

164. Über Reaktionen oxygenierter Kobalt(II)-Chelate. II. Konfigurationsisomere Oxygenierungsprodukte von Tetraäthylenpentaminkobalt(II)

von **Margareta Zehnder** und **Silvio Fallab**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

(7. VI. 74)

Summary. On oxygenation of alcoholic solutions of tetraethylenepentamine cobalt(II) two isomeric forms of $[(\text{tetren})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{tetren})]^{4+}$ are obtained in which the configuration of the pentadentate ligand is either α or β . The binuclear complex can be crystallized as thiocyanate or as perchlorate. Oxygenation at 35° produces the pure α isomer. At lower temperature a mixture of α and β is obtained. The isomers differ slightly in their absorption spectra and their reactivity. The ligand configuration has been elucidated by transforming the perchlorates into the $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ salts of the corresponding mononuclear chelates $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]^{2+}$. The latter have also been prepared starting from a compound of known configuration according to the literature. The IR. spectra of the α and β forms differ characteristically in the NH stretch bands.

In einer früheren Mitteilung wurde die präparative Darstellung von $[(\text{tetren})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{tetren})](\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben [1]. Das Additionsprodukt von molekularem Sauerstoff an $\text{Co}(\text{tetren})^{2+}$ konnte inzwischen auch als Perchlorat analoger Zusammensetzung isoliert werden. Wie früher beschrieben, weist das binucleare Kation eine einzige Ladungs-Transfer-Bande bei *ca.* 310 nm auf, deren molare Extinktion in der Grössenordnung von 10^4 liegt. Verdünnte Lösungen unterliegen einer langsamen Zerfallsreaktion, bei der die Ladungs-Transfer-Bande verschwindet¹⁾.

Variiert man bei der präparativen Darstellung die Reaktionstemperatur, so weisen die Oxygenierungsprodukte zwar immer dieselbe Zusammensetzung auf, ihre Absorptionsspektren sind jedoch geringfügig verschieden. Ausserdem ist die oben erwähnte Zerfallsreaktion unterschiedlich rasch. Um die scheinbar schlechte Reproduzierbarkeit der kinetischen Messresultate und der UV.-spektroskopischen Daten genauer zu überprüfen, stellten wir den binuclearen Komplex unter Konstanthaltung aller übrigen Reaktionsbedingungen bei drei verschiedenen Temperaturen (35° , 20° , 0°) her. Die Produkte werden in der Folge mit A (35°), B (20°) und C (0°) bezeichnet. Lage und Intensität der Ladungs-Transfer-Banden von A, B und C sind: $\epsilon(312) = 1,225 \cdot 10^4$, $\epsilon(308) = 1,218 \cdot 10^4$ bzw. $\epsilon(305) = 1,145 \cdot 10^4$.

Von den drei Präparaten zerfällt in 10^{-4}M Lösung (pH 7 und 30°) A nach 1. Ordnung (bis zu mindestens 50% der Reaktion). Eine Verschiebung der Absorptionsbande ($\lambda(\text{max}) = 312$ nm) erfolgt in diesem Fall nicht. B und C weisen zu Beginn deutlich höhere Zerfallsgeschwindigkeiten auf als A. Nach *ca.* 30 Min. wird der Verlauf der drei Kurven $E = f(t)$ mehr oder weniger parallel und gleichzeitig verschiebt sich das Absorptionsmaximum von 308 bzw. 305 nach 312 nm. Die unten eingehender

¹⁾ Im pH-Bereich 6-9 mit einer Halbwertszeit von *ca.* 10^6 s ($T = 30^\circ$).

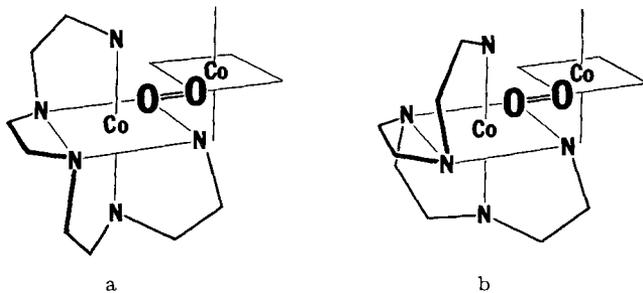
diskutierten IR.-Spektren von A, B und C weichen im NH-Streckschwingungsbereich signifikant voneinander ab.

