

LITERATURVERZEICHNIS

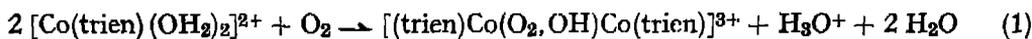
- [1] R. Caraco, D. Braun-Steinle & S. Fallab, Co-ord. Chemistry Rev. 16, 147 (1975).
 [2] S. Fallab, Chimia 23, 177 (1969).
 [3] M. Zehnder & S. Fallab, Helv. 58, 13 (1975).
 [4] M. Zehnder & S. Fallab, Helv. 55, 1691 (1972).
 [5] S. W. Foong, J. D. Miller & F. D. Oliver, J. chem. Soc. A, 1969, 2847; 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**

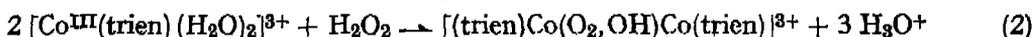
von Margareta Zehnder und Silvio Fallab
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel
 (4. VIII. 75)

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 $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2] (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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].

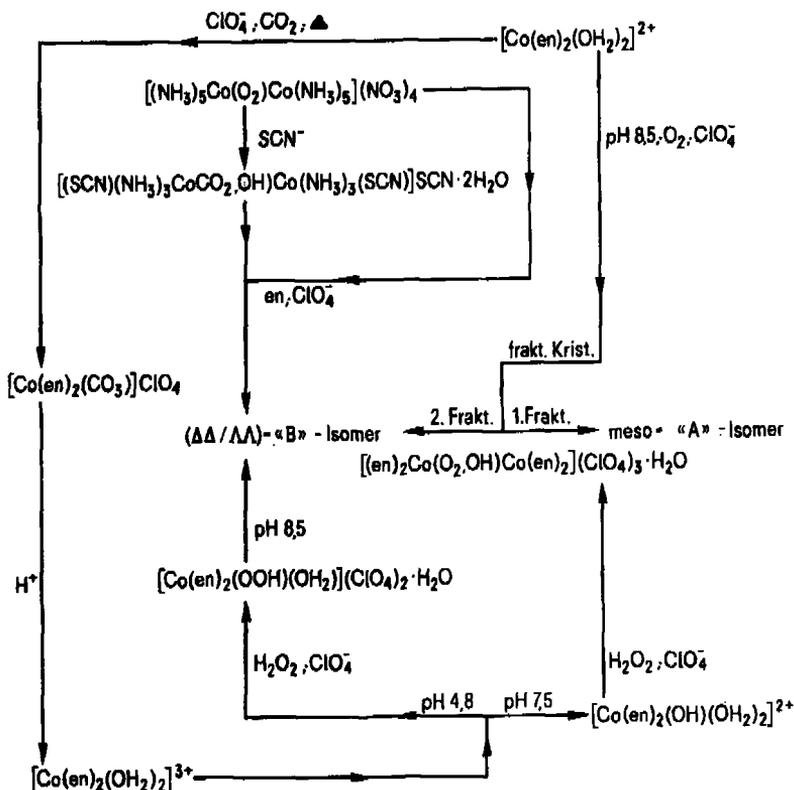


Fig. 1

beschrieben worden ist [5]. Eine von *Thewalt* [6] durchgeführte Röntgenbeugungsanalyse an $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2](\text{S}_2\text{O}_8)(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat die chirale Struktur **b** ergeben. Fig. 1b ist eine schematische Darstellung des $\Delta\Delta$ -Antipoden, in der die mögliche Chiralität des Brückenringes ausser acht gelassen ist²⁾. Wir fanden nun, dass neben dem in unserer früheren Mitteilung [7] beschriebenen Präparat von der Zusammensetzung $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ noch ein zweites Komplexsalz gefasst werden kann, dessen Verbrennungsanalyse auf dieselbe Formel stimmt, das aber in seinen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften deutlich verschieden ist. Wie in der vorangegangenen Arbeit [1] ausgeführt wurde, reagiert eine angesäuerte wässrige Lösung von $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ unter Zerfall in Co^{2+} und O_2 . Die beiden Präparate, die im folgenden mit A und B bezeichnet werden sollen, reagieren hierbei verschieden rasch. A zerfällt um *ca.* einen Faktor 5 langsamer als B. Da die UV.-Spektren von A und B nur geringfügig verschieden sind und für die intensiven Ladungstransferbanden der Chromophor $[\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}]$ verantwortlich ist, kann die Isomerie nicht in der Struktur oder in der Konformation dieses Ringes gesucht werden. Die Unterschiede der chemischen Reaktivität und der IR-spektroskopischen Daten von A und B scheinen uns hingegen vereinbar mit den beiden diastereoisomeren Formen **a** und **b**. Aufgrund unserer präparativen Studien

