

Diss. Nr. 4097

Untersuchungen an Kobalt(II)- und Kobalt(III)-Komplexen des Cobyrinsäure-heptamethylesters

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

LUCIUS WERTHEMANN

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 22. Januar 1940

von Basel (Kanton Basel)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent

Prof. Dr. D. Arigoni, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich

1968

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Promotionsarbeit ausführen konnte,
danke ich für seine unermüdliche Hilfe und die vielen wertvollen Ratschläge.

Grossen Dank schulde ich auch Herrn Dr. R. Keese für sein meiner
Arbeit stets entgegengebrachtes, förderndes Interesse und die vielen prak-
tischen Anregungen.

Leer - Vide - Empty

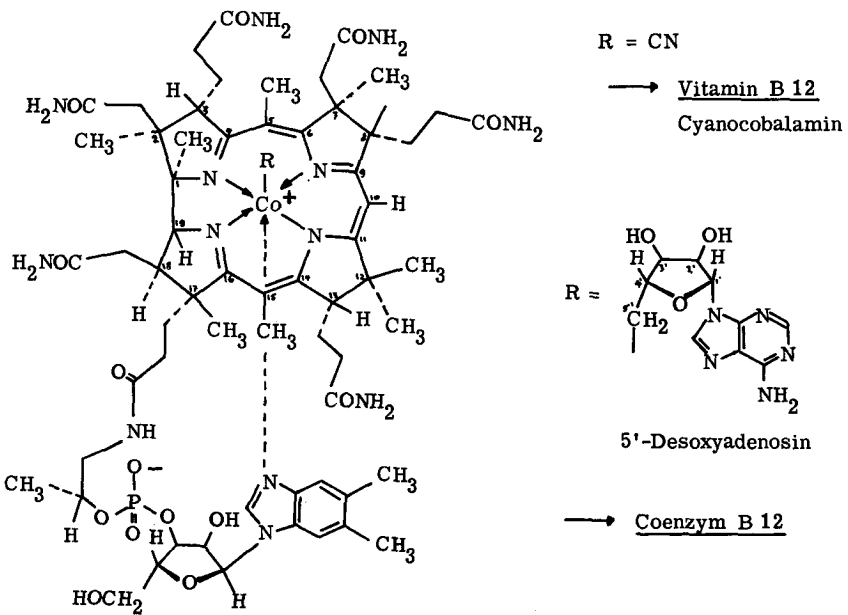
INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	7
Theoretischer Teil	9
A. Dicyano-Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester	9
B. Aquo-cyano-Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester	18
C. Chloro- und Jodo-cyano-Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester	21
D. Reduktion von Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester-Komplexen	25
E. Dijodo-Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester	28
F. Kobalt(II)-Komplexe des Cobyrynsäure-heptamethylesters (kristalliner Jodo-Co(II)-cobyrynsäure-heptamethylester)	32
G. Alkyl-Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester-Komplexe	48
H. Versuche zur Deprotonierung der axialen, kobaltgebundenen Methylgruppe in Cobyrynsäure-heptamethylester-Komplexen	60
Experimenteller Teil	65
Zusammenfassung	112
Literaturverzeichnis	113

Leer - Vide - Empty

EINLEITUNG

1948 durch Extraktion aus Rindsleber erstmals isoliert (1) und 1955 durch eine Röntgenstrukturanalyse von D. Hodgkin (2) in seiner Struktur vollständig aufgeklärt, stellt Vitamin B 12 schon historisch gesehen einen Sonderfall dar. An diesem komplexen Molekül zeigte sich zum ersten Mal die grosse Ueberlegenheit der neuen Methode gegenüber den bei dieser Verbindung nicht zum Ziel führenden, herkömmlichen Verfahren einer Strukturaufklärung.



Figur 1

Chemisch stellt Vitamin B 12 den ersten isolierten, natürlich vorkommenden Metallkomplex mit Kobalt als Zentralatom dar. Das dreiwertige Metall ist oktaedral koordiniert, wobei die vier in einer Ebene liegenden Ligandstellen durch das

Corrinsystem besetzt werden. Während dieser Ligand nicht unzerstört vom Kobalt getrennt werden kann, lassen sich die axialen Koordinationspartner austauschen. Der vierzählige Corrinligand, mit dem π -System einer Azamethinkette von dreizehn Zentren ist der Hauptträger des Elektronenspektrums des Moleküls.

Die Kenntnisse über das Vitamin B 12 wurden 1960 durch die Isolierung des Coenzym B 12 durch H. Barker (3) nochmals wesentlich erweitert. Wiederum durch eine Röntgenstrukturanalyse von D. Hodgkin (4) aufgeklärt, erkannte man das Vorliegen einer Kobalt-Kohlenstoff-Bindung, was für die damalige Komplexchemie etwas Neuartiges darstellte. Diese lichtempfindliche Bindung eines 5'-Desoxyadenosylrestes an das bekannte B 12 System stand in der Folge im Mittelpunkt mechanistischer Spekulationen über die immer noch ungeklärten Coenzym-B 12 abhängigen Reaktionen, wie z.B. die Umlagerung von 1,2-Propanediol zu Propionaldehyd.

Obschon durch Variation z.B. der Aminopropanolgruppe die physiologische Wirksamkeit von Vitamin B 12 beeinflusst werden kann, so wird dennoch angenommen, dass bei den durch Vitamin oder Coenzym B 12 gesteuerten Reaktionen das vom Corrin ligandierte Kobalt die entscheidende Rolle spielt.

Um in die chemische Reaktivität dieses Komplexes besseren Einblick zu erhalten, ist es wünschenswert, entweder das nur in polaren Lösungsmitteln lösliche Vitamin B 12, wenn möglich unter Abspaltung des Nucleotidteils und der Aminopropanolgruppe, in eine weniger polare Verbindung umzuwandeln, oder aber eine möglichst ähnliche Modellsubstanz synthetisch herzustellen.

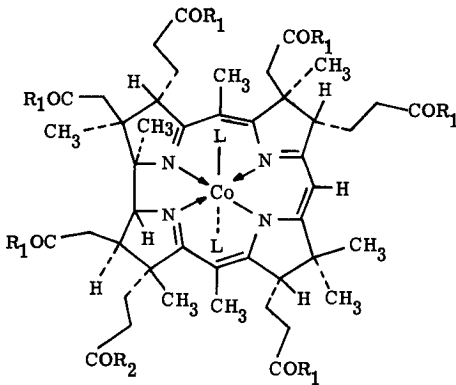
Letzterer Weg wurde einerseits am hiesigen Laboratorium (5 und 6) mit der Synthese der Co(III)-tetra-, penta- und heptamethyl-corrin-Komplexe mit relativ niedrigem Molekulargewicht eingeschlagen, andererseits aber auch von G. Schrauzer (7) mit der Darstellung von Kobalt-bisdimethylglyoxim-Komplexen (sog. Cobaloximen) angestrebt. In dieser Arbeit jedoch wurde die andere Möglichkeit, der Abbau des Vitamins B 12 zum leicht löslichen Cobyrynsäureheptamethylester gewählt. Dieses Modell besitzt abgesehen von dem hohen Molekulargewicht den grossen Vorteil, den sterischen und elektronischen Verhältnissen des Vitamins B 12 am besten zu entsprechen.

An dieser Verbindung sollen im Folgenden die Reaktivität verschiedener axialer Liganden und das Verhalten reduzierter Kobalt-corrin-Komplexe mit ein- und zweiwertigem Metall untersucht werden.

THEORETISCHER TEIL¹⁾

A. Dicyano-Co(III)-cobyriinsäure-heptamethylester

Der partielle Abbau von Vitamin B 12 durch starke Säure in Gegenwart von Alkohol wurde schon 1964 von K. Bernhauer (9) beschrieben. Durch Erhitzen in Salzsäure und Aethanol konnte er den vom Nucleotidteil und der 1-Aminopropan-2-ol Gruppe abgetrennten Cobyriinsäure-heptaäthylester isolieren. Da jedoch optimale Voraussetzungen für eine Kristallisation des Produkts geschaffen werden sollten, wurde es vorgezogen, das Methylester-Derivat darzustellen (vgl. Figur 2), auf welches auch die an der Harvard University USA und am hiesigen Institut gemeinsam bearbeitete Totalsynthese ausgerichtet ist.



$R_1 = R_2 = -OCH_3$
 → Cobyriinsäure-heptamethyl-
 ester (Cobester)

im Folgenden verwendete Kurz-
 formel: $\left[\text{Co} \right]$

$R_1 = -NH_2$ $R_2 = -OH$
 → Cobyriinsäure (Faktor V_{1a})

$R_1 = -NH_2$ $R_2 = -NHCH_2CH(OH)CH_3$
 (D-1-Aminopropan-2-ol)
 → Cobinamid

Figur 2

1) Die neueste Zusammenfassung der Literatur über Vitamin B 12 von F. Wagner (8) umfasst Veröffentlichungen bis August 1965.

Eine an diesem Cobyrynsäure-heptamethylester von T. Bogard (39) mit Erfolg durchgeführte Ozonolyse lieferte nach reduktiver Aufarbeitung neben viel polarem Material zwei durch Chromatographie getrennte Substanzen, welche die Imide der Ringe B und C des Eduktes darstellten. Durch Ozonolyse der entsprechenden synthetischen Zwischenprodukte erhaltene Imide konnten von P. Löliger (60) mit den Abbauprodukten des Vitamin B 12 identifiziert werden.

Bei der von R. Keese (10) entwickelten Methode wird Vitamin B 12 in ca. 1 molarer, methanolischer Schwefelsäurelösung während vier Tagen unter sauerstofffreiem Stickstoff am Rückfluss gekocht. Durch den schwachen Gasstrom und durch den Sauerstoffausschluss konnten eine lokale Ueberhitzung und ein Verkohlen des Reaktionsansatzes, was ohne diese Massnahmen in einigen Fällen eintrat, vermieden werden. Bei der nach dem Entfernen des Methanols mit festem Natriumbicarbonat ausgeführten Neutralisation änderte sich die Farbe der Lösung von ziegel- nach carminrot. Das durch Zugabe von festem Kaliumcyanid dunkelviolett gewordene Reaktionsgemisch liess sich mit Tetrachlorkohlenstoff und Methylchlorid fraktioniert ausschütteln. Wie durch ein Vergleich der NMR-Spektren der beiden Auszüge festgestellt werden kann, enthält das mit Methylchlorid extrahierte Produkt circa 15 % weniger Methylestergruppen als das mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltene. In der wässrigen Phase waren neben den anorganischen Salzen nur noch ungefähr 2 % polarere B 12 Derivate. Es erwies sich als günstig, die 70 % Heptaester Produkt von dem unvollständig umgesetzten Material abzutrennen, und letzteres separat noch einmal während zwei Tagen in schwefelsaurem Methanol zu kochen. Dadurch konnten 90 % an Tetrachlorkohlenstoff-löslichem Heptamethylester erhalten werden.

Die Einführung von Cyanid als axiale Liganden ergab den Vorteil eines leicht zugänglichen und relativ stabilen Komplexes, dessen Analogon in der Vitamin B 12 Reihe, das Dicyanocobinamid¹⁾ für spektroskopische Vergleiche bekannt war. Da die negativ geladene Phosphatgruppe des Nucleotidteils, die beim Vitamin B 12 und einigen Derivaten z.B. den Cobalaminen¹⁾ eine positive Ladung des dreiwertigen Kobalts intramolekular kompensiert, im Cobyrynsäure-hepta-

1) Für die Nomenklatur der verschiedenen, sich durch Variation der Seitenketten und des Nucleotidteils ergebenden B 12 Derivate vgl. den Uebersichtsarartikel von R. Bonnet (11) und Figur 1 und 2.

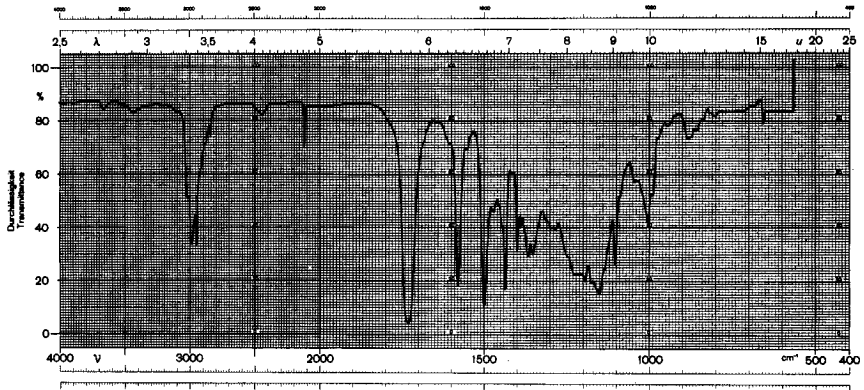
methylester fehlt, ist der Komplex bei normaler Oxidationsstufe des Kobalts ohne axiale Liganden zweifach positiv geladen. Um nun einen ungeladenen Komplex zu erhalten, ist es notwendig, zwei negativ geladene Ionen als axiale Liganden einzuführen. Diese Ladungsdifferenz der Modells substanz gegenüber Vitamin B 12 und auch gegenüber den Cobaloximen bildet den wesentlichen Unterschied zu diesen, der sich, wie im Verlauf der Arbeit offenkundig wurde, vor allem bei den Alkylderivaten ungünstig auswirkt. Es zeigte sich nämlich, dass nur ungeladene Cobyrynsäure-heptamethylester-Komplexe kristallisiert und damit auch für weitere Untersuchungen zugänglich gemacht werden konnten. Der als Schlüsselsubstanz dargestellte Dicyano-Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester¹⁾²⁾, der die Forderung nach einem ungeladenen Komplex erfüllt, kann leicht kristallisiert werden und ist in apolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol gut löslich.

Bevor auf die Charakterisierung des Dicyano-Co(III)-cobesters eingegangen wird, sollen erst einige Schwierigkeiten und Besonderheiten angeführt werden, die bei der Anwendung der spektroskopischen Methoden in dieser Arbeit auftraten. Die Struktur und das hohe Molekulargewicht von 1036 des Co(III)-cobesters schränkten die aus den verschiedenen Spektren erhältlichen Informationen wesentlich ein. So hatten die UV/VIS-, die IR- und die NMR-Spektren meist nur vergleichenden und beschreibenden Wert und konnten nicht direkt zur Identifikation eines Produkts herangezogen werden.

Die IR-Spektren aller Derivate zeigten C-H Schwingungen um 2950 cm^{-1} , die Esterbande bei 1730 cm^{-1} , drei charakteristische Banden im Gebiet der C=C/C=N Streckschwingungen bei 1575 , 1490 und 1430 cm^{-1} sowie drei weitere Banden bei 1150 , 1100 und 1000 cm^{-1} . Axiale Cyanogruppen erscheinen bei ca. 2125 cm^{-1} , d.h. bei relativ kleinen Wellenzahlen.

-
- 1) Im Folgenden wird Cobyrynsäure-heptamethylester mit "Cobester" abgekürzt.
 - 2) Der Nomenklaturvorschlag der IUPAC-Konferenz 1966 (12), gemäss welchem der Name Cobyrynsäure den mit drei Essigsäure- und vier Propionsäuregruppen substituierten Corrinliganden und das dreiwertige Kobalt als Zentralatom einschliesst, wird in der vorliegenden Arbeit nicht angewendet. Es hat sich als günstig erwiesen, das Metall und dessen Wertigkeit im Namen getrennt anzuführen. Insbesondere in Anbetracht eines kürzlich am hiesigen Laboratorium von A. Fischli (13) synthetisierten, metallfreien Corrins und der sich daraus ergebenden Entwicklungen scheint eine solche Nomenklaturanpassung gerechtfertigt.

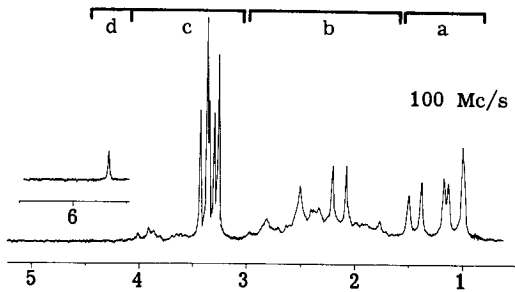
IR-Spektrum des Dicyano-Co(III)-cobesters in Chloroform



Figur 3

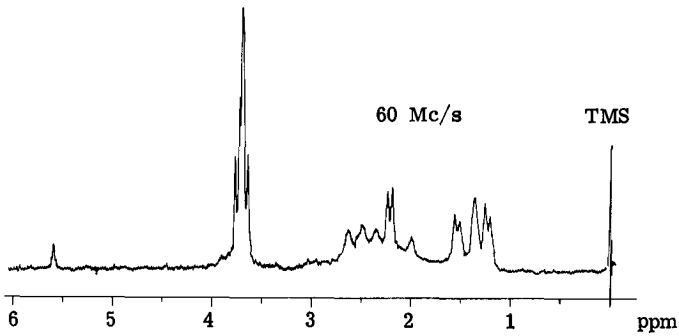
Die NMR-Spektren aller Co(III)-cobester-Derivate sind ähnlich gegliedert. Figur 4 und 5 zeigen das Spektrum des Dicyano-Co(III)-cobesters in Deuterobenzol resp. Deuteriochloroform.

NMR-Spektrum von Dicyano-Co(III)-cobester in Deuterobenzol



Figur 4

NMR-Spektrum von Dicyano-Co(III)-cobester in Deuteriochloroform



Figur 5

Das 100 Mc/s Spektrum erlaubt folgende Zuordnung der Signale oder Signalgruppen:

- Gruppe a: zwischen 0,9 - 1,6 ppm - fünf scharfe Signale den sechs tertiären Methylgruppen in 1, 2, 7, 12, 12, 17-Stellung.
- Gruppe b: zwischen 1,6 - 3,1 ppm - zwei Singletts bei 2,15 und 2,40 ppm den vinylicischen Methylgruppen in Stellung 5 und 15. Das Multiplett allen 22 Methylenprotonen der Seitenketten und dem tertiären Proton in Stellung 18.
- Gruppe c: zwischen 3,20 - 4,1 ppm. Die scharfen Singletts den sieben Methyl-estergruppen und die zwei Multipletts den vier allylischen Protonen in Stellung 3, 8, 13, 19.

Die Signale dieser vier Protonen bilden zwei Gruppen und sind gegenüber den entsprechenden im Pentamethyl-Co(III)-corrin (5) um ca. 0,6 ppm nach tieferem Feld verschoben. Auf Grund der durch Deuterierungsversuche für die synthetische Verbindung erhaltenen Informationen könnten die beiden Signalgruppen folgendermassen zugeordnet werden:

Das Multiplett bei 3,60 ppm den Protonen 8 und 13 (auf der Seite grösserer Elektronendichte im Molekül).

Das Multiplett bei 3,90 ppm den Protonen 3 und 19 (auf der Seite kleinerer Elektronendichte im Molekül).

Gruppe d: bei 5,67 ppm. Das Singlett dem Vinylproton in Stellung 10.

Da zur Abschätzung der Gesamtintegration das Signal des Vinylprotons zu klein und deshalb unbrauchbar ist, musste ein anderer Abschnitt als interner Standard gewählt werden. So erwies es sich als Bestes, die Signalgruppe c der 21 Methyl-esterprotonen und der vier allylischen Protonen als internen, 25 Protonen entsprechenden Standard anzunehmen. Dieses Verfahren wurde bei der Interpretation aller Spektren angewandt, auch wenn die Signale der allylischen Protonen durch jene der Methyl-estergruppen überdeckt waren (vgl. Figur 5).

