

244. Die Konfiguration der stereoisomeren Tris(glycinato)-Kobalt(III)-Komplexe

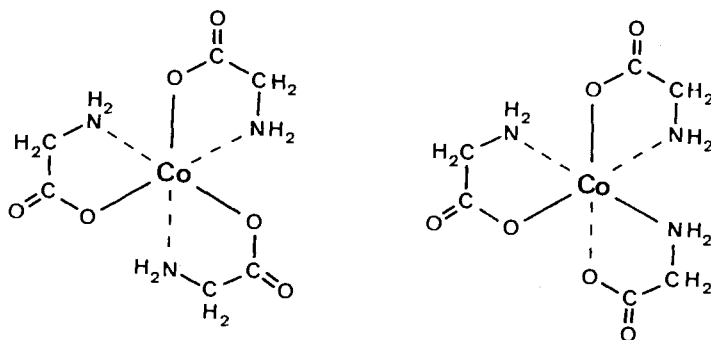
von Hans Gerlach und Klaus Müllen

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(13. IX. 74)

Summary. It is shown that the stereoisomeric tris(glycinato)cobalt(III) complexes, first prepared by *Ley & Winkler*, differ in their molecular symmetry. Based on this difference it is possible to assign by ^{13}C -NMR. spectroscopy the facial configuration to the red β -complex and the peripheral configuration to the violet α -isomer.

In einer klassischen Arbeit [1] beschrieben *Ley & Winkler* die Herstellung, Trennung und Charakterisierung von zwei stereoisomeren, neutralen Komplexen des dreiwertigen Kobalts mit Glycinat als Liganden $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_3]$. Diese Komplexe haben wegen ihrer verschiedenen Farbe – rot und violett – und ihrer ausserordentlichen Stabilität gegenüber Oxydationsmitteln immer wieder die Aufmerksamkeit der Chemiker geweckt. Vom synthetischen Standpunkt aus interessant ist die Reaktionsfähigkeit ihrer Methylengruppen mit Aldehyden, welche für eine einfache Threoninsynthese benutzt wurde [2]. Schon *Ley & Winkler* haben erkannt, dass die Isomerie dieser Komplexe auf einer verschiedenen räumlichen Anordnung der Glycinat-Reste um das Kobalt-Zentralatom beruht. Das Glycinat-Ion $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ ist ein zweizähniger Ligand und kann die 6 oktaedrisch angeordneten Plätze um das Kobalt auf zwei verschiedene Arten besetzen (vgl. *Schema*). Die eine Konfiguration



Projektionsformeln der oktaedrischen Tris(glycinato)-Kobalt(III)-Komplexe mit facialer Konfiguration und Punktsymmetrie C_3 (links) bzw. mit peripheraler Konfiguration und Punktsymmetrie C_1 (rechts)

wird als *facial* (auch *cis-cis*) bezeichnet, weil die gleichen Ligandatome die Ecken einer Oktaederfläche besetzen, während die andere Konfiguration *peripheral* (auch *meridional* oder *cis-trans*) genannt wird. Beide Strukturen sind chiral, und bei der Synthese entstehen die entsprechenden Verbindungen als racemische Gemische. Im Schema ist nur je eines der Enantiomeren abgebildet.

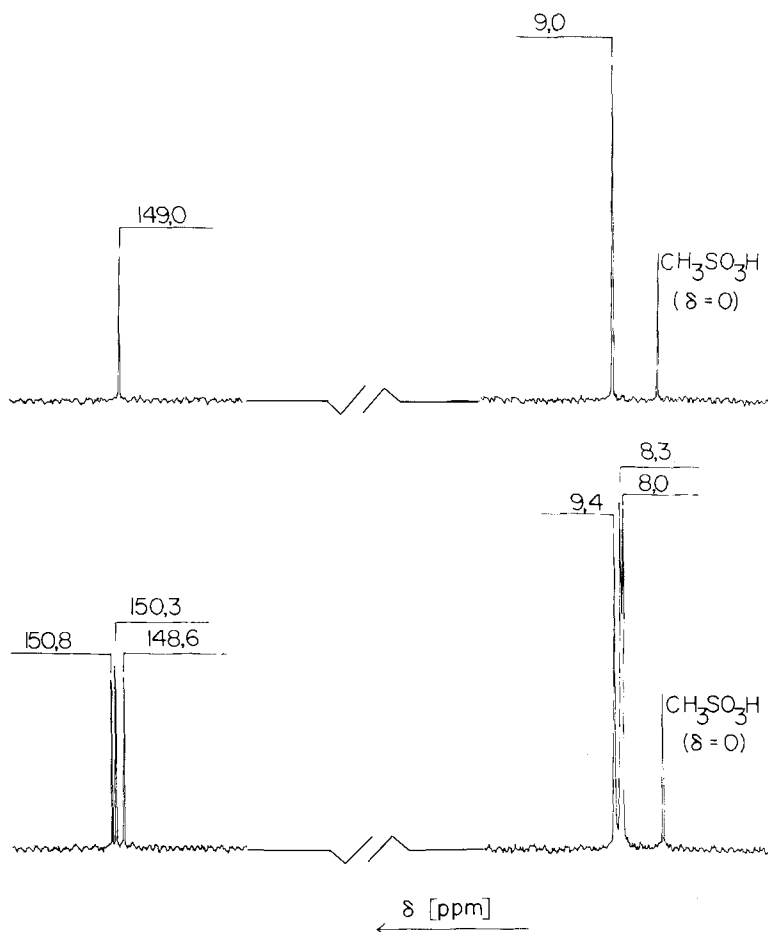
Es hat nicht an Versuchen gefehlt, dem roten β - und violetten α -Tris(glycinato)-Kobalt(III)-Komplex je eine der beiden Konfigurationen zuzuordnen¹⁾. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften wird dem roten α -Isomeren bevorzugt die *faciale* Anordnung zugeteilt [4]; andere Autoren kommen aber auch zum entgegengesetzten Ergebnis [5]. Die Konfigurationsbestimmungen beruhen auf Analogieschlüssen. Es wird angenommen, dass die charakteristischen Unterschiede in den Eigenschaften, welche man bei den *cis-trans*-isomeren Verbindungen des Strukturtyps $[\text{CoA}_4\text{B}_2]$ findet²⁾, auch bei den Isomeren des Typs $[\text{Co}(\text{A}-\text{B})_3]$ vorhanden sein müssen. Verglichen werden bei diesen Zuordnungen die Aufspaltung der (d-d)-Übergänge in den Absorptionsspektren, die Zahl der Banden in den IR.-Spektren und die polarographischen Halbwellen-Potentiale.

