

250. Über Reaktionen oxygenierter Kobalt(II)-Komplexe. V. Reaktivität diastereoisomerer μ -Peroxo- μ -hydroxo-dikobalt(III)-Ionen¹⁾

von Margareta Zehnder, Helmut Mäcke und Silvio Fallab

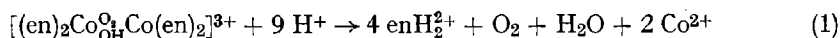
Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

(4. VIII. 75)

On Reactions of oxygenated Cobalt(II) Complexes. V. Reactivity of diastereoisomeric μ -peroxo- μ -hydroxo-dicobalt(III) Ions. *Summary.* The kinetics of dissociation of μ -peroxo- μ -hydroxo-dicobalt(III) chelates have been reinvestigated using a stopped flow technique. The binuclear cations $[(\text{trien})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{trien})]^{3+}$, $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$ and $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ dissociate on acidifying to Co^{2+} and the protonated ligand and up to 100% of the bound O_2 is evolved. The dissociation is H^+ -catalyzed and first order in complex. The observed rate constants at pH 2 are in the range of 10^{-3} to 10^{-1} s^{-1} (20°). They depend not only on the nature of the ligand and on ligand configuration but also on the diastereoisomeric structure of the binuclear cation.

In the case of trien there are 8 possible chemically different isomers. On oxygenation of $\text{Co}(\text{trien})^{2+}$ in dilute solution 3 of those isomers seem to be formed preferentially. Their rate constants are separated over a factor of 50. For $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ there exist a *meso* form and a chiral structure. On oxygenation of $\text{Co}(\text{en})_2^{2+}$ in dilute solution the *meso* form and the racemate are formed to about equal amounts. The racemate dissociates about 5 times slower. Of the 3 possible achiral isomers of $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$ one is formed stereoselectively by oxygenation in solution.

Die Oxygenierung von $\text{Co}(\text{en})_2^{2+}$, $\text{Co}(\text{trien})^{2+}$ und $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$ in neutraler oder schwach alkalischer, wässriger Lösung zu binuklearen O_2 -Addukten vom Typ $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ ist insofern reversibel, als bei geeigneter Milieu-Änderung die Rückreaktion eintritt und innerhalb der Messgenauigkeit³⁾ O_2 und Co^{2+} quantitativ zurückerhalten werden (1). Die kinetische Verfolgung solcher Zerfallsreaktionen



zeigte in einem bestimmten pH-Gebiet stets eine H^+ -Katalyse (2) an, die wir als rasche vorgelagerte Protonierung des O_2 -Komplexes (in der Folge mit P bezeichnet)

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{H}}[(\text{en})_2\text{Co}_{\text{OH}}^{\text{O}_2}\text{Co}(\text{en})_2^{3+}] \cdot [\text{H}^+] \quad (2)$$

interpretiert haben [2]. Im Falle von $[(\text{trien})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{trien})]^{3+}$ schien (2) im pH-Gebiet von etwa 2–5 Gültigkeit zu haben. Unsere früheren Messungen waren aber ohne spezielle technische Hilfsmittel für rasche Kinetik durchgeführt worden. Im

1) IV: siehe [1].

2) en = Äthylendiamin, tren = Tris(2-aminoäthyl)amin, trien = Triäthylentetramin.

3) Bestimmung der aktuellen $[\text{O}_2]$ mittels membrangeschützter O_2 -Elektrode auf $\pm 5\%$ genau.

folgenden beschreiben wir die Wiederholung der Versuche mit Hilfe einer *Stopped-Flow*-Vorrichtung und die sich im Zusammenhang mit neuen Strukturuntersuchungen an Oxygenierungsprodukten [3] ergebende Interpretation der kinetischen Resultate.

