

- [8] J. A. Pople, W. G. Schneider & H. J. Bernstein, High-resolution NMR, McGraw Hill, New York, p. 224 (1959).  
 [9] R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. Chaberek, Jr., & A. E. Martell, J. Amer. chem. Soc. 80, 2121 (1958).  
 [10] R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 80, 5059 (1958).  
 [11] Y. Gfeller, thèse de doctorat no 175, École polytechnique fédérale de Lausanne (1974).  
 [12] G. Geier, Helv. 51, 94 (1968).

## 2. Über Reaktionen oxygenierter Kobalt (II)-Chelate.

### III. Zur Stereochemie binuclearer Oxygenierungsprodukte von Triäthylentetraminkobalt (II)<sup>1)</sup>

von Margareta Zehnder und Silvio Fallab

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

(17. X. 74)

**Summary.** <sup>59</sup>Co- and <sup>1</sup>H-NMR. spectra as well as preparative work have shown that oxygenation of solutions of triethylenetetramine cobalt(II) leads to a mixture of isomeric forms of [Co<sub>2</sub>(trien)<sub>2</sub>μ(O<sub>2</sub>, OH)]<sup>3+</sup>. Using a new preparative method, starting from mononuclear cobalt(III)-chelates, a binuclear μ-peroxo-cobalt(III) complex has been obtained in two different forms, where the chelate configuration is predominantly either α-cis or β-cis in both centres. The two configurations can be distinguished by IR. spectroscopy.

Polyaminliganden wie trien und tetren können, wie mehrfach beschrieben worden ist [1], im Koordinationsverband von Co<sup>III</sup> oder Cr<sup>III</sup> verschiedene Chelatkonfigurationen einnehmen. Z. B. ist [Co<sup>III</sup>(trien)Cl<sub>2</sub>]Cl in allen drei möglichen Konfigurationen (α-cis, β-cis und trans) von Searle & Sargeson [2] präparativ dargestellt worden. IR-, <sup>1</sup>H-NMR.- und <sup>59</sup>Co-NMR.-spektroskopische Untersuchungen am binuclearen OH-verbrückten Oxygenierungsprodukt von Co(trien)<sup>2+</sup>, [Co<sub>2</sub>(trien)<sub>2</sub>μ(O<sub>2</sub>, OH)]Y<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (Y = SCN<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), dessen Synthese mit Y = SCN<sup>-</sup> bereits früher beschrieben wurde [3], lassen den Schluss zu, dass der Ligand trien auch in diesen Verbindungen unterschiedliche Chelat-Konfigurationen einnimmt (Fig. 1). Die Ausbildung der trans-Form ist im binuclearen Kation infolge der zwangsläufigen cis-Stellung der bei-

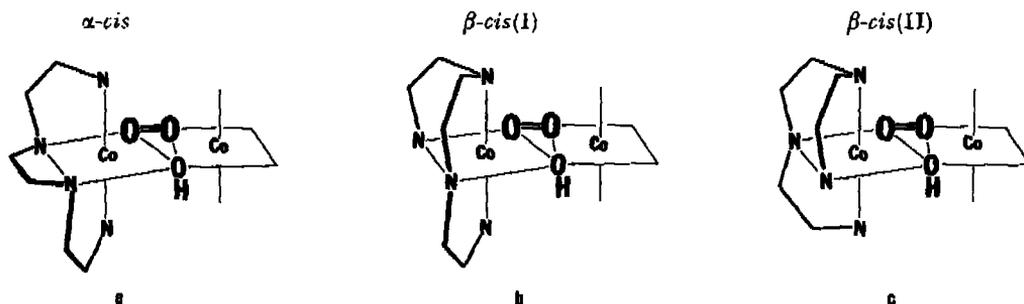


Fig. 1. Schematische Darstellung der möglichen Chelatkonfigurationen in μ-Peroxo-μ-hydroxo-bis(triäthylentetraminkobalt(III))-Ionen: (a) α-cis, (b) β-cis(I), (c) β-cis(II)

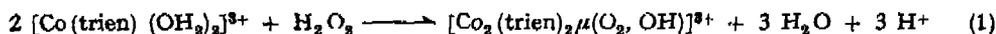
<sup>1)</sup> II., siehe [4].

den Brückenliganden  $O_2$  und  $OH^-$  ausgeschlossen, jedoch muss für die  $\beta$ -*cis* Form mit zwei Chelatringen in einer Ebene zwischen zwei verschiedenen Konfigurationen unterschieden werden. Die erwähnten spektroskopischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass im Isomerengemisch, wie es bei unserer früher beschriebenen Darstellungsmethode entsteht, hauptsächlich zwei Konfigurationen vorliegen.