Betrachtet man die Strukturformeln der isomeren Tris(glycinato)-kobalt(III)-Komplexe, wie sie im Schema abgebildet sind, so findet man beim Diastereomeren mit *facialer* Konfiguration eine 3-zählige Rotationssymmetrie (Punktsymmetrie C_3). Beim Diastereomeren mit *peripheraler* Konfiguration dagegen besteht keine Symmetriebeziehung zwischen den Teilen der Molekel (Punktsymmetrie C_1). Es liegt nahe, diesen Symmetrieunterschied zu benützen, um dem violetten α - und dem roten β -Isomeren eine der zwei Konfigurationen zuzuordnen. Da die Auswertung der IR.- und UV.-Spektren zu teilweise widersprüchlichen Ergebnissen geführt hat (vgl. [3]), haben wir in der vorliegenden Arbeit versucht, das Problem mit Hilfe der NMR.-Spektroskopie zu lösen. NMR.-Spektren geben oft direkte Auskunft über die Symmetrie einer Molekel, denn erfahrungsgemäss hängen die NMR.-spektroskopischen Eigenschaften eines bestimmten Atomkerns in empfindlicher Weise von seiner molekularen Umgebung ab. Tatsächlich zeigen die ^1H -NMR.-Spektren der zwei isomeren Komplexe charakteristische Unterschiede. Die H, H-Kopplung sowie die Spin-Kopplung mit dem ^{59}Co -Kern ($I = 7/2$, 100% natürl. Häufigkeit), welche zu stark verbreiterten und überlappenden Signalen führen, lassen jedoch keinen eindeutigen Rückschluss auf die Symmetrie der Konfigurationen zu. Einfachere Verhältnisse sind in einem ^{13}C -NMR.-Spektrum mit ^1H -Breitbandentkopplung zu erwarten, wo im allgemeinen ein Kohlenstoffkern in einer spezifischen magnetischen Umgebung nur ein Signal verursacht. Bei den Molekeln des Tris(glycinato)-Kobalt(III)-Komplexes mit C_3 -Symmetrie sind alle C-Kerne der CH_2 -Gruppen rotationsäquivalent. Das gleiche gilt für die C-Kerne der Carboxylatgruppen. Im ^{13}C -NMR.-Spektrum der Molekeln mit *facialer* Konfiguration sind deshalb nur zwei Signale zu erwarten. Dagegen bestehen im Komplex mit Molekeln der C_1 -Symmetrie keine Symmetrie-äquivalenzen zwischen den sechs C-Kernen. Die Molekeln mit *peripheraler* Konfiguration können deshalb sechs ^{13}C -Signale verursachen. Tatsächlich findet man im ^{13}C -Spektrum des roten β -Isomeren zwei Signale und im Spektrum des violetten α -Isomeren sechs Signale (vgl. Fig.)³⁾. Das rote β -Tris(glycinato)-Kobalt(III) muss

¹⁾ Kürzlich ist ein Aufsatz von *Kauffmann* erschienen, der die betreffenden Arbeiten zusammenfasst [3].

²⁾ Z. B. bei den *cis-trans*-Isomeren der Verbindungen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$.

³⁾ Die ^{13}C -NMR.-Spektren der Fig. zeigen innerhalb der experimentellen Auflösung keine ^{59}Co , ^{13}C -Kopplung, die demnach ≤ 2 Hz sein muss. Im ^{13}C -NMR.-Spektrum von $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ wurde eine Kopplungskonstante von 126 Hz gefunden [6]; bei $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ dagegen ist sie experimentell nicht nachweisbar [7].