Aufgrund dieser Beobachtungen schlossen wir, dass das binucleare Kation in isomeren Formen vorliegt, die in Lösung unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Die kinetischen Ergebnisse deuten darauf hin, dass A ein reines Isomeres ist, die Präparate B und C dagegen Isomerengemische darstellen. Weitere Hinweise für das Isomerengemisch erhielten wir aus spektroskopischen Beobachtungen.

Mit der früher beschriebenen [1], als Rhodanid kristallisierten Verbindung wurden ^{59}Co -Resonanzmessungen durchgeführt²⁾. Das Kobalt-Resonanzsignal erscheint in zwei Banden annähernd gleicher Intensität, die bezüglich der Eich-Substanz $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ um 200 und 503 ppm verschoben sind³⁾.

Eine ähnliche Charakteristik wird auch im ^1H -NMR.-Spektrum derselben Verbindung beobachtet: CH- und NH-Protonen-Resonanzen erscheinen in doppelten Signalen. Der Abstand der CH-Protonensignale beträgt 0,5 ppm. Die NH-Protonen treten, verglichen mit den Signalen des nicht koordinierten Liganden, bei tieferem Feld in Resonanz und sind, vermutlich infolge der Quadrupolrelaxation von ^{14}N schlecht aufgelöst und breit; ihr Abstand beträgt etwa 1,0 ppm.

In Anbetracht der nur geringfügigen Unterschiede, die die Ladungs-Transfer-Banden der drei Präparate aufweisen, ist eine Struktur-Isomerie der CoOOCo -Gruppierung, wie sie ähnlich bei zusätzlich NH_2 -verbrückten Komplexen nachgewiesen werden konnte [3], auszuschliessen. Neue, am System $[\text{dien}(\text{en})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{en})\text{dien}]^{4+}$ gewonnene Röntgenstrukturdaten [4] lassen auch für unser Kation eine peroxidartig gewinkelte Anordnung der CoOOCo -Einheit vermuten. Konformere mit anderer räumlicher Anordnung der 4 Atome und verändertem O-O-Abstand wären als Ursache der ungleichen Reaktivitäten von A, B und C prinzipiell denkbar. Diese müssten sich aber auch in einer Frequenzverschiebung der Co-O-Streckschwingung bemerkbar machen, was nicht der Fall ist: A, B und C weisen ein Singulett bei der gleichen Frequenz (530 cm^{-1}) auf. Die Isomerie kann somit nur in der unterschiedlichen Koordination des 5-zähligen Liganden gesucht werden. Bei oktaedrischer



Schematische Darstellung der binuclearen Oxygenierungsprodukte von $\text{Co}(\text{tetren})^{2+}$ mit dem 5-zähligen Liganden Tetraäthylpentamin in α - (a) bzw. β -Konfiguration (b)

²⁾ Die Messungen wurden in gesättigten Lösungen der Komplexe in 6M NH_3 vorgenommen. Apparatur: Eigenentwicklung der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. P. Diehl, Physikalisches Institut der Universität Basel. Betriebsfrequenz $7,65\text{ MHz}$, $H = 7,75\text{ kG}$.

³⁾ Die chemische Verschiebung erstreckt sich bei Kobalt-Kernresonanzen über einen Bereich von $1,3 \cdot 10^4\text{ ppm}$; Signale von geometrischen Isomeren, z.B. *cis*- und *trans*-Formen, können in Abständen von bis zu 1000 ppm erscheinen [2].

Struktur sind prinzipiell vier Konfigurationen möglich, von denen bisher zwei (siehe Fig.) nachgewiesen werden konnten.

