

242. Mehrkernige Kobaltkomplexe. I. Darstellung und Struktur von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

von **Margareta Zehnder, Ulf Thewalt**

Universität Ulm, Sektion Röntgenbeugung

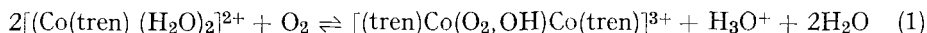
und **Silvio Fallab**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

(28. VII. 76)

Polynuclear Cobalt Complexes. I. Preparation and Structure of $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. – *Summary.* The title compound is obtained by oxygenation of $[\text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ in alkaline solution. An X-ray structure determination shows that the tertiary nitrogen atoms of both chelate groups are *cis* to the O_2 bridge.

$[\text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ($\text{tren} = \text{Tris}(2\text{-aminoäthyl})\text{amin}$) reagiert in schwach alkalischer, O_2 -haltiger Lösung unter Bildung eines μ -Peroxo- μ -hydroxo-bis[tris(2-aminoäthyl)aminkobalt(III)]-Kations (1), welches im folgenden mit A bezeichnet



wird. Die oxydative Addition (1) ist reversibel, denn bei geeigneter Änderung des pH-Wertes ($0,5 < \text{pH} < 3,5$) werden Co^{2+} und O_2 quantitativ zurückerhalten [1]. Für die Gleichgewichtskonstante von (1) fanden *McLendon & Martell* [2] aus potentiometrischen Messungen $K = 3 \cdot 10^{14}$ l). Kinetische Studien ergaben [1], dass die Zerfallsreaktion von A H^+ -katalysiert ist. Der Mechanismus der Reaktion lässt sich in drei Schritten beschreiben: (i) Rasche reversible Protonierung²⁾, (ii) Öffnung des Brückenchelatrings unter H^+ -Aufnahme, (iii) Zerfall des μ -Peroxo-diaquodikobalt(III)-Komplexes. Nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen muss geschlossen werden, dass (ii) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Spektrophotometrische Verfolgung der Abnahme der Charge-transfer-Bande bei 345 nm und Messung des freigesetzten molekularen Sauerstoffes³⁾ ergeben übereinstimmende Resultate. Die Reaktion ist 1. Ordnung bis zu mindestens 95%. Dies deutet darauf hin, dass der in Lösung gebildete Peroxokomplex isomerenrein ist. In vielen anderen bisher untersuchten analogen Zerfallsreaktionen lassen die kinetischen Resultate auf das Vorliegen eines Isomerenengemisches schliessen. Von den drei möglichen achiralen Isomeren von A (Fig. 1) wird offenbar eines stereoselektiv gebildet, und es kann vermutet werden, dass die beiden anderen binuklearen Komplexe durch sterische Hinderung destabilisiert sind. Im Gegensatz hierzu lassen sich im Falle von einfach verbrückten μ - O_2 -Komplexen mit tren als Chelatbildner und NH_3 an der sechsten Koordinationsstelle auf NH_3 -gesättigtem Sephadex zwei Isomere isolieren. Beide bilden unter Abspaltung von NH_3 das in der vorliegenden Mitteilung untersuchte Kation A – das eine Isomere jedoch etwa fünfzigmal schneller als das andere.

Für $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$ sind, wenn man den Zentralring als achiral ansieht, die drei in Fig. 1 gezeigten Isomeren denkbar. Uns interessierte die Frage,

1) 25° , 0,1 M KNO_3 .

2) Die Protonierungsart im Brückenring ist nicht bekannt.

3) O_2 -Bestimmung mittels *Beckman* Field Lab Oxygen Analyzer auf 5% genau.

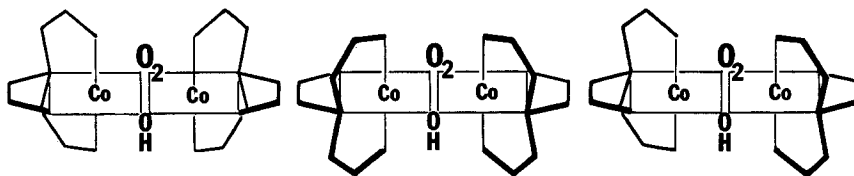


Fig. 1. Schematische Darstellung der drei möglichen achiralen Isomeren von $[(tren)Co(O_2,OH)Co(tren)]^{3+}$

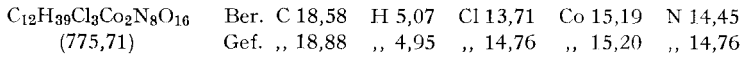
welches der Isomeren bei der Oxygenierung tatsächlich entsteht. Zu ihrer Klärung haben wir eine Röntgenstrukturbestimmung des gut kristallisierenden Tris perchlorat-trihydrats von A durchgeführt.