^{13}C -NMR.-Spektrum des roten β -Tris(glycinato)-Kobalt(III)-Komplexes (oben) und des violetten α -Isomeren (unten) in $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2\text{SO}_4$

deshalb *faciale* Anordnung der Liganden und der violette α -Komplex die *peripherale* Konfiguration aufweisen⁴⁾.

Das vorliegende Beispiel zeigt, dass auch geringe stereochemische Unterschiede bei diamagnetischen Metallkomplexen sich in ihren ^{13}C -NMR.-Spektren widerspiegeln⁵⁾. Dies lässt die ^{13}C -NMR.-Spektroskopie auch bei dieser Substanzklasse als eine nützliche Methode zur Lösung von Strukturproblemen erscheinen.

Experimentelles. – Der violette α - und der rote β -Tris(glycinato)-Kobalt(III)-Komplex wurden nach der Methode von *Ley & Winkler* [1] aus Kobalt(III)-hydroxid und Glycin hergestellt. Die IR.- und UV./Vis.-Spektren der Komplexe stimmen mit den Literaturangaben [1] [4]

⁴⁾ Diese Zuordnung stimmt mit derjenigen überein, welche durch Interpretation der (d-d)-Übergänge im Absorptionsspektrum erhalten wurde [4].

⁵⁾ ^{13}C -NMR.-Spektren von Kobalt(III)-Komplexen wurden erstmals von *Bagger et al.* [7] aufgenommen.

[5] überein. Die ^{13}C -NMR.-Spektren (vgl. Fig.) wurden mit einem *Varian*-XL-100-Spektrometer im PFT-Verfahren von 0,14M Lösungen der Komplexe in $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2\text{SO}_4$ 1:1 aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ in ppm bezieht sich auf das Methylsignal von Methansulfonsäure als internem Standard. Unter den gleichen Bedingungen aufgenommen zeigt Glycin 2 Signale bei $\delta = 1,8$ und 130,5. Die Protonierung der Ligandatome N und O bewirkt demnach eine kleinere Verschiebung der ^{13}C -Signale nach tieferem Feld als die Koordination mit dem Co(III)-Zentralatom. Ausser den ^{13}C -NMR.-Spektren der reinen Komplexe wurden auch diejenigen von Gemischen beider Verbindungen aufgenommen. In allen Fällen waren beide Isomeren im Spektrum identifizierbar. Damit ist gezeigt, dass es sich bei den von *Ley & Winkler* isolierten kristallinen α - und β -Isomeren um reine Diastereomere handelt.

Wir danken Herrn Professor *J. F. M. Oth* für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Ley & H. Winkler*, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 3894 (1909).
 [2] *Y. Ikutani, T. Okuda, M. Sato & S. Akabori*, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 203 (1959).
 [3] *G. B. Kauffmann*, J. chem. Education **50**, 693 (1973).
 [4] *F. Basolo, C. J. Ballhausen & J. Bjerrum*, Acta Chem. Scand. **9**, 810 (1955); *K. Nakamoto, J. Fujita, M. Kobayashi & R. Tsuchida*, J. chem. Phys. **27**, 439 (1957).
 [5] *I. Lifschitz & W. Froentjes*, Rec. trav. chim. **60**, 225 (1941); *E. A. Maksimjuk & G. S. Ginsburg*, Zhur. Obshchei Khim. **26**, 1572 (1956); *A. J. Saraceno, J. Nakagawa, S. Mizushima, C. Curran & J. V. Quagliano*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5018 (1958).
 [6] *M. Hirota, Y. Koike, H. Ishizuka & A. Yamasaki*, Chemistry Letters (Japan), 1973, 853.
 [7] *S. Bagger, O. Bang & F. Woldbye*, Acta Chem. Scand. **27**, 2663 (1974).

245. The Photochemical Behaviour of Endocyclic Oxa-enones with Substituents on the C-C Double Bond¹⁾

(Preliminary Communication)

by **Paul Margaretha**

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

(8. X. 74)

Summary. Alkyl substituents on C_β of the C—C double bond hinder both photodimerization of endocyclic oxa-enones (**1–4**) and their photocycloaddition to olefins, and they cause a loss of regioselectivity in dimerization in unpolar solvents. The oxa-enone **3** which like the bicyclic compound **4** fails to dimerize at all, is shown to incorporate deuterium at the tertiary isopropyl carbon atom in CD_3OD solution as a consequence of a bimolecularly initiated photoenolization.

Several stereochemical and mechanistic aspects of the photochemical behaviour of unsubstituted cyclic oxa-enones, *inter alia* **1**, have been discussed in previous papers [1]. The present work concerns an investigation into the effects of substituents on the C—C double bond. In order to first minimize the electronic effects of the substituent, the oxa-enones **1–4** have been chosen. Photodimerization and photoaddition to charge-symmetric olefins (cyclopentene as a sterically unhindered and 2,3-

¹⁾ Presented at the Vth IUPAC Symposium on Photochemistry, Enschede, The Netherlands, July 1974.