House & Garner [5] isolierten mehrere mononucleare $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tetren})\text{X}]$ -Salze, mit $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_2^- , SCN^- , OH_2 , OH^- u. a., und untersuchten, welche Konfiguration der 5-zählige Chelatbildner in Abhängigkeit vom Liganden X einnimmt, der die sechste Koordinationsstelle des oktaedrisch koordinierten Co^{III} besetzt. Mit $\text{X} = \text{Cl}^-$ im Koordinationsverband konnten sie das α - und β -Isomere rein isolieren. Die isomeren $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]^{2+}$ -Kationen wurden anhand ihrer IR.-Spektren unterschieden und charakterisiert. Mit $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ bzw. OH^- konnten nur die α -isomeren Formen gefunden werden. Die Hydrolyse der Chlorokomplexe führt, unabhängig von deren Konfiguration, zu α -isomeren Produkten. Ausgehend von β - $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]^{2+}$ findet also in diesem Falle eine Konfigurationsänderung des Chelatbildners in die vollkommen gewinkelte α -Anordnung statt. Aus diesem Grunde gestatten die Zerfallsprodukte von A, B und C, die in saurer Lösung ($\text{pH} < 2$) alle, ungeachtet der verschiedenen Reaktivitäten ihrer Ausgangsprodukte, als α - $[\text{Co}(\text{tetren})(\text{OH}_2)]^{3+}$ identifiziert werden konnten, keine Aussage über die Konfiguration von tetren in den Sauerstoff-Additionsprodukten.

Zur Bestimmung der Konfiguration unserer Oxygenierungsprodukte wurden A, B und C direkt und unter exakt gleichen Bedingungen in die mononuclearen $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]^{2+}$ -Komplexe übergeführt und als Tetrachlorozinkate kristallin gefasst. Die reinen α - und β -isomeren Chlorokomplexe wurden auf anderem Wege als Vergleichspräparate nach Literaturangaben [5] dargestellt. Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe der IR.-Spektroskopie. Die Verbrennungsanalysen ergaben in allen Fällen die Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$.

Experimentelles. – 1. $[\text{Co}_2(\text{tetren})_2(\text{O}_2)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A: (35°); B: (20°); C: (0°). 3,6 g $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml 60proz. Äthanol gelöst und im thermostatisierten Reaktionsgefäß auf 35° (20° , bzw. 0°) erwärmt. 11 g einer 20proz. wässrigen Lösung des freien Tetraäthylenpentamins (Merck p.a., 20proz. in Wasser) werden ebenfalls auf die Reaktionstemperatur von 35° (20° , bzw. 0°) gebracht und vorsichtig zugesetzt. Danach wird während 10 Min. Sauerstoff über die Lösung geleitet und das Reaktionsgemisch mit einem kleinen, kunststoffüberzogenen Magnetrührer in Bewegung gehalten. Das O_2 -Gaseinleitungsrohr soll nicht in die Lösung eintauchen⁴). Gegen das Ende der Umsetzung bilden sich am Kolbenrand schöne schwarzbraune Kristalle. Nach beendeter Oxygenierung wird während einiger Min. N_2 über die Lösung geleitet, danach der Kolben gut verschlossen und zur weiteren Kristallisation 4–5 Std. bei 0° aufbewahrt. Das Kristallisat wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser und danach mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zur Reinigung löst man in sehr wenig H_2O , gibt 0,5 g festes $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, danach das gleiche Volumen Äthanol zu und lässt auskristallisieren.

Ber.	C 19,97	H 5,34	N 14,55	Cl 14,73	Co 12,24%
Gef. A:	„ 19,96	„ 5,22	„ 14,84	„ 14,72	„ 12,20%
B:	„ 20,09	„ 5,16	„ 14,75	„ 14,57	„ 12,19%
C:	„ 20,26	„ 5,51	„ 14,73	„ 14,87	„ 12,19%

2. $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$. 3 g $[\text{Co}_2(\text{tetren})_2(\text{O}_2)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 40 ml H_2O gelöst und während 90 Min. auf 60 – 70° gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemp. (RT.) wird die Lösung filtriert und zum Filtrat 6 ml konz. HCl, gefolgt von 2,4 g ZnCl_2 , zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird solange auf 80 – 90° erhitzt, bis die Kristallisation einzusetzen beginnt (1–2 Std.).

