

- [6] a) *I. M. Campbell, C. H. Calzadilla & N. J. McCorkindale*, Tetrahedron Letters 1966, 5107;
 b) *G. Cardillo, R. Cricchio & L. Merlini*, Tetrahedron 24, 4825 (1968); vgl. auch *W. D. Ollis & I. O. Sutherland* in «Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Substances», Pergamon Press, Oxford 1961, S. 84.
- [7] *H. Heaney & J. M. Jablonski*, Chem. Commun. 1968, 1139.
- [8] *A. B. Turner*, Quart. Rev. 28, 343 (1964).
- [9] *M. Moreau, R. Quagliari, R. Longaray & J. Dreux*, Bull. Soc. chim. France 1968, 4251 und dort zitierte Literatur.
- [10] *H. E. Ramsden*, J. org. Chemistry 22, 1602 (1957).
- [11] *W. E. Parham & L. D. Huestis*, J. Amer. chem. Soc. 84, 813 (1962).
- [12] *R. Hug, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 54, 306 (1971).
- [13] *F. Baranton, G. Fontaine & P. Maitte*, Bull. Soc. chim. France 1968, 4203.
- [14] *E. E. Schweizer, J. Liehr & D. J. Monaco*, J. org. Chemistry 33, 2416 (1968).
- [15] *Gy. Fráter & H. Schmid*, Helv. 50, 255 (1967).
- [16] *W. Oppolzer*, J. Amer. chem. Soc. 93, 3833, 3834 (1971).
- [17] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- [18] *H.-J. Hansen*, Helv., in Vorbereitung.
- [19] *V. S. Korobkov*, Materialy Tret'ego Ural'sk. Soveshch. po Spektroskopii, Inst. Fiz. Metal., Akad. Nauk SSR, Komis. po Spektroskopii, Sverdlovsk 1960, 174; Chem. Abstr. 58, 8530f (1963).
- [20] *H. M. Frey, A. M. Lamont & R. Walsh*, Chem. Commun. 1970, 1583.
- [21] *K. Grob*, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).

161. Präparative Darstellung von μ -Disauerstoff-bis-kobalt(II)-Chelaten

von **M. Zehnder** und **S. Fallab**

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

(7. VI. 72)

Summary. Binuclear cobalt chelates with O_2 as bridging ligand have been prepared, using ethylenediamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine and tris-(2-aminoethyl)-amine as chelating agents and SCN^- and ClO_4^- as anions. They form well characterized crystals which give off molecular oxygen spontaneously in acid solution and, except in the case of the cobalt tetraethylenepentamine chelate, reveal the general composition $[(Z)Co \cdot \mu(O_2, OH) \cdot Co(Z)]X_3$, where Z represents the polydentate complexing agents and X the anion. In the presence of ammonia different complexes are produced, in which NH_3 occupies one coordination site of each cobalt, replacing the hydroxo bridge.

Kobalt(II)-Chelate mehrzähliger Komplexbildner Z mit mindestens drei N-Donor-Gruppen reagieren in sauerstoffhaltiger wässriger Lösung, wie mehrfach beschrieben worden ist, unter Bildung von binuclearen Komplexen mit O_2 als Brückenligand¹⁾. Auf Grund pH-metrischer Studien schlossen wir, dass sich im Falle von Z = 1,8-Diamino-3,6-diazaoctan²⁾ [3] und 1,6-Bis-(4-imidazolyl)-2,5-diazahexan [4] in neutraler oder schwach alkalischer Lösung ein doppelt verbrücktes System bildet: $[(Z)Co \cdot \mu(O_2, OH) \cdot Co(Z)]^{3+}$. Unter Verwendung von Äthylendiamin (en), (Tris-(2-aminoäthyl)-amin (tren) und Triäthylentetramin (trien) konnten wir nunmehr Komplexe von entsprechender Zusammensetzung in Form der Rhodanide und Perchlorate

¹⁾ Siehe z. B. [1] und [2].