Das  $^1H$ -NMR.-Spektrum von  $[Co_2(trien)_2\mu(O_2, OH)](SCN)_3 \cdot H_2O$  (gesättigte Lösung in deuteriertem DMSO) zeigt eine ähnliche Charakteristik wie sie im Spektrum des Isomerengemisches von  $\alpha, \beta$ - $[Co(tctren)_2\mu(O_2)](SCN)_4 \cdot 2H_2O$  gefunden wurde [4]. CH- und NH-Protonen-Resonanzen erscheinen in doppelten Signalen. Der Abstand der CH-Protonensignale beträgt 0,24 ppm, derjenige der NH-Protonensignale 1,2 ppm. Diese treten, verglichen mit den Signalen des freien Liganden im selben Lösungsmittel, bei tieferem Feld in Resonanz und sind vermutlich infolge der Quadrupolrelaxation von  $^{14}N$  schlecht aufgelöst und breit.  $^{59}Co$ -Resonanzmessungen<sup>2)</sup> an  $[Co_2(trien)_2\mu(O_2, OH)](SCN)_3 \cdot H_2O$  (gesättigte Lösung in 0,1M Boratpuffer vom pH 9), die gegen  $[Co(CN)_6]^{3-}$  als Eichsubstanz aufgenommen wurden, zeigen zwei Signale von annähernd gleicher Intensität. Der gegenseitige Abstand der beiden Banden beträgt 345 ppm<sup>3)</sup>, sie erscheinen bei 175 bzw. 520 ppm tiefer liegendem Feld als das Signal der Eichsubstanz.

Wir versuchten zunächst auf präparativem Wege abzuklären, welche Chelatkonfigurationen der Ligand trien im Oxygenierungsprodukt (in der Folge mit A bezeichnet) einnimmt. A wurde präparativ in mononucleares  $[Co^{III}(trien)Cl_2]ClO_4$  übergeführt. Hierbei ergab sich, dass eine frische Lösung von A zu einem Isomerengemisch von  $\alpha$ -*cis*- und  $\beta$ -*cis*- $[Co^{III}(trien)Cl_2]^+$  im Verhältnis von ungefähr 1:4 führt, während eine 48-Stunden alte Lösung von A nur noch die  $\beta$ -*cis*-Komponente aufweist. Die Identifizierung erfolgte auf IR.- und UV.-spektroskopischem Wege [2] [5]. Das gleiche Resultat ergab die Überführung von A in das präparativ schlecht erfassbare Kation  $[Co^{III}(trien)(OH)_2]^{3+}$ .

Mit Hilfe der früher beschriebenen Methode [3] gelang uns die Darstellung von binuclearen Oxygenierungsprodukten, in denen vorherrschend die eine oder die andere Chelatkonfiguration vorliegt, jedoch nicht. Hingegen konnten wir ausgehend von den mononuclearen  $\alpha$ -*cis*- und  $\beta$ -*cis*- $[Co^{III}(trien)(CO_3)]ClO_4$ , die zunächst mit  $HClO_4$  zu den Diaquokomplexen hydrolysiert wurden, die entsprechenden binuclearen  $O_2$ -Komplexe durch Zugabe von  $H_2O_2$  in einem geeigneten pH-Gebiet darstellen (1).



In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir unsere präparativen Versuche und die IR.-spektroskopische Charakterisierung der auf dem neuen Wege erhaltenen binuclearen  $O_2$ -Komplexe.

**1. Darstellung von  $\alpha, \beta$ - $[Co_2(trien)_2\mu(O_2, OH)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ .** – 1,5 g Triäthylentetramin<sup>4)</sup> und 3,6 g  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (*Fluka p.a.*) wurden in 50 ml 50proz. Äthanol gelöst. Über die filtrierte, abgekühlte Lösung wurde während 6 Min.  $O_2$  geleitet, ohne das Gaseinleitungsrohr in

<sup>2)</sup> Apparatur: Eigenentwicklung der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. P. Diehl, Physikalisches Institut der Universität Basel. Betriebsfrequenz 7,65 MHz,  $H = 7,75$  kG.