⁴) Bei sämtlichen präparativen Arbeiten mit Polyamin und Perchloraten enthaltenden Lösungen ist Vorsicht geboten. Einengen der Mutterlaugen ist zu unterlassen.

Zur Vervollständigung der Kristallisation wird 6 Std. bei RT. stehengelassen. Danach wird das Kristallinat abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Umkristallisation versetzt man eine bei 25° gesättigte Lösung des Rohprodukts in 0,1N HCl mit einer 10proz. Lösung von $ZnCl_2$ in konz. HCl.

Ber.	C 19,57	H 4,72	N 14,26	Cl 36,11	Co 12,00%
Gef.	„ 19,33	„ 4,96	„ 14,16	„ 35,18	„ 11,23%

Die IR.-Spektren [6] (*Perkin-Elmer* 125, fest in KBr) der binuclearen Oxygenierungsprodukte sind je nach Darstellungstemperatur (35°, 20° oder 0°) im NH-Streckschwingungsbereich verschieden. Die NH-Absorptionen erscheinen in allen drei Fällen (Präparate A, B und C) etwas breit, was auf intramolekulare $NH \cdots O$ Wasserstoffbrücken der primären Aminogruppen mit dem Brückenliganden O_2 schliessen lässt [7]. A zeigt im NH-Streckschwingungsbereich vier Banden (3300, 3260, 3200, 3098 cm^{-1}) und im NH-Beugeschwingungsbereich eine Bande (1580 cm^{-1}). B zeigt im NH-Streckschwingungsbereich drei Banden und zusätzliche Schulter (3300, 3260, 3090 cm^{-1}) und im NH-Beugeschwingungsbereich eine breite, leicht aufgespaltene Bande bei 1580 cm^{-1} . Das IR.-Spektrum von C ist praktisch identisch mit demjenigen von B, lediglich zeigt der NH-Streckschwingungsbereich eine schlechtere Auflösung.

Die IR.-Spektren unserer Präparate von α - und β -[Co(tetren)Cl][ZnCl₄] stimmen im NH-Streckschwingungsbereich (3500–3100 cm^{-1}) mit den Literaturangaben von *House & Garner* [5] innerhalb der tolerierten Frequenzabweichungen von 5 cm^{-1} überein, ebenso die NH-Beugeschwingung beim α -isomeren Chlorokomplex mit nur einer Bande bei 1565 cm^{-1} . Für β -[Co(tetren)Cl][ZnCl₄] geben *House & Garner* zwei NH-Beugeschwingungsabsorptionen bei 1589 cm^{-1} (m) und bei 1560 cm^{-1} (s) an. Bei unserem β -Isomeren zeigt das IR.-Spektrum jedoch nur eine scharfe Bande bei 1560 cm^{-1} . Die zweite Bande (1589 cm^{-1} (m)) konnten wir nur dann finden, wenn das gleiche Präparat durch Umkristallisation gereinigt wurde. Im IR.-Spektrum des reinen α -[Co(tetren)(OH₂)³⁺-Kations erscheint die NH-Beugeschwingung bei 1589 cm^{-1} . Daraus schliessen wir, dass die zweite, bei dieser Frequenz gefundene Bande in β -[Co(tetren)Cl]²⁺ von einer leichten Verunreinigung des Präparates mit α -[Co(tetren)(OH₂)³⁺ stammt, was bei der raschen, mit einer Isomerisierung verbundenen Hydrolyse der Chlorokomplexe verständlich ist.

Mit Hilfe der IR.-spektroskopischen Daten unserer reinen Bezugspräparate α - und β -[Co(tetren)Cl][ZnCl₄] konnten wir eindeutig feststellen, in welchen Konfigurationen der Ligand tetren in den aus A, B und C gewonnenen mononuclearen Kobalt(III)-Chelaten vorliegt. Ausgehend von A wurde der α -Chlorokomplex als reines Isomeres erhalten. B und C zeigen IR.-Spektren, die weder der einen noch der anderen isomeren Form eindeutig zugeordnet werden können, sondern Anteile beider Komponenten enthalten. Wir mischten daher zur weiteren Bestätigung der Identifizierung reine α - und β -Isomere in verschiedenen Verhältnissen und stellten mit Hilfe der IR.-Spektren dieser Isomerengemische fest, dass der aus B gewonnene Chlorokomplex das α - und β -Isomere im Verhältnis von ungefähr 5:1 enthält. Bei dem aus C gewonnenen Produkt liegt die β -Komponente um etwa 10–15% höher.