²⁾ Auch als Triäthylentetramin bezeichnet und mit trien abgekürzt.

kristallisiert erhalten. Die Verbrennungsanalysen stimmen auf die allgemeine Formel $[(Z)Co \cdot \mu(O_2, OH) \cdot Co(Z)]X_3 \cdot H_2O$. Damit wird die oben erwähnte Hypothese über die Bildung doppelt verbrückter binuclearer kationischer Komplexe in wässriger Lösung erhärtet. In Gegenwart von NH_3 kristallisieren in allen drei Fällen die entsprechenden einfach verbrückten Komplexe von der allgemeinen Formel $[(Z)(NH_3)Co \cdot \mu(O_2) \cdot Co(NH_3)(Z)]X_4^3$. Das Kobaltchelat des 5zähligen Liganden 1,11-Diamino-3,6,9-triazaundecan⁴) bildet, wie erwartet, auch in Gegenwart von NH_3 nur den einfach verbrückten Komplex $[(Z)Co \cdot \mu(O_2) \cdot Co(Z)]X_4 \cdot 2H_2O$.

Experimentelles

Darstellung der Komplexe. - 1. $[(en)_2(NH_3)Co \cdot \mu(O_2) \cdot Co(NH_3)(en)_2](SCN)_4 \cdot 2,8 g CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ (p.a.) und 3,3 g Äthylendiamin-dihydrochlorid (*Fluka*, puriss.)⁵) wurden in 100 ml 6N NH_3 gelöst. Über die filtrierte Lösung wurde während 3 Min. ein kräftiger O_2 -Strom geleitet. Die nunmehr tiefdunkelbraune Lösung wurde wiederum filtriert und mit KSCN versetzt (ca. 3 g), bis ein feiner, weisslicher, Polyrhodanin enthaltender Niederschlag ausfiel, der nach etwa 5 Min. abgesaugt wurde. Über das Filtrat wurde danach ein N_2 -Strom geleitet und der Kolben gut verschlossen. Nach ungefähr 5stdg. Stehen bei 0° kristallisierte ein braunes, nadelförmiges Produkt. Es wurde abgesaugt, mit sehr wenig eiskaltem Wasser und danach mit Äthanol gewaschen und am Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde in wenig 6N NH_3 gelöst, mit KSCN versetzt und die N_2 -gespülte Lösung wie oben zur Kristallisation gestellt.

$C_{12}H_{38}N_{14}O_2S_4Co_2$ (656,64)	Ber. C 21,95 Gef. ,, 21,4	H 5,83 ,, 5,8	N 29,86 ,, 29,5	S 19,53 ,, 18,8	Co 17,95% ,, 17,9 %
--	------------------------------	------------------	--------------------	--------------------	------------------------

2. $[(trien)(NH_3)Co \cdot \mu(O_2) \cdot Co(NH_3)(trien)](SCN)_4 \cdot 2H_2O$. 2,8 g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ und 3,7 g Triäthylentetramin-tetrahydrochlorid⁶) werden wie unter 1 beschrieben umgesetzt. Das Kristallisat ist braunglänzend und blättchenförmig.

$C_{16}H_{46}N_{14}O_4S_4Co_2$ (744,71)	Ber. C 25,86 Gef. ,, 26,5	H 6,21 ,, 5,9	N 26,39 ,, 26,3	S 17,25 ,, 17,7	Co 15,86% ,, 15,4 %
--	------------------------------	------------------	--------------------	--------------------	------------------------

3. $[(tren)(NH_3)Co \cdot \mu(O_2) \cdot Co(NH_3)(tren)](SCN)_4$. 2,8 g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ und 3,2 g Tris-(2-aminoäthyl)-amin-trihydrochlorid [5] wurden wie unter 1 beschrieben umgesetzt. Braune, nadelförmige Kristalle.