Die Auswertung der beiden obigen Spektren des Dicyano-Co(III)-cobesters nach diesem Verfahren gibt folgende Resultate:

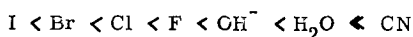
	Spektrum in Deuterobenzol	Spektrum in Deuteriochloroform	Theoretisch
Signalgruppe a	20 H	20 H	18 H
Signalgruppe b	34 H	34 H	29 H

Die Stellung des Vinylprotons hängt stark von der Ladung des Komplexes, den axialen Liganden und dem Lösungsmittel ab. Während, wie Tabelle 1 zeigt, dieses Proton durch eine positive Ladung erwartungsgemäss entschirmt wird, so stellt man für die axialen Liganden einen ihrer Stellung in der spektrochemischen Serie parallelen Einfluss fest. Diese Beziehung gilt nur innerhalb Komplexen gleicher Ladung und wird hier rein phänomenologisch aufgeführt.

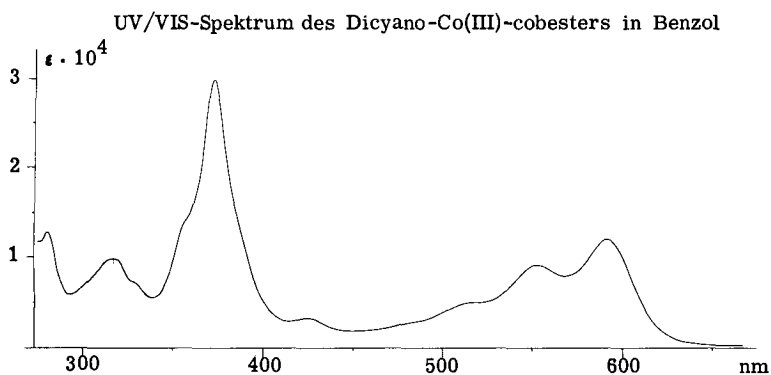
Tabelle 1 Stellung des Vinylprotons in Stellung 10 in δ (rel. TMS) (in Deuteriochloroform)

ungeladene Cobester-Komplexe		positiv geladene Cobester-Komplexe	
Dicyano-	5,6	Aquo-cyano-	6,48
Chloro-cyano-	5,95	Methyl-	6,71
Jodo-cyano-	6,14		
Jodmethyl-jodo-	6,30		

Spektrochemische Serie:

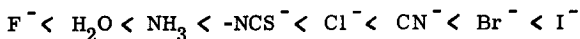


Das Elektronenspektrum von Vitamin B 12 gab schon verschiedentlich Anlass zu MO-Berechnungen, so durch G. Schrauzer (16) und P. Day (17 und 18). Uebereinstimmend wurde dabei festgestellt, dass der Träger des Elektronenspektrums der Corrinligandchromophor ist, auf den die axialen Liganden und das Zentralatom qualitativ erfassbar einwirken. So treten in den meisten Co(III)-cobester-Verbindungen, die Ausnahme bilden die axialen Alkylderivate, drei Hauptbanden auf, die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Uebergängen zugeordnet werden können. Dabei wird in dieser Arbeit die, auch beim Vitamin B 12 angewandte Terminologie verwendet: Die α -Bande entspricht einem $7\pi \rightarrow 8\pi$ -Uebergang, die etwas kürzerwellige β -Bande einer Schwingungsfineinstruktur dieses Uebergangs und die γ -Bande dem energiereicheren $7\pi \rightarrow 9\pi$ -Uebergang. Die d-d-Uebergänge am zentralen, dreiwertigen Kobaltion können nicht beobachtet werden.



Der Einfluss der axialen Liganden auf ein Kobalt-corrin UV/VIS-Spektrum beruht nach Schrauzer auf der unterschiedlichen Beanspruchung des 4 pz-Orbitals des Kobalts. "Durch diese Wechselwirkung werde die Konjugation des Systems herabgemindert." Day, der sich über den Mechanismus des Einflusses eines axialen Liganden auf die Ladung der vier Corrin-Stickstoffatome nicht festlegt, gibt an, dass mit zunehmendem nephelauxetischem Effekt eines Liganden die α - und γ -Banden nach grösseren Wellenlängen, bathochrom verschoben werden. Eine solche Abhängigkeit der Verschiebung der UV/VIS-Spektren von der Stellung der entsprechenden axialen Liganden in der nephelauxetischen Reihe (vgl. folgende Aufstellung nach Jörgensen (19)) konnte auch in dieser Arbeit bei

den meisten Komplexen beobachtet werden.



Im Gegensatz zu diesen Methoden, an Hand deren in den meisten Fällen nichts über die Art der axialen Liganden eines Cobester-Komplexes ausgesagt werden kann, ermöglicht das Massenspektrum in vielen Fällen eine Identifikation. Dies gelingt durch Vergleich der bei verschiedenen Ionenquellentemperaturen, zwischen 165° und 210°, aufgenommenen Spektren derselben Verbindung. Es treten dabei jedoch nicht die Massenzahlen der axialen Liganden auf, sondern Peaks, die einer Vereinigung dieser Fragmente mit Wasserstoff, Methyl oder, beim Vorliegen eines Perchlorat-Gegenions, mit Chlor entsprechen. Gibt man der Probe schweres Wasser zu, so kann keine Deuteriumabstraktion beobachtet werden. Da die Intensität der gebildeten Fragmente temperaturabhängig ist, wird eine thermische Abspaltung der axialen Liganden angenommen.

Im Fall des Dicyanoderivats erscheint bei 180° Ionenquellentemperatur die Massenzahl 27 als intensivster Peak, Dies entspricht Cyanwasserstoff, der durch Kombination eines Cyanidliganden mit Wasserstoff aus dem Restmolekül entsteht. Bei allen Verbindungen wurden die Intensitäten der aus den axialen Liganden gebildeten Fragmente mit jener des als internen Standard gewählten Molekülbruchstücks Acetyl (Masse 43) verglichen.

Im Dicyanocobinamid, das strukturell dem Dicyano-Co(III)-cobester sehr ähnlich ist, sind nach Arbeiten von K. Bernhauer (14) die beiden Cyanidgruppen chemisch von unterschiedlicher Reaktivität. Diese, auch in der vorliegenden Arbeit gemachte Beobachtung hat wahrscheinlich folgenden Grund. Der Corrinligand ist nicht vollständig planar, sondern er hat eine dachförmige Struktur, bei welcher der First durch das Kobalt und das C-Atom 10 verläuft, mit einem Öffnungswinkel von 161° (11). Während dadurch die grösseren Propionsäuregruppen gegeneinander geneigt werden und somit einen axialen Liganden stark abschirmen, werden die Essigsäuregruppen weiter auseinander gerückt, wodurch der andere axiale Ligand noch mehr exponiert wird. Die Endoseite des Moleküls mit den Propionsäuregruppen und der geschützte Ligand werden in dieser Arbeit, wie in der Vitamin B 12 Nomenklatur, als untere bezeichnet.

Dass die unterschiedliche Reaktivität der beiden Cyanogruppen rein sterisch bedingt ist, scheint auch das IR-Spektrum des Dicyano-Co(III)-cobesters nahe zulegen. In diesem Spektrum erkennt man nur eine Cyanidbande bei 2125 cm^{-1} (vgl. Figur 3). Im Dicyano-Co(III)-cobester wird durch Säure, wie in späteren Versuchen (vgl. S. 18) gezeigt wird, spezifisch eine Cyanogruppe abgespalten. Auf Grund, sowohl der Struktur des Cobesters, als auch der Röntgenstrukturanalyse der Chloro-cyano-cobyrsäure (vgl. Figur 2) durch D. Hodgkin (2), wird angenommen, dass dadurch die obere Cyanogruppe betroffen wird. Arbeiten von E. Winnacker (20) am hiesigen Laboratorium haben gezeigt, dass bei weniger substituierten Corrinen, wie dem Dicyano-Co(III)-1, 2, 2, 7, 7, 12, 12-heptamethylcorrin die beiden Cyanogruppen gegenüber Säure vergleichbar reaktiv sind. Diese Labilität einer Cyanogruppe ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass bei der Dünnschichtchromatographie analysenreiner violetter Dicyano-Co(III)-cobester an Silicagel oder neutralem Alox mit Benzol-Methylacetat als mobile Phase scheinbar eine rötliche Verunreinigung enthält. Durch Besprühen der Platte vor Gebrauch mit einer methanolischen Kaliumcyanidlösung kann dieser Effekt eliminiert werden. Aus dem gleichen Grund wurde dem Silicagel, das zur Chromatographie des mit Tetrachlorkohlenstoff extrahierten Dicyano-Co(III)-cobesters verwendet wurde, jeweils 3 % festes Kaliumcyanid beigemischt. Dadurch erhöhte sich die Ausbeute um circa 15 % auf insgesamt 89 %. Bei der Kristallisation, die am besten aus Benzol-Hexan erfolgt, war die Anwesenheit von Cyanidionen überflüssig. Dem gegenüber erwies sich diese Massnahme bei der Aufnahme des UV/VIS-Spektrums des Dicyano-Komplexes in Feinsprit als nötig. Schon Spuren von Säure, wie sie in absolutem, über Phosphorpentoxid destilliertem Methylenchlorid nachweisbar sind, verringern die Extinktion im Elektronenspektrum. Für die Kristallisation der Cobester-Komplexe sind die Systeme Benzol-Hexan oder Methylacetat-Hexan vorzuziehen, da Methylenchlorid-Diisopropyläther oder Methylenchlorid-Hexan zum Teil irreversibel in das Kristallgitter eingebaut werden.

Die Absorptionsmaxima des UV/VIS-Spektrums von Dicyano-Co(III)-cobester in Feinsprit (mit 0,1 o/oo Kaliumcyanid) bei 369 nm, 545 nm und 584 nm (der γ -, β - und α -Bande entsprechend) sind gegenüber dem von K. Bernhauer (14) angegebenen Spektrum des Dicyanocobinamids in Wasser um ca. 3 nm bathochrom verschoben. Die Extinktion der γ -Bande beträgt jedoch in beiden Fällen ca. $30 \cdot 10^4$.

Im NMR-Spektrum in Benzol liegt das Signal des Vinylprotons der 10-Stellung bei $\delta = 5,70$ ppm (vgl. Figur 4). Dies stellt den kleinsten Wert, d.h. die grösste Abschirmung, dar, der in dieser Arbeit bei einem ungeladenen Cobester Komplex beobachtet wurde. Dies wiederum steht im Einklang mit der Stellung des Cyanids in der spektrochemischen Serie.

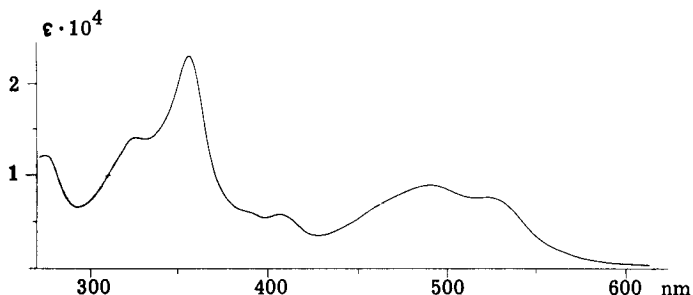
B. Aquo-cyano-Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester

Die Labilität einer Cyanogruppe des Dicyano-Co(III)-cobesters gegenüber Säure wurde bei der Darstellung der weiteren Cobester Derivate ausgenützt. Mit 30%-iger Perchlorsäure in Methylenchlorid vibriert, konnte man den raschen Ligandaustausch an Hand der Farbveränderung von violett nach orange gut verfolgen. Da der positiv geladene Aquo-cyano-Co(III)-cobester¹⁾ gegenüber nucleophilen Liganden sehr aktiv ist, mussten bei der Aufarbeitung Fremdionen ferngehalten werden. Deshalb konnte durch Chromatographie keine Reinigung des Produkts erreicht werden. So erhielt man in einem entsprechenden Versuch an Silicagel den Chloro-cyano-Co(III)-cobester, während bei jenem an Alox die Produkte nicht identifiziert wurden.

Da das rohe Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorat nicht kristallisiert werden konnte, wurde von einer mikroanalytischen Bestimmung abgesehen. Um einen Austausch der Aquogruppe gegen Aethanol zu verhindern, wurde das UV/VIS-Spektrum in Benzol oder einem 1:1 Gemisch von Wasser und 1,2-Dimethoxyäthan (Monoglym) aufgenommen.

1) Hat ein Cobester Komplex zwei axiale Liganden verschiedener Struktur, so soll derjenige im Namen an erster Stelle kommen, von welchem angenommen wird, dass er die "obere" Koordinationsstelle des Metalls besetzt.

UV/VIS-Spektrum des Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorats in Benzol



Figur 7

Das UV/VIS-Spektrum des Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorats in Benzol zeigt die drei charakteristischen Hauptbanden, α - bei 521 nm, β - bei 490 nm und γ - bei 356 nm. Das von P. George (22) in Wasser aufgenommene Spektrum des Aquo-cyano-cobinamids hat die entsprechenden Banden bei 531 nm, 498 nm und 355 nm. Die Differenz zwischen diesen beiden Spektren ist nicht signifikant und wahrscheinlich vom Lösungsmittel abhängig.

Gegenüber dem Dicyano-Co(III)-cobester Spektrum ist dieses des Säurebehandlungsprodukts um 15-60 nm hypsochrom verschoben. Gemäss der nephelauxetischen Reihe hat Wasser als Ligand einen viel kleineren ausdehnenden Einfluss auf die d-Elektronenwolke des Metalls als die Cyanogruppe. Ob die beobachtete Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen allein auf die Stellung des Wassers in der nephelauxetischen Reihe (vgl. S. 16) oder auch auf die positive Ladung des Komplexes zurückzuführen ist, muss offen bleiben.

Im IR-Spektrum des Aquo-cyano Derivats liegt die Bande der Cyanogruppe bei 2135 cm^{-1} , was einer Verschiebung dieser Schwingung gegenüber jener des Dicyano-Co(III)-cobesters von 10 cm^{-1} nach grösseren Wellenzahlen entspricht. H. Hill (21), der diesen Unterschied bei den entsprechenden Cobalaminen ebenfalls beobachtet hat, gibt dafür folgenden Grund an: "Durch den schwächeren σ -Donator Effekt des Transliganden, in diesem Fall Wasser verglichen mit Cyanid, nimmt der ionische Charakter der Cyanogruppe ab, was eine Verschiebung der Schwingung nach grösseren Wellenzahlen zur Folge hat." Es ist jedoch

darauf hinzuweisen, dass die gegenüber dem ungeladenen Dicyano-Co(III)-cobester beobachtete Verschiebung der Cyanidschwingung auch durch die positive Ladung am Kobalt bedingt sein kann.

Im NMR-Spektrum des Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorats in Deuteriochloroform mit einem Tropfen Trifluoressigsäure ist das Signal des Protons in der 10-Stellung wegen der positiven Ladung am Kobalt erwartungsgemäss nach tieferem Feld verschoben. Es erscheint bei 6,48 ppm. In einem analogen Spektrum ohne Säurezugabe treten zwei schwache Signale in der Vinylregion bei 6,35 und 6,42 ppm auf. Da die Substanz nicht gereinigt werden konnte, ist es möglich, dass ausser Aquo- noch ein anderer axialer Ligand vorliegt, der durch Säure gegen Wasser ausgetauscht wird.

Die Möglichkeit, dass die Verunreinigung der deprotonierten Form, d.h. dem Hydroxo-cyano-Co(III)-cobester entspricht, ist in Anbetracht des hohen pK-Wertes der konjugaten Säure auszuschliessen. So ergab eine Mikrotitration im Gemisch Monoglym-Wasser 1:1 einen pK*-Wert von > 11 , wobei P. George (22) für das Aquocyano-cobinamid einen pK-Wert von 11 angibt. Da die Deprotonierung mit einer bathochromen Verschiebung der α -, β - und γ -Banden nach 547 nm, 524 nm und 360 nm verbunden ist, konnte der pK-Wert des Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorats spektroskopisch angenähert ermittelt werden (vgl. Figur 20, S. 71). Eine genaue Bestimmung durch diese Methode war jedoch wegen der nur kleinen Verschiebung der einzig dazu geeigneten, scharfen γ -Banden von nur 5 nm nicht möglich. Durch dieses Verfahren konnte aber die 100%-ige Reversibilität des Säure-Basengleichgewichts bestätigt werden. Es zeigte sich dabei auch, dass die γ -Bande der deprotonierten Verbindung eine Extinktion von nur 20'500 hat, gegenüber 27'000 bei der konjugaten Säure. Die Extinktionen der α - und β -Banden wurden dabei weit weniger beeinflusst.

Die Verschiebung der Absorptionsmaxima im UV/VIS-Spektrum bei der Deprotonierung des Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorats nach grösseren Wellenlängen, die auch P. George (22) bei den entsprechenden Cobinamid Derivaten auffiel, wird folgenden Grund haben. Durch den Verlust der positiven Ladung bei der Deprotonierung oder durch den gegenüber der Aquogruppe stärkeren induktiven Donatoreffekt der Hydroxygruppe wird die Elektronegativität der vier Corrinstickstoffatome verringert, was wiederum eine Destabilisierung des obersten besetzten 7π Niveaus des Corrin π -Systems zur Folge hat. Die bathochrome Ver-

schiebung ist ein Ausdruck der energieärmer gewordenen Uebergänge $7\pi \rightarrow 8\pi$ und $7\pi \rightarrow 9\pi$.

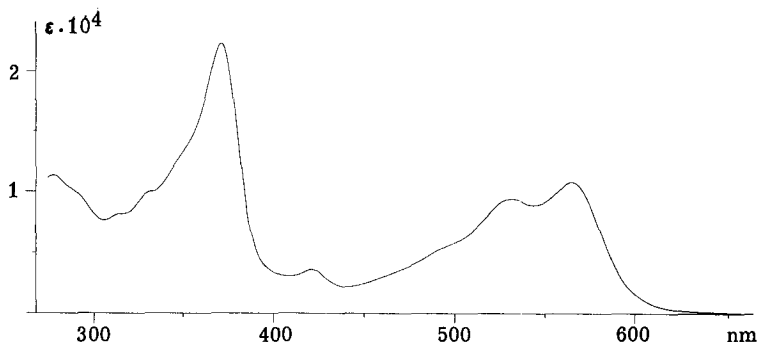
Im Massenspektrum des Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorats tritt, wie erwartet, die Massenzahl 27 gebildet aus Cyanogruppe und Wasserstoff mit temperaturabhängiger Intensität auf. Diese beträgt bei 210° Ionenquellentemperatur 34% jener des als Standard gewählten Molekülbruchstücks Acetyl (Massenzahl 43). Oberhalb 210° tritt im Massenspektrum zusätzlich die Massenzahl 50 auf, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt. Von 9% im Verhältnis zu 43 bei 225° erreicht sie 34% bei 255° . Dieses Fragment, Methylchlorid, wird durch Kombination des Chlors aus dem Perchlorat-Gegenion mit Gerüst- oder Ester-Methylgruppen gebildet werden.

C. Chloro- und Jodo-cyano-Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester

Um aus dem Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorat einen nichtionischen Komplex zu erhalten, genügt es, die Methylenchlorid-Lösung mit wässriger Natriumchloridlösung zu schütteln, wobei die Farbe sofort nach weinrot umschlug. Um beim anschliessenden Chromatogramm einem Ligandaustausch auf der Säule vorzubeugen, wurden dem Silicagel 10% festes Natriumchlorid beigemischt. Ausnahmsweise aus Methylenchlorid-Hexan kristallisiert erhielt man schöne rote hexagonale Plättchen, deren Mikroanalyse einem Chloro-cyano-Co(III)-cobester entsprach. Bei einem analogen Versuch von E. Winnacker (20), ausgehend von Dicyano-Co(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrin, konnte das UV/VIS-spektroskopisch ähnliche Produkt nicht kristallisiert werden, da es sich dabei vermutlich um das Gemisch der axial isomeren Chloro-cyano-Co(III)-corrine handelte. Gestützt auf die weiter oben dargelegten Punkte wird angenommen, dass im vorliegenden Cobester-Komplex die axialen Liganden gleich angeordnet sind wie bei der 1954 durch A. Todd (23) dargestellten und anschliessend von D. Hodgkin (2) in der ersten Röntgenstrukturanalyse eines Vitamin B₁₂-Komplexes untersuchten Chlorocycano-cobyrinsäure; Chlorogruppe "oben" und Cyanogruppe "unten".