Wie präparative Studien gezeigt haben, führt die Oxygenierung von $\text{Co}(\text{trien})^{2+}$ zu einem Isomerengemisch [3]. Einmal kann der 4zählige Ligand in α - oder β -Konfiguration koordiniert sein. Bei der β -Konfiguration sind überdies verschiedene Konformationen möglich. Dadurch aber, dass die Koordinationsoktaeder starr miteinander verknüpft sind, ergibt sich auch die Möglichkeit von Diastereoisomerie. Unter der Annahme, dass beide Koordinationsoktaeder den Liganden in der gleichen Konfiguration enthalten, sind – von den Konformeren abgesehen – 8 chemisch verschiedene Isomere möglich. Bei der Oxygenierung werden offenbar, wie das Ergebnis der vorliegenden Arbeit zeigt, nur wenige dieser Isomeren gebildet und diese bevorzugten Strukturen weisen relativ stark unterschiedliche Reaktivitäten auf. Eine Zuordnung der kinetischen Resultate zu bestimmten Strukturen stösst jedoch der grossen Zahl der Isomeren wegen vorläufig auf Schwierigkeiten. Einfacher liegen die sterischen Verhältnisse bei $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ und $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$. Hier gelingt es mit Hilfe der auf präparativem Wege dargestellten μ -Peroxo-dikobalt(III)-Komplexe, die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten von (1) mit der Struktur bestimmter Diastereoisomeren in Zusammenhang zu bringen.

Eine Borat-gepufferte Lösung (0,01 M) des Polyaminliganden (trien oder tren) vom pH 8–10 wird während 5 Min. mit O_2 gesättigt und dann mit 0,8 Äquivalenten $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) versetzt, so dass Metall-Ion und Amin stets im Molverhältnis 1:1,25 vorliegen und die Co^{2+} -Totalkonzentration $2,22 \cdot 10^{-4}$ M beträgt. Im Falle von en war das Molverhältnis normalerweise 1:2,5 (siehe unten). Die Bildung der an der gelben Lösungsfarbe erkennbaren binuklearen Kationen P ist unter diesen Bedingungen nach 1–2 Min. vollständig: $[\text{P}] = 1,11 \cdot 10^{-4}$ M.

Die in anderer Versuchsanordnung gemessene O_2 -Aufnahme aus der Lösung entspricht innerhalb der Messfehlergrenze der Formel $\text{Co}_2\text{O}_2^{2+}$. Die so erhaltenen Stammlösungen A haben das bekannte [4] breite Ladungstransferspektrum mit intensiven Banden um 350 nm und molaren Extinktionen um $6 \cdot 10^3$. Die nachfolgenden kinetischen Messungen führten wir bei 350 nm durch. In einer *Stopped-Flow*-Apparatur eigener Konstruktion⁴⁾ wird die Lösung A mit einer salzsauren KCl-Lösung B im Verhältnis 1:1 gemischt. Die Ionenstärke in der Reaktionslösung betrug im allgemeinen 1,15 (KCl). Beide Komponenten A und B waren auf 20° thermostatisiert. Der HCl-Gehalt der Lösung B ist so gewählt, dass die Mischlösung den gewünschten pH-Wert zwischen 1,5 und 3,5 aufweist. Um z. B. pH 2 zu erreichen, muss Lösung B 0,02 N an HCl sein. Im Gebiet von etwa 1,5–2,5 ist keine Pufferung notwendig. Bei den Messungen um pH 3 setzten wir der Lösung B noch Monochloracetat (0,3 M) zu. Die Extinktionsänderungen dE_{350}/dt wurden mittels Varian Techtron 625 und XY-Schreiber Modell 235 aufgezeichnet. Die nicht auswertbare Totzeit nach dem Mischvorgang beträgt ca. 1–2 Sekunden.

Zur Bildung der binuklearen Kationen P durch Oxygenierung in verdünnter Lösung verwendeten wir Äthylendiamin-dihydrochlorid (*Fluka*, puriss.), Triäthylentetramin-disulfat (*Fluka*, puriss.) und Tris(2-aminoäthyl)amin (*Strem Chemicals Inc.*), das wir durch Kristallisation des Trihydrochlorids aus Äthanol/Salzsäure reinigten.