²⁾ Der Brückenring ist in diesem Fall nahezu planar [6].

und des Vergleichs mit dem von *Thewalt* [6] beschriebenen Präparat kommen wir zur Überzeugung, dass das weniger reaktive Perchlorat B ein Racemat ($\Delta\Delta/\Lambda\Lambda$) darstellt, während das hinsichtlich der Zerfallsreaktion instabilere Präparat A mit der *Meso*-form **a** identisch ist.

1. *Darstellung von $[(en)_2Co(O_2, OH)Co(en)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ durch Oxygenierung.* 3,6 g $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ wurden in ca. 15 ml 50proz. Äthanol gelöst und zu 1,5 g Äthylendiamin in 40 ml 50proz. Äthanol getropft. Über die abgekühlte filtrierte Lösung wurde während 5 Min. ein kräftiger O_2 -Strom geblasen. Nach wenigen Min. entstanden am Kolbenrand glänzende schwarze Kristalle. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde der verschlossene Kolben während 2 Std. bei 0° belassen. Danach wurde das Produkt abgesaugt, mit sehr wenig eiskaltem Wasser und mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Kristallinat erwies sich in den kinetischen Messungen (siehe [1]) als die reine B-Komponente, währenddem die verbliebene Mutterlauge nur noch die A-Komponente enthielt. Zu dieser wurde zusätzlich 1 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ gegeben. Die Lösung wurde dann in einer Kristallisierschale offen während zwei Tagen bei -2° belassen⁸⁾. Das entstandene Kristallinat wurde abgesaugt und wie oben gewaschen und getrocknet. Ausbeute B: 17%, A: 45%.

$C_8H_{35}Cl_3Co_2N_8O_{16}$	Ber.	C 13,28	H 4,88	Cl 14,70	N 15,48%
(723,69)	Gef. B:	„ 13,55	„ 5,40	„ 14,63	„ 15,70%
	A:	„ 13,5	„ 5,0	„ 14,3	„ 15,3 %

Die Löslichkeiten von A und B $[(en)_2Co(O_2, OH)Co(en)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ wurden spektrophotometrisch bestimmt und betragen ca. $3,7 \cdot 10^{-1}$ mol/l (B) bzw. $6,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l (A) (in H_2O bei 25°).

2. *Darstellung des Isomeren B $[(en)_2Co(O_2, OH)Co(en)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ ausgehend von $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5](NO_3)_4$.* Zu 1,5 g Äthylendiamin in 30 ml H_2O wurden bei 10° 3 g festes $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5](NO_3)_4$ [8] in kleinen Portionen unter mechanischem Rühren gegeben. Nach 20 Min. wurde das Gemisch filtriert und danach unter weiterem Rühren bei konstanter Reaktionstemperatur von 10° während 8–10 Std. belassen (die Lösung sollte dann nur noch sehr schwach nach NH_3 riechen). Nach nochmaliger Filtration wurden 3 g festes $NaClO_4 \cdot H_2O$ zugegeben, gefolgt von 20 ml Äthanol. Die Kristallisation erfolgte bei -2° innert 1–2 Tagen. Die Kristalle wurden, wie unter 1. beschrieben, gewaschen und getrocknet. Sie erwiesen sich als reine B-Komponente. Die verbliebene Mutterlauge enthielt keinen A-Anteil. Ausbeute: 32%.