$C_{16}H_{42}N_{14}O_2S_4Co_2$ (708,74)	Ber. C 27,12 Gef. ,, 27,0	H 5,97 ,, 6,2	N 27,66 ,, 27,3	S 18,09 ,, 17,9	Co 16,79% ,, 16,1 %
--	------------------------------	------------------	--------------------	--------------------	------------------------

4. $[(en)_2Co \cdot \mu(O_2, OH) \cdot Co(en)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$. 3,69 g $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und 1,5 g Äthylendiamin (*Fluka*, puriss.) wurden in 50 ml 50proz. Äthanol gelöst. Über die abgekühlte filtrierte Lösung wurde während 3 Min. ein kräftiger O_2 -Strom geblasen. Nach wenigen Min. entstehen glänzende schwarze Kristalle. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde der verschlossene Kolben während 2 Std. bei 0° stehengelassen. Das Produkt wurde abgesaugt, mit sehr wenig eiskaltem Wasser und danach mit Äthanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

$C_8H_{35}Cl_3N_8O_{16}Co_2$ (723,69)	Ber. C 13,28 Gef. ,, 13,5	H 4,88 ,, 5,0	Cl 14,70 ,, 14,3	N 15,48 ,, 15,3	Co 16,29% ,, 15,6 %
--	------------------------------	------------------	---------------------	--------------------	------------------------

Der Komplex kann auch als Rhodanid isoliert werden. Dessen Reindarstellung ist jedoch schwierig, da es teilweise zu einem roten Folgeprodukt oxydiert wird.

5. $[(trien)Co \cdot \mu(O_2, OH) \cdot Co(trien)](SCN)_3 \cdot H_2O$. 3,6 g $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und 1,8 g Triäthylentetramin (*Fluka*, purum) werden in 50 ml Wasser gelöst und über die abgekühlte und filtrierte Lösung während 3 Min. ein kräftiger O_2 -Strom geblasen. Die Lösung wurde nochmals filtriert

³) Im Falle von Z = trien kristallisiert ein Festkörper mit 2 Mol Kristallwasser.

⁴) Auch als Tetraäthylpentamin bezeichnet und mit tetren abgekürzt.

⁵) Der Ligand muss im Überschuss von mindestens 20% zugegeben werden.

⁶) Das *Fluka*-Produkt wurde destilliert und mehrere Male aus HCl/Äthanol umkristallisiert, Smp. 267-269°.

und danach mit 1,5 g KSCN versetzt. Das bei 0° nach Stunden entstehende Kristallisat ist braunschwarz. Es wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser und mit Äthanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

$C_{15}H_{39}N_{11}O_4S_3Co_2$	Ber. C 27,65	H 6,03	N 23,65	S 14,76	Co 18,09%
(651,60)	Gef. ,, 27,8	,, 5,6	,, 23,8	,, 15,2	,, 18,0 %

6. [(tren)Co · μ(O₂, OH) · Co(tren)](SCN)₃ · H₂O. 2,8 g CoSO₄ · 7 H₂O und 3,2 g Tris-(2-amino-äthyl)-amin-trihydrochlorid wurden in 25 ml H₂O gelöst. Unter elektrometrischer pH-Kontrolle und unter Rühren wurde 0,1 N NaOH tropfenweise zugegeben bis pH = 10,5, alsdann während 3 Min. O₂ über die Lösung geblasen, das Filtrat mit 1,5 g KSCN versetzt und bei 0° verschlossen aufbewahrt. Die so erhaltenen schwarzen, glänzenden, nadelförmigen Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser und danach mit Äthanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

$C_{15}H_{39}N_{11}O_4S_3Co_2$	Ber. C 27,65	H 6,03	N 23,65	S 14,76	Co 18,90%
(651,60)	Gef. ,, 27,9	,, 6,1	,, 23,6	,, 14,7	,, 18,1 %

7. [(tetren)Co · μ(O₂) · Co(tetren)](SCN)₄ · 2H₂O. 2,8 g CoSO₄ · 7 H₂O und 4 g tetren · 5HCl⁷⁾ wurden in 60 ml H₂O gelöst. Unter elektrometrischer pH-Kontrolle wurde 0,1 N NaOH zugetropft bis pH = 10,5. Danach wurde während 3 Min. ein kräftiger O₂-Strom über die Lösung geblasen, diese filtriert und mit 3 g KSCN versetzt. Nach nochmaliger Filtration wurde N₂ über die Lösung geleitet und der Kolben gut verschlossen. Bei 0° entstanden innert Stunden braune, glänzende, schöne Kristalle, die mit sehr wenig eiskaltem H₂O und danach mit Äthanol gewaschen und am Vakuum getrocknet wurden. Das gleiche Produkt wurde auch erhalten, wenn als Lösungsmittel 6 N NH₃ verwendet wurde.