Das UV/VIS-Spektrum des Chloro-cyano-Co(III)-cobesters in Benzol mit α -, β - und γ -Banden bei 565 nm, 531 nm und 370 nm liegt, der Stellung des Chlors in der nephelauxetischen Reihe entsprechend, zwischen jenen des Dicyano- und des Aquo-cyano-Komplexes.

UV/VIS-Spektrum des Chloro-cyano-Co(III)-cobesters in Benzol



Figur 8

Im IR-Spektrum erscheint die $C\equiv N$ -Streckschwingung bei 2120 cm^{-1} . Wenn auch die kleine Differenz von 5 cm^{-1} gegenüber dem Dicyano-Co(III)-cobester nicht signifikant ist, so ist doch auf Grund des stärkeren induktiven Donator-Effekts eine solche Tendenz, eine Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen, zu erwarten.

Das Signal des Vinylprotons in der 10-Stellung tritt im NMR-Spektrum in Deutero-chloroform bei 5,95 ppm auf. Dies entspricht einer Verschiebung gegenüber dem ebenfalls ungeladenen Dicyano-Derivat nach tieferem Feld um 0,35 ppm. Gemäss der eingangs aufgestellten Hypothese, wonach diese Verschiebung von der Stellung der axialen Liganden in der spektrochemischen Serie abhängt, könnte der Effekt für diesen Komplex richtig vorausgesagt werden.

Im Massenspektrum erkennt man die von den beiden axialen Liganden mit Molekülteilen gebildeten Fragmente. Während die Cyanogruppe als Cyanwasserstoff mit der Masse 27 auftritt, erscheint der Chlorligand, nach Kombination mit einer Methylgruppe, als Methylchlorid mit der Masse 50. Die Intensität der Massenzahl 27 erreicht bei 175° jene der Massenzahl 50 erst bei 187° Ionenquellentemperatur des Maximum. Ein gestaffeltes Auftreten der Kombinationsprodukte

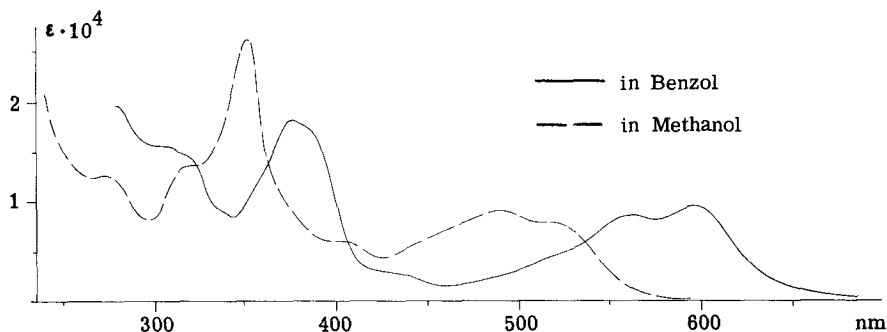
bei unterschiedlichen axialen Liganden konnte bei allen Cobester-Komplexen festgestellt werden. Ob dies direkt ein Mass für die thermische Stabilität der Ligandbindungen darstellt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass der Schmelzpunkt der meisten untersuchten Cobester-Derivate unter der im Massenspektrum für die axialen Liganden kritischen Temperatur lag. So wiesen auch die UV/VIS-Spektren der geschmolzenen Proben nicht auf eine Zersetzung hin.

Mit Kaliumjodid erhielt man aus dem Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorat den blauvioletten Jodo-cyano-Co(III)-cobester. Dieses Cobester-Derivat wurde dargestellt, um in der Reihe der ungeladenen X-cyano-Co(III)-cobester eine weitere Vergleichssubstanz zu haben. Nach der Chromatographie an Silicagel, dem kein Kaliumjodid beigemischt worden war, um daraus durch Sauerstoffoxidation gebildetes Jod auszuschliessen, kristallisierten aus Benzol-Hexan schwarzviolette Tetraeder.

Die spektroskopischen Daten des Jodo-cyano-Co(III)-cobesters stimmen im wesentlichen mit den erwarteten Werten überein. So sind im UV/VIS-Spektrum in Benzol die α -, β - und γ -Banden gegenüber jenen des Dicyano-Derivats bathochrom nach 596 nm, 561 nm und 375 nm verschoben (vgl. Figur 9). Da Jodid einen grösseren nephelauxetischen Effekt hat als Cyanid, war die Tendenz der Verschiebung vorauszusehen.

Wie sich auch bei späteren Versuchen zeigte, ist ein Jodoligand am Cobester gegenüber Methanol oder Feinsprit sehr labil. So erhält man in Methanol ein dem Aquo-cyano-Co(III)-cobester-Komplex entsprechendes UV/VIS-Spektrum mit Absorptionsmaxima bei 352 nm, 490 nm und 520 nm (vgl. Figur 9). Im Gegensatz dazu soll nach K. Bernhauer (38) das durch Jodspaltung von Alkylcobalaminen erhaltene Jodo-Co(III)-cobalamin in absolutem Methanol gelöst stabil sein und erst nach Zugabe von Wasser in das Aquo-Co(III)-cobalamin übergehen.

UV/VIS-Spektrum von Jodo-cyano-Co(III)-cobester in Benzol resp. Methanol



Figur 9

Im IR-Spektrum erscheint die Cyanidbande nur schwach bei 2125 cm^{-1} .

Im NMR-Spektrum in Deuteriochloroform dagegen ist das Signal des Vinylprotons gegenüber jenem vom Dicyano-Co(III)-cobester um $0,5 \text{ ppm}$ und gegenüber jenem des Chloro-cyano-Derivats um $0,25 \text{ ppm}$ nach tieferem Feld, nach $6,14 \text{ ppm}$ verschoben. Unter Berücksichtigung der aufgestellten Hypothese und der extremen Stellung des Jodids in der spektrochemischen Serie scheint die relative Lage des Signals verständlich.

Im Massenspektrum tritt neben den erwarteten Massenzahlen der aus den axialen Liganden entstandenen Cyanwasserstoff (Masse 27) und Methyljodid (Masse 142) auch die einem unkombinierten Jodoliganden entsprechende Massenzahl 127 auf, welche höchstens teilweise sekundär aus dem Methyljodid entstanden ist. Ist die Intensität der Massenzahl des Methyljodids von 185° bis 205° grösser als die des Cyanwasserstoffs, so ändert sich das Verhältnis bei höherer Temperatur zu Gunsten des Cyanidfragments.

D. Reduktion von Co(III)-cobyrinsäure-heptamethylester-Komplexen

Das Kobalt im Cobester erreicht durch Reduktion nucleophile Reaktivität. Diese gelingt relativ leicht sowohl zur zwei- wie auch zur einwertigen Stufe, ohne dass dadurch das Kobalt aus dem planaren Corrin-Ligandensystem verdrängt wird. Für die Reduktion des B 12-Systems stehen verschiedene Methoden zur Verfügung (vgl. F. Wagner (8)). Die einwertige Stufe des Kobalts kann u. a. mit Zink in Essigsäure oder in Ammonchloridlösung oder auch mit Natriumborhydrid erreicht werden, wobei sich letzteres in dieser Arbeit am besten bewährt hat. Die spezifische Reduktion zur zweiwertigen Stufe gelingt nach H. Hill (24) mit Zinn(II)-chlorid in Salzsäure oder nach H. Diel (25) durch katalytische Hydrierung an Platinoxid. Eine Reduktion des Vitamin B 12-Systems wird nach R. Yamada (26) auch durch Natronlauge erhalten, wobei man mit 0,1 n Lauge die zweiwertige und mit konzentrierter die einwertige Stufe erreicht. Nucleophile Reaktivität des Kobalts an Cobalaminen beobachtete A. W. Johnson (27) auch in Gegenwart von Thiolen, was vor allem in Anbetracht der biologischen Aktivität von Vitamin B 12 bemerkenswert ist.

Bei dem durch die stärkeren Reduktionsmittel erhaltenen, 1951 erstmals von O. Schindler (28) beobachteten, sehr sauerstoffempfindlichen, graugrünen B 12 Derivat, im allgemeinen mit B 12_s bezeichnet, bildete die Wertigkeit des Kobalts lange Zeit einen umstrittenen Punkt. Klarheit brachte erst 1963 die potentiometrische Titration von Aquo-cobalamin durch H. Hill (29). In einer Zweielektronen Reduktion bei pH 8 erhielt man bei einem Potential von -1,2 V, mit einer Kalomelektrode als Standard, ein luftempfindliches Produkt, welches UV/VIS-spektroskopisch mit B 12_s übereinstimmte.

Ueber die Koordinationsverhältnisse am Kobalt im B 12_s wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt, die vor allem die Existenz eines axial ligandierten Wasserstoffs betrafen. Der Nachweis eines derartigen Wasserstoffatoms im NMR-Spektrum, wie er G. Wilkinson (30 und 31) beim Hydridopentacyanokobaltat(III) gelang, konnte beim B 12_s bisher nicht erbracht werden. Am Cobaloxim hat G. Schrauzer (32) für die einwertige Stufe einen pK-Wert von 10,54 gemessen. Dieser liegt beträchtlich höher als der des Hydridotetracarbylkobalts, der von W. Hieber (33) zu ca. 5 bestimmt wurde. Schrauzer nimmt an,

dass B_{12}_S mit der konjugaten Säure, die eine Kobalt-Wasserstoffbindung enthalten soll, im Gleichgewicht steht. Als Beweis seiner Hypothese gibt er an, dass diese Säure bei der Behandlung von B_{12}_S mit Diazomethan in Wasser-Methanol unter Bildung des Methylderivats verestert werde.

Extreme Luftempfindlichkeit und hohe Reaktivität der formal einwertiges Kobalt enthaltenden Corrin-Komplexe erforderten besondere experimentelle Methoden. So entwickelte R. Scheffold (34) am hiesigen Institut bei Versuchen in der Reihe der Co(III)-1,7,7,12,12-pentamethylcorrine ein spezielles Reduktionsverfahren, welches in dieser Arbeit für die Reduktion der Co(III)-cobester-Komplexe übernommen werden konnte. Als Ausgangsprodukt für die Reduktion erwies sich das leicht zugängliche Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorat günstiger als das Dicyano-Derivat. Letzteres wird mit Natriumborhydrid nur sehr langsam reduziert. Gut verwendbar für die Reduktion sind auch Chloro-cyano- und Jodo-cyano-Co(III)-cobester. Bei der Scheffoldschen Methode wird das Edukt in Methanol gelöst, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und im Scheidetrichter mit der ungefähr doppelten Menge eines unpolaren 1:1 Gemisches Aether-Hexan überschichtet. Der orangefarbene Aquo-cyano-Komplex bleibt auch beim Schütteln in der unteren, wässrigen Phase. Nach der Natriumborhydridzugabe setzt sogleich eine starke Wasserstoffentwicklung ein, so dass der Ueberdruck im verschlossenen Scheidetrichter immer wieder durch kurzes Öffnen des Hahns ausgeglichen werden muss. Die anfänglich farblose, obere Phase wird nach einer vorübergehenden Rotfärbung nach ungefähr vier Minuten Schütteln dunkelgrün. Die nun violette, untere Phase, in der sich das Natriumborhydrid gelöst hat, kann, da im Scheidetrichter ein Ueberdruck ist, leicht abgelassen werden, ohne dass Luft in das Reaktionsgefäß eindringt. Durch Einspritzen des elektrophilen Reagens durch den Polyäthylenstopfen wird eine Konkurrenzreaktion mit Sauerstoff ausgeschlossen. Diese Methode der zweiphasigen Reduktion ermöglicht es, die nucleophile Reaktion des Co(I)-cobesters in Abwesenheit von überschüssigem Reduktionsmittel an Hand der Farbänderung der Lösung genau zu verfolgen.

Bei Luftkontakt wird die grüne, Co(I)-cobester-Komplex enthaltende Aether-Hexan-Lösung sofort rot, wobei braungelbe ölige Tröpfchen ausfallen. Spätere Versuche, bei denen durch Ausschütteln der oxidierten Aether-Hexan-Phase mit einem Methanol-Wasser(1:1)-Gemisch diese gelbbraune Substanz isoliert wurde, zeigten durch UV/VIS-spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material, dass es sich dabei um ein zweiwertiges Kobalt enthaltendes Cobester-Derivat

handelt. Im Gegensatz dazu wird nach K. Bernhauer (35) B 12_s in Wasser durch Luft sofort zu Hydroxo- (resp. Aquo-)Co(III)-cobalamin oxidiert.

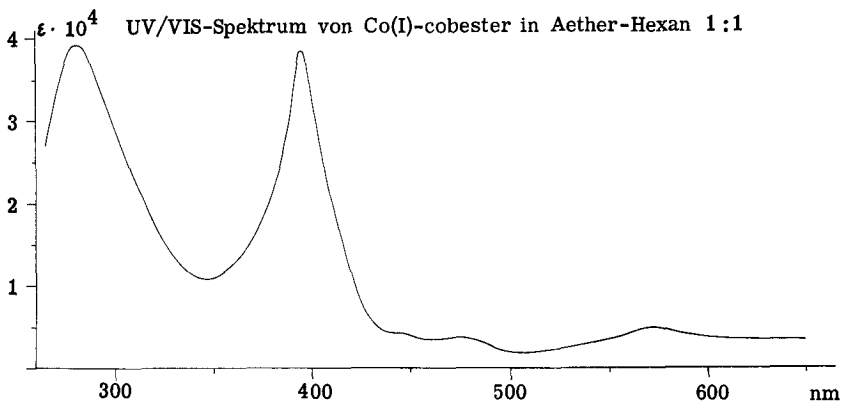
Die nach der Reduktion von der grünen Aether-Hexan-Lösung abgetrennte violette Lösung zeigt im UV/VIS ein verunreinigtes Dicyano-Co(III)-cobester-ähnliches Spektrum, das durch Zusatz von Kaliumcyanid mit jenem fast identisch wird. Da dieses Produkt jedoch im Dünnschichtchromatogramm unter den Standardbedingungen (Silicagel/Benzol-Methylacetat 1:4), bei denen der Dicyano-Co(III)-cobester einen Rf-Wert von 0,4 zeigt, nicht läuft, wird angenommen, dass eine oder mehrere Methylestergruppen unter basischen Reduktionsbedingungen verseift worden sind. Dies wird auch der Grund dafür sein, dass nur etwa 75 % des Edukts als Co(I)-cobester Komplex in die Aether-Hexan Phase extrahiert werden können. Die in diesem Gemisch unlöslichen Carboxylate reagieren teilweise mit den durch die Reduktion abgespaltenen Cyanidionen zu violetten Komplexen.

Für die Abspaltung von Cyanid bei der Reduktion des Aquo-cyano-cobesters spricht, dass das Luftoxidationsprodukt der grünen Aether-Hexan-Phase keine Cyanogruppe mehr enthält. Auf Grund der Löslichkeit in apolarem Medium könnte man annehmen, dass der in der Aether-Hexan-Phase vorliegende grüne Co(I)-cobester-Komplex ungeladen sei. Ob axial ein Wassermolekül ligandiert ist, muss offen bleiben.

Da wegen der extrem Luftempfindlichkeit der Co(I)-cobester auch in der mit Stickstoff gefüllten "Drybox" nicht isoliert werden konnte, musste man sich bei der Charakterisierung auf ein UV/VIS-Spektrum in Aether-Hexan beschränken. Der in diesem Versuch verwendete Chloro-cyano-Co(III)-cobester wurde in der UV-Zelle im oben beschriebenen Zweiphasensystem mit Natriumborhydrid reduziert. Um die Konzentration der grünen Co(I)-cobester Lösung bestimmen zu können, wurde nach der Aufnahme des Spektrums in der Zelle mit Luft oxidiert, Kaliumcyanid zugegeben und das Spektrum des erhaltenen Dicyano-Co(III)-cobesters aufgenommen. Aus der Extinktion konnte auf die Konzentration der Dicyano-Co(III)-cobester-Lösung und daraus auf jene des reduzierten Produkts geschlossen werden.

Das UV/VIS-Spektrum des Co(I)-cobesters mit Absorptionsmaxima bei 282 nm ($\epsilon = 39'000$), 394 nm ($\epsilon = 38'000$), 465 nm ($\epsilon = 3'500$) und 576 nm ($\epsilon = 4'300$) entspricht jenem des B 12_s (vgl. Figur 10). Nach G. Schrauzer (16) kommt das charakteristische Spektrum der Co(I)-corrin-Derivate durch eine hypsochrome Verschiebung der Hauptbanden zustande. So ordnet er die α -Bande der Absorption

bei 394 nm und die γ -Bande jener bei 282 nm zu. Die viel weniger intensiven, langwelligen Banden oberhalb 400 nm entsprechen danach d-d Metallorbital- oder Metall-Ligand Chargetransfer-Uebergängen.



Figur 10

Neben der schon oben beschriebenen Oxidation mit Luft wurde auch die Reaktivität des Co(I)-cobesters gegenüber Säure geprüft. Beim Einspritzen von wässriger Perchlorsäure blieb die grüne Aether-Hexan-Phase unverändert, während die zugegebene Säure eine untere, gelbe, wässrige Phase bildete. In dieser wurde UV/VIS-spektroskopisch ein Co(II)-cobester-Derivat nachgewiesen.

E. Dijodo-Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester

Sind die Alkylierungsreaktionen am B_{12}_S , die im Folgenden auch am Co(I)-cobester untersucht wurden, in der Literatur verschiedentlich beschrieben, so ist über die Reaktion der reduzierten Verbindungen mit Halogenen nichts veröffentlicht. Der in dieser Arbeit durch Umsetzung mit Jod erhaltene Dijodo-Co(III)-cobester und die daraus entwickelten Folgeprodukte brachten neue Kenntnisse über den spektralen und chemischen Einfluss der axialen Liganden am Kobalt-corrinsystem. Dabei war von experimentellem Vorteil, dass durch die axiale Ligandie-

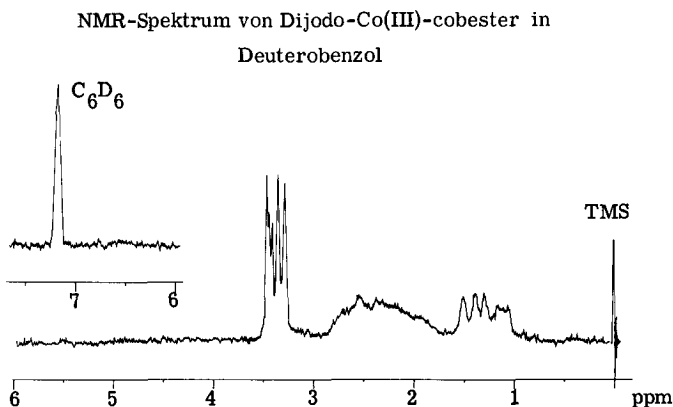
zung von Jodidionen ungeladene, kristalline Cobester-Komplexe erhalten wurden, welche unter Laboratoriumsbedingungen stabil waren.

Der in Aether-Hexan gelöste grüne Co(I)-cobester reagierte mit einer eingespritzten konzentrierten Jodlösung spontan. Die vorerst auftretende Trübung und die braungrüne Färbung verschwanden bei weiterer Jodzugabe, und man erhielt eine klare, weinrote Lösung. Bei Jodüberschuss wird die Lösung braun. Dieses Produkt, das vermutlich einen Additionskomplex des weinroten Dijodo-Co(III)-cobesters mit Jod darstellt, kann durch kurze Reduktion mit Natriumthiosulfat in den Dijodo-Co(III)-Komplex übergeführt werden (vgl. S. 45).