Bei der kinetischen Untersuchung des Zerfalls (1) der aus kristallisierten Präparaten erhaltenen Lösungen der Kationen P wurden jeweils 2–3 mg eines Perchlorats exakt eingewogen und in der entsprechenden Menge an Boratpuffer aufgelöst. Im übrigen wurde genau gleich verfahren. Die erhaltenen Kurven $E_{350} = f(t)$ wiesen meist auf eine Zerfallsreaktion 1. Ordnung, deren Konstanten k' wir nach $\ln E_{t+\Delta t} - \ln E_t = -k'\Delta t$ ermittelten. Die bei verschiedenen pH-

4) Mischkammer aus Plexiglas mit einsetzbaren PVC-Spritzen, die manuell betätigt werden. Durchflusskavette *Hellma* Nr. 176 mit 0,5 ml Kammervolumen, $d = 1$ cm.

Werten bestimmten scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k' weisen prinzipiell die in Fig. 2 dargestellte pH-Abhängigkeit auf, deren linearer Teil in Übereinstimmung mit der früher gefundenen Beziehung (2) durch $dE/dt = -k_{\text{H}}E[\text{H}^+]$ ausgedrückt werden kann. Die bei tieferen pH-Werten beobachtete Abweichung von der Linearität lässt sich durch (3) erfassen, worin k eine pH-unabhängige Geschwindigkeitskonstante und K_s eine Deprotonierungskonstante darstellen.

$$k = k' \frac{[\text{H}^+] + K_s}{[\text{H}^+]} \quad (3)$$

Die nach Oxygenierung in verdünnter Lösung erhaltenen Zerfallskurven $E_{350} = f(t)$ scheinen zunächst, wie z. B. Fig. 1 a für $[(\text{trien})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{trien})]^{3+}$ zeigt, von einer Kinetik 1. Ordnung weit entfernt. Sie lassen sich jedoch leicht als Resultante von mehreren gleichzeitigen Reaktionen 1. Ordnung mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k'_i analysieren. Bei der Oxygenierung von $\text{Co}(\text{trien})^{2+}$ entstehen offenbar 3 isomere Kationen P_i . Aus dem späteren geraden Teil von $\ln E_i = f(t)$ (Fig. 1 a) lassen sich graphisch k'_3 und der Extinktionswert E_3 ermitteln. Aus $\ln(E_t - E_{3e^{-k'_3 t}}) = f(t)$ (Fig. 1 b) ergeben sich dann Geschwindigkeitskonstante k'_2 und der Extinktionswert E_2 . Trägt man für die noch wenigen von der Geraden abweichenden Messpunkte (vgl. Fig. 1 b) $\ln(E_t - E_{3e^{-k'_3 t}} - E_{2e^{-k'_2 t}}) = f(t)$ auf (Fig. 1 c), so erhält man k'_1 und E_1 . Da wir die Reaktionen bis nahe an den Endpunkt auswerten, müssen die gemessenen Extinktionen E_i je nach dem experimentell nicht genau bestimmbareren Endwert um 0,005–0,01 korrigiert werden. Solche geringen Korrekturen wirken sich empfindlich auf den geraden Verlauf der in Fig. 1 a, b und c dargestellten Funktionen aus, so dass aus diesem Korrekturverfahren keine Willkür für k'_1 , k'_2 und k'_3 resultieren kann.

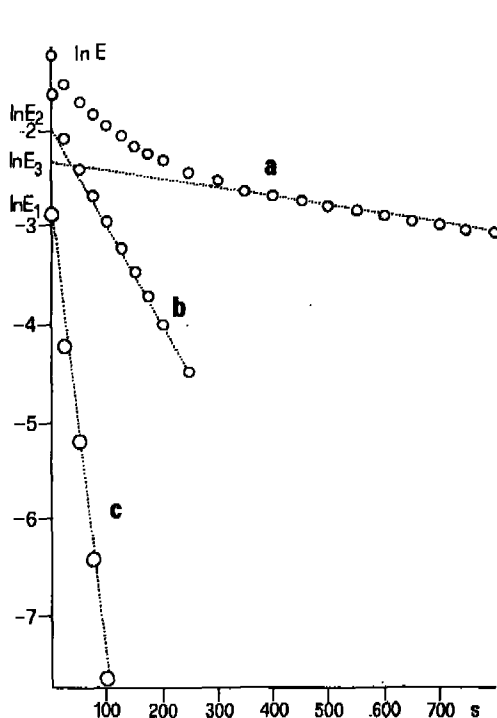


Fig. 1. Extinktionsänderungen ($\lambda = 350 \text{ nm}$) bei der Dissoziation von $[(\text{trien})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{trien})]^{3+}$ in 1,15M KCl-Lösung vom pH 2,03 (20°)