Experimentelles. – Darstellung. 3,6 g $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (*Fluka*, purum) und 3,2 g Tris(2-aminoäthyl)amin-trihydrochlorid [3] wurden in 25 ml H_2O gelöst. Unter elektrometrischer pH-Kontrolle und unter Rühren wurde 1N NaOH tropfenweise zugegeben bis zu pH = 9,5.

Tabelle 1. *Atomparameter*

Baugruppe	Atom	x	y	z	U
Kation	Co	0,2976(2)	0,6321(2)	0,5000	0,035(1)
	Co'	0,2593(2)	0,6189(2)	0,7597(4)	0,039(1)
	O(1)	0,3557(11)	0,6953(12)	0,6024(15)	0,036(4)
	O(1')	0,2960(11)	0,7146(12)	0,6927(17)	0,038(4)
	O(2)	0,2449(14)	0,5737(14)	0,6230(18)	0,049(5)
	N(1)	0,3463(14)	0,6932(15)	0,3745(21)	0,036(5)
	N(2)	0,4111(17)	0,5691(16)	0,4970(24)	0,054(6)
	N(3)	0,2417(15)	0,5632(16)	0,3955(22)	0,043(5)
	N(4)	0,1956(16)	0,7145(16)	0,5014(26)	P,051(6)
	N(1')	0,2731(15)	0,6662(16)	0,9077(21)	0,041(5)
	N(2')	0,3884(14)	0,5896(14)	0,7756(18)	0,036(5)
	N(3')	0,2214(19)	0,5179(17)	0,8268(24)	0,055(7)
	N(4')	0,1348(23)	0,6683(20)	0,7574(33)	0,079(8)
	C(1)	0,4474(15)	0,6855(16)	0,3829(22)	0,029(5)
	C(2)	0,4679(21)	0,5882(22)	0,3986(29)	0,057(8)
	C(3)	0,3162(20)	0,6592(19)	0,2722(26)	0,044(6)
	C(4)	0,2329(31)	0,6064(27)	0,2814(40)	0,078(11)
	C(5)	0,3122(22)	0,7742(22)	0,3876(34)	0,060(8)
	C(6)	0,2066(19)	0,7757(20)	0,4117(29)	0,045(7)
	C(1')	0,3732(21)	0,6870(22)	0,9177(29)	0,054(8)
	C(2')	0,4229(26)	0,6115(24)	0,8788(38)	0,073(10)
	C(3')	0,2481(31)	0,6067(29)	0,9915(45)	0,083(14)
	C(4')	0,1873(36)	0,5235(37)	0,9368(50)	0,106(16)
	C(5')	0,2127(26)	0,7384(29)	0,8943(39)	0,077(11)
	C(6')	0,1254(29)	0,7237(26)	0,8647(39)	0,080(12)
	Perchlorat	Cl(1)	0,3657(5)	0,4149(6)	0,1730(7)
O(4)		0,4120(26)	0,4829(21)	0,1288(33)	0,104(10)
O(5)		0,3608(29)	0,4319(26)	0,2811(37)	0,129(13)
O(6)		0,4109(17)	0,3412(15)	0,1543(20)	0,060(6)
O(7)		0,2750(33)	0,4098(30)	0,1416(48)	0,145(15)
Perchlorat	Cl(2)	0,3765(6)	0,3670(5)	0,6390(7)	0,052(2)
	O(8)	0,3656(19)	0,4103(19)	0,7281(24)	0,079(7)
	O(9)	0,3478(16)	0,2845(16)	0,6530(23)	0,067(7)
	O(10)	0,4762(72)	0,3461(59)	0,6244(92)	0,307(40)
	O(11)	0,3289(27)	0,4047(24)	0,5470(35)	0,104(10)
Perchlorat	Cl(3)	0,4649(23)	0,9127(19)	0,1481(33)	0,229(11)
Kristallwasser	W(1)	0,0249(39)	0,6220(30)	0,5092(52)	0,165(18)

Danach wurde während 5 Min. O₂ über die filtrierte Lösung geblasen, diese alsdann mit 20 ml Äthanol versetzt und bei RT. in einem verschlossenen Gefäss zur Kristallisation gestellt. Die so erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig eiskaltem H₂O gewaschen und i. v. getrocknet, wobei zwei mol Kristallwasser abgegeben wurden und das Monohydrat zurückblieb.



Für die Röntgenuntersuchungen geeignete Kristalle erhielten wir beim Stehenlassen einer gesättigten wässrigen Lösung von A. Die Kristalldaten sind: Orthorhombisch, Raumgruppe Pna2₁, $a = 14,697(6)$, $b = 16,530(8)$, $c = 12,461(4)$ Å, $D_{\text{exp}} = 1,79$, $D_{\text{ber}} = 1,786 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$.