$C_8H_{35}Cl_3Co_2N_8O_{16}$	Ber.	C 13,28	H 4,88	Cl 14,70	N 15,48%
(723,69)	Gef. „	„ 13,09	„ 5,09	„ 14,48	„ 15,04%

3. *Darstellung von $[(NH_3)_3(SCN)Co(O_2, OH)Co(SCN)(NH_3)_3](SCN) \cdot 2H_2O$.* Äthylendiamin kann auch in einen Peroxokomplex eingeführt werden, der bereits zusätzlich OH-verbrückt ist. 5 g $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5](NO_3)_4$ wurden in 100 ml 1N NH_3 unter Kühlen in Eis und Rühren mittels Magnetrührmotor rasch eingetragen und sofort mit 9 g KSCN in 15 ml H_2O versetzt. Nach 15 Min. wurde die Lösung filtriert und danach in einem gut verschlossenen Kolben bei 4° belassen. Die Kristallisation erfolgte innert Stunden in fast quantitativer Ausbeute. Die entstandenen Kristalle sind schwarz und ziemlich fein. Sie wurden abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser 3mal gewaschen. (Mit organischen Lösungsmitteln wie Äthanol oder Aceton lassen sich intensiv farbige, blaue oder grüne Nebenprodukte auswaschen, die noch nicht weiter untersucht wurden). Ausbeute: 92%.

$C_8H_{23}Co_2N_9O_5S_3$	Ber.	C 7,52	H 4,84	S 20,07%	N 26,30
(479,30)	Gef. „	„ 7,50	„ 5,20	„ 20,19%	„ 26,30

$[(NH_3)_3(SCN)Co(O_2, OH)Co(SCN)(NH_3)_3]SCN \cdot 2H_2O$ reagiert mit Äthylendiamin unter den in 2. beschriebenen Bedingungen zum Isomeren B.

4. *Darstellung des Isomeren A $[(en)_2Co(O_2, OH)Co(en)_2](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ ausgehend von $[(Co(en)_2(CO_3)]ClO_4$.* $[(Co(en)_2(CO_3)]ClO_4$ wurde analog $[(Co(en)_2(CO_3)]Cl$ [9] aus $Co(ClO_4) \cdot 6H_2O$ dargestellt.

$C_9H_{16}ClCoN_4O_7$	Ber.	C 17,73	H 4,76	Cl 10,47	N 16,55%
(338,59)	Gef. „	„ 17,56	„ 4,89	„ 10,55	„ 16,38%

⁸⁾ Ein Einengen der Lösung im Rotationsverdampfer sollte der Explosionsgefahr wegen unterlassen werden.

1 g des Perchlorats wurde in einem eisgekühlten 50 ml Rundkolben vorgelegt und durch tropfenweises Versetzen mit 1,5 ml einer 35proz. eiskalten HClO_4 -Lösung zu $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ hydrolysiert. Nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung (ca. 10 Min.) wurde mit 25 ml H_2O verdünnt, filtriert und die Lösung mit einigen Tropfen 5 N NaOH auf pH 7,5 gestellt⁴). Dem auf 0° gekühlten Filtrat wurden danach sehr vorsichtig 10 ml 30proz. H_2O_2 zugesetzt. Nach beendeter Zugabe von H_2O_2 wurde durch leichtes Bewegen des Kolbens homogenisiert⁵). Das Gemisch wurde nun während 8 Std. bei RT. belassen, wobei der Kolben nur leicht verschlossen wurde. Die ursprünglich karminrote Lösung hat dann eine dunkelbraune Färbung angenommen. Eine kleine Probe des Gemisches wurde in einem Kochglas mit Katalase versetzt, um zu prüfen, ob noch freies H_2O_2 vorhanden ist. Nach negativem Ergebnis des Katalase-Testes wurden 3 g festes $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt. Nach 15 min. Stehen wurde die Lösung unter schwachem Vakuum abgesaugt und danach vorsichtig mit ca. 20 ml Äthanol versetzt. Das Filtrat wurde in einen 100 ml Rundkolben eingebracht, dieser sorgfältig verschlossen und zur Kristallisation bei 0° belassen. Das Kristallisat wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser und danach mit Äthanol gewaschen. Es erwies sich durch kinetische Messungen [1] als reine A-Komponente; ebenso enthielt die verbliebene Mutterlauge keinen B-Anteil. Ausbeute: 33%.