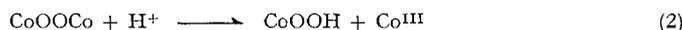
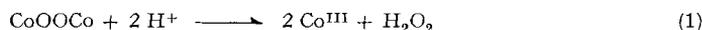
Die präparative Darstellung der Chlorokomplexe aus A, B und C erfolgte, wie bereits erwähnt, unter sorgfältig eingehaltenen, gleichen Bedingungen. Es darf daher angenommen werden, dass die Isomerenverteilung in den hergestellten binuclearen Sauerstoff-Additionsverbindungen identisch ist mit derjenigen der mononuclearen Chlorokomplexe, in die sie übergeführt wurden.

Der binucleare, mit A bezeichnete Komplex, dessen Folgereaktion streng nach 1. Ordnung verläuft, liegt also in reiner isomerer Form mit der vollkommen gewin-

kelten Anordnung (α , siehe Fig.) des 5-zähligen Chelatbildners vor. B und C enthalten Anteile an β -Isomerem zu 15–30%. Aufgrund der kinetischen Daten von B und C darf geschlossen werden, dass das β -isomere binucleare Kation bezüglich der Zerfallsreaktion eine höhere Reaktivität aufweist⁵⁾. Im Isomerengemisch verläuft die Folge-reaktion erst dann nach 1. Ordnung, wenn nur noch die α -Form vorliegt.

Die Tatsache, dass bei der präparativen Darstellung von $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]^{2+}$ aus dem binuclearen Oxygenierungsprodukt je nach dessen Zusammensetzung entweder die reine α -Form oder ein Gemisch $\alpha + \beta$ entsteht, beweist, dass hier unter Einhaltung der Komplex-Konfiguration die Peroxogruppe direkt durch Cl^- substituiert wird. Beim Eintritt von H_2O oder OH^- hingegen muss ein anderer Mechanismus vorliegen, da in diesem Fall stets die α -Form entsteht. Darauf lassen Versuche schliessen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

Die Endprodukte der eingangs erwähnten langsamen Zerfallsreaktion in verdünnter wässriger Lösung sind mononucleare (in bestimmtem pH-Bereich vermutlich binucleare OH-verbrückte) $\text{Co}^{\text{III}}(\text{tetren})$ -Chelate⁶⁾. Über den Verlauf der Reaktion und ihre eventuellen Zwischenprodukte können wir einstweilen nichts Sicheres aussagen. Ein naheliegendes Modell wäre eine mit irreversiblen e^- -Transfer verknüpfte Hydrolyse (1), die unter intermediärer Bildung eines Hydroperoxokomplexes (2) auch schrittweise verlaufen kann.



H_2O_2 konnte indessen nicht nachgewiesen werden, sodass das binucleare Oxygenierungsprodukt als direkter Vorläufer des Endproduktes $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tetren})\text{X}]^{n+}$ ($\text{X} = \text{OH}^-$, OH_2) zweifelhaft erscheint. Zur gleichen Feststellung gelangen auch *Martin et al.* an ähnlichen Systemen [8]. Kinetische Studien, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, lassen kaum einen Zweifel, dass der Zerfallsreaktion eine partielle Dissoziation des Polyaminliganden und Substitution durch H_2O bzw. OH^- vorausgehen. Falls der weitere Schritt in einer hydrolytischen Spaltung der Co-O-Bindung besteht, kann ein Konfigurationswechsel z. B. von β nach α nicht ausgeschlossen werden. Eine Produktanalyse könnte daher in diesem Falle keine sichere Information hinsichtlich der Struktur des Oxygenierungsproduktes ergeben.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch finanzielle Unterstützung des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.357.70) und der *Ciba-Geigy AG*. Herrn Prof. Dr. *P. Diehl* danken wir für sein Entgegenkommen. Die Verbrennungsanalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der *Ciba-Geigy AG* (Dr. *W. Padowetz*) ausgeführt, wofür ebenfalls bestens gedankt sei. Herrn *K. Aegerter* (Institut für Organische Chemie) danken wir für die sorgfältige Aufnahme der IR.-Spektren und Herrn Dr. *B. Prijs* für wertvolle Anregungen bei der Abfassung des Manuskripts.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Zehnder & S. Fallab*, *Helv. 55*, 1691 (1972).
 [2] *J. W. Emsley, J. Feeny & L. H. Sutcliffe*, *High Resolution Nuclear Magnetic Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford 1966, Vol. 2, p. 1078.