$C_{20}H_{50}N_{14}O_4S_4Co_2$	Ber. C 30,15	H 6,33	N 24,61	S 16,09%
(796,82)	Gef. ,, 30,8	,, 6,2	,, 25,0	,, 16,2 %

Eigenschaften der μ-Disauerstoff-Komplexe in wässriger Lösung. – Alle oben beschriebenen Präparate geben in 0,1 N HCl spontan O₂ ab⁸⁾. In neutraler wässriger Lösung lassen sie sich mit

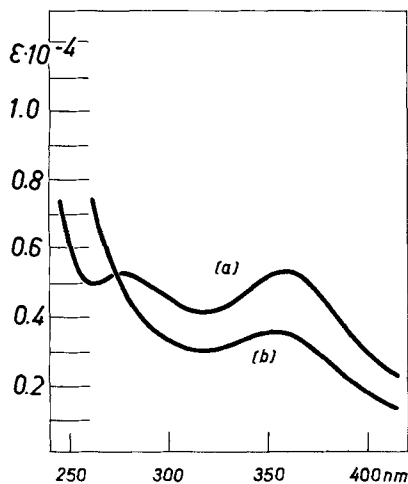


Fig. 1. a) Frische Lösung von [(en)₂Co · μ(O₂, OH) · Co(en)₂](ClO₄)₃ · H₂O, 1,58 · 10⁻⁴ M in 0,1 M Boratpuffer vom pH 8,9
 (b) Nach 20 h

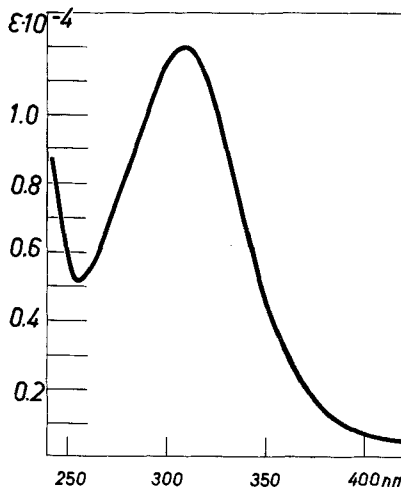


Fig. 2. [(en)₂(NH₃)Co · μ(O₂) · Co(NH₃)(en)₂](CNS)₄, 6,92 · 10⁻⁵ M in 1 M NH₃-Puffer vom pH 9,1

⁷⁾ Tetraäthylenpentamin (BDH, techn.) wurde zweimal destilliert und mehrere Malc aus HCl/Äthanol umkristallisiert, Smp. 259–260°.

⁸⁾ Über die quantitative verfolgung der [O₂] mittels einer O₂-empfindlicher Elektrode wird später berichtet.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ zu den entsprechenden charakteristisch grünen μ -Superoxo-dikobalt(III)-Komplexen [6] oxydieren. Diese Oxydation erfolgt bei den einfach verbrückten μ -Disauerstoff-Komplexen deutlich leichter als bei den zusätzlich OH-verbrückten. Bei zur Kristallisation aufbewahrten Lösungen der ersteren beobachtet man bei Luftzutritt Grünfärbung der Oberfläche und schliesslich Abscheidung eines grünen Niederschlags. Offenbar genügt in diesen Fällen auch O_2 als Oxydationsmittel.

Erhitzt man Lösungen von $[(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2)(\text{en})_2](\text{SCN})_4$ zum Sieden, so bildet sich ein rotes Folgeprodukt, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist. Die entsprechende Reaktion tritt beim trien-, tren- und beim tetren-Komplex nicht auf.