Die Gitterkonstanten wurden aus den θ -Werten mehrerer unabhängiger Reflexe nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Die Vermessung der Beugungswinkel erfolgte auf einem Siemens-Diffraktometer (AED) mit Nb-gefilterter Mo-Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å). Die Intensitätsdaten wurden auf dem gleichen Instrument gesammelt (5-Wert-Methode [4]). Die I_0 - und $\sigma(I_0)$ -Werte wurden in der üblichen Weise aus den Messdaten errechnet [5]. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht angebracht. Nur Reflexe mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$ wurden bei den folgenden Rechnungen berücksichtigt (1515 von insgesamt 1842 unabhängigen Reflexen im Bereich $2^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$).

Die Struktur wurde mittels der Schweratommethode gelöst. Es konnten jedoch nicht alle Atome lokalisiert werden: Die Sauerstoffatome des einen Perchloratanions sowie zwei Kristallwassermolekeln sind in so hohem Masse fehlgeordnet, dass sie in Differenzfouriersynthesen nicht eindeutig erkennbar sind. Die Parameter der übrigen Atome, insbesondere der Atome des Kations, wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Der abschliessende R-Index ist 0,144 ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). Bedingt durch das unvollständige Modell, sind die gefundenen Atomstellungen, Abstände und Winkel mit relativ grossen Fehlern behaftet. Die benutzten Formfaktoren stammen von Cromer *et al.* [6] [7], die Rechenprogramme von Sheldrick [8] und aus dem eigenen Arbeitskreis. Die Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 2. Abstände und Winkel

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Co - Co'	3.292	O(1) - O(1')	1.462(26)
Co - O(1)	1.857(18)	Co' - O(1')	1.869(20)
Co - O(2)	1.970(23)	Co' - O(2)	1.872(23)
Co - N(1)	1.995(25)	Co' - N(1')	2.014(27)
Co - N(2)	1.967(26)	Co' - N(2')	1.967(21)
Co - N(3)	1.915(26)	Co' - N(3')	1.948(29)
Co - N(4)	2.016(26)	Co' - N(4')	2.004(34)

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O(1) - Co - O(2)	85.5(9)	O(1') - Co' - O(2)	87.9(10)
Co - O(1) - O(1')	112.1(12)	Co' - O(1') - O(1)	109.4(14)
Co - O(2) - Co'	117.9(12)		
N(1) - Co - N(2)	87.1(10)	N(1') - Co' - N(2')	84.7(9)
N(1) - Co - N(3)	85.5(10)	N(1') - Co' - N(3')	88.2(12)
N(1) - Co - N(4)	85.9(11)	N(1') - Co' - N(4')	86.9(13)
Co - O(1) - O(1') - Co'	60.7		

Grund- und Aufriss des Kations A sind in Fig. 2 gezeigt.

Den Figuren ist zu entnehmen, dass die tertiären N-Atome beider tren-Liganden *cis* zur μ -O₂-Gruppe angeordnet sind (siehe Fig. 1, links). Dieses Ergebnis ist nicht im Einklang mit der kürzlich von *McLendon & Martell* [2] vorgeschlagenen Struktur (Fig. 1, rechts). Die wesentlichen, die Kobaltatome und den Zentralring betreffenden Abstands- und Winkelwerte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Werte stimmen unter Berücksichtigung ihrer relativ grossen Fehler mit den entsprechenden Werten in vergleichbaren Kationen wie $[(en)_2Co(O_2,OH)Co(en)_2]^{3+}$ [9] überein.