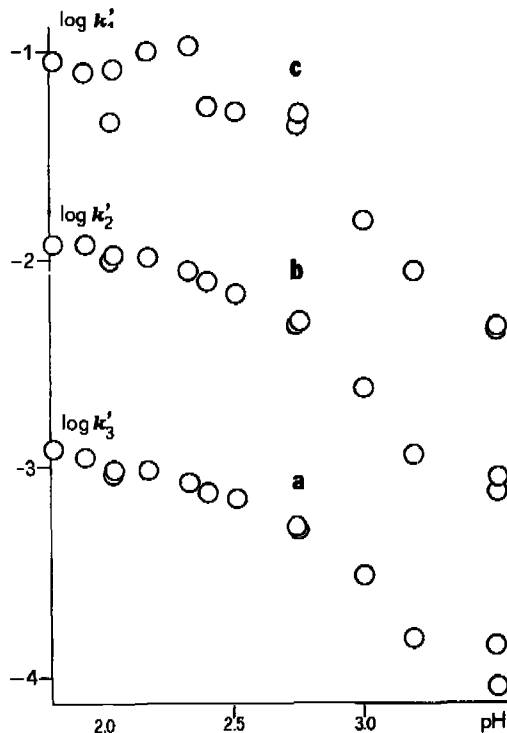


Fig. 2. pH-Abhängigkeit der wie in Fig. 1 ermittelten experimentellen Geschwindigkeitskonstanten

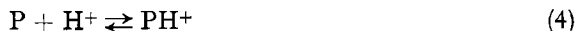
Die Auswertung der pH-Abhängigkeit von k'_2 und k'_3 (Fig. 2a/b) ergab für die Protonierung des Komplexes übereinstimmend: $pK_s = 2,5 \pm 0,1$. Die Geschwindigkeitskonstanten k'_1 der rasch zerfallenden Komponente streuen zu stark (Fig. 2c) und lassen keine pK_s -Bestimmung zu. Die Werte lassen jedoch eine übereinstimmende Gesetzmässigkeit erkennen. Die Auswertung einer Anzahl identischer Versuche ergibt eine gute Reproduzierbarkeit, z. B. für k'_2 aus 6 Versuchen bei pH 2,03 ($\pm 0,01$): $1,08 (\pm 0,04) 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ausserdem zeigen alle drei Konstanten eine übereinstimmende pH-Charakteristik (Fig. 2), so dass die Richtigkeit der Interpretation der kinetischen Resultate als System von drei gleichzeitigen Zerfallsreaktionen 1. Ordnung garantiert ist. Aus den graphisch ermittelten Extinktionen E_1 , E_2 und E_3 lässt sich auf das Molverhältnis der drei in Lösung vorliegenden, verschieden rasch reagierenden Komponenten P_1 , P_2 und P_3 schliessen⁵⁾. Auch hier erhielten wir in einer Reihe von 14 Versuchen gute Übereinstimmung: $E_1 = 0,047 \pm 0,018$, $E_2 = 0,140 \pm 0,012$ und $E_3 = 0,119 \pm 0,027$. Bei Verwendung gealterter Lösungen von P ändern sich die Geschwindigkeitskonstanten nicht, hingegen tritt auf Kosten der Komponente P_2 eine Verschiebung zugunsten des am langsamsten reagierenden Komplexes P_3 ein.