Bei dem braungrünen Zwischenprodukt handelt es sich, wie spätere Versuche zeigten, um die erste Oxidationsstufe des einwertigen Edukts, um den Jodo-Co(II)-cobester. Die hier beobachtete zweistufige Oxidation des Co(I)-cobesters mit Jod stellt gegenüber den Alkylierungsreaktionen eine Besonderheit dar, da jene immer einstufig in einer Zweielektronen-Oxidation verlaufen. Im Silicagel-Dünnschichtchromatogramm des Rohprodukts der Umsetzung mit Jod trat neben dem braunroten Fleck des Dijodo-Co(III)-cobesters noch ein blauviolett Nebenprodukt mit halbem R_f -Wert auf. Spätere Versuche ergaben, dass es sich bei dieser Substanz um ein Conproportionierungsprodukt von Dicyano-Co(III)- und Dijodo-Co(III)-cobester handelt, das der Formel Jodo-cyano-Co(III)-cobester entspricht. Nach einem Chromatogramm an Silicagel kristallisierte der Dijodo-Co(III)-cobester aus Benzol-Hexan in rotvioletten Nadelchen.

Das UV/VIS-Spektrum in Benzol ist gegenüber jenen der bisher untersuchten Co(III)-cobester-Derivate etwas modifiziert. Während die α - und β -Banden des Dijodo-Co(III)-cobesters erwartungsgemäss gegenüber jenen des Jodo-cyano-Co(III)-Komplexes bathochrom nach 604 nm und 562 nm verschoben sind, treten im Gebiet der γ -Bande drei überlappende Absorptionen bei 358 nm, 371 nm und 393 nm auf (vgl. Figur 21, S. 91). Das UV/VIS-Spektrum sowohl in Methanol als auch in Feinsprit ist von jenem in Benzol vollkommen verschieden. Wie beim Jodo-cyano-Co(III)-cobester wird axiales Jodid durch Alkohol verdrängt, was auch in diesem Fall an der Orangefärbung der Lösung festgestellt werden kann. Die Absorptionsmaxima der alkoholischen Lösung bei 316 nm und 469 nm sprechen jedoch nicht für die Bildung eines Dialkoholo-Co(III)-cobester-Kations, sondern vielmehr für einen Co(II)-cobester Komplex (vgl. S. 33). Ein ähnliches Phänomen dieser Art konnte bei einem späteren Versuch nochmals beobachtet werden (vgl. S. 33).

Das NMR-Spektrum des Dijodo-Co(III)-cobesters in Deuteriochloroform oder in Deuterobenzol ist weit weniger gut strukturiert und aufgelöst als die der bisher untersuchten Co(III)-cobester-Komplexe (vgl. Figur 11). Da nur für die Methyl estergruppen scharfe Signale auftreten, und die zwischen 6,0 und 7,0 ppm erwartete Resonanz des vinylischen Protons der 10-Stellung vollständig fehlt, wurde vorerst vermutet, die Verbindung sei partiell paramagnetisch.

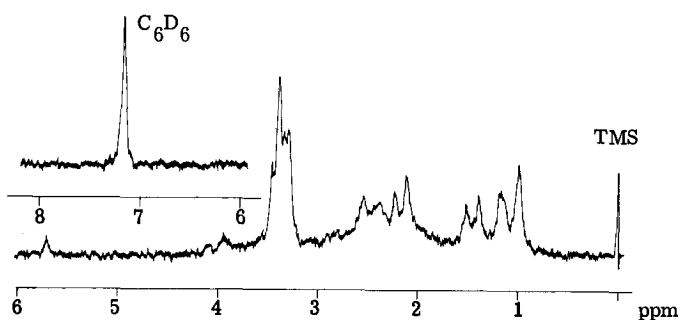


Dieser Paramagnetismus könnte theoretisch zwei Ursachen haben; Entweder liegt ein Teil der dreiwertigen Kobaltionen in einer highspin-Elektronenkonfiguration vor, oder die im NMR-Spektrum untersuchte Probe ist durch Co(II)-cobester verunreinigt. Würde ein Teil der dreiwertigen Kobaltionen mit seinen sechs, normalerweise lowspin angeordneten 3d-Elektronen¹⁾ partiell in einer highspin Konfiguration vorliegen, so müssten bei einer Temperaturerhöhung mehr Kerne in diesen Zustand übergehen. Ein bei 70°C aufgenommenes NMR-Spektrum sollte dann noch weniger strukturiert, noch "paramagnetischer" sein. Ein entsprechender Versuch, bei dem die Temperatur um 45° erhöht wurde, ergab jedoch keine sichtbare Veränderung. Der Grund für die verwaschene Struktur ist nicht bekannt. Messungen der magnetischen Suszeptibilität der Kristalle bei 77° K und 293° K (vgl. S. 42) dagegen weisen auf einen ganz schwachen, temperaturinduzierten Paramagnetismus hin.

1) Der bisher einzige bekannte highspin Kobalt(III)-Komplex ist das Kobalt(III)-hexafluorid-Anion.

Andererseits haben weitere NMR-Versuche ergeben, dass Zugabe von 20 % paramagnetischem Jodo-Co(II)-cobester die Signale des Dicyano-Co(III)-cobesters lediglich etwas abflacht und verbreitert, sonst aber ohne Einfluss bleibt. Da dieser Effekt nicht der beim Dijodo-Co(III)-cobester beobachteten Störung entspricht, bei welcher die Methylestergruppen gar nicht, die Signale der näher beim Kobalt liegenden Protonen jedoch mehr verbreitert sind, wird auch externer Paramagnetismus für unwahrscheinlich gehalten (vgl. Figur 12).

NMR-Spektrum von Dicyano-Co(III)-cobester + 25 % Jodo-Co(II)-cobester in Deuterobenzol



Figur 12

Im Massenspektrum des Dijodo-Co(III)-cobesters treten erwartungsgemäss die aus den axialen Liganden gebildeten Massenzahlen von Jod (127) und Methyljodid (142) in temperaturabhängiger Intensität auf. Mit dem als Standard gewählten Acetyl (Masse 43) verglichen erreicht ihre Intensität bei 203^o Ionenquellentemperatur das Maximum.

Durch Versetzen einer benzolischen Dijodo-Co(III)-cobester Lösung mit wässrigem Kaliumcyanid, erhielt man in 98%-iger Ausbeute kristallinen Dicyano-Co(III)-cobester. Dieser Ligandaustausch konnte auch im UV/VIS-Spektrum verfolgt werden. Dabei wurde, um eine einphasige Reaktion zu haben, benzolische Blausäurelösung zugegeben. Die entstehende Jodwasserstoffsäure neutralisierte man mit festem Kaliumcarbonat, das gegenüber den Co(III)-cobester-Derivaten inert war. Die Bildung des Dicyano-Co(III)-cobesters konnte dabei an der zuneh-

menden Extinktion der γ -Bande des Produkts bei 372 nm abgeschätzt werden.

Wie bei der Darstellung des Dijodo-Co(III)-cobesters schon kurz erwähnt, kann dieser mit Dicyano-Co(III)-cobester überraschend conproportionieren. Gleiche Mengen äquimolarer, benzolischer Lösungen dieser Komplexe wurden zusammengegeben und unter Stickstoff bei RT gerührt. Die langsam ablaufende Kreuzungsreaktion lässt sich im Dünnschichtchromatogramm gut verfolgen. Zeigt dieses nach zwanzig Minuten noch drei ungefähr gleich intensive Flecken, so sind nach zwölf Stunden jene der Edukte, der braunrote des Dijodo- (Rf-Wert 0,6) und der violette des Dicyano-Komplexes (Rf-Wert 0,15), nur noch ganz schwach, während der dritte, blauviolette (Rf-Wert 0,4) dominiert. Durch Chromatographie an Silicagel gereinigt, konnte diese blauviolette Substanz aus Benzol-Hexan kristallisiert werden. Ihre Daten, wie UV/VIS-, IR- und NMR-Spektren und dünn-schichtchromatographisches Verhalten sind mit Ausnahme der Mikroanalyse mit jenen des bekannten Jodo-cyano-Co(III)-cobesters identisch. Dass es sich bei dem Conproportionierungsprodukt um ein Gemisch der beiden Ligandenisomeren oder um den Cyano-Jodo-Co(III)-cobester handelt, kann nicht ausgeschlossen werden.

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass aus einem Gemisch von Dicyano-Co(III)-cobester mit Jodo-Co(II)-cobester unter analogen Bedingungen das gleiche Conproportionierungsprodukt nur sehr langsam entsteht.

F. Kobalt(II)-Komplexe des Cobyrynsäure-heptamethylesters (kristalliner Jodo-Co(II)-cobyrynsäure-heptamethylester)

Die axialen Jodgruppen im Co(III)-Cobester-Komplex werden auch durch Silberionen leicht abgespalten. Bei Zusatz von Silberperchlorat-Monohydrat zu einer benzolischen Dijodo-Co(III)-cobester Lösung schlug die rotviolette Farbe sofort nach orange um, und ein feiner Niederschlag fiel aus. Die im UV/VIS-Spektrum der abdekantierten Lösung auftretenden Banden bei 350 nm, 494 nm und

525 nm lassen durch Vergleich auf das Diaquo-Co(III)-cobester-Kation schliessen. So ist das von K. Bernhauer (14) publizierte Spektrum des Diaquo-Co(III)-cobinamid-Derivats in Wasser gegenüber dem obigen um nur 2-6 nm hypsochrom verschoben. Weitere Eigenschaften dieses Cobester-Komplexes werden auf Seite 52 besprochen. Nach Entfernen des überschüssigen Silberperchlorats durch Ausschütteln mit Wasser wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 40° entfernt und der Rückstand am Hochvakuum bei RT 18 Stunden getrocknet.

Das UV/VIS-Spektrum dieses in Benzol gelösten Produkts mit Banden bei 316 nm und 469 nm gleicht nicht mehr dem eines Diaquo-Co(III)-cobinamid-Derivates, sondern vielmehr jenem schon 1952 von H. Diehl (25) beschriebenen zweiwertiges Kobalt enthaltenden Cobalaminderivates, jenem des Vitamin B 12_r. Die Reduktion des Diaquo-Co(III)-cobester-Komplexes beim Trocknen am Vakuum findet nach F. Wagner (37) eine Parallele bei Cobinamid-Komplexen. Da das in Lösung gelbe Cobester-Produkt einerseits auf Silicagel und Alox Dünnschichtplatten mehrere rötliche und gelbbraune, verschmierte Flecken zeigte und andererseits nicht direkt kristallisiert werden konnte, wurde auf eine mikroanalytische Bestimmung verzichtet.

Das NMR-Spektrum des Trocknungsprodukts in Deuterobenzol unterstützt die Annahme der formalen Zweiwertigkeit des Kobalts in diesem Cobester-Komplex. Der durch die ungerade Anzahl d-Elektronen des formal zweiwertigen Kobalts bedingte Paramagnetismus verbreitert oder verschiebt alle Signale derart, dass einzig noch die Methylestergruppen als breiter Hügel erkenntlich sind.

Die Zweiwertigkeit des Kobalts konnte experimentell dadurch bestätigt werden, dass beim Schütteln einer benzolischen Lösung des Co(II)-cobester-Komplexes mit wässrigem Kaliumjodid in 66%-iger Ausbeute kristalliner Jodo-Co(II)-cobester (vgl. S. 35) erhalten wurde.

Die Absorptionsmaxima des UV/VIS-Spektrums des Co(II)-cobester-Komplexes stimmen sowohl in Benzol als auch in Feinsprit mit jenen des Vitamin B 12_r in Wasser bis auf kleine Verschiebungen von 4 - 6 nm gut überein. Die Extinktion der Bande bei 315 nm dagegen liegt beim Cobester-Derivat um 25 % höher als die von Diehl für die entsprechende Bande des B 12_r angegebene.

Die Banden des Co(II)-cobester-Komplexes sind wie jene des Co(I)-cobesters gegenüber denen des Diaquo-Co(III)-Kations hypsochrom verschoben. Beim Vergleich der nach G. Schrauzer (16) zugeordneten Banden zeigt sich, dass sowohl die

α -Bande bei 469 nm als auch die γ -Bande bei 318 nm des Co(II)-cobester-Komplexes zwischen den entsprechenden des Co(I)- und des Diaquo-Co(III)-Komplexes liegen.

Das Massenspektrum dieses Co(II)-cobester-Derivats gibt weder für axial ligandiertes Wasser oder einen anderen Liganden noch für Perchloratgegenion (vgl. S. 16) einen Anhaltspunkt, da eindeutig temperaturabhängige Massenzahlen fehlen.

Da auch das IR-Spektrum keinen Hinweis für ein Perchloratanion gibt, könnte es sich bei der vorliegenden Verbindung um den ungeladenen Hydroxo-Co(II)-cobester handeln. Auf Grund der Herstellungsweise, der Reaktion von Silberperchlorat-Monohydrat mit Dijodo-Co(III)-cobester in Benzol und anschliessendem Absaugen am Vakuum während 18 Stunden bei RT, würde man jedoch eher Aquo-Co(II)-cobester-perchlorat erwarten.

In Ermangelung einer Mikroanalyse kann der amorphe, bisher nicht kristallisierbare Co(II)-cobester-Komplex auf Grund der zur Verfügung stehenden Daten nicht eindeutig identifiziert werden. Dieser Komplex ist sowohl in festem Zustand als auch in wasserfreiem Benzol oder abs. Methanol gelöst gegen Luftoxidation stabil. In wässrigem Methanol wird er langsam (innert Tagen), in Gegenwart von Säure jedoch rasch (innert Minuten bis Stunden) zum Diaquo-Co(III)-cobester-Komplex oxidiert.

Dieser Versuch, wie auch die früher erwähnte Reaktion des Dijodo-Co(III)-cobester in Alkohol zeigen, dass unter gewissen Umständen Cobester-Komplexe sehr leicht in die zweiwertige Stufe übergehen.

Bei der Umsetzung der grünen Co(I)-cobester Lösung mit Jod tritt, wie oben erwähnt, ein grün braunes Zwischenprodukt auf, von dem vermutet wurde, dass es sich um einen Jodo-Co(II)-cobester Komplex handelt. Deshalb wurde versucht, dieses Produkt durch einelektronische Reduktion aus Dijodo-Co(III)-cobester zu erhalten.

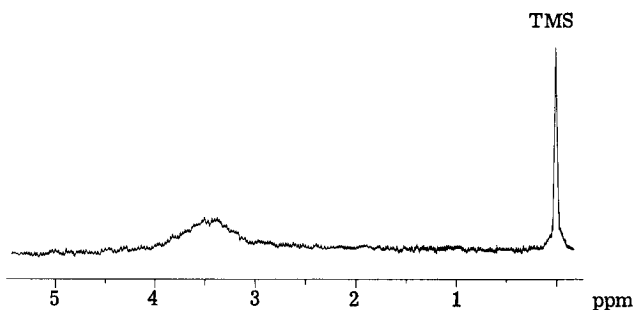
Vorversuche mit Wasserstoff und Platinoxid, die H. Diehl (25) schon zur Reduktion von Aquocobalamin zu B 12_r verwendet hatte, an einer benzolischen Dijodo-Co(III)-cobester Lösung ergaben eine langsame Farbänderung des Reaktionsgemisches. Nach circa zwei Stunden war die an der Luft beständige Lösung braungrün und zeigte im Silicagel Dünnschichtchromatogramm neben dem rotvioioletten Edukt noch einen langsamer laufenden grünen Fleck.

Wesentlich bessere Ausbeuten an grüner Substanz und einen viel rascheren Umsatz erreichte man jedoch durch Reduktion mit einer 0,1 n wässrigen Natriumthiosulfatlösung. Beim Schütteln mit dieser färbte sich die benzolische Cobester-Lösung rasch braungrün, und nach fünf Minuten zeigte das Dünnschichtchromatogramm nur noch wenig Edukt, das auch bei längerer Reaktionszeit scheinbar nicht umgesetzt wurde. Bei der Chromatographie an Silicagel des vom Natriumthiosulfat abgetrennten Reduktionsprodukts erhielt man deshalb neben 59 % grünem Jodo-Co(II)-cobester noch 17 %, wahrscheinlich auf der Säule rückgebildetes, Dijodo-Co(III)-cobester-Edukt. Auf umgesetztes Material berechnet beträgt die Ausbeute 70 %. Diese Nebenreaktion konnte auch durch Desaktivierung des Silicagels nicht verhindert werden. Versuche an neutralem Aluminiumoxid lieferten noch ungünstigere Resultate.

Der mit Benzol-Methylacetat 1:1 eluierte Jodo-Co(II)-cobester konnte aus Methylacetat-Hexan in schönen grünschwärzen Nadelchen kristallisiert werden. Kristallisationsversuche aus Methylenchlorid-Hexan oder Benzol-Hexan ergaben in geringerer Ausbeute ein unschönes, kugeliges Material. Bei diesem Cobester-Komplex ist speziell darauf hinzuweisen, dass nicht aus stark übersättigten Lösungen und bei RT kristallisiert werden muss, da ansonst das Produkt ausfällt. Ein Forcieren der Kristallisation darf erst nach etwa 48 Stunden erfolgen. Zur röntgenographischen Untersuchung geeignete Kristalle erhielt man durch Stehenlassen einer angeimpften, noch nicht trüben Methylacetat-Hexan-Lösung von Jodo-Co(II)-cobester während drei Wochen unter Calciumchlorid-Verschluss. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten kristallinen Cobester-Komplexen wird beim Jodo-Co(II)-cobester die Mutterlauge nicht farblos sondern braunrot. Im Dünnschichtchromatogramm erkennt man einen erhöhten Anteil an Dijodo-Co(III)-cobester. Dies konnte jedoch auch durch Kristallisation unter Stickstoff nicht verhindert werden.

Dass es sich bei dem vorliegenden grünen Cobester-Komplex um ein reduziertes Derivat mit formal zweiwertigem Kobalt handelt, zeigt ein NMR-Spektrum in Benzol deutlich. Wie schon bei dem auf Seite 33 besprochenen Co(II)-cobester-Komplex ist auch hier nur ein breites Signal zwischen 3 und 4 ppm erkennbar.

NMR-Spektrum von Jodo-Co(II)-cobester in Deuterobenzol



Figur 13

Viel schwieriger zu entscheiden als die formale Wertigkeit des Kobalts war die Art der axialen Liganden. Das Massenspektrum der schwarzgrünen Kristalle, welches neben der Mikroanalyse Auskunft über axiale Liganden geben sollte, ist in den temperaturabhängigen Fragmenten jenem des Dijodo-Co(III)-cobesters sehr ähnlich. Bei dem reduzierten Produkt sind allein die Intensitäten des Jods (Masse 127) und des Methyljodids (Masse 142) im Verhältnis zum Standard Acetyl (Masse 43) etwas geringer.

Nicht nur auf Grund des Massenspektrums, sondern auch unter Berücksichtigung, dass das Produkt einer Hydrierung von Dijodo-Co(III)-cobester mit jenem der Natriumthiosulfat-Reduktion identisch ist, kann in einem ungeladenen Komplex die zweite axiale Ligandstelle frei oder durch Wasser besetzt sein. Sauerstoff oder Stickstoff gebrückte, wie auch Dimere mit einer Kobalt-Kobalt Bindung lassen sich, zum mindesten in Lösung, wegen des in Benzol gefundenen Molekulargewichts von 1115 ausschliessen. Der Entscheid zwischen Struktur 1) und 2) wird durch die Mikroanalyse möglich.