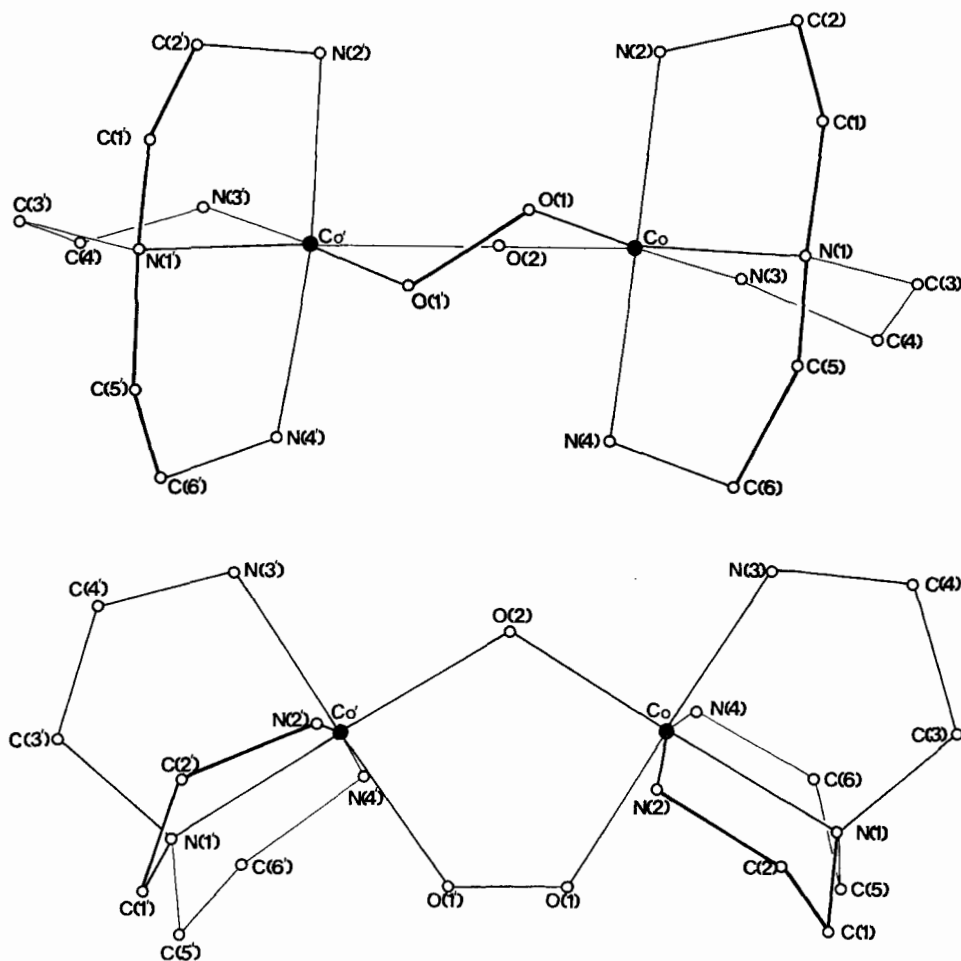


Fig. 2. Grund- und Aufriss von $[(tren)Co(O_2,OH)Co(tren)]^{3+}$

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie (BRD)*, dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.474-0.75) und der *Ciba-Geigy AG* für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Zehnder, H. Mäcke & S. Fallab*, *Helv.* **58**, 2306 (1975).
 [2] *G. McLendon & A. E. Martell*, *J. coord. Chemistry* **4**, 235 (1975).
 [3] *P. Paoletti, M. Ciampolini & L. Sacconi*, *J. chem. Soc.* **1963**, 3589.
 [4] *Siemens AG*, Betriebsanleitung zum Automatischen Einkristall-Diffraktometer, EG 4 A850/2d, 1971.
 [5] *U. Thewalt*, *Z. anorg. allg. Chem.* **374**, 259 (1970).
 [6] *D. T. Cromer & J. B. Mann*, *Acta crystallogr. A* **24**, 321 (1968).
 [7] *D. T. Cromer & D. Libermann*, *J. chem. Physics* **53**, 1891 (1970).
 [8] *G. M. Sheldrick*, Cambridge, unveröffentlicht.
 [9] *U. Thewalt & G. Struckmeier*, *Z. anorg. allg. Chem.* **419**, 163 (1976).

243. Synthesis of 7-Deamidocephalosporin Lactone

Preliminary Communication

by **Gérard Schmid, Kapa K. Prasad** and **Theodor Petrzilka**¹⁾Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,
Universit tsstrasse 16, CH-8006 Z richDedicated to Professor *R. B. Woodward* on his 60th birthday.

(18. VIII. 76)

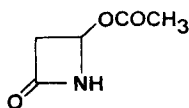
Summary. Condensation of azetidinone **1** with mercaptan **3** gave compound **5**. Bromination of **5** afforded two isomeric bromohydrins **11a** and **11b** which differ in the configuration at C(4). Acetylation and reduction with zinc and acetic acid of the above bromohydrins gave 7-deamidocephalosporin lactone (**14**).

Since a long time we were interested in the synthesis of cephalosporin derivatives. In our earlier approaches [1] [2] we used substituted butenolides [3] [4] as suitable synthetic intermediates.

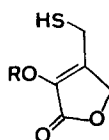
In recent years a number of workers have demonstrated that β -lactams having a good leaving group at the position 4 could be successfully substituted by thiols [5] [6]. We describe now the condensation of butenolide **3** with 4-acetoxyazetidin-2-one (**1**) [5] to compound **5** and the successful transformation of **5** to cephem **14**.

Compound **3** was readily obtained in almost quantitative yield (as oil) from the 3-hydroxy-4-acetylthiomethylfuran-2(5*H*)-one [7] in two steps: (i) treatment with

Scheme 1

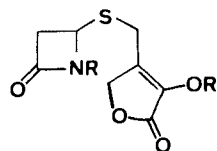


1



2 R = H

3 R = THP

4 R = CH₃

5 R = R' = H

6 R = H, R' = COCH₃7 R = R' = COCH₃8 R = H, R' = CH₃

THP = tetrahydropyranyl

1) Author to whom correspondence should be addressed.