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

<sup>4)</sup> Das *Fluka*-Präparat (*purum*) wurde durch 3maliges Destillieren gereinigt. Eine Reinheitsprobe erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie. Fließmittel: 2-Propanol/konz. Ammoniak 2:1, Entwicklung in der Iodkammer.

die Lösung zu tauchen. Danach wurden tropfenweise 30 ml 2-Propanol zugegeben und N<sub>2</sub> über die tief dunkelbraune Lösung geleitet. Der gut verschlossene Kolben wurde zur Kristallisation des Produktes bei 0° belassen. Der schwarzbraune Komplex kristallisiert in sehr feinen Nadeln, die abgesaugt, mit Methanol und danach mit Äthanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden.

$C_{12}H_{39}Cl_3Co_2N_8O_{18}$ (775,71)	Ber. C 18,58 H 5,07 N 14,45 Cl 13,71%
Gef. „ 18,88 „ 4,95 „ 14,75 „ 14,02%	

**2. Darstellung von  $\alpha, \beta$ -[Co<sup>III</sup>(trien) (Cl)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, ausgehend von  $\alpha, \beta$ -[Co<sub>2</sub>(trien)<sub>2</sub>- $\mu$ (O<sub>2</sub>, OH)] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.** – 3 g [Co<sub>2</sub>(trien)<sub>2</sub> $\mu$ (O<sub>2</sub>, OH)] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O wurden in 50 ml H<sub>2</sub>O gelöst und während 60 Min. auf 70° gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (RT.) wurde filtriert und unter Eiskühlung mit 6 ml konz. Salzsäure versetzt. Zur eiskalten Lösung wurden 3,5 g festes NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O gegeben und danach das Reaktionsgemisch während 2 Std. auf 70° gehalten. Die Kristallisation der blauvioletten Nadeln von [Co<sup>III</sup>(trien)Cl<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>) erfolgt bereits beim Abkühlen auf RT. Das Kristallisat wurde abgesaugt, mit eiskalter NaClO<sub>4</sub>-Lösung und danach mit Äthanol und Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_8H_{18}Cl_3CoN_4O_4$ (375,524)	Ber. C 19,19 H 4,83 N 14,91 Cl <sub>tot</sub> 28,32%
Gef. „ 19,34 „ 5,14 „ 14,95 „ 28,57%	

**3. Darstellung von  $\beta$ -[Co<sup>III</sup>(trien) (Cl)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, ausgehend von  $\alpha, \beta$ -[Co<sub>2</sub>(trien)<sub>2</sub> $\mu$ (O<sub>2</sub>, OH)] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.** – Das binucleare Oxygenierungsprodukt wurde wie unter 2. beschrieben umgesetzt, aber die in 50 ml H<sub>2</sub>O gelöste Ausgangssubstanz während 48 Std. in einem verschlossenen, doppelwandigen Gefäß bei 30° (Thermostat) belassen, bevor sie zum mononuclearen  $\beta$ -[Co(trien) (Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> aufgearbeitet wurde.

$C_8H_{18}Cl_3CoN_4O_4$ (375,524)	Ber. C 19,19 H 4,83 N 14,91 Cl <sub>tot</sub> 28,32%
Gef. „ 19,17 „ 5,03 „ 14,83 „ 28,37%	