Im Falle des durch Oxygenierung in verdünnter Lösung hergestellten Kations $[(en)_2Co(O_2, OH)Co(en)_2]^{3+}$ lässt sich die Zerfallskurve $E_{350} = f(t)$ mit zwei gleichzeitigen Zerfallsreaktionen 1. Ordnung erklären, deren Konstanten wir nach demselben Verfahren bestimmten. Bei pH = 2,02 ($\pm 0,03$) fanden wir $k'_1 = 5,8 (\pm 1,3) 10^{-2}$ und $k'_2 = 1,08 (\pm 0,27) 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (20°). Für das Verhältnis der extrapolierten Anfangsextinktionen E_1/E_2 ergibt sich $0,94 \pm 0,04$. Die angegebenen Standardabweichungen resultieren aus einer grösseren Versuchsserie, in der der bei der Oxygenierung gemessene pH-Wert (schwach alkalisch) und der Überschuss an Äthylendiamin (bezüglich $Co(en)_2^{2+}$) über den Bereich von 0,5–20 Äquivalenten variiert wurde.

Tetrakis(äthylendiamin)- μ -peroxo- μ -hydroxo-dikobalt(III)-Salze lassen sich auf verschiedenen Wegen präparativ darstellen⁶⁾. Wir untersuchten ein durch direkte Oxygenierung von $[Co(en)_2]^{2+}$ erhaltenes Präparat (P_I) und ein durch Ligandenaustausch, ausgehend von $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5(NO_3)_4]$ gewonnenes Produkt (P_{II}). Beide Präparate (Perchlorate) haben dieselbe Zusammensetzung und das Kation P zeigt unabhängig von der Herkunft (Festkörper oder Oxygenierung in Lösung) praktisch das gleiche Absorptionsspektrum. P_I und P_{II} ergaben eine einfache Zerfallskinetik 1. Ordnung, die auf das Vorliegen von nur einer Partikel schliessen lässt. Ihre Reaktivitäten sind aber deutlich verschieden. Aus dem durch Oxygenierung erhaltenen Komplex P_I ermittelten wir bei pH 2 eine Geschwindigkeitskonstante $k'_1 = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. P_{II} zerfällt bei pH 2 mit $k'_{II} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Mit dem leichter herstellbaren Produkt P_I ermittelten wir die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_1 . Aus dem linearen Teil der Kurve ergibt sich die durch (2) definierte Geschwindigkeitskonstante $k_{II} = 7,1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (20°) und aus der unterhalb pH 2 beginnenden Abweichung von der Linearität lässt sich die Aciditätskonstante $pK_s = 1,50 \pm 0,05$ errechnen. Die numerischen Resultate sind in der Tabelle noch einmal zusammengestellt.

Bei der Untersuchung des in verdünnter Lösung hergestellten $[(tren)Co(O_2, OH)Co(tren)]^{3+}$ fanden wir bei pH 2 $k' = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (20°). In $E_t = f(t)$ zeigt zu Beginn eine geringe, aber eindeutig ausserhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung vom geraden Verlauf, die auf das Vorliegen einer zweiten, rascher zerfallenden Komponente schliessen lässt, deren Anteil auf ca. 15% geschätzt werden kann. Die aus Dissoziationsexperimenten mit Lösungen des kristallisierten Perchlorats erhaltene Konstante stimmt mit dem obigen Wert gut überein (siehe Tabelle).

Die neuen Resultate bestätigen den früher vorgeschlagenen Mechanismus, wonach eine rasche Protonierung des O_2 -Adduktes (4) den Zerfall einleitet. Die unterhalb



pH 2 beobachtete Abweichung von der Linearität erklärt sich durch die Ausbildung einer Partikel PH^+ , die im Falle von $[(trien)Co(O_2, OH)Co(trien)]^{3+}$ einen pK_s -Wert

⁵⁾ Unter der gerechtfertigten Annahme, dass die Extinktionen der isomeren P_1 nur geringfügig verschieden sind.

⁶⁾ Über die präparativen Versuche wird in der folgenden Mitteilung berichtet.

