of the bridging OH with half life of 0,2, 0,03 and 0,025 sec. respectively (perchlorate medium $\mu = 1$ M, 20°, pH = 0). The rate of the back reaction could also be determined, yielding ratios of the two rate constants corresponding to pK-values between 0 and 1,5. Whereas Tach-Triol is protonated to the di- μ -hydroxo- μ -aquo complex at about pH 1, it is deprotonated to the di- μ -hydroxo- μ -oxo complex at about pH 14 (Siroky [16]). The second step of (1), the aquation of the di- μ -hydroxo- μ -aquo species to the di- μ -hydroxo-diaquo complex (Diol) takes place with half lives between 4 and 9 sec.

The final cleavage to the mononuclear triaquo complex needs many hours to go half way and is again initiated by protonation of one of the remaining two OH-bridges. Neither the μ -aquo complex produced thereby, nor the Mono-ol [mono- μ -hydroxo-tetraaquo complex] formed as an intermediate cause any observable changes of the spectrum. The Mono-ol aquates at a rate which is inverse in $[H^+]$ because of the labilisation brought about by deprotonation of its aquo ligands.

1. Einleitung. – Die Kinetik der Säurespaltung der dinuklearen Di- μ -hydroxo-kobalt(III)-Komplexe (Reaktion 1) hat schon eine intensive Bearbeitung erfahren.