Die IR.-Spektren (in KBr, *Perkin-Elmer* 125) der doppelt verbrückten μ -Disauerstoff- μ -hydroxo-Verbindungen weisen bei 2,8 μ eine scharfe, im Bereich der OH-Schwingungen liegende Bande auf, welche bei den NH_3 -koordinierten Komplexen und bei $[(\text{tetren})\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2) \cdot \text{Co}(\text{tetren})](\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fehlt. Die doppelt verbrückten Komplexe (Präparate 4, 5 und 6) zeigen in 10^{-4}M wässriger Borat-gepufferter Lösung von pH 9 beinahe identische UV.-Absorptionsspektren (*Perkin-Elmer* 402) mit Hauptbande bei 355 nm und einer Schulter bei 270 nm (Fig. 1 a). Die molaren Extinktionen ϵ_{355} betragen für diese Komplexe $5,3 \cdot 10^3$, $4,6 \cdot 10^3$ bzw. $6,6 \cdot 10^3$. Im Falle des tren-Komplexes bleibt das Absorptionsspektrum über Stunden praktisch konstant. Beim trien-Komplex bleibt die Hauptbande über Tage unverändert, jedoch flacht sich die Schulter innerhalb von Minuten ab. Das Spektrum des primär gebildeten en-Komplexes verändert sich innerhalb von Stunden in der in Fig. 1 b angegebenen Weise. Die Absorptionsspektren der NH_3 -koordinierten Komplexe (Fig. 2) (Präparate 1, 2 und 3) weisen eine einzige Bande zwischen 305 und 315 nm auf ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$, $1,2 \cdot 10^4$ bzw. $1,4 \cdot 10^4$). In Boratpuffer vom pH 9 wandelt sich das Spektrum mit Halbwertszeit von ca. 10 Min. in das entsprechende Spektrum der OH-verbrückten Verbindung um. In NH_3 -haltigen Lösungen ist diese Umwandlung gehemmt und bei $[\text{NH}_3] = 7\text{M}$ überhaupt verhindert. Umgekehrt findet bei den Komplexen 4, 5 und 6 in 7 M NH_3 -Lösungen eine Umwandlung in das einbandige Spektrum (Fig. 2) statt. Der tetren-Komplex (Präparat 7) zeigt ein Spektrum vom Typ der Fig. 2 mit $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$. Eine Umwandlung des Spektrums wie bei den Präparaten 1, 2 und 3 ist hier nicht zu beobachten, sondern lediglich eine langsame Abnahme der Bande bei 315 nm.

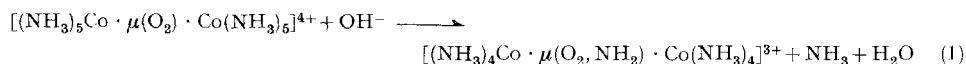
Diskussion. – Über eine präparative Darstellung von O_2 -haltigen Kobalt-Komplexen mit «en» als Ligand ist bereits früher berichtet worden [7]⁹⁾. *Gainsford & House* [8] beschrieben ferner die Isolierung mehrerer einfach verbrückter NH_3 -haltiger O_2 -Komplexe mit verschiedenen Polyaminen ausgehend von $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2) \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5] \cdot (\text{NO}_3)_4$ [9]. Sie geben jedoch keine genauen experimentellen Daten an. In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Darstellung der Festkörper unter den prinzipiell gleichen Bedingungen wie bei den früher in verdünnter Lösung durchgeführten Versuchen. Die Analysenresultate der kristallinen Festkörper bestätigen, was bisher auf Grund der Versuche in Lösung vermutet werden musste, dass (1) die O_2 -Gruppe eine und nur eine Koordinationsstelle an jedem der beiden Zentralatome besetzt und (2) dass Kobalt in diesen O_2 -verbrückten binuclearen Komplexen die Koordinationszahl 6 betätigt. Bei Verwendung eines Liganden mit 4 N-Donor-Gruppen entsteht in Gegenwart von Ammoniak ein NH_3 -koordiniertes Produkt. In Abwesenheit von NH_3 werden die primär koordinierten H_2O -Molekeln offenbar rasch durch eine OH-Brücke ersetzt. Liegt ein 5zähliger Ligand wie «tetren» vor, so entsteht unabhängig vom Milieu stets das gleiche, einfach verbrückte O_2 -Addukt.