$\text{C}_8\text{H}_{35}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{Na}_8\text{O}_{16}$	Ber. C 13,28	H 4,88	Cl 14,70	N 15,48%
(723,69)	Gef. „ 13,23	„ 4,84	„ 14,75	„ 15,43%

5. Darstellung des Isomeren B $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausgehend von $[(\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]\text{ClO}_4$. 1 g $(\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]\text{ClO}_4$ wurde, wie unter 4. beschrieben, mit Perchlorsäure hydrolysiert und auf 25 ml verdünnt. Der pH-Wert der filtrierten Lösung wurde mit 5 N NaOH auf 4,8 gestellt. Nach Kühlen auf 0° wurden vorsichtig 10 ml 30proz. H_2O_2 zugetropft. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde das Gemisch durch leichtes Bewegen des Kolbens homogenisiert⁵) und offen während 4–5 Std. bei RT. belassen. Die ursprünglich karminrote Lösung hat dann wiederum eine dunkelbraune Färbung angenommen. Danach wurden 3 g festes $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt. Nach 15 Min. Stehenlassen wurde die Lösung filtriert und vorsichtig mit 20 ml 2-Propanol versetzt. Zur Kristallisation wurde der nur leicht verschlossene Kolben bei 0° belassen. Nach 2–3 Tagen erhielten wir schwarzbraune, nadelförmige und glänzende Kristalle. Sie wurden abgesaugt, mit 2-Propanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_4\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{CoNO}_{12}$	Ber. C 10,72	H 4,72	Cl 15,82	N 12,50%
(448,075)	Gef. „ 10,80	„ 4,27	„ 15,50	„ 12,46%

300 mg dieses Zwischenproduktes wurden in 20 ml H_2O gelöst und mit 1 N NaOH auf pH 8 gestellt. Der filtrierten Lösung wurden 2 g festes $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt sowie 20 ml Äthanol. Das Gemisch wurde bei RT. während 24 Std. verschlossen stehen gelassen und danach bei 0° zur Kristallisation aufbewahrt. Das Kristallisat wurde, wie unter 1. beschrieben, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt nur 9%. Das Kristallisat erwies sich in den kinetischen Messungen [1] als reine B-Komponente.

$\text{C}_8\text{H}_{35}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{Na}_8\text{O}_{16}$	Ber. C 13,28	H 4,88	Cl 14,70	N 15,48%
(723,69)	Gef. „ 13,20	„ 4,82	„ 14,73	„ 15,29%

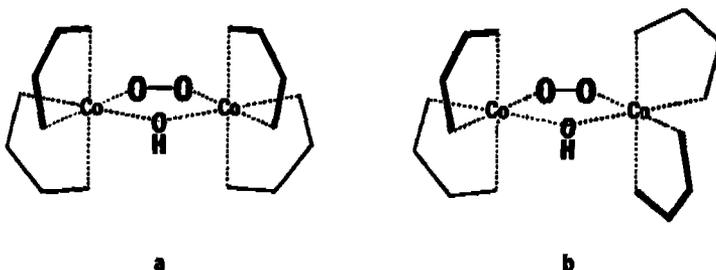
Spektren. Die UV.-Spektren der Präparate B und A zeigen starke Ladungstransferbanden bei 275 und 355 nm mit leicht unterschiedlichen molaren Extinktionen: $\epsilon_{275} = 5,0 \cdot 10^3$ bzw. $\epsilon_{275} = 5,3 \cdot 10^3$ und $\epsilon_{355} = 5,2 \cdot 10^3$ bzw. $\epsilon_{355} = 5,4 \cdot 10^3$ (10^{-4} M wässrige, Borat-gepufferte Lösung vom pH 8). Die IR.-Spektren (Beckman 4240, KBr fest) von A und B weisen im NH-Streckschwingungsbereich vier bzw. drei Banden oder Schultern auf. B: 3280 sh, 3240 vs, 3140 s, A: 3310 s, 3270 vs, 3200 s, 3090 s cm^{-1} . Die $\nu(\text{OH})$ -Streckschwingungsabsorption der OH-Brücke erscheint für B bei 3430 cm^{-1} und für A bei 3450 cm^{-1} als verhältnismässig breite Bande, was auf eine starke intramolekulare H-Brückenbindung zwischen OH⁻ und den NH₂-Protonen von en schliessen lässt, die bei B infolge der stärker gesenkten Frequenz ausgeprägter sein dürfte als bei A. Im NH-Beugeschwingungsbereich absorbiert B mit einer Bande bei 1585 vs, A mit einem Dublett bei 1595 vs und 1580 vs cm^{-1} . Im fernen IR.-Bereich (950–300 cm^{-1} , CH₂-rocking, NH₂-unit, wagging, twisting oder rocking und $\nu\text{-Co-N}$ und Co-O -Streckschwingungen) zeigt B Banden oder Schultern

4) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})_2]^+$ ist offenbar unreaktiv, vgl. Diskussion.

5) Erschütterungen und andere heftige Bewegungen der Lösung sowie jegliche Friktion an den Glaswänden müssen vermieden werden.

bei: 935 w, 895 w, 880 w, 825 s, 815 m, 790 m, 785 m, 630 vs δ – O–Cl–O), 595 s, 568 s, 535 s, 520 w, 488 s, 482 s, 380 w, 375 w, 330 s, 308 sh. – A: 935 s, 895 w, 878 m, 810 s, 780 m, 740 s, 630 vs, 590 w, 578 s, 568 m, 532 m 490 s, 445 s, 402 w, 345 m, 305 s.

Die Darstellung von $[(en)_2Co(O_2,OH)Co(en)_2]^{3+}$ durch Ligandenaustausch ausgehend von $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5](NO_3)_4$ oder $[(SCN)(NH_3)_3Co(O_2,OH)Co(SCN)(NH_3)_3](SCN) \cdot 2H_2O$ (siehe Schema), führt immer zum Racemat des binuclearen Kations, während die Oxygenierung von $Co(en)_2^{2+}$ beide Isomere in ungefähr gleichen Anteilen liefert. Obwohl, wie das IR.-Spektrum von $[(SCN)(NH_3)_3Co(O_2,OH)Co(SCN)(NH_3)_3](SCN) \cdot 2H_2O$ schliessen lässt, beide koordinativ gebundenen SCN^- -*trans* zur Peroxogruppe stehen [10], erfolgt die Substitution durch en unsymmetrisch.



Bei der Synthese von $[(trien)Co(O_2,OH)Co(trien)]^{3+}$ [4] aus mononuclearem Kobalt(III)-Komplex mit H_2O_2 (2) muss ein pH-Wert zwischen 4,8 und 5,2 eingehalten werden. Die pK_s -Werte von α -*cis*- $[Co(trien)(H_2O)_2]^{3+}$ und β -*cis*- $[Co(trien)(H_2O)_2]^{3+}$ betragen 5,4 und 7,3 bzw. 5,3 und 7,8 [11]. Wir schliessen daraus, dass bei der Umsetzung mit H_2O_2 $[Co(trien)(OH)(OH_2)]^{2+}$ reaktiver ist als $[Co(trien)(OH)(OH_2)]^{2+}$. Die Bildung von $[(en)_2Co(O_2,OH)Co(en)_2]^{3+}$ aus dem entsprechenden mononuclearen Kobalt(III)-Komplex gelingt jedoch erst bei pH 7–7,5. Da die pK_s -Werte von $[Co(en)_2(OH_2)_2]^{3+}$ bei 6,1 bzw. 8,2 liegen, kann angenommen werden, dass in diesem Falle auch die hydrolysierte Partikel $[Co(en)_2(OH)(OH_2)]^{2+}$ reaktiv ist. $[Co(en)_2(OH)_2]^+$ reagiert nicht mehr mit H_2O_2 .

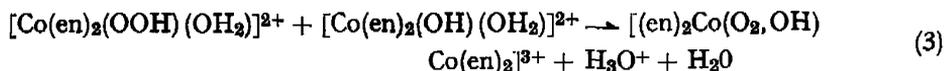
Bei tieferen pH-Werten (5–5,5) lässt sich aus Reaktionsgemischen von *cis*- $[Co(en)_2(OH_2)_2]^{3+}$ und H_2O_2 , wie aus Verbrennungsanalyse und IR.-Spektrum geschlossen werden kann, mononucleares *cis*- $[Co(en)_2(OOH)(OH_2)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ isolieren.