**4. Darstellung von  $\alpha$ -[Co<sub>2</sub>(trien)<sub>2</sub> $\mu$ (O<sub>2</sub>, OH)] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.** – 1 g  $\alpha$ -*cis*-[Co(trien)CO<sub>2</sub>]-ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O<sup>5)</sup> wurde in einem 50 ml eisgekühlten Rundkolben vorgelegt und durch tropfenweises Versetzen mit 1,5 ml einer 35proz. eiskalten HClO<sub>4</sub>-Lösung zu  $\alpha$ -*cis*-[Co(trien)(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup> hydrolysiert. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 10 Min.) wurde mit 25 ml H<sub>2</sub>O verdünnt, filtriert und die Lösung mit einigen Tropfen 10N NaOH auf pH 5 gestellt. Der auf 0° gekühlten Lösung wurden danach vorsichtig 1,2 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugesetzt. Nach beendeter Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde durch vorsichtiges Bewegen des Kolbens homogenisiert<sup>6)</sup>. Das Reaktionsgemisch wurde nun während 24 Std. bei RT. belassen, wobei der Kolben nur leicht verschlossen wird. Die ursprünglich karminrote Lösung hat dann eine tiefdunkelbraune Färbung angenommen. Eine kleine Probe des Reaktionsgemisches wurde in einem Kochglas mit Katalase versetzt, um zu prüfen, ob noch freies H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorhanden ist. Nach negativem Ergebnis des Katalase-Tests wurden 3 g festes NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O zugesetzt (äußerste Vorsicht). Nach 15minütigem Stehen wurde die Lösung unter schwachem Vakuum abgesaugt und danach 30-ml 2-Propanol zugegotropft. Das Filtrat wurde in einen 50 ml Rundkolben eingebracht, dieser sorgfältig verschlossen und zur Kristallisation bei 0° während 6–8 Std. aufbewahrt. Das Kristallisat wurde alsdann abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{12}H_{39}Cl_3Co_2N_8O_{18}$ (775,71)	Ber. C 18,58 H 5,07 N 14,45 Cl 13,71%
Gef. „ 18,69 „ 4,99 „ 14,28 „ 13,38%	

**5. Darstellung von  $\beta$ -[Co<sub>2</sub>(trien)<sub>2</sub> $\mu$ (O<sub>2</sub>, OH)] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.** – 1 g  $\beta$ -*cis*-[Co(trien)CO<sub>2</sub>]-ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O<sup>5)</sup> wurde wie unter 4. beschrieben umgesetzt. 2-Propanol zur Beschleunigung der Kristallisation nach der Eintragung von NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O kann in diesem Fall unterlassen werden. Die Kristallisation erfolgt dann innert 2 Tagen.

$C_{12}H_{39}Cl_3Co_2N_8O_{18}$ (775,71)	Ber. C 18,58 H 5,07 N 14,45 Cl 13,71%
Gef. „ 18,56 „ 5,13 „ 14,66 „ 13,43%	

<sup>5)</sup>  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -*cis*-[Co<sup>III</sup>(trien)(CO<sub>2</sub>)]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O wurde nach Literaturangaben [2] synthetisiert und 2mal aus H<sub>2</sub>O umkristallisiert.

<sup>6)</sup> Heftige mechanische Bewegungen oder Erschütterungen der Lösung und jegliche Friktion an den Glaswänden müssen vermieden werden.

**Die IR.-Spektren** von mononuclearen  $\text{Co}^{\text{III}}$ (trien)-Chelaten sind von *Buckingham & Jones* [5] eingehend beschrieben worden. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -*cis*-Chelatkonfiguration kann im Bereich von  $3300\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  (NH-stretch), von  $1090\text{--}990\text{ cm}^{-1}$  (NH-unit) und von  $950\text{--}850\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ -rocking) unterschieden werden.

Im NH-Streckschwingungsbereich zeigt  $\alpha$ -*cis*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{trien})\text{Cl}_2]\text{X}$  drei scharfe Banden, während  $\beta$ -*cis* vier oder fünf scharfe Banden aufweist. Die Absorptionsfrequenzen variieren etwas mit dem Gegenion  $\text{X}^-$ . In  $\alpha$ -*cis*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{trien})\text{Cl}_2] \cdot \text{ClO}_4$  beobachtet man gegenüber  $\beta$ -*cis* im NH-Streckschwingungsbereich eine Frequenzsenkung, die der intramolekularen H-Brückenbildung zwischen  $\text{Cl}^-$  und den endständigen  $\text{NH}_2$ -Gruppen von trien zugeschrieben wird, da diese in der vollständig gewinkelten Anordnung symmetrisch zu  $\text{Cl}^-$  stehen [5] [7] [8]. Im NH-Beugeschwingungsbereich absorbiert die  $\alpha$ -*cis*-Form mit einer Bande,  $\beta$ -*cis* in der Regel mit zwei Banden. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit der beiden *cis*-Konfigurationen findet man im Bereich von  $1090\text{--}990\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ -unit). Die  $\alpha$ -*cis*-Form weist zwei, die  $\beta$ -*cis*-Form vier Banden auf. Ebenso beobachtet man für  $\text{CH}_2$ -rocking ( $950\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ ) zwei Banden für  $\alpha$ -*cis* und vier Banden für  $\beta$ -*cis*.