Tabelle. Zusammenfassung der kinetischen und thermodynamischen Daten^{a)}

	k' (pH 2) s ⁻¹	k_H M ⁻¹ s ⁻¹	k s ⁻¹	pK _s
[(trien)Co(O ₂ , OH)Co(trien)] ³⁺ in verdünnter Lösung gebildet	6,0 · 10 ⁻² 1,1 · 10 ⁻² 1,0 · 10 ⁻³	24,8 4,74 0,43	7,85 (± 1,65) · 10 ⁻² 1,50 (± 0,05) · 10 ⁻² 1,35 (± 0,05) · 10 ⁻³	2,5 ± 0,05 2,5 ± 0,05
[(en) ₂ Co(O ₂ , OH)Co(en) ₂] ³⁺ in verdünnter Lösung gebildet	5,8 · 10 ⁻² 1,1 · 10 ⁻²			
aus Festkörper P _I	5,8 · 10 ⁻²	7,6	2,4 (± 0,1) · 10 ⁻¹	1,5 ± 0,05
aus Festkörper P _{II}	1,2 · 10 ⁻²			
[(tren)Co(O ₂ , OH)Co(tren)] ³⁺ in verdünnter Lösung gebildet	3,3 · 10 ⁻² 1,1 · 10 ⁻¹ 7)	3,4	1,5 (± 0,13)	0,35 ± 0,05
aus kristallisiertem Perchlorat	3,4 · 10 ⁻²			

a) Alle Geschwindigkeitskonstanten wurden in 1,15M KCl-Lösung bei 20° ermittelt.

von 2,5 aufweist⁸⁾. Die nach (3) errechneten Konstanten k_1 sind demnach Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung (5) für den Zerfall der protonierten Partikeln P_IH⁺

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[P_I H^+] \quad (5)$$

unter Freisetzung von O₂ und Co²⁺. Nachdem durch präparative Arbeiten [3] gezeigt wurde, dass bei der Oxygenierung von Co(trien)²⁺ verschiedene isomere Produkte derselben Zusammensetzung entstehen, kann das vorstehende Resultat nicht überraschen. Von den eingangs genannten acht chemisch verschiedenen Isomeren bilden sich bei der Oxygenierung von Co(trien)²⁺ offenbar vorwiegend drei Partikeln, die sich entweder durch höhere thermodynamische Stabilität auszeichnen oder bei der Bildung kinetisch bevorzugt sind. Aus den Extinktionswerten E₁, E₂ und E₃ (Fig. 1) lässt sich ein Isomerenverhältnis von 15:45:40 ermitteln⁵⁾. Aus den kinetischen Resultaten folgt ferner, dass in Lösung Isomerisierungen eintreten, deren Halbwertszeit in der Grössenordnung von 10⁶ s liegen. Bezüglich der bevorzugten Strukturen kann vorerst bloss festgestellt werden, dass sowohl α- als auch β-Konfigurationen vorkommen müssen [3]. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Zerfallsgeschwindigkeiten der Isomeren sich bis um einen Faktor 50 unterscheiden können.

Die präparative Darstellung von [(en)₂Co(O₂, OH)Co(en)₂](ClO₄)₃ · H₂O ist von verschiedenen Autoren beschrieben worden [5]. Stets wurde die Methode der Oxygenierung von Co(en)₂²⁺ gewählt. Röntgenbeugungsdaten [6] eines als Dithionat gefassten Tetrakis(äthylendiamin)-μ-peroxo-μ-hydroxo-dikobalt(III)-Komplexes stimmen mit der in Fig. 3b schematisch dargestellten Struktur überein⁹⁾. Wie wir fanden, kristallisiert aber aus Oxygenierungsansätzen, in welchen als Gegen-Ion das Perchlorat-Ion auftritt, der Löslichkeitsunterschiede wegen, das andere Isomere. Bei unserem Präparat P_I dürfte es sich also um die in Fig. 3a dargestellte Meso-Form handeln. Die Lösungen enthalten jedoch, wie unsere kinetischen Daten beweisen, ein zweites, bezüglich der Zerfallsreaktion (1) weniger reaktives Oxygenierungsprodukt.

7) Geringer Anteil einer rasch zerfallenden Komponente.

8) Der Ort der Protonierung dürfte in der Peroxogruppe zu suchen sein.

9) Der Brückenring ist in Wirklichkeit nicht ganz planar.