	C	H	Co	J	N	
1) $C_{52}H_{73}CoJN_4O_{14}$	53,66	6,32	5,06	10,90	4,81	%
MG = 1163						
2) $C_{52}H_{75}CoJN_4O_{15}$	52,82	6,40	4,99	10,74	4,74	%
MG = 1181						
Analyse A	53,42	6,39	5,14	10,83	4,89	%
Analyse B	53,48	6,32	5,15	10,99	4,81	%

Es wird daraus geschlossen, dass der fünffach koordinierte Jodo-Co(II)-cobester vorliegt. Ob bei der Reduktion des Dijodo-Co(III)-cobesters der obere, labilere (vgl. S. 17) Jodligand abgespalten wird, kann erst durch eine Röntgenanalyse entschieden werden.

Fünffach koordinierte, formal zweiwertiges Kobalt enthaltende Komplexe, wie sie in der Cobalamin- und Cobaloxim-Reihe bisher unbekannt sind, stellen auch mit anderen Ligandsystemen eine Seltenheit dar. Von diesen sind überdies die meisten, wie das Dichlor-bis(2-dimethylaminoethyl)oxid-kobalt(II) (vgl. I) trigonal-bipyramidal koordiniert und deshalb nicht mit Jodo-Co(II)-cobester vergleichbar. Durch Röntgenstrukturanalyse gesicherte, tetragonal-pyramidale Koordination zeigen zwei Komplexe:

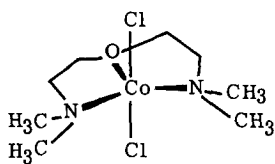
a) P. Aldermann (62):

Nitroso-bis(dimethyldithiocarbamato)-kobalt(II) (vgl. II)

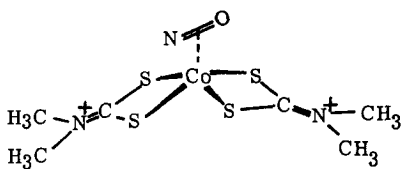
b) M. Gerloch (36):

Dichloro-(pyridin-2-aldehyd-2'-pyridyl-hydrizon)-kobalt(II) (vgl. III)

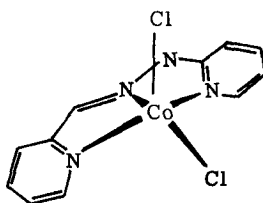
Für das Kaliumpentacyanokobaltat(II) in Lösung wird von H. Gray (63) auf Grund von ESR- und Elektronenspektren auf eine tetragonal-pyramidale Struktur geschlossen. Im Kristall liegt die dimere Form vor.



I



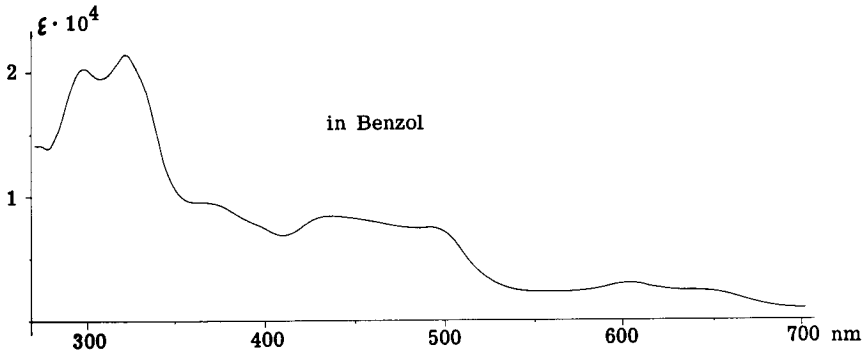
II



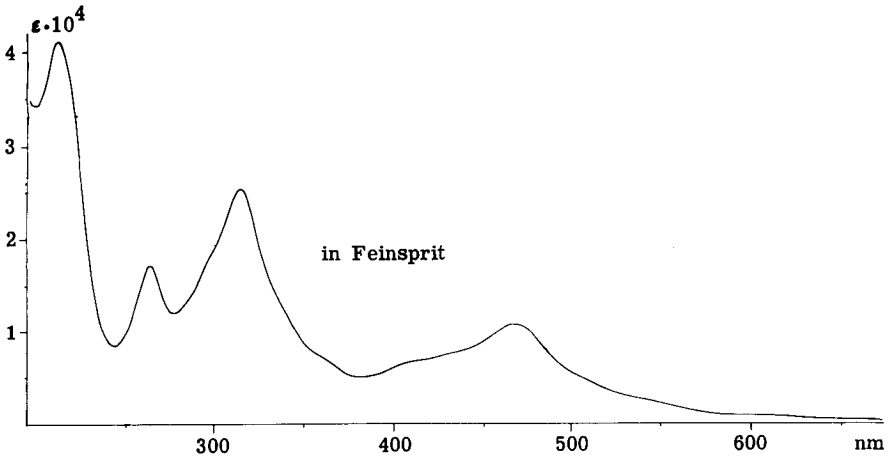
III

Das UV/VIS-Spektrum des grünen Jodo-Co(II)-cobesters in Benzol mit Absorptionsmaxima bei 299 nm, 323 nm, 435 nm, 492 nm und 603 nm (vgl. Figur 14) zeigt nur eine geringe Aehnlichkeit mit jenem des anderen Co(II)-cobester-Komplexes. Löst man jedoch Jodo-Co(II)-cobester in Feinsprit oder abs. Methanol, so erhält man eine gelbe Lösung, deren UV/VIS-Spektrum mit Banden bei 316 nm und 468 nm (vgl. Figur 15) mit jenem des bekannten Co(II)-cobester-Komplexes in Absorption und Extinktion übereinstimmt. (Die Extinktionen wurden auf Jodo-Co(II)-cobester (MG = 1163) resp. "Aquo"-Co(II)-cobester-"perchlorat" (MG = 1155) berechnet).

UV/VIS-Spektren von Jodo-Co(II)-cobester



Figur 14



Figur 15

Das IR-Spektrum des Jodo-Co(II)-cobesters in Nujol ist gegenüber jenem des Di-jodo-Co(III)-cobesters im Gebiet der C=N; C=C-Streckschwingungen nur wenig verschieden. Es ist daher zu vermuten, dass die Geometrie des Corrin π -Systems im fünffach ligandierten Komplex nicht wesentlich von jener des oktahedralen Di-jodo-Co(III)-cobesters differiert.

Da der kristallin und analysenrein erhaltene Jodo-Co(II)-cobester im Gegensatz zu Vitamin B₁₂, oder zweiwertiges Kobalt enthaltenden Cobaloximen sowohl im festen Zustand wie auch in benzolischer Lösung gegen Lufoxidation über Tage stabil ist, wurde versucht, weitere Beweise für die Zweiwertigkeit des Kobalts in diesem Komplex zu erbringen. So wurden Untersuchungen mit folgenden Methoden durchgeführt.

- a) magnetische Suszeptibilität
- b) Oxidation zu Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester-Komplexen

ad a)

In nachfolgender Anmerkung wird die Theorie und Messung der magnetischen Suszeptibilität besprochen.

Anmerkung

Die magnetische Suszeptibilität ist ein Ausdruck des magnetischen Moments einer Substanz. Man unterscheidet paramagnetisches, diamagnetisches und ferromagnetisches Verhalten, wobei auf letztes in dieser Arbeit nicht eingegangen wird.

Paramagnetische Teilchen, die in Folge ungepaarter Elektronen ein eigenes magnetisches Moment haben, werden in ein Magnetfeld hineingezogen. Ihre magnetische Suszeptibilität ist positiv und nimmt mit steigender Temperatur gemäss dem Curie-Gesetz ab. Dieser Paramagnetismus ist sowohl durch den Spin als auch durch die Bahnbewegung der ungepaarten Elektronen bedingt.

Diamagnetische Teilchen, die alle Elektronen in abgeschlossenen Schalen haben, werden aus einem Magnetfeld hinausgestossen. Ihre magnetische Suszeptibilität ist negativ und temperaturunabhängig.

Findet man nun eine negative magnetische Suszeptibilität, die temperaturabhängig ist, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- a) Der absolute Betrag steigt mit steigender Temperatur, d.h. es liegt ein schwacher, dem Curie-Gesetz folgender Paramagnetismus vor.
- b) Der absolute Betrag sinkt mit steigender Temperatur. Dies bedeutet, dass ein kleiner Paramagnetismus induziert wird. Dieser Effekt könnte folgende Begründung haben:
Liegt bei einem Ubergangsmetall mit gerader Anzahl d-Elektronen in low-spin Anordnung ein unbesetztes d-Orbital nur wenig höher als das oberste besetzte, so könnte schon eine kleine Aktivierungsenergie ein Elektron in das leere Orbital promovieren. In einem solchen Fall nähme die Besetzungswahrscheinlichkeit des leeren Orbitals mit steigender Temperatur zu.

Enthält ein Molekül, z.B. ein Metallkomplex, neben einem paramagnetischen Metallzentralatom noch diamagnetische Teilchen z.B. Kohlenstoff-, Stickstoff- oder auch Halogenatome, so wird in den allermeisten Fällen der Paramagnetismus

überwiegen, da dieser bei RT im allgemeinen circa 1000 mal stärker als der Diamagnetismus eines Teilchens ist. So sollte auch beim Jodo-Co(II)-cobester der diamagnetische Anteil des Cobesters mit $C_{52}H_{73}N_4O_{14}$ und des Jods einen Paramagnetismus des zweiwertigen Kobalts nicht überdecken können.

In dieser Arbeit wurde die magnetische Suszeptibilität von Kristallen nach der Gouy-Methode bestimmt. Man misst dabei die Gewichtsänderung der Probe beim Einbringen in ein magnetisches Feld.

Die Auswertung der Resultate erfolgt indirekt durch Vergleich mit dem für eine Referenzsubstanz, in diesen Versuchen Quecksilber, erhaltenen Wert. Misst man Probe und Eichsubstanz unter gleichen Bedingungen und im gleichen Messröhrchen mit gleichem Füllvolumen, so lässt sich die Massensuszeptibilität der Probe direkt aus den zwei Messungen berechnen:

$$X_g = X_{g0} \cdot \frac{m_0}{m} \cdot \frac{I}{I_0}$$

X_g = Massensuszeptibilität der Probe

X_{g0} = Massensuszeptibilität der Eichsubstanz für Quecksilber = $-\frac{2,27 \cdot 10^{-6}}{13,6}$

m_0 = eingewogene Menge Eichsubstanz

m = eingewogene Menge Probe

I_0 = Gewichtsänderung der Eichsubstanz

I = Gewichtsänderung der Probe

Dimension von X: Wird im c.g.s.-System gerechnet, so wird X dimensionslos oder mit dem Zusatz: c.g.s.u./g für die Grammsusz. resp. c.g.s.u./Mol für die Molsusz. angegeben.

Durch Multiplikation der Massensuszeptibilität mit dem Molekulargewicht der Probe erhält man die Molsuszeptibilität X_m .

$$X_m = X_g \cdot \text{Molgew.}$$

Um den für die Berechnung des magnetischen Moments notwendigen, genauen Betrag von X_m zu erhalten, müssen die diamagnetischen Anteile aller Ligandatome summiert und zu dem unkorrigierten Wert von X_m addiert werden. Aus der korrigierten Molsuszeptibilität und der Messtemperatur lässt sich dann das magnetische Moment μ (Einheit: Bohrsches Magneton) der Probe berechnen:

$$\mu \text{ [BM]} = 2,84 \sqrt{X_m^{\text{kor}} \cdot T}$$

Bei diamagnetischen Substanzen jedoch, deren Molsuszeptibilität einen negativen Wert hat, kann das magnetische Moment nicht nach obiger Formel ausgerechnet und in Bohrschen Magnetonen ausgedrückt werden. Man gibt deshalb in solchen Fällen die nicht korrigierte Molsuszeptibilität an, und bei allfälliger Temperaturabhängigkeit der Werte die Messtemperatur.

a. Magnetische Suszeptibilität

Die untersuchten Proben, Jodo-Co(II)-cobester und zum Vergleich Dijodo-Co(III)-cobester und Dicyano-Co(III)-cobester wurden jeweils bei 77°K und 293°K nach der Gouy-Methode gemessen.

Jodo-Co(II)-cobester	$X_m, 77^\circ\text{K} = -5,06 \cdot 10^{-4}$
	$X_m, 293^\circ\text{K} = -6,03 \cdot 10^{-4}$
Dijodo-Co(III)-cobester	$X_m, 77^\circ\text{K} = -6,11 \cdot 10^{-4}$
	$X_m, 293^\circ\text{K} = -4,70 \cdot 10^{-4}$
Dicyano-Co(III)-cobester	$X_m, 77^\circ\text{K} \text{ und } 293^\circ\text{K} = -2,77 \cdot 10^{-4}$

(Alle Werte in c.g.s.u./Mol)

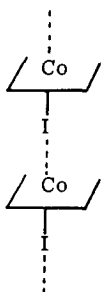
Die Messungen wurden von Dr. A. Menth am Institut für Festkörper-Physik an der ETH durchgeführt.

Auffallend und unerwartet in der obigen Zusammenstellung ist der für den kristallinen Jodo-Co(II)-cobester gefundenen Diamagnetismus. Das Resultat scheint vollständig im Widerspruch zu dem im NMR-Spektrum in Benzol beobachteten Paramagnetismus zu stehen.

Das gleiche Phänomen jedoch wurde 1951 von A. Adamson (41) an einem ebenfalls fünffach ligandierten Kobalt(II)-Komplex, dem Kaliumpentacyanokobalt(II) beobachtet. Im kristallinen Zustand ist diese Substanz ebenfalls diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von $-6,0 \cdot 10^{-5}$. Misst man jedoch die gleiche Substanz gelöst in wässrigem Kaliumcyanid, so stellt man einen deutlichen Paramagnetismus mit einer Molsuszeptibilität von $+1,24 \cdot 10^{-3}$ fest. Umgerechnet erhält man daraus ein magnetisches Moment von 1,72 B.M., was einem ungepaarten Elektron und einer lowspin-Anordnung am Kobalt(II) entspricht.

Der unerwartete Diamagnetismus der festen Substanz wird von Adamson auf eine Dimerenbildung im Kristall zurückgeführt. Dadurch können die ungepaarten Elektronen zweier Kobaltzentralatome miteinander in Wechselwirkung kommen, was eine Elektronenpaarung bewirkt. Ob bei diesen Dimeren zwei Metallatome direkt oder über eine Cyanogruppe miteinander verbunden sind, könnte durch Röntgenstrukturanalyse entschieden werden.

Im Falle des Jodo-Co(II)-cobesters scheint eine Metall-Metall Bindung aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Eine solche Kobalt-Kobalt Bindung von circa $2,5 \text{ \AA}$ (gemessen am Dikobaltoktacyanid (59)) kann jedoch bei Cobaloximdimeren gebildet werden. So beschreibt G. Schrauzer (42) ein diamagnetisches Triphenylphosphin-Co(II)-cobaloxim-Dimeres, das jedoch bisher nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Versuche von L. Smith (43) an dem dem Cobester ähnlicheren Cobalamin haben gezeigt, dass für die Dimerenbildung eine Brücke von mindestens vier Methylengruppen nötig ist. Bei der pyramidalen Koordination des Kobalts im fünffach ligandierten Jodo-Co(II)-cobester lässt sich noch eine andere Art der Di- resp. Polymerenbildung formulieren. Die ungepaar-



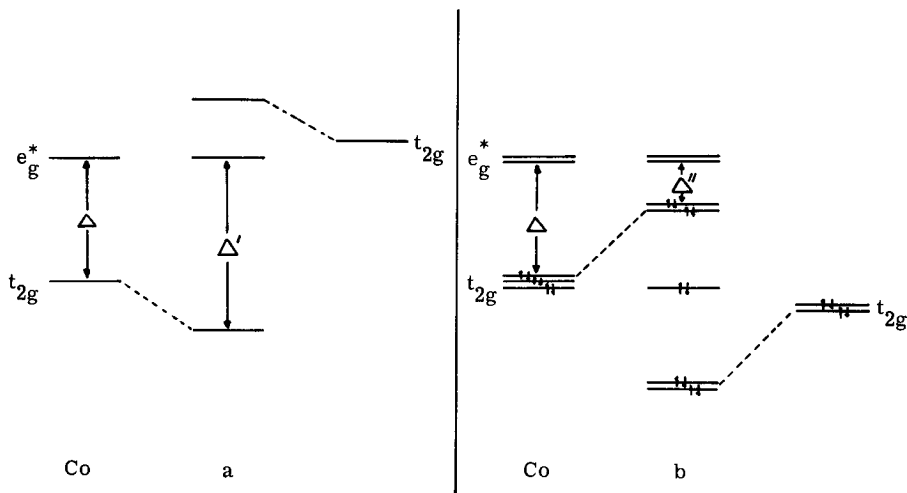
ten Elektronen zweier Kobaltzentralatome könnten über ein gemeinsam gebundenes Jod gepaart werden. Der aus den Kovalenzradien berechnete Abstand der beiden Kobaltzentren wäre mit ungefähr 5 \AA um etwa 3 \AA kürzer als in dem von Smith dargestellten 1,4-Dicobalaminbutan. Ueber die wirklichen Verhältnisse im Jodo-Co(II)-cobester Kristall kann auch erst die Röntgenstrukturanalyse Aufschluss geben.

Die Tatsache, dass bei höherer Temperatur der negative Betrag der Suszeptibilität etwas grösser ist, deutet auf einen ganz schwachen Paramagnetismus hin, der nach dem Curie-Gesetz mit steigender Temperatur abnimmt.

Die Resultate der Messungen am Dijodo-Co(III)-cobester zeigen eine umgekehrte Temperaturabhängigkeit. Bei höherer Temperatur ist der negative Betrag der Suszeptibilität kleiner. Möglicherweise ist dieser temperaturinduzierte Paramagnetismus mit dem in der Anmerkung angedeuteten Mechanismus zu erklären (vgl. S. 40). Ausgehend vom Niveau-Schema der 3d-Orbitale des Kobalts im oktaedrischen Dicyano-Co(III)-cobester sind beim Ersatz der axialen Liganden durch Jodid zwei Einflüsse denkbar (vgl. f. Cotton (44)).

- a) Die besetzten t_{2g} -Orbitale des Kobalts werden durch π -Wechselwirkung mit höher liegenden, leeren Orbitalen des axialen Liganden stabilisiert. Das hat zur Folge, dass der Abstand Δ der t_{2g} - von den e_g^* -Orbitalen am Kobalt grösser wird.

- b) Die besetzten t_{2g} -Orbitale des Kobalts werden durch $\pi\pi$ -Wechselwirkung mit tiefer liegenden, besetzten 5p-Orbitalen des axialen Liganden destabilisiert. Dadurch wird die Aufspaltung Δ der d-Orbitale am Kobalt kleiner.



Halogenidionen beeinflussen die Uebergangsmetalle der ersten grossen Periode in der normalen Oxidationsstufe gemäss Fall b), was auch in der Stellung dieser Liganden in der spektrochemischen Serie zum Ausdruck kommt.

Im Dijodo-Co(III)-cobester könnte die Aufspaltung Δ'' der d-Orbitale am Kobalt so klein werden, dass schon eine geringe Temperaturerhöhung zur Promotion eines t_{2g} -Elektrons in ein e_g^* -Orbital und zur Induktion von Paramagnetismus genügt.

Im Gegensatz dazu ist die Suszeptibilität des diamagnetischen Dicyano-Co(III)-cobesters erwartungsgemäss temperaturunabhängig.

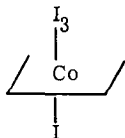
Zusammenfassend ist festzustellen, dass alle drei Proben, Dicyano-Co(III)-, Dijodo-Co(III)- und Jodo-Co(II)-cobester, in kristalliner Form diamagnetisch sind. Die Messresultate sind mit dem von H. Diehl (45) angegebenen Wert für Aquocobalamin von $X_m = -1,59 \cdot 10^{-4}$ c.g.s.u./Mol vergleichbar. Die temperaturabhängigen Differenzen der Resultate liegen ausserhalb der Messfehlergrenzen und müssen durch die Struktur der Proben bedingt sein.

b. Oxidation zu Co(III)-cobyrinsäure-heptamethylester-Komplexen

Liegt in dem grünen Jodo-Co(II)-cobester wirklich zweiwertiges Kobalt vor, so sollte man durch quantitative Oxidation desselben einen Co(III)-cobester-Komplex erhalten. H. Diehl (25) konnte $B 12_r$ durch oxidimetrische Titration mit Kaliumhexacyanoferrat quantitativ in Aquocobalamin überführen. Da jedoch beim Jodo-Co(II)-cobester eine einphasige Oxidation in Benzol angestrebt wurde, war es naheliegend mit einer benzolischen Jodlösung zum Dijodo-Co(III)-cobester zu oxidieren.