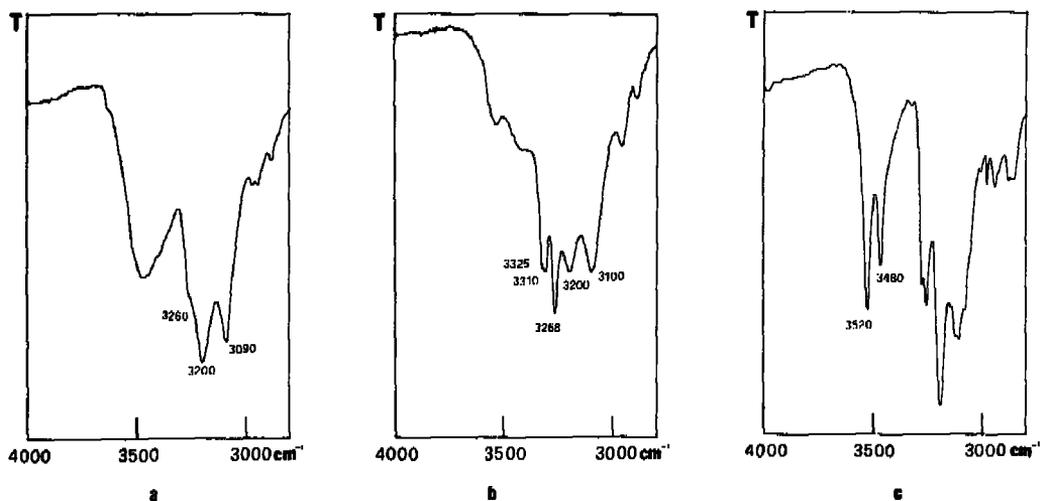


Fig. 2. IR.-Spektren von  $[\text{Co}_2(\text{trien})_2\mu(\text{O}_2, \text{OH})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : (a)  $\alpha$ -*cis*, (b)  $\beta$ -*cis*, (c) Gemisch  $\alpha, \beta$ -*cis*

Die IR.-Spektren unserer binuclearen  $\text{O}_2$ -Komplexe (*Perkin-Elmer* 125, KBr fest) unterscheiden sich signifikant im NH-Streck- (Fig. 2) und im  $\text{CH}_2$ -rocking-Bereich ( $950\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ ). Das Gebiet von  $1090\text{--}990\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ -unit) wo, wie oben erwähnt, bei den mononuclearen Komplexen ebenfalls reproduzierbare Unterschiede zwischen den beiden *cis*-Konfigurationen gefunden werden können, ist überlagert durch die Cl-O-Streckschwingung von  $\text{ClO}_4^-$ .

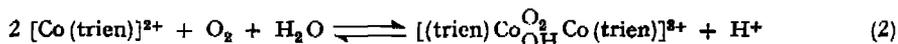
Die  $\nu$ -OH-Streckschwingung des Brückenliganden  $\text{OH}^-$  erscheint für die  $\alpha$ -isomere Form des binuclearen Oxygenierungsproduktes bei  $3480\text{ cm}^{-1}$ , für  $\beta$  bei  $3520\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2a/b). Im IR.-Spektrum des Isomergemisches (Fig. 2c) können die beiden Banden infolge der starken Frequenzsenkung der  $\alpha$ -Form getrennt beobachtet werden.

Im NH-Streckschwingungsbereich absorbiert  $\alpha$ - $[\text{Co}_2(\text{trien})_2\mu(\text{O}_2, \text{OH})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit zwei scharfen Banden und einer Schulter (Fig. 2a) bei  $3260, 3200$  und  $3090\text{ cm}^{-1}$ . Man beobachtet auch hier, wie für die  $\nu$ -OH-Streckschwingungsbande von  $\alpha$ , eine Frequenzsenkung gegenüber der  $\beta$ -isomeren Form, die im NH-Streckschwingungsbereich mit vier scharfen Banden und einer Schulter bei  $3325, 3310, 3268, 3200$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Im NH-Beugeschwingungsbereich zeigt die  $\alpha$ -Form eine scharfe Bande bei  $1575\text{ cm}^{-1}$ , die  $\beta$ -Form eine Bande bei gleicher Frequenz und eine Schulter bei  $1586\text{ cm}^{-1}$ .