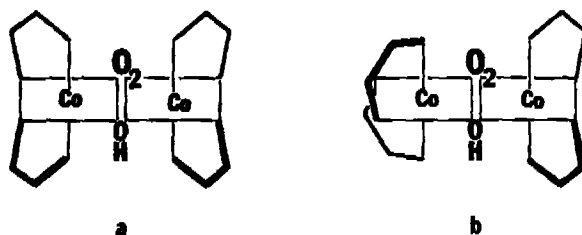


Fig. 3. Schematische Darstellung der beiden isomeren Kationen $[(en)_2Co(O_2,OH)Co(en)_2]^{3+}$: (a) $\Delta\Delta$ (meso), (b) $\Delta\Delta$

Damit stimmen auch frühere Beobachtungen von *Wilkins et al.* [7] überein. Wir halten es jedoch für ausgeschlossen, dass dieses Produkt die von den Autoren postulierte Zusammensetzung $[(en)_2Co(O_2, en)Co(en)_2]^{4+}$ aufweist. Unter den gewählten Versuchsbedingungen scheint uns die Bildung eines kinetisch stabilen Komplex-Ions, das anstelle von OH^- Äthylendiamin als Brückenliganden enthält, sehr unwahrscheinlich. Ausserdem müsste, falls wirklich der en-verbrückte Komplex als zweite Komponente vorliegt, das Konzentrationsverhältnis der beiden Oxygenierungsprodukte empfindlich von der [en] anhängig sein. Wir fanden aber bei Variation der [en] über einen weiten Konzentrationsbereich ein konstantes Verhältnis $[P_1]/[P_2]$. Der Vergleich der Reaktivität dieses zweiten stabileren Oxygenierungsproduktes P_2 mit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{II} für das auf anderem Wege hergestellte Präparat P_{II} lässt kaum einen Zweifel an der Identität dieser Spezies. Es muss sich bei der um einen Faktor 5 weniger reaktiven Partikel um das Racemat handeln, dessen $\Delta\Delta$ -Antipode in Fig. 3b dargestellt ist.

Für das Kation $[(tren)Co(O_2,OH)Co(tren)]^{3+}$ sind, oktaedrische Koordination vorausgesetzt, die drei in Fig. 4 schematisch dargestellten achiralen Isomeren mög-

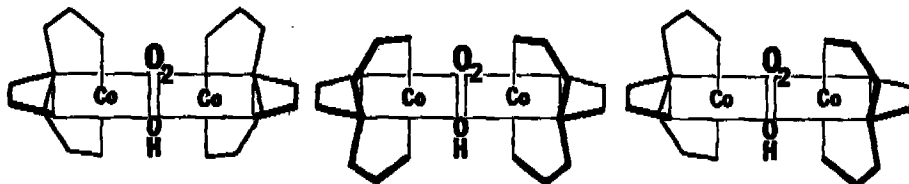


Fig. 4. Schematische Darstellung der drei möglichen achiralen Isomeren von $[(tren)Co(O_2,OH)Co(tren)]^{3+}$

lich¹⁰⁾. Interessanterweise ist die Oxygenierung in diesem Fall stereoselektiv. Die kinetische Analyse des Zerfalls (1) liefert eine fast einheitliche Reaktion 1. Ordnung, deren Konstante mit der am kristallisierten Präparat gemessenen Reaktivität innerhalb der Messfehlergrenze übereinstimmt. Zur Struktur dieser bevorzugten Partikel können vorerst nur Vermutungen geäussert werden.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanzielle Unterstützung des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.051.73) und der *Ciba-Geigy AG* ermöglicht. Herrn Prof. Dr. K. Bernauer (Universität Neuchâtel) sind wir für entscheidende Anregungen zu Dank verpflichtet. Für die sorgfältige Durchführung der kinetischen Versuche danken wir Frau *Pauline Minton*. Herrn *Arnold* sei an dieser Stelle bestens für die Konstruktion der *Stopped-Flow-Apparatur* gedankt. Die Durchsicht des Manuskripts besorgte freundlicherweise Herr Dr. B. Prijs. Herrn Prof. Dr. U. Thewalt (Universität Ulm) danken wir für die freundliche Überlassung des Manuskripts seiner Arbeit.