In einem präparativen Ansatz erhielt man aus Jodo-Co(II)-cobester durch Zugabe von einem halben Moläquivalent Jod kristallinen Dijodo-Co(III)-cobester in 92 % Ausbeute. In einem anderen Versuch wurde die Oxidation des Jodo-Co(II)-cobesters mit einer benzolischen Jodlösung im UV/VIS-Spektrum verfolgt. Das Spektrum des Edukts und die nach jeder Jodzugabe aufgenommenen bildeten eine Kurvenschar mit fünf isobestischen Punkten bei 283 nm, 336 nm, 414 nm, 474 nm und 633 nm (vgl. Figur 21, S. 90). Nach A. Weissberger (46) treten solche Kreuzungspunkte nur auf, wenn zwei Verbindungen ohne Nebenreaktion ineinander übergehen und das Beersche Gesetz erfüllt ist. Das Vorliegen von unverbrauchtem Jod erkannte man am Ansteigen der Extinktion bei 300 nm und am Abweichen der Kurven von den isobestischen Punkten. Gleichzeitig blieb die Extinktion der Absorptionsbanden des Dijodo-Co(III)-cobesters nahezu konstant.

Die mit überschüssigem Jod und Dijodo-Co(III)-cobester gebildete, braune Additionsverbindung mit starker Absorption bei 300 nm konnte auch bei der Umsetzung von Co(I)-cobester mit Jodüberschuss beobachtet werden. Mit einem Rf-Wert von 0,5 gegenüber 0,6 von Dijodo-Co(III)-cobester lässt sie sich chromatographisch von letzterem schlecht abtrennen. Liegen kleine Mengen dieses Nebenprodukts vor, so bleibt solches bei der Kristallisation des Dijodo-Co(III)-cobesters in der Mutterlauge. Durch kurzes Schütteln mit wässriger Natriumthiosulfat Lösung erhält man wieder Dijodo-Co(III)-cobester. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass das Nebenprodukt ein Jodadditionskomplex analog dem aus Jodid und Jod gebildeten Komplex ist.



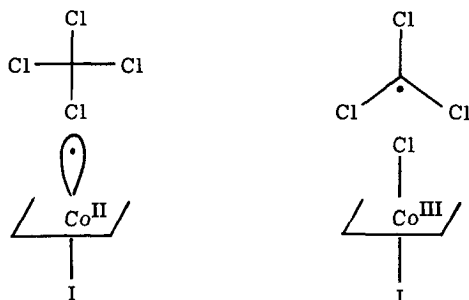
Im Zusammenhang mit obigen Resultaten war geplant, an diesen Cobester-Komplexen polarographische Messungen durchzuführen, wie sie sowohl O. Müller (39) als auch G. Schrauzer (40) an Cobalamin- resp. Cobaloxim-Derivaten unternommen hatten. Löslichkeitsversuche von Dijodo-Co(III)-cobester in reinstem Acetonitril (Fluka) zeigten jedoch an Hand der Farbänderung und des UV/VIS-Spektrums, dass vermutlich durch Spuren von Alkohol Jodoliganden ausgetauscht wurden. Um aber sichere Aussagen machen zu können, sollten die Messungen an einem unzersetzten, definierten Produkt ausgeführt werden. Da nur in polaren Lösungsmitteln, in denen axiale Jodogruppen abgespalten werden, polarographische Messungen möglich sind, musste auf Untersuchungen mit dieser Methode verzichtet werden.

In Anbetracht der Oxidationsempfindlichkeit des Vitamin B₁₂_r wurde die Stabilität des Jodo-Co(II)-cobesters in festem Zustand und in Lösung untersucht. Die schwarzgrünen Kristalle werden an der Luft und bei Tageslicht über längere Zeit nicht zersetzt.

Eine benzolische Lösung bleibt unter gleichen Bedingungen mindestens vier Tage lang unverändert (UV/VIS-Spektrum!). In Methylacetat, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wird die Substanz langsam (innert Tagen) oxidiert. In Methanol oder Aethanol erhält man eine gelbbraune Lösung, die gemäss UV/VIS-Spektrum einen Co(II)-cobester Komplex enthält. Versetzt man dagegen die dunkelgrünen Jodo-Co(II)-cobester-Kristalle mit absolutem Tetrachlorkohlenstoff, so erhält man sofort eine violette Lösung. Dies deutet darauf hin, dass dabei das Lösungsmittel mit dem Substrat reagiert. So zeigt auch ein Dünnschichtchromatogramm der Lösung keinen Jodo-Co(II)-cobester mehr. Das violette Hauptprodukt mit einem R_f-Wert von 0,6 liess sich durch Dickschichtchromatographie an Silicagel abtrennen und aus Tetrachlorkohlenstoff-Hexan kristallisieren. Die Vermutung, dass es sich bei diesem Produkt um den Chloro-jodo-Co(III)-cobester handelt, wird einerseits durch das NMR- andererseits durch das Massenspektrum gestützt. Das NMR-Spektrum lässt eindeutig auf einen Co(III)-cobester-Komplex schliessen. Im Massenspektrum treten bei 200° Ionenquellentemperatur die erwarteten Spaltprodukte Methylchlorid (Massenzahl 50) und Methyljodid (Massenzahl 142) mit einer Intensität von 430 % resp. 120 % gegenüber dem als Standard gewählten Acetyl (Massenzahl 43) auf. Da jedoch diese Kristalle Tetrachlorkohlenstoff eingeschlossen haben, und bis anhin die Kristallisation aus einem anderen

Lösungsmittel nicht gelang, ist die vermutete Struktur nicht durch eine Mikroanalyse gesichert.

Die Reaktivität gegenüber Tetrachlorkohlenstoff lässt auf einen radikalähnlichen Charakter des Jodo-Co(II)-cobesters schliessen. Die Abspaltung eines Chlorradikals aus dem Tetrachlorkohlenstoff entspricht dem Verhalten eines nucleophilen Radikals. Das Kobalt wird unter formaler Abgabe eines Elektrons an das elektrophile Chloratom zur dreiwertigen Stufe oxidiert. Mit p-Xylol und Cumol hingen reagiert eine benzolische Jodo-Co(II)-cobester Lösung nicht, obwohl beide stabile Radikale bilden.



Zum Beweis dafür, dass die Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff radikalisch abläuft, wurde versucht mit dem entstehenden Trichlormethylradikal eine Polymerisation von Styrol zu initiieren. Ein entsprechender Vorversuch zeigte, im Gegensatz zu einem Blindversuch ohne Tetrachlorkohlenstoff, die erwartete Polymerenbildung.

L. Haines (47), der die Reaktion von Dimangandecacarbonyl mit Tetrachlorkohlenstoff untersuchte, konnte dabei eine analoge Radikalbildung durch Polymerisation von Methylmethacrylat nachweisen. Die Verwendbarkeit dieses Monomeren für den Radikalnachweis bei der Reaktion des Jodo-Co(II)-cobesters mit Tetrachlorkohlenstoff soll in weiteren Versuchen geprüft werden.

Fasst man die Resultate der verschiedenen Versuchsgruppen zusammen, so scheint vor allem auf Grund der Oxidationsversuche die Annahme eines zweiwertigen Kobalts im Jodo-Co(II)-cobester gerechtfertigt. Ergänzende Versuche,

ein Elektronenspinresonanz-Spektrum in festem und gelöstem Zustand und die Messung der magnetischen Suszeptibilität einer benzolischen Lösung sowie eine Röntgenstrukturanalyse sind vorgesehen.

G. Alkyl-Co(III)-cobyrinsäure-heptamethylester-Komplexe

Die Kobalt-Alkylbindung im Coenzym B 12 war nicht nur absolut neuartig für eine natürliche Verbindung, sondern vermutlich kommt ihr auch in dem Mechanismus der Coenzym B 12 abhängigen Reaktionen eine zentrale Bedeutung zu. In der vorliegenden Arbeit war beabsichtigt, am Cobester-Modell Erfahrungen über die Stabilität und die Reaktivität der Kobalt-Alkyl Bindung zu sammeln.

Die schon beim Coenzym B 12, den Alkylcobalaminen und den Alkylcobaloximen festgestellte Lichtempfindlichkeit erschwerte auch die Untersuchungen der in dieser Arbeit dargestellten Alkyl-cobester-Komplexe. Alle Versuche wurden deshalb in einer Dunkelkammer durchgeführt, wobei als Lichtquelle eine in drei Meter Höhe montierte 220 V/60 W Birne diente, die aber mit nur 60 V betrieben wurde. In speziellen Fällen, wenn es das Experiment erforderte, wurde für kurze Zeit eine Taschenlampe mit Rotlicht verwendet.

Das Methyl-Co(III)-cobester-Derivat, dessen Cobalamin-Analogen schon verschiedentlich beschrieben worden ist (vgl. F. Wagner (8)), konnte durch Umsetzen des bekannten Co(I)-cobesters mit einem elektrophilen Alkylierungsreagens leicht erhalten werden.

Beim Einspritzen von Methyljodid in die grüne Aether-Hexan-Phase wurde die Lösung sofort rot, wobei im Gegensatz zur Umsetzung mit Jod, die Trübung auch bei weiterer Methyljodidzugabe bestehen blieb. Diese Trübung wird dem Entstehen eines positiv geladenen Methyl-Co(III)-cobester-Komplexes zugeschrieben, der mit einem Wasser-Methanol 1:1-Gemisch ausgezogen werden konnte. Das Ausbleiben eines Farbumschlages bei dieser Operation macht einen axialen Jodoliganden am Methylierungsprodukt unwahrscheinlich. Um dem Komplex ein einheitliches Gegenion zu geben, wurde der Wasser-Methanol-Auszug mit einer Natriumperchlorat-Lösung geschüttelt. Dieses Anion hatte sich schon bei Arbeiten von H. Gschwend (48) als Gegenion positiv geladener Metallkomplexe be-

währt. Durch Methylenchloridextraktion erhielt man ein Produkt, das in festem Zustand ziegelrot und in Lösung dunkelgelb war. Für dieses wird vorläufig die Struktur eines Methyl-Co(III)-cobesters-Derivates angenommen, da Hinweise auf den zweiten axialen Liganden fehlen.

Im Dünnschichtchromatogramm an Silicagel wie auch an neutralem und basischem Aluminiumoxid mit Benzol-Methylacetat 1:4 als mobile Phase, erscheinen meist mehrere verschmierte Flecken, und es gelingt nicht, eine gute Trennung zu erhalten. Diese Beobachtung, die auch schon bei dem positiv geladenen Aquo-cyano-Co(III)- und dem Co(II)-cobester gemacht worden ist, deutet darauf hin, dass auf dem Adsorbens wahrscheinlich ein partieller Austausch des unteren (vgl. S. 18) Liganden durch Fremdionen stattfindet. Aus der Lichtempfindlichkeit der in den Dünnschichtchromatogrammen gewanderten Flecken kann ein Austausch der Methylgruppe ausgeschlossen werden.

Anfänglich wurde das mit Methylenchlorid extrahierte Produkt an basischem Aluminiumoxid, das sich dafür als geeignet erwies, chromatographiert. Es zeigte sich aber, dass das mit Chloroform eluierte Produkt UV/VIS-spektroskopisch nicht reiner war als das Rohprodukt. Es stellte sich heraus, dass durch sorgfältiges Abtrennen der bei der Reduktion entstehenden violetten Phase vor dem Einspritzen des Methyljodids eine Verunreinigung des Produkts weitgehend vermieden werden kann. Beide Produkte, das chromatographierte wie das rohe, konnten bisher aus keinem Lösungsmittelgemisch und durch keine spezielle Methode zur Kristallisation gebracht werden.

Das amorphe Material zeigt in Methylenchlorid das auch bei den Alkylcobalaminen (in Wasser) beobachtete, typische UV/VIS-Spektrum mit den zwei Absorptionsmaxima bei 305 nm und 460 nm. Die grosse Ähnlichkeit dieser Spektren mit jenen des Co(II)-cobester-Komplexes resp. des B_{12r} ist bemerkenswert! Der induktive Effekt der Methylgruppe kann die Elektronendichte am Kobalt erhöhen und dadurch die Elektronegativität der Stickstoffatome des Corrin-systems im Alkyl-Komplex derart erniedrigen, dass sie mit jener im Co(II)-cobester-Derivat vergleichbar wird. G. Schrauzer (16) ordnete in den alkyligandierten Corrinoid-Komplexen die α -Bande der Absorption bei 460 nm und die γ -Bande jener bei 306 nm zu.

Neben Methylenchlorid ist als Lösungsmittel für ein UV/VIS-Spektrum des Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplexes auch ein Gemisch von Monoglym-Wasser 1:1 geeignet (vgl. Figur 23, S. 98). In Alkohol (Methanol oder Feinsprit)

zeigt das Spektrum bei 480 nm eine Schulter, vermutlich bedingt durch die Bildung eines Methyl-alkoholo-Co(III)-cobester-Komplexes. Bei Aufnahme des Spektrums in Benzol zeigt dieses eine Schulter bei 330 nm, die in Methylenchlorid nur ganz schwach erkennbar ist. Diese bisher unerklärte Erscheinung wurde auch von E. Winnacker (20) bei einem Methyl-Co(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrin-Komplex beobachtet.

Das NMR-Spektrum in Chloroform ist im Gebiet zwischen 1 und 4 ppm jenen anderer Co(III)-cobester-Derivate ähnlich. Das vinyliche Proton der 10-Stellung dagegen erscheint bei 6,7 ppm, was gegenüber dem ebenfalls positiv geladenen Aquo-cyano-Co(III)-cobester-Komplex einer Verschiebung um 0,3 ppm nach tieferem Feld entspricht. Nach Beobachtungen von H. Hill (15) ist das Vinylproton-Signal des Methylcobalamins im Vergleich zu jenem des Cyanocobalamins (Vitamin B 12) ebenfalls um 0,2 ppm nach tieferem Feld verschoben. Dieser Effekt entspricht wohl der gemäss der Stellung der Liganden in der spektrochemischen Serie zu erwartenden Tendenz, ist aber in Anbetracht des induktiven Donatoreffekts der Methylgruppe überraschend. Die Protonen der axialen Methylgruppe dagegen sind stark abgeschirmt und erscheinen als Singlett bei -0,15 ppm rel. zu TMS. Diese Verschiebung nach hohem Feld könnte nicht nur auf das Corrin-system, sondern auch auf die sterische Wechselwirkung der axialen Methylgruppe mit Methylestergruppen zurückzuführen sein. Das entsprechende Signal im Methyl-aquo-Co(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrin-perchlorat tritt bei 0,78 ppm auf.

Während bei der Umsetzung von B 12_s mit Methyljodid die hohe Ausbeute an kristallinem, einheitlichem Material für eine stereospezifische Reaktivität des Co(I)-cobalamins spricht, musste im vorliegenden Fall des amorphen Methyl-Co(III)-cobester-Komplexes versucht werden, aus dem NMR-Spektrum eine diesbezügliche Information zu erhalten. Da dieses sowohl für den axialen Methyl-liganden nur ein scharfes Singlett bei -0,15 ppm als auch für das Vinylproton nur ein Signal bei 6,71 ppm zeigt, wird auch der Co(I)-cobester stereospezifisch alkyliert werden, wobei angenommen wird, dass der Alkyligand in Analogie zum Coenzym B 12 die obere Ligandstelle am Kobalt besetzt.

Im Gegensatz zu diesen Resultaten erhielt E. Winnacker (20) bei Methylierungsversuchen des 15-Cyano-Co(I)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrins mit Methyljodid ein lichtempfindliches Gemisch, das im NMR-Spektrum zwei axialen Methylgruppen entsprechende Signale bei 0,20 und 0,25 ppm im Verhältnis

2:1 zeigte. Einheitliches Alkylprodukt konnte nur durch Alkylierung mit Grignard-Reagentien erhalten werden.

Das Massenspektrum des Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplexes zeigt eine bisher nicht beobachtete Möglichkeit der Kombination eines axialen Liganden mit einem Molekülteil. Die thermisch abgespaltene Methylgruppe erscheint bei 205° als Methylchlorid (Masse 50) (vgl. S. 16). Dies bedeutet, dass sich der axiale Ligand mit dem Chlor aus dem Perchloratanion vereinigt hat. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Co(III)-cobester-Derivaten erreicht jedoch die Intensität der Masse 50 im Verhältnis zu jener des Standards Acetyl (Masse 43) zwischen 180° und 240° kein Maximum, sondern nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Intensität der Massenzahl 50 steigt von 15 % bei 205° auf 64 % bei 240° jeweils relativ zur Massenzahl 43. Bei höherer Temperatur tritt die Abspaltung von Gerüst-Methylgruppen, die ebenfalls mit Chlor kombinieren, als Konkurrenzreaktion auf. Bei dem zum Vergleich geeigneten Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorat beträgt die Intensität der Masse 50 bei 210° 3 % jener der Masse 43 und bei 255° 34 %. Dadurch kann der Anteil des durch die axiale Methylgruppe gebildeten Methylchlorids bestimmt werden.

In der Annahme, dass ein ungeladener Komplex eher kristallisiert werden könnte, wurde versucht, Nitrit, Azid, Chlorid oder Cyanid als untere axiale Liganden in den Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex einzuführen. Diese Bemühungen scheiterten aber entweder an der geringen Bildungstendenz dieser ungeladenen Komplexe (wie beim Chlorid) oder an der schnellen Austauschbarkeit derartiger Liganden (wie Azid oder Cyanid), was eine chromatographische Reinigung verhinderte. H. Hill (49) hat bei verschiedenen Alkylcobalaminen den Transeffekt gegenüber einem unteren Liganden untersucht. Er gibt an, dass beim Methylcobalamin die Komplexbildungskonstante zum Methyl-cyanocobalamin 10^4 mal kleiner als jene vom Cyanocobalamin zum Dicyano-Derivat ist und begründet dies mit dem thermodynamischen Transeffekt. Die Einführung anionischer Liganden trans zu einer Co-C Bindung unter Bildung ungeladener, kristalliner Alkyl-Co(III)-cobester-Komplexe gelingt jedoch dann, wenn die axiale Methylgruppe durch eine Cyanmethyl- oder Jodmethylgruppe ersetzt wird (vgl. S. 53).

Verschiedene Autoren (vgl. F. Wagner (8)) haben sich mit der lichtinduzierten Spaltung der Kobalt-Kohlenstoffbindung in Alkylcobalaminen und im Coen-

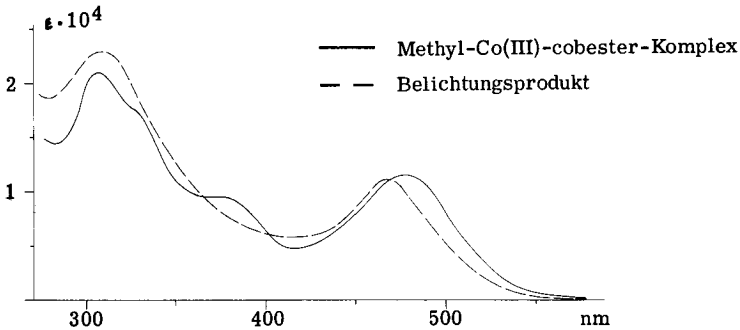
zym B 12 befasst. Während diese Reaktion bei den natürlichen Alkyl-Derivaten jedoch nur in polaren Lösungsmitteln untersucht werden kann, erlaubt die Löslichkeit der Cobester-Komplexe zusätzliche Versuche in Benzol. Wie schon in früheren Arbeiten wurde auch in dieser zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen unterschieden.