Das in Fig. 2 dargestellte Spektrum ist typisch für einen μ -Disauerstoff-dikobalt-(II)-Komplex, dessen restliche 5 Koordinationsstellen durch NH_3 oder durch mehrzählige Liganden mit primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen besetzt

⁹⁾ Bei Befolgung der dort angegebenen Arbeitsvorschriften konnten wir keine reinen Präparate erhalten.

sind. Ein ähnliches Spektrum weisen $[(\text{dien})(\text{en})\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2) \cdot \text{Co}(\text{en})(\text{dien})]^{4+10)}$ und $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2) \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ auf.

Letztere Verbindung spaltet in alkalischer Lösung unter Bildung eines Amido-verbückten binuclearen Sauerstoffkomplexes leicht NH_3 ab [9] (1). Interessanter-



weise gelingt dies unter den gleichen Bedingungen bei den oben beschriebenen NH_3 -koordinierten Komplexen 1, 2 und 3 nicht.

Das Spektrum 1a dagegen scheint typisch zu sein für die doppelt verbückten Sauerstoffkomplexe. Die Ausbildung der Schulter bei 270 nm ist unterschiedlich und insbesondere im Falle von trien schlecht reproduzierbar und empfindlich von den Reaktionsbedingungen abhängig. Möglicherweise liegen hier wie bei $[(\text{en})_2\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2, \text{NH}_2) \cdot \text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ bzw. $[(\text{en})_2\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2\text{H}, \text{NH}_2) \cdot \text{Co}(\text{en})_2]^{4+}$ [10] Isomere vor, in denen die O_2 -Gruppe verschiedenartig gebunden ist. Darauf deutet auch die Beobachtung, dass in gealterten Lösungen von $[(\text{trien})\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2, \text{OH}) \cdot \text{Co}(\text{trien})]^{3+}$, deren Spektrum nur noch die Hauptbande zeigt, die Oxydation zum μ -Superoxokomplex nicht mehr möglich ist.

Aus den Veränderungen, die die Spektren je nach $[\text{NH}_3]$ erfahren, muss geschlossen werden, dass ein Gleichgewicht (2) existiert. Werden die NH_3 -koordinierten Kom-



plexe in Boratpuffer von pH 9–10 aufgelöst, treten rasche Hydrolyse, Dissoziation der koordinierten NH_3 -Molekeln, Substitution durch H_2O und alsdann unter Deprotonierung die Bildung einer Hydroxobrücke ein. Die Geschwindigkeit dieser Hydrolyse ist in erster Näherung proportional $[\text{OH}^-]$. Bei pH 9,2 beträgt die Halbwertszeit der beobachteten spektralen Veränderung in 10^{-4}M Lösung ca. 10 Min. Der Mechanismus ist noch unbekannt. In Gegenwart von NH_3 ist die Reaktion gehemmt und ihre Geschwindigkeit angenähert proportional $1/[\text{NH}_3]$, was auf ein vorgelagertes Dissoziationsgleichgewicht schliessen lässt. Beim tetren-Komplex beobachtet man keine entsprechende Reaktion, obwohl bei der beträchtlichen Chelatringsspannung dieses Liganden die Abdissoziation einer endständigen primären Aminogruppe hätte erwartet werden können. Geht man von den doppelt verbückten Komplexen aus, so findet bei der Auflösung in 7M NH_3 eine Verschiebung der Gleichgewichtslage auf die Seite der NH_3 -koordinierten Verbindungen statt. In 10^{-3}M -Lösung erfolgt die Umwandlung im Falle der O_2 -Addukte mit «trien» und «tren» praktisch momentan. $[(\text{en})_2\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2, \text{OH}) \cdot \text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ reagiert unter den gleichen Bedingungen sehr viel langsamer.