¹⁰⁾ Ohne Berücksichtigung der möglichen Chiralität des Brückenringes.

LITERATURVERZEICHNIS

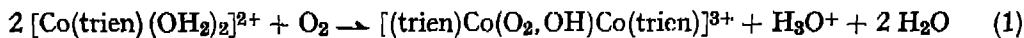
- [1] R. Caraco, D. Braun-Steinle & S. Fallab, Co-ord. Chemistry Rev. 16, 147 (1975).
 [2] S. Fallab, Chimia 23, 177 (1969).
 [3] M. Zehnder & S. Fallab, Helv. 58, 13 (1975).
 [4] M. Zehnder & S. Fallab, Helv. 55, 1691 (1972).
 [5] S. W. Foong, J. D. Miller & F. D. Oliver, J. chem. Soc. A, 1969, 2847; Y. Sasaki, J. Fujita & K. Saito, Bull. chem. Soc. Japan 44, 3373 (1971); siehe auch [4] und [6].
 [6] U. Thewalt & G. Struckmeier, Z. anorg. allg. Chem., in press.
 [7] F. Miller, J. Simplicio & R. G. Wilkins, J. Amer. chem. Soc. 91, 1962 (1969).

**251. Über Reaktionen oxygenierter Kobalt(II)-Chelate. VI.¹⁾
 Präparative Darstellung von diastereoisomeren
 Tetrakis(äthylendiamin)- μ -peroxo- μ -hydroxo-
 dikobalt(III)-perchloraten**

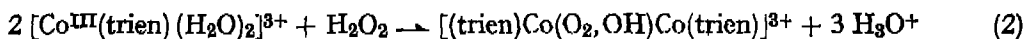
von Margareta Zehnder und Silvio Fallab
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel
 (4. VIII. 75)

On Reactions of oxygenated Cobalt(II) Chelates. VI. Preparation of diastereoisomeric tetrakis(ethylenediamine)- μ -peroxo- μ -hydroxo-dicobalt(III) Perchlorates.
Summary. Oxygenation of Co(en)_2^{2+} leads to a mixture of two isomeric forms of $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ from which the less soluble *meso* form can be readily crystallized. Further crystallization from the mother liquor yields the racemate $\Delta\Delta/\Lambda\Lambda$. The pure racemate may be obtained by either of the following methods: (a) By ligand exchange starting from mono bridged $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5] (\text{NO}_3)_4$ or from doubly bridged $[(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})] \text{SCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (b) By reaction of *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})_2]^{3+}$ with H_2O_2 . Reaction (b) proceeds *via* an intermediate *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OOH})(\text{OH}_2)] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ which at higher pH reacts with $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]^{2+}$ to yield the desired doubly bridged $\Delta\Delta/\Lambda\Lambda$ tetrakis(ethylenediamine)- μ -peroxo- μ -hydroxodikobalt(III)-perchlorate.

Kobalt(II)-Polyaminkomplexe mit zwei, drei oder vier N-Donorfunktionen bilden in neutraler oder schwach alkalischer Lösung binucleare Oxygenierungsprodukte, in denen die beiden Metallzentren über die Brückenliganden O_2^{2-} und OH^- starr miteinander verknüpft sind [2]. Die daraus resultierenden Isomeriemöglichkeiten sind von Thewalt [3] beschrieben worden. Bei Chelatbildnern mit fakultativer Liganddisposition, z. B. dien oder trien, ergibt sich für die binuclearen Kationen eine zusätzliche strukturelle Mannigfaltigkeit. Die Darstellung reiner Konfigurationsisomere gelingt durch Oxygenierung (1) meistens nicht. Hingegen konnten wir sie im Falle von



trien, ausgehend von den entsprechenden Kobalt(III)-Chelaten auf einem neuen, kürzlich beschriebenen Syntheseweg (2) erhalten [4].



In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit der Isomerie von $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$, dessen präparative Darstellung als Perchlorat von verschiedenen Autoren

¹⁾ V: [1].