Bei Belichtung des Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplexes in dem Gemisch Monoglym-Wasser 1:1 an der Luft erhält man ein UV/VIS-Spektrum mit Banden bei 345 nm, 490 nm und 510 nm (vgl. Figur 23, S. 98), das für ein Co(III)-cobester-Derivat charakteristisch ist. Durch Zugabe von Trifluoressigsäure entsteht daraus das dem Diaquo-Co(III)-cobester-Komplex zugeordnete Spektrum mit Absorptionsmaxima bei 348 nm, 491 nm und 518 nm (vgl. (14)). Setzt man dem Belichtungsprodukt in Monoglym-Wasser 1:1 einen Tropfen 0,1 n Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung zu, so erhält man ein UV/VIS-Spektrum, in dem die α - und β -Banden bei 524 nm und 507 nm bathochrom und die γ -Bande bei 342 nm hypsochrom im Vergleich zu dem mit Säure erhaltenen Spektrum liegen. Ebenfalls in Monoglym-Wasser 1:1 wurde für das Belichtungsprodukt des Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplexes der pK^* -Wert durch Mikrotitration zu ca. 6,2 bestimmt. Da bei der Belichtung unter neutralen Bedingungen gemäss UV/VIS-Spektrum ein Gemisch der sauren und der basischen Form vorliegt, entspricht dieser Wert den Erwartungen. H. Hill (49) gibt für das Diaquocobinamid in Wasser einen pK -Wert von 6,0 an.

Nach aerober Belichtung von Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex in absolutem Methanol oder in absolutem Benzol zeigen die UV/VIS-Spektren Banden bei 336 nm, 495 nm und 512 nm (in Methanol) resp. 340 nm, 495 nm und 512 nm (in Benzol), die für Co(III)-cobester-Komplexe sprechen. Zugabe von einem Tropfen Trifluoressigsäure führt in beiden Fällen zu einer sofortigen Verschiebung der Banden nach 350 nm, 499 nm und 525 nm.

Bei der Photolyse des Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplexes unter anaeroben Bedingungen ist analog dem unter diesen Umständen aus Alkylcobalaminen oder Coenzym B 12 gebildeten B 12_r ein Co(II)-cobester-Komplex zu erwarten. Eine dreimal am Hochvakuum entgaste und bei 0,005 Torr während einer Stunde dem Tageslicht ausgesetzte benzolische Lösung des Methyl-Co(III)-cobester-Komplexes zeigte dann auch die einem Co(II)-cobester-Komplex entsprechenden Banden bei 314 nm und 475 nm. Die schon oben erwähnte Ähnlichkeit dieses Spektrums mit jenem des Edukts geht aus Figur 16 deutlich hervor.

UV/VIS-Spektrum von Methyl-Co(III)-cobester-Komplex resp. anaeroben Belichtungsprodukt in Benzol



Figur 16

Während jedoch B_{12r} in Wasser rasch zu Aquo-Co(III)-cobalamin oxidiert wird, ist die erhaltene benzolische Co(II)-cobester-Lösung an der Luft über Stunden stabil (vgl. auch S. 33). Dies deutet darauf hin, dass der vermutlich auch bei aerober Lichtspaltung in Benzol entstehende Co(II)-cobester-Komplex nicht direkt durch Luft oxidiert wird, sondern dass möglicherweise Folgeprodukte einer Reaktion des ebenfalls gebildeten Methylradikals mit Sauerstoff für die Oxidation zum Kobalt(III) verantwortlich sind.

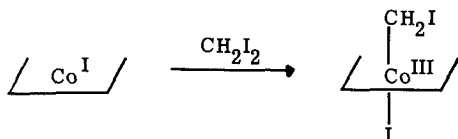
Der für Austauschversuche (vgl. S. 60) benötigte Trideuteromethyl-Co(III)-cobester-Komplex wurde analog der undeutierten Verbindung aus Trideuteromethyljodid und Co(I)-cobester dargestellt. Das amorphe Produkt war in Monoglym-Wasser 1:1 UV/VIS-spektroskopisch mit dem Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex identisch.

Das IR-Spektrum des deuterierten Produktes unterscheidet sich von jenem des undeutierten nur in der C-D-Streckschwingung bei 2100 cm^{-1} und im NMR-Spektrum fehlt bei der deuterierten Verbindung lediglich das Signal der axialen Methylgruppe bei $-0,15 \text{ ppm}$.

Im Massenspektrum erreicht die Intensität des Trideuteromethylchlorids (Massenzahl 53) bei 210° mit 10 % relativ zum Standard Acetyl (Massenzahl 43) das Maximum. In demselben Spektrum beträgt die Intensität der Massenzahl 50

(Methylchlorid) nur 2 % (rel. 43) während sie bei gleicher Temperatur beim Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorat 3 % (rel. 43) ausmacht.

Um gewisse Spezialfragen der Reaktivität an der axialen Methylgruppe substituierter Co(III)-cobester-Derivate untersuchen zu können, wurden im Folgenden die Jodmethyl- und Cyanmethyl-Co(III)-cobester-Komplexe dargestellt.



Diese ebenfalls stark lichtempfindlichen Produkte konnten durch Umsetzen des Co(I)-cobesters mit Methylenjodid resp. Jodacetonitril synthetisiert werden. Im Unterschied zur Darstellung des Methyl-Co(III)-cobester-Komplexes war hierbei die Aether-Hexan-Phase nach dem Einspritzen des Reagens nicht trüb sondern klar. Dies deutet darauf hin, dass in diesen beiden Fällen ungeladene, in Aether-Hexan lösliche Komplexe gebildet werden. Beim Ausschütteln der Aether-Hexan-Phasen mit einem Methanol-Wasser-Gemisch schlug die Farbe nach hellrot um, da dabei vermutlich ein labiler axialer Jodoligand verdrängt wird. Daher wurde in diesen beiden Fällen das Reaktionsgemisch direkt am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft.

Das durch Alkylierung mit Methylenjodid erhaltene Rohprodukt zeigte im Dünnschichtchromatogramm an Silicagel mit Benzol-Methylacetat 1:4 als mobile Phase hauptsächlich ein rotes Produkt mit einem R_f-Wert von 0,6 und ein braunes mit dem R_f-Wert 0,3. Zusätzlich beobachtete man ein rotviolettes Nebenprodukt mit R_f = 0,4. Durch Silicagel-Dickschichtchromatographie konnten 120 mg rote und 70 mg braune Substanz isoliert werden. Das rote Produkt kristallisierte aus Benzol-Hexan in feinen Nadelchen; beim braunen misslangen alle diesbezüglichen Versuche aus Methylenchlorid-Hexan wie auch aus Benzol-Hexan.

Von den roten Kristallen wird angenommen, dass es sich dabei um den Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobester handelt, obwohl diese Struktur durch keine Mikroanalyse bestätigt worden ist. Folgende Punkte jedoch sprechen für eine solche Struktur:

- Der Rf-Wert spricht für einen ungeladenen Komplex.
- Der Komplex enthält gemäss Mikroanalyse pro Mol ungefähr 1,9 Jodatome.
- Der Komplex ist lichtempfindlich.
- Die Struktur der Photolyseprodukte.
Bei der Belichtung einer benzolischen Lösung der Substanz unter aeroben Bedingungen entsteht Dijodo-Co(III)-cobester in einer UV/VIS-spektroskopischen Ausbeute von 95 % (vgl. Figur 24, S. 104). Wird die gleiche Reaktion unter Argon durchgeführt, so entsteht zu 75 % gemäss UV/VIS-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm Jodo-Co(II)-cobester. Nach erfolglosen Kristallisationsversuchen an dem Rohprodukt konnten nach einer Chromatographie an Silicagel noch 25 % kristalliner Jodo-Co(II)-cobester isoliert werden, welche UV/VIS-spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch mit analysenreinem Material identisch waren.
- Das Massenspektrum
Im Massenspektrum treten nur Jod (Massenzahl 127) und Methyljodid (Massenzahl 142) als temperaturabhängige Fragmente auf. Erwartungsgemäss ist in diesem Spektrum die relative Intensität von 142 gegenüber 127 grösser als in jenem des Dijodo-Co(III)-cobesters. Bei der angenommenen Jodmethyl-jodo-Struktur kann Methyljodid im Massenspektrum nicht nur durch Kombination eines axialen Jodids mit einer Methylgruppe, sondern auch durch Abstraktion eines Wasserstoffs durch die Jodmethylgruppe gebildet werden.

Die UV/VIS-, IR- und NMR-spektroskopischen Daten sind wie bei den meisten Cobester-Derivaten wenig aufschlussreich. Das UV/VIS-Spektrum in Benzol mit Absorptionsmaxima bei 294 nm, 350 nm, 468 nm und 530 nm zeigt wie auch die anderen Alkyl-Co(III)-cobester-Komplexe eine maximale Extinktion von nur $20 \cdot 10^4$ (bei 294 nm).

Im NMR-Spektrum ist das Signal der axialen Methylenprotonen durch den Einfluss des Jods gegenüber jenem des Methyl-Co(III)-cobester-Komplexes nach tieferem Feld verschoben. Es kommt dadurch in die Nähe des Singletthaufens der tertiären Methylgruppen des Cobesters zu liegen und kann nicht mehr mit Sicherheit zugeordnet werden. In Deuteriochloroform erscheint das Signal des Vinylprotons der 10-Stellung bei 6,30 ppm. Dies stellt den tiefsten Wert dar, der in dieser Arbeit bei einem ungeladenen Komplex in diesem Lösungsmittel beobachtet wurde.

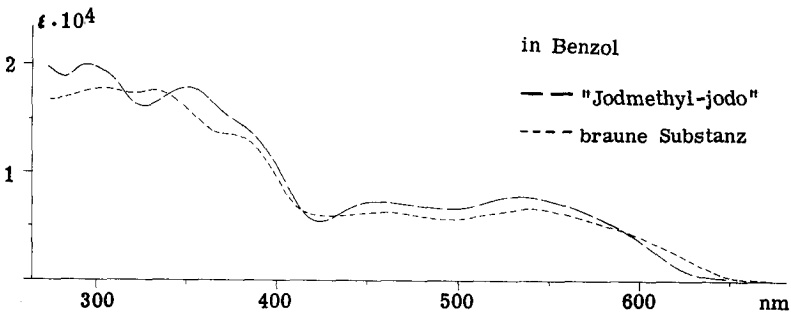
Die Struktur der braunen Substanz konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Da nicht kristallisiert werden konnte, wurde auf eine Mikroanalyse verzichtet. Die spektroskopischen Unterschiede gegenüber dem sogenannten Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobester sind viel geringer als auf Grund des Verhaltens und der unterschiedlichen Färbung auf der Dünnschicht-Platte zu erwarten wäre. Im Massen- und im IR-Spektrum sind die beiden Verbindungen sehr ähnlich. Im NMR-

Spektrum zeigt das Signal des Vinylprotons eine im Vergleich zum sogenannten Jodmethyl-jodo-Komplex unerwartet grosse Lösungsmittelabhängigkeit.

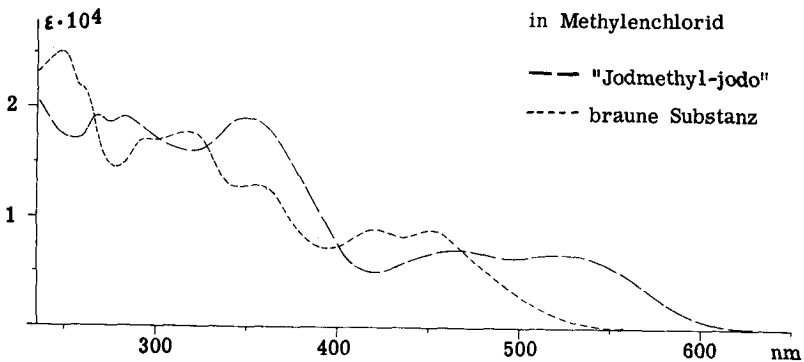
	Stellung des Vinylprotons in ppm rel. zu TMS in	
	Deuterobenzol	Deuteriochloroform
"Jodmethyl-jodo"	6,35	6,30
braune Substanz	6,40	6,65

Eine ähnlich unterschiedliche Lösungsmittelabhängigkeit zeigen die UV/VIS-Spektren der beiden Substanzen in Benzol, Methylenchlorid und Methanol (vgl. Figur 17 - 19).

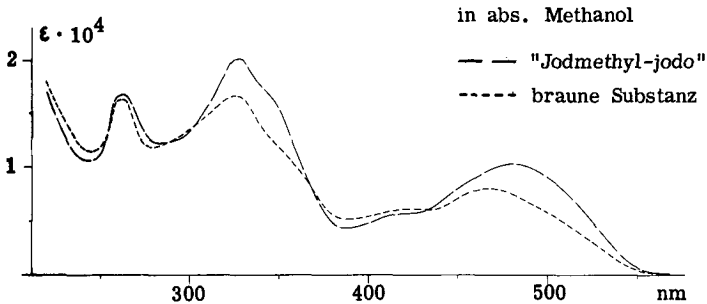
UV/VIS-Spektren des sog. Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobesters und der braunen Substanz



Figur 17

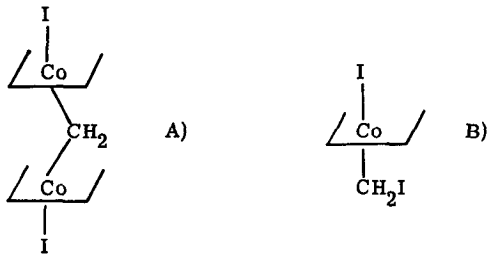


Figur 18



Figur 19

Das UV/VIS-Spektrum einer an der Luft belichteten benzolischen Lösung der braunen Substanz deutet auf die Bildung von Dijodo-Co(III)-cobester. Die in apolarem Lösungsmittel grosse spektroskopische Aehnlichkeit der braunen Substanz mit dem sog. Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobester lassen eine strukturelle Verwandtschaft der beiden Verbindungen vermuten. Auf Grund der spektroskopischen Daten und der Herstellungsmethode wären u. a. folgende zwei Strukturvorschläge möglich.



Struktur A scheidet auf Grund der Resultate von L. Smith (43) (vgl. S. 43) aus. Struktur B, welche der oben aufgestellten Hypothese der stereoselektiven Reaktivität des Co(I)-cobesters zu widersprechen scheint, könnte durch nucleophilen Angriff auf ein Jod des Methylenjodids gebildet werden. So würde zunächst der obere Jodo- und dann der untere Jodmethyl-Ligand gebunden.

Die Unterschiede gegenüber dem sog. Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobester im Dünnschichtchromatogramm wie auch im NMR-Spektrum in Chloroform und im

UV/VIS-Spektrum in Methylenchlorid könnten sich durch die unterschiedliche Stabilität des Jodo-Liganden in den beiden isomeren Komplexen erklären lassen. So ist anzunehmen, dass dieser Ligand an der oberen Koordinationsstelle labiler und möglicherweise gegenüber polaren Lösungsmitteln "empfindlicher" ist als an der unteren. Auf Grund dieser spektroskopischen Daten, die den Hypothesen gerecht werden, scheint es möglich, dass die braune Substanz in festem Zustand oder in Benzol gelöst den Jodo-jodmethyl-Co(III)cobester (Struktur B) darstellt, während sie in polarerer Lösungsmitteln als Jodmethyl-Co(III)-cobesterjodid vorliegen würde.

Um die Struktur des sogenannten Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobesters zu sichern und über die Reaktivität der Jodmethylgruppe Aufschluss zu erhalten, wurde deren Reduzierbarkeit zum Methylgruppen untersucht. Da jedoch bei allen diesbezüglichen Reaktionen die Produkte nicht mehr lichtempfindlich waren, wird angenommen, dass bei den untersuchten Bedingungen die Spaltung der Kobalt-Kohlenstoff-Bindung unumgänglich ist. So entsteht auch bei der Behandlung von Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex mit Natriumborhydrid in absolutem Methanol grüner Co(I)-cobester, dessen Luftoxidaionsprodukt nicht mehr lichtempfindlich ist und das einem Co(II)-cobester-Komplex entsprechende UV/VIS-Spektrum mit Banden bei 315 nm und 468 nm zeigt. Ebenso zeigten polarographische Messungen von G. Schrauzer (40) an Methylcobaloximen in Acetonitril, dass schon die Addition von einem Elektron zur Spaltung der Kobalt-Kohlenstoff-Bindung führt.

Alle folgenden Reduktionsversuche wurden mit einigen Milligrammen des sog. Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobesters durchgeführt, so dass die Reaktionsprodukte nur qualitativ durch UV/VIS-Spektrum oder Dünnschichtchromatographie identifiziert werden konnten.

- Mit Natriumborhydrid oder Calciumhydrid oder Natriumamalgam, alle in methanolischer Lösung erhielt man ein lichtunempfindliches Produkt mit nur noch einem erkennbaren, schwachen Adsorptionsmaximum im UV/VIS-Spektrum bei 470 nm.
- Mit Zink und Ammonchlorid in Methanol oder mit Silberperchlorat in Benzol entstand gemäss UV/VIS-Spektrum mit Absorptionsbanden bei ca. 350 nm, 490 nm und 520 nm ein Diaquo-Co(III)-cobester-Komplex.

- Mit Co(I)-cobester in Aether-Hexan als Reduktionsmittel erhielt man eine grüne, nicht lichtempfindliche Lösung, deren UV/VIS-Spektrum in Methylenchlorid mit Maxima bei 325 nm, 430 nm, 480 nm und 635 nm jenem des Jodo-Co(II)-cobesters ähnlich ist.

Konnte auch unter keiner der obigen Bedingungen eine Reduktion der Jodmethyl-gruppe zum Methyliliganden gefunden werden, so gibt der folgende Versuch Anhaltspunkte dafür, dass das Jodid der Methylengruppe durch Cyanid substituiert werden kann, ohne dass dabei die Kobalt-Kohlenstoffbindung gespalten wird.

Durch Vibrieren einer Lösung des sog. Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobesters in Methylenchlorid mit wässrigem Kaliumcyanid im Dunkeln erhielt man ein dunkelviolettetes Produkt, das im IR-Spektrum neben der Bande einer axialen Cyanidgruppe bei 2135 cm^{-1} noch ein ganz schwaches Signal bei 2200 cm^{-1} zeigt. Im unten beschriebenen Cyanmethyl-Co(III)-cobester-Derivat tritt die gleiche Bande jedoch sehr viel intensiver auf. Für das Vorliegen eines durch Substitution des Jodids entstandenen Cyanmethyliliganden spricht auch das Massenspektrum. Darin tritt bei 160° Acetonitril (Massenzahl 41) mit grosser Intensität auf. Da jedoch dieses Cyanid-Behandlungsprodukt, dessen UV/VIS-Absorptionsbanden in Methylenchlorid bei 330 nm, 395 nm, 460 nm und 590 nm liegen, weder ein einheitliches Material darstellte, noch kristallisiert noch chromatographiert werden konnte, erwiesen sich Isolierung und genauere Charakterisierung als unmöglich.

Die Darstellung des Cyanmethyl-jodo-Co(III)-cobesters konnte analog derjenigen des sog. Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobesters durchgeführt werden. Beim Einspritzen im Dunkeln reagierte Jodacetonitril sofort mit dem Co(I)-cobester unter Bildung einer klaren dunkelroten Lösung. Das direkt durch Entfernen der Lösungsmittel und des überschüssigen Reagens am Vakuum erhaltene, lichtempfindliche Produkt erwies sich im Silicagel-Dünnschichtchromatogramm mit Benzol-Methylacetat 1:4 als mobile Phase als Gemisch eines weinroten Hauptproduktes ($R_f = 0,5$) und drei bräunlichen Nebenprodukten ($R_f = 0,8, 0,2, 0,1$). Nach zweimaliger Dickschichtchromatographie an Silicagel konnte aus Benzol-Hexan der weinrote Cyanmethyl-jodo-Co(III)-cobester kristallin erhalten werden. In diesem Fall ist die angenommene Struktur durch eine Mikroanalyse gesichert.