Auch ausgehend von *trans*- $[Co(en)_2(OH_2)_2]^{3+}$ findet man eine Verbindung, deren Zusammensetzung auf die Formel $[Co(en)_2(OOH)(OH_2)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ stimmt und deren UV.-Spektrum eine ähnliche Charakteristik aufweist⁶⁾, wie der aus *cis*- $[Co(en)_2(OH_2)_2]^{3+}$ und H_2O_2 synthetisierte Hydroperoxokomplex. Die IR.-Spektren der beiden Chelate sind deutlich verschieden und weisen auf eine *cis*- bzw. *trans*-Stellung der beiden Liganden OOH^- und OH_2 hin [12]⁷⁾.

⁶⁾ Die intensive Ladungstransferbande (310 nm) überdeckt auch hier die dd^* -Übergänge.

⁷⁾ Über die bisher in der Literatur nicht beschriebenen Hydroperoxokomplexe wird in einer folgenden Mitteilung berichtet.

Die Reaktivitäten der beiden mononuclearen *cis*- und *trans*-Hydroperoxokomplexe sind verschieden. *Cis*-[Co(en)₂(OOH)(OH₂)]²⁺ lässt sich mit *cis*-[Co(en)₂(OH)(OH₂)]²⁺ zum binuclearen μ -Peroxo- μ -hydroxo-Komplex umsetzen (3). In einer Lösung von pH 8 reagiert *cis*-[Co(en)₂(OOH)(OH₂)]²⁺ auch ohne Zusatz von *cis*-[Co(en)₂(OH)(OH₂)]²⁺ zum binuclearen Produkt, indem unter diesen Bedingungen *cis*-[Co(en)₂(OOH)(OH₂)]²⁺ teilweise hydrolysiert wird.



In stärker alkalischen Lösungen findet rasche und quantitative Hydrolyse zu [Co(en)₂(OH)₂]⁺ statt. Der *trans*-Komplex ist in schwach alkalischem Milieu (pH 8–10) stabil und wird erst bei pH > 10 langsam zu *trans*-[Co(en)₂(OH)₂]⁺ hydrolysiert. Eine Reaktion zum einfach verbrückten, binuclearen Peroxokomplex mit koordinativ gebundenem H₂O in *trans*-Stellung zur Peroxogruppe konnte nicht festgestellt werden.

Die Arbeit wurde durch die finanzielle Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.051.73) und der Ciba-Geigy AG ermöglicht. Die Verbrennungsanalysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung der Ciba-Geigy AG (Dr. W. Padowetz). Fr. U. Lutz danken wir für technische Assistenz und Herrn Dr. B. Prijs für die Durchsicht des Manuskripts.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Zehnder, H. Mücke & S. Fallab, *Helv.* **58**, 2306 (1975).
- [2] M. S. Michailidis & R. B. Martin, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4683 (1969); H. Mücke & S. Fallab, *Chimia* **26**, 422 (1972); R. Nahon & A. E. Martell, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 3026 (1972).
- [3] U. Thewalt, K. A. Jensen & C. E. Schäffer, *Inorg. Chemistry* **11**, 2129 (1972).
- [4] M. Zehnder & S. Fallab, *Helv.* **58**, 13 (1975).
- [5] S. W. Foong, J. D. Miller & F. D. Oliver, *J. chem. Soc. A*, 1971, 2847; Y. Sasaki, J. Fujita & K. Saito, *Bull. chem. Soc. Japan* **44**, 3373 (1971).
- [6] U. Thewalt & G. Struckmeier, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [7] M. Zehnder & S. Fallab, *Helv.* **55**, 1691 (1972).
- [8] M. Mori, J. A. Weil & M. Ishiguro, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 615 (1968).
- [9] *Inorg. Synthesis*, Vol XIV, p. 64–67.
- [10] M. E. Baldwin, *J. chem. Soc.* 1961 471.
- [11] C. J. Hawkins, R. M. Sargeson & G. H. Searle, *Austral. J. Chemistry* **17**, 598 (1964).
- [12] M. E. Baldwin, *J. chem. Soc. A* 1960, 4369.