⁵⁾ Um ca. einen Faktor 10.

⁶⁾ Beim Stehenlassen einer 10^{-2}M Lösung von $[\text{Co}_2(\text{tetren})_2(\text{O}_2)](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei pH 9 kristallisiert nach sehr langer Zeit α - $[\text{Co}(\text{tetren})\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ aus.

- [3] *M. Mori & D. A. Weil*, J. Amer. chem. Soc. *89*, 3732 (1967).
 [4] *J. R. Fritch, G. G. Christoph & W. P. Schaefer*, Inorg. Chemistry *5*, 2170 (1973).
 [5] *D. A. House & Clifford S. Garner*, Inorg. Chemistry *5*, 12 (1966); *ibid.* *6* 2 (1967).
 [6] Dissertation *M. Zehnder*, Basel 1973.
 [7] *J. Chatt, L. D. Duncanson & L. M. Venanzi*, J. chem. Soc. *1956*, 2712.
 [8] *L. G. Stadtherr, R. Prados & R. B. Martin*, Inorg. Chemistry *12*, 1814 (1973).

165. Synthese von 1,6-Trimethylen-3-methoxycarbonyl-4-methyl-2-pyridon

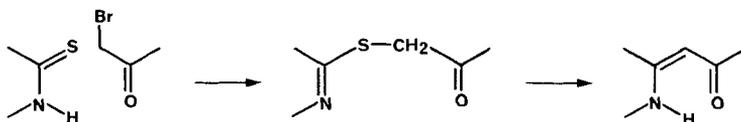
von **Walter Fuhrer**¹⁾, **Reinhard Hobi**, **Andreas Pfaltz** und **Peter Schneider**¹⁾

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

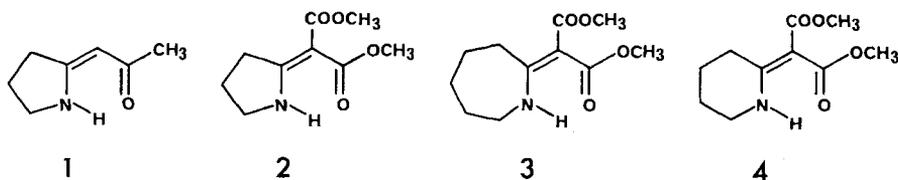
(6. VI. 74)

Summary. The reaction sequences shown in schemes 3 and 4, represent a new method for the synthesis of a substituted pyridone-system, starting from a vinylogous amide or thioamide and malonic ester.

Aus den Arbeiten von *Eschenmoser et al.* [1] ist bekannt, dass vinyloge Amide nach der Sulfidkontraktionsmethode aus Thioamiden und α -Bromcarbonylverbindungen leicht zugänglich sind.



Nach dieser Methode wurden u. a. das vinyloge Amid **1** und die vinylogenen Carbamate **2** und **3** dargestellt.



Vollständig analog konnte nunmehr auch **4** aus 2-Thiopiperidon und α -Brommalonsäure-dimethylester in 84% Ausbeute erhalten werden. Diese Methode ist somit bei Fünfring-, Sechsring- und Siebenring-Verbindungen anwendbar.

Bei unseren Versuchen, 2-Pyridon-systeme allenfalls nach der Sulfidkontraktionsmethode aus vinylogenen Thioamiden und α -Bromcarbonylverbindungen darzustellen

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, Basel.