Die  $\text{CH}_2$ -rocking-Schwingungsabsorptionen erscheinen für das binucleare Kation mit  $\alpha$ -Konfiguration mit einer scharfen und einer schwachen Bande bei  $935$  bzw.  $885\text{ cm}^{-1}$ , für  $\beta$  mit zwei scharfen und zwei schwachen Banden bei  $935, 925, 885$  bzw.  $886\text{ cm}^{-1}$ . Im fernen IR.-Bereich beobachtet man im Spektrum der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Form ein Triplett ( $515\text{ w}, 502\text{ s}, 490\text{ s}$ ), das der

Absorption der Co-O-Gerüstschiwingung zugeschrieben wird [9]. Interessanterweise erscheint diese Schwingung, die für alle binucleare Oxygenierungsprodukte bei ähnlicher Frequenz beobachtet wird, in den zusätzlich OH-verbrückten Komplexen immer als Dublett oder als Triplett, während man bei den einfach verbrückten binuclearen Kationen immer nur Singulette findet. Diese Aufspaltung ist nicht eine Folge der Konfigurationsisomerie da der Komplex  $[\text{Co}(\text{en})_2\mu\text{-(O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ , in welchem die Chelat-Konfigurationsisomerie ausgeschlossen ist, dieselbe Charakteristik zeigt. Wahrscheinlich findet, bedingt durch den Eintritt des zweiten Brückenliganden  $\text{OH}^-$ , eine teilweise Änderung der Co-O-O-Co-Geometrie statt, wie dies ähnlich bei zusätzlich  $\text{NH}_2$ -verbrückten Komplexen festgestellt wurde [10]. Die Co-O-H-Beugungsschiwingung wird in den IR.-Spektren der OH-verbrückten Sauerstoffadditionsprodukte bei  $1150\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. In den oben beschriebenen Spektren kann sie infolge der starken Cl-O-Absorption in diesem Bereich nicht beobachtet werden. In  $[\text{Co}_2(\text{trien})_2\mu\text{(O}_2, \text{OH})](\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erscheint sie als starke Bande bei  $1140\text{ cm}^{-1}$ , gut getrennt von den Gerüstschiwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen ( $990\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ ). Für diese  $\delta$ -Co-OH-Schiwingung beobachtet man immer nur Singulette.

Der meist raschen und reversiblen  $\text{O}_2$ -Aufnahme durch Kobalt(II)-Chelate in wässriger Lösung (2) folgen immer langsame Reaktionen, deren Endprodukt mehrfach als entsprechendes mononucleares Kobalt(III)-Chelat identifiziert werden konnte<sup>7)</sup>. Der Mechanismus dieses langsamen<sup>8)</sup>, als Redoxzerfall zu bezeichnenden



Prozesses ist unklar. Das nach der Bruttogleichung (3) entstehende  $\text{H}_2\text{O}_2$  konnte mehrfach bei anderen  $\text{O}_2$ -Komplexen, jedoch nicht in unserem System nachgewiesen



werden. Die Möglichkeit einer homolytischen Spaltung der Peroxogruppe unter intermediärer Bildung von reaktiven Radikalen muss ebenfalls in Betracht gezogen werden. Unser neuer Syntheseweg (1) lässt jedoch den Redoxzerfall (3) als sehr wahrscheinlich erscheinen. (3) wäre demnach ein langsam sich einstellendes, in mehreren Schritten zerfallendes Gleichgewicht, das schon durch mässige  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  nach links verschoben wird.

Wie früher beschrieben [11], kann aus der verdünnten Lösung von A durch Ansäuern auf pH 2-3 der gebundene Sauerstoff zu 100% wieder freigesetzt werden<sup>9)</sup>, d. h. die Oxygenierung (2) ist vollständig reversibel. In 2N HCl hingegen tritt Redoxzerfall (3) ein. Es darf angenommen werden, dass dabei die Chelatkonfiguration unverändert bleibt, denn aus der 48 Std. alten Lösung von A kann nur noch  $\beta$ -cis- $[\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]^+$  erhalten werden. Searle & Sargeson [6] haben gezeigt, dass die Stabilität in der Reihe  $\alpha$ -cis,  $\beta$ -cis, trans- $[\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]^+$  abnimmt. Wäre der Redoxzerfall mit einer Isomerisierung verknüpft, so müsste aus der gealterten Lösung mehr  $\alpha$ -Isomeres als aus der frischen Lösung isoliert werden, was nicht der Fall ist.