Die Ausbeute ist bei den oben beschriebenen Präparaten auch bei genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen im allgemeinen niedrig (ca. 20–30%). Sie lässt sich nicht erhöhen durch längeres Stehenlassen oder Einengen der Mutterlauge, weil nebst dem erwarteten O_2 -Addukt ein rotes kristallines Nebenprodukt sowie auch, vor allem bei den NH_3 -koordinierten Komplexen, grüne Superoxoanteile entstehen, die nicht sauber vom Hauptprodukt getrennt werden können. Die roten Produkte geben beim Ansäuern kein O_2 mehr ab. Ihre Absorptionsspektren weisen Banden zwischen

¹⁰⁾ dien = Diäthylentriamin.

400 und 550 nm auf. Es ist noch unklar, ob es sich dabei um eigentliche Oxydationsprodukte, also um entsprechende Kobalt(III)-Chelate oder um binucleare μ -Peroxo-dikobalt(III)-Komplexe handelt.

Dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekt Nr. 2.357.70) und der *CIBA-GEIGY AG* danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit. Die Verbrennungsanalysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung der *CIBA-GEIGY AG* (Dr. W. Padowetz). Herrn Dr. B. Prijs danken wir für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Fallab, *Chimia* 21, 538 (1967).
- [2] F. Miller, J. Simplicio & R. Wilkins, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1962 (1969).
- [3] S. Fallab, *Chimia* 23, 177 (1969).
- [4] A. Zuberbühler, Th. Kaden & F. Koehlin, *Helv.* 54, 1502 (1971).
- [5] P. Paoletti, M. Ciampolini & L. Sacconi, *J. chem. Soc.* 1963, 3589.
- [6] A. G. Sykes & J. A. Weil, *Inorganic Reaction Mechanisms*; edited by J. O. Edwards, New York 1970, p. 28 ff.
- [7] S. W. Foong, J. D. Miller & F. D. Oliver, *J. chem. Soc. (A)* 1969, 2847.
- [8] A. R. Gainsford & D. A. House, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 4, 621 (1968).
- [9] M. Mori, J. A. Weil & M. Ishiguro, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 615 (1968).
- [10] M. Mori & J. A. Weil, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3732 (1967).

162. Die vermutliche Struktur der Anodendroside

Glykoside und Aglykone, 331. Mitteilung¹⁾

von H. Lichti^{a)}, J. von Euw^{b)}, K. Stöckel^{b)}, J. Polonia^{c)} und T. Reichstein^{b)}

^{a)} Forschungslaboratorien der *SANDOZ AG*, Basel

^{b)} Institut für Organische Chemie der Universität, Basel

^{c)} Faculdade de Farmácia, Universidade de Porto

(28. IV. 72)

Summary. Five crystalline compounds (anodendrosides) have been isolated from *Anodendron paniculatum* (Roxb.) A. DC. (Apocynaceae). They represent glycosides containing unusual sugars. Tentative structures for anodendroside-A (155), -E₁ (3), -E₂ (84), -F (144) and -G (115) are now presented. These structures are based on UV., IR., but mostly on high resolution mass spectra. NMR.-spectra could be performed with A, O-acetyl-E₂ and O-acetyl-G, which are in good agreement with the suggested structures. The unusual methylenedioxy group postulated in the sugar moiety of A, E₁ and E₂ was also established by chemical methods, yielding approximately 1 Mol. equiv. of formaldehyde after acid hydrolysis of anodendroside-E₂.

Vor kurzem wurde die Isolierung von 5 krist. Cardenoliden aus *Anodendron paniculatum* (Roxb.) A. DC. (*Apocynaceae*) beschrieben, die als Anodendroside A, E₁, E₂, F und G bezeichnet wurden [2]. Wir berichten hier über die vermutlichen Strukturen dieser Stoffe. Wegen Materialmangels mussten diese zur Hauptsache aus den Massenspektren erschlossen werden, die deshalb mit besonderer Sorgfalt analysiert wurden. Dazu haben wir jeweils bei einer grösseren Anzahl von (teilweise auch relativ schwa-

¹⁾ 330. Mitt.: A. Saner, K. Stöckel & T. Reichstein [1].