In neutraler oder schwach alkalischer Lösung von A muss hingegen eine Isomerisierung von  $\alpha$  nach  $\beta$  stattfinden. Dies folgt aus der Tatsache, dass aus der 48 Std. alten, nun ausschliesslich  $\beta$ -Konfiguration enthaltenden Adduktlösung durch Ansäuern auf pH 2 immer noch 100%  $\text{O}_2$  freigesetzt werden können. Im Gegensatz

<sup>7)</sup> In neutraler oder schwach alkalischer Lösung können auch Di- $\mu$ -hydroxo-kobalt(III)-Komplexe entstehen.

<sup>8)</sup> Die Halbwertszeit liegt in der Grössenordnung von  $10^5\text{--}10^6\text{ s}$  (30°).

<sup>9)</sup>  $\text{O}_2$ -Bestimmung mittels Beckman Field Lab Oxygen Analyzer.

zur oben erwähnten Stabilitätsreihe gilt somit für die binuclearen, OH-verbrückten  $O_2$ -Addukte:  $\beta$  stabiler als  $\alpha$ . Aus verdünnten neutralen Lösungen von  $\alpha, \beta[Co_2(trien)_2\mu(O_2, OH)]^{3+}$  konnten wir nach sehr langer Zeit  $\beta-[Co_2(trien)_2\mu(OH)_2]^{4+}$  isolieren. Das entsprechende  $\alpha$ -Isomere ist nie beobachtet worden.

Wie eingangs erwähnt wurde, sind für die  $\beta$ -*cis*-Konfiguration mit zwei Chelatringen in einer Ebene (siehe Fig. 1) zwei Anordnungen b und c möglich. Aufgrund der bisherigen Resultate kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob in unserem Präparat Form b, c oder ein Gemisch der beiden vorliegt. Ebensowenig kennen wir die diastereoisomere Gesamtkonfiguration der binuclearen Komplexe.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch finanzielle Unterstützung des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.051.73) 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. Padowitz) 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] D. A. House & C. S. Garner, J. Amer. chem. Soc. 88, 2156 (1966); Inorg. Chemistry 5, 12 (1966); *ibid.* 6, 2 (1967).
- [2] A. M. Sargeson & G. H. Searle, Inorg. Chemistry 6, 787 (1967).
- [3] M. Zehnder & S. Fallab, Helv. 55, 1691 (1972).
- [4] M. Zehnder & S. Fallab, Helv. 57, 1493 (1974).
- [5] D. A. Buckingham & O. Jones, Inorg. Chemistry 4, 1387 (1965).
- [6] A. M. Sargeson & G. H. Searle, Inorg. Chemistry 6, 2172 (1967).
- [7] G. F. Svatos, C. Curran & J. L. Quagliano, J. Amer. chem. Soc. 77, 6159 (1955).
- [8] J. Chatt, L. D. Duncanson & L. M. Venanzi, J. chem. Soc. 1956, 2712.
- [9] D. J. Hewkin & W. P. Griffiths, J. chem. Soc. A 1966, 472.
- [10] M. Mori & J. A. Weil, J. Amer. chem. Soc. 89, 3732 (1967).
- [11] S. Fallab, Chimia 23, 177 (1969).

### 3. Die durch Lewis-Säuren katalysierte Cyclisierung von Geranylaceton

von Karl H. Schulte-Elte und Günther Ohloff

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

(24. X. 74)

*Summary.* Geranylacetone (**1a**, **1b**) in the presence of a Lewis acid, undergoes a novel cyclization reaction to yield the two diastereomers 9-oxabicyclo[3.3.1]nonene **2** and **3** as main products. The formation of **2** and **3** is not stereospecific, *i.e.* both isomers **1a** and **1b** produce the same product mixture (**2/3** ~ 2:1 ratio).

This is in contrast to the known Brønsted-acid catalyzed cyclization of **1**, leading exclusively to the chromenes **4** and **5** in a stereospecific reaction.

The reaction mechanisms and the structural assignments are discussed.

Nach eingehenden Untersuchungen verschiedener Arbeitskreise geht Geranylaceton **1** in Gegenwart von starken Brønsted-Säuren zum überwiegenden Teil in die