Das UV/VIS-Spektrum in Benzol ist gegenüber jenem des sog. Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobesters um 20 - 40 nm bathochrom verschoben und zeigt Banden

bei 303 nm, 375 nm, 457 nm und 557 nm. Die Extinktion der intensivsten Bande, bei 303 nm, beträgt etwa $20 \cdot 10^4$.

Im IR-Spektrum in Chloroform erkennt man die Nitrilbande bei 2200 cm^{-1} .

Im NMR-Spektrum des Cyanmethyl-jodo-Co(III)-cobesters in Deuterobenzol erscheint bei 0,68 ppm ein Signal, das für ca. zwei Protonen integriert, dem vermutlich die Protonen der am Kobalt koordinierten axialen Methylengruppe zugeordnet werden können.

Im Massenspektrum treten erwartungsgemäss die aus den axialen Liganden gebildeten Fragmente Acetonitril (Massenzahl 41) und Methyljodid (Massenzahl 142) mit stark temperaturabhängiger Intensität auf. Während die der Masse 41 schon bei 170° das Maximum erreicht und bei steigender Temperatur rasch absinkt, zeigt jene der Masse 142 erst bei 207° ihren Kulminationspunkt.

Beim Belichten einer benzolischen Lösung des Cyanmethyl-jodo-Co(III)-cobesters an der Luft erhält man ein Produkt, dessen UV/VIS-Absorptionsbanden bei 321 nm, 371 nm, 557 nm liegen. Gemäss Dünnschichtchromatogramm an Silicagel handelt es sich um ein Gemisch aus ca. 80 % einer blauvioletten und 20 % einer grünen Substanz.

H. Versuche zur Deprotonierung der axialen, kobaltgebundenen Methylengruppe in Cobyrinsäure-heptamethylester-Komplexen

Seit einiger Zeit wurde vermutet, dass der Labilität resp. der Acidität der Methylenprotonen in C_5 -Stellung des 5'-Desoxyadenosylrests im Coenzym B12 eine zentrale Bedeutung bei den enzymatischen Reaktionen dieses Moleküls zukommt.

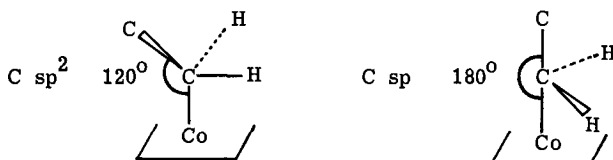
Um 1964 fand K. Bernhauer (9), dass das durch Reduktion von Cyanocobalamin mit Zink und Essigsäure in tritiiertem Wasser und anschliessende Alkylierung mit Dimethylsulfat erhaltene Methylcobalamin an der axialen Methylengruppe tritiiert war. R. Keese (10), der am hiesigen Laboratorium die Austauschreaktionen der Protonen der axialen Methylengruppe am Methylcobalamin in Abhängigkeit des pH-Werts der Lösung untersuchte, erhielt schwankende Resultate mit maximal 15 % Austausch.

In Anbetracht dieser beiden Informationen wurde für die vorliegende Arbeit ein neues Konzept entworfen.

Die Röntgenstrukturanalyse des Coenzym B 12 durch D. Hodgkin (4) hatte für den Bindungswinkel Co-C-C- am C₅-Methylenkohlenstoff des 5'-Desoxyadenosylrestes einen Wert von 130° geliefert. Aus diesem Wert war von den Autoren auf einen partiell ionischen Charakter der Kobalt-Kohlenstoffbindung geschlossen worden.

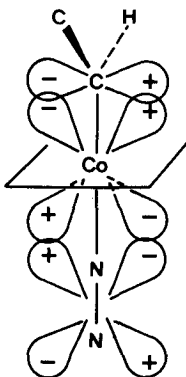
Der grosse Winkel von 130° spricht für erhöhten s-Charakter (33-50 %) in den beiden betreffenden Orbitalen am C₅-Kohlenstoff und erhöhten p-Charakter in denjenigen C₅-Orbitalen, die Wasserstoffatome binden. Die Tendenz des Kobalt-Bindungsortbital am C₅-Kohlenstoffatom grösserern s-Charakter anzunehmen deutet darauf hin, dass die Bindungselektronen der Kobalt-Kohlenstoff-Bindung mehr beim Kohlenstoff lokalisiert sind.

Bei einer diesem Winkel entsprechenden Hybridisierung am C₅-Kohlenstoff steht eine C₅-H Bindung senkrecht zur Kobalt-Kohlenstoff-Bindung.



Auf der Annahme, dass der grosse Winkel eine Folge der elektronischen Eigenschaften der direkt beteiligten Bindungsortbitalen und nicht der sterischen Verhältnisse ist, wurde folgende Hypothese aufgebaut.

Gelingt es in die zweite axiale Koordinationsstelle des Methyl-Co(III)-cobalamin-Komplexes einen Liganden mit guten Rückbindungseigenschaften einzuführen, so könnte ein Proton der Methylgruppe labilisiert werden, da das entstehende Carbanion durch Delokalisation stabilisiert würde. Diese Delokalisation des Carbanions über ein t_{2g}-Orbital am Kobalt und das π-System des transaxialen Liganden würde den Austausch der Protonen an der Methylgruppe beschleunigen.



In Anbetracht der transständigen Methylgruppe und der d^6 -lowspin Elektronenkonfiguration am Kobalt scheinen jene Liganden geeignet, die durch eine schwache σ -Bindung gebunden starke Rückbindungsfähigkeit zeigen. Neben Kohlenmonoxid, das auf Grund verschiedener zur Zeit dieser Versuche bekannter Metallcarbonyl-Komplexe zu solcher Reaktivität befähigt schien, wurden von uns solche Eigenschaften auch dem damals (1965) noch als inert geltenden Stickstoff zugesprochen. Erst später erschienen die Arbeiten von M. Volpin (61), der nach Behandlung von Uebergangsmetallchloriden mit Aethylmagnesiumbromid unter 150 Atmosphären Stickstoff Ammoniak nachweisen konnte. Diese Versuche, für die eine intermediäre lineare Stickstofffixierung angenommen wurde, zeigen, dass vor allem Uebergangsmetallkomplexe mit hochreduziertem Zentralatom zu solcher Reaktion geeignet sind.

Um die axiale Koordination dieser schwach nukleophilen Liganden am Kobalt zu erzwingen, komprimierte man sie auf einen Arbeitsdruck von 1000 Atmosphären. Unter diesem Druck liess man jeweils Trideutero-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex gelöst in Methanol bei RT stehen. In je einem weiteren Ansatz wurden Natriumacetat oder Natriumacetat und Essigsäure zugesetzt. Nach durchschnittlich drei Tagen wurden die Proben in der Dunkelkammer aufgearbeitet, im UV/VIS-Spektrum auf Zersetzung und im NMR-Spektrum auf Austausch geprüft. Ein positives Resultat wäre am Auftreten des vom Methyl-Co(III)-cobester-Komplex her bekannten Signals der Protonen der axialen Methylgruppe bei 0,16 ppm, welches beim Edukt fehlt, zu erkennen. Eine quantitative Bestimmung sollte an Hand der Integration des erwarteten Signals erfolgen. Da jedoch pro Versuch nur 30 mg deuteriertes Material zur Verfügung standen, hätten aus apparativen Grün-

den nur Austauschquoten von Minimum 25 % mit Sicherheit festgestellt werden können.

Leider war zur Zeit dieser Versuche die Möglichkeit axiale Liganden im Massenspektrum zu erkennen noch nicht bekannt (vgl. S. 51). Diese Methode würde es erlauben, an Hand der Intensitäten der Massenzahlen 53 (Trideutero-methylchlorid), 52 und 51 auch kleinere Austauschraten mit Sicherheit zu bestimmen. Experimentell günstig dürften sich auch Versuche mit tritiiertem Alkyl-Co(III)-cobester-Komplexen erweisen.

Die Zusammenstellung der Resultate (vgl. Tabelle 2 und 3, S. 110/111) zeigt, dass mit einer Ausnahme kein Austausch beobachtet wurde. Dieser in nur einem Versuch festgestellte Austausch konnte nicht reproduziert werden. In dem entsprechenden Versuch war die Probe nach der Stickstoffbehandlung in Gegenwart von Natriumacetat noch zwei Tage bei RT im Dunkeln in Luftkontakt. Gemäss UV/VIS-Spektrum war diese wie alle anderen untersuchten Proben unzersetzt. Bei den Ansätzen in Gegenwart von Natriumacetat zeigte das NMR-Spektrum auch nach Ausschütteln der Probe mit Wasser ein starkes Signal bei 1,24 ppm.

Bisher ungeklärt ist auch die andere in den NMR-Spektren der behandelten Proben beobachtete Veränderung. Bei zwei mit Stickstoff in Gegenwart von Natriumacetat behandelten Ansätzen trat ein Singlett bei + 0,06 ppm auf. Dieses Signal, das beim analogen Versuch mit Kohlenmonoxid nicht erschien, integriert in dem einem Versuch für ca. zwei im anderen jedoch für ungefähr elf Protonen. Dies könnte für eine externe Verunreinigung sprechen.

Nachdem die obige Versuchsserie abgeschlossen war, erschien 1966 eine Arbeit von R. Abeles (50) mit folgenden Ergebnissen: Tritiiertes 1,2-Propandiol überträgt bei der enzymatischen Umlagerung zu Propionaldehyd Tritium auf die C₅-Stellung des 5'-Desoxyadenosylliganden am Coenzym B 12. Bei der Umlagerung von nicht radioaktivem 1,2-Propandiol mit in C₅-Stellung tritiiertem Coenzym B 12 wird Tritium in den gebildeten Propionaldehyd eingebaut.

Der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co AG danke ich für die grosszügige Ueberlassung grösserer Mengen Vitamin B 12.

Die Durchführung der Austausch-Versuche unter hohen Drucken wurde durch das freundliche Wohlwollen des technisch-chemischen Laboratoriums an der ETH unter dem Vorstand von Herrn Prof. Dr. A. Guyer ermöglicht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Folgenden Herren resp. ihren Mitarbeitern danke ich für die Bestimmung nachstehender physikalischer Daten:

Herrn Prof. Dr. W. Simon für die

UV/VIS-Spektren, aufgenommen auf Cary Spektrophotometer Modell 14 für die Charakterisierungen. Für die laufenden Untersuchungen wurde ein Perkin-Elmer Spektrophotograph UV 137 verwendet.

Die Angaben bedeuten: Max: Adsorptionsmaximum, Min: Adsorptionsminimum, Sch: Schulter. Zahlen nach dem Schrägstrich: Extinktion. (Wellenlängen in nm)

IR-Spektren, Perkin-Elmer Gitter-Spektrophotograph 257. Die Intensitätsabschätzungen bedeuten: s stark, m mittel, w schwach (Werte in cm^{-1}).

NMR-Spektren, aufgenommen auf Varian A 60 Spektrometer. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf den Standard von Tetramethylsilan (TMS) $\delta = 0$ ppm.
s = Singlett, m = Multipllett.

Molekulargewichtsbestimmungen, durchgeführt im angegebenen Lösungsmittel nach der thermoelektrischen Methode (vgl. W. Simon (55)).

pK^{*}-Werte, bestimmt in einem 1 : 1 Gemisch Wasser-1,2-Dimethoxyäthan¹⁾ (vgl. W. Simon (56 und 57)).

Herrn PD Dr. J. Seibl für die Massenspektren, aufgenommen auf Massenspektrophotograph AEI MS 2/H oder Hitachi RMU/6A.

Herrn W. Manser für die Mikroanalysen.

1) Fluka, 1,2-Dimethoxyäthan (Monoglym) purum, destilliert über Natriumhydrid.

Ganz speziell danke ich Herrn Dr. A. Menth vom Laboratorium für Festkörperphysik an der ETH (Vorstand Herr Prof. Dr. G. Busch) für die Messungen der magnetischen Suszeptibilität sowie für die Hilfe bei der Interpretation der Resultate. Die Messungen erfolgten nach der Methode von Gouy auf einer automatisch kompensierenden Waage im Vakuum (vgl. M. Huber (58)).

Die Schmelzpunkte wurden in einer Apparatur nach Dr. Tottoli im offenen Röhrchen gemessen und sind nicht korrigiert.

Für die Säulenchromatogramme wurde, wo nichts anderes vermerkt ist, Merck, Kieselgel Korngrösse 0,05 - 0,2 mm verwendet und mit Benzol eingeschlämmt. Für die Schüttsäule wurde ein Verhältnis Durchmesser zu Höhe von 1 : 10 angestrebt.

Die für die Dünnschichtchromatographie verwendeten Platten wurden hergestellt mit Merck, Kieselgel G für Dünnschichtchromatographie nach Stahl, aktiviert während circa vier Stunden bei 140⁰ und ein bis fünf Tage bei RT aufbewahrt. Als Standard-Laufmittel diente ein Gemisch Benzol-Methylacetat 1 : 4.

Kaliumcyanid-Silicagel-Dünnschichtplatten

Silicagel-Dünnschichtplatten obiger Qualität wurden vor Gebrauch mit einer gesättigten methanolischen Kaliumcyanidlösung besprüht und zwei Minuten mit dem heissen Föhn getrocknet.





1,3 g kristallines Vitamin B 12 ($9,6 \cdot 10^{-4}$ Mol) wurden mit 100 ml Methanol versetzt, wobei sich die Substanz erst nach Zugabe einer kalten Lösung von 10 ml konz. Schwefelsäure in 50 Methanol vollständig löste. Die karminrote, an Schwefelsäure circa 1 molare Lösung wurde vier Tage unter sauerstofffreiem Stickstoff (gereinigt nach L. Meites (51)) am Rückfluss gekocht. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer auf ungefähr 20 ml wurde mit 200 ml Wasser verdünnt und unter Rühren mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert, was einen Farbumschlag nach einem dunkleren Rot bewirkte. Die Lösung, durch Zugabe von circa 700 mg festem Kaliumcyanid dunkelviolet geworden, wurde zuerst mit Tetrachlorkohlenstoff und anschliessend mit Methylenchlorid, je mit drei Portionen zu 200 ml extrahiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhielt man 800 mg Tetrachlorkohlenstoff- und 320 mg Methylenchloridextrakt. Letzterer wurde in 30 ml Methanol und 3 ml konz. Schwefelsäure gelöst, noch einmal während zwei Tagen unter reinem Stickstoff rückflussiert und analog wie oben aufgearbeitet. Man erhielt dabei weitere 260 mg Tetrachlorkohlenstoffextrakt, die mit den schon erhaltenen 800 mg vereinigt, in wenig Benzol gelöst und an der 90-fachen Menge Silicagel (75 g), dem 2 g festes Kaliumcyanid beigemischt worden waren, chromatographiert wurden. Die mit 1500 ml Benzol-Methylacetat 2:3 eluierten 990 mg Dicyano-Co(III)-cobester wurden in 100 ml Benzol gelöst, mit 100 ml Hexan versetzt, mit Kristallen aus einem Vorversuch angeimpft und 36 Stunden im Dunklen verschlossen stehen gelassen. Nach je 36 Stunden wurden zweimal je 30 ml Hexan zugesetzt, und nach nochmaligem Stehenlassen während 48 Stunden im Kühlschrank konnten 898 mg violette Nadelchen abgenutscht werden (ϵ in Benzol bei 373 nm = 29'700). Von den 55 mg Mutterlauge kristallisierten aus 5 ml Benzol und 15 ml Hexan weitere 27 mg (ϵ in Benzol bei 373 nm = 28'900), so dass insgesamt 925 mg kristalliner Dicyano-Co(III)-cobester erhalten wurden (Ausbeute = 89 %). Das Produkt zeigte auf einer Kaliumcyanid-Silicagel-Dünnschichtplatte (vgl. S. 66) nur einen Fleck (vgl. Fussnote am Schluss der Charakterisierung).

Zur Charakterisierung gelangten zwei Proben:

Probe A: Aus dem oben beschriebenen Ansatz wie folgt umkristallisiert:
Eine Lösung von 200 mg kristallinem Dicyano-Co(III)-cobester in 20 ml Benzol wurde mit 20 ml Hexan versetzt, angeimpft und 24 Stunden bei RT verschlossen stehen gelassen. Nach Zugabe von weiteren 15 ml Hexan und noch 24 Stunden bei RT und 6 Stunden im Kühlschrank stehen lassen, konnten 198 mg Kristalle abfiltriert werden. Nach zwei weiteren analogen Umkristallisationen dieses Materials erhielt man 190 mg Kristalle, die nach dem Trocknen (zwei Tage bei 0,003 Torr und RT) zur Charakterisierung gelangten (ϵ in Benzol bei 373 nm = 29'500).

Probe B: Aus einem Vorversuch, nach der Umkristallisation aus Benzol-Hexan (ϵ in Benzol bei 373 nm = 29'000)

Analyse	Probe B	C	H	Co	N
$C_{54}H_{73}CoN_6O_{14}$	ber.	59,55	6,76	5,41	7,72
	gef.	59,50	6,79	5,33	7,73

Smp. Probe B: 136 - 138⁰ (unzersetzt gemäss UV/VIS-Spektrum: rel. Bandenintensitäten)*

UV/VIS (in EtOH + 0,1 o/oo Kaliumcyanid) Probe B:

213 nm Max/53'000-260 nm Min/5'900-278 nm Max/11'200
289 nm Min/ 5'900-314 nm Max/9'500-331 nm Min/ 4'800
354 nm Sch /14'500-369 nm Max/30'800-410 nm Min/ 2'100
419 nm Max/ 2'400-442 nm Min/ 1'400-514 nm Sch/ 5'200
545 nm Max/ 8'600-562 nm Min/ 7'600-584 nm Max/ 10'900

UV/VIS (in Benzol) Probe B (vgl. Figur 6, S. 15)

291 nm Min/ 5'800-316 nm Max/ 9'800-327 nm Sch/7'300-337 nm Min/5'500
359 nm Sch/14'400-373 nm Max/29'800-414 nm Min/2'900-424 nm Max/3'400
450 nm Min/ 1'800-520 nm Sch/ 5'100-552 nm Max/9'200-567 nm Min/8'000
591 nm Max/12'000

IR (in Chloroform) Probe A (vgl. Figur 3, S. 12)

2990 m, 2950 m, 2125 w, 1730 s, 1580 m, 1500 m, 1435 m, 1400 m,
1365 m, 1350 m, 1150 m, 1105 m, 1005 m.

* Probe B einmal umkristallisiert aus Methylenchlorid-Diisopropyläther:
Smp.: 153-156⁰ (vgl. Lit. (5)).

NMR 100 MC (in Deuterobenzol) Probe A (vgl. Figur 4, S. 12)

0,97 - 1,64 (Singletthaufen (5 s bei 0,99, 1,13, 1,17, 1,36, 1,49, Total ca. 20 H*))

1,64 - 3,00 (m, (2,07 s, 2,20 s) Total ca. 34 H*)

3,00 - 4,06 (m, (5 s zwischen 3,24 und 3,46) Total 25 H)

5,67 (s 1 H)

* Intensitäten bezogen auf den hier als internen Standard zu 25 Protonen gewählten Abschnitt zwischen 3,00 und 4,06 ppm (vgl. S. 13).

NMR 60 MC (in Deuteriochloroform) Probe A (vgl. Figur 5, S. 13)

0,81 - 1,69 (Singletthaufen (5 s bei 1,20, 1,27, 1,37, 1,52, 1,57) Total ca. 20 H*)

1,69 - 3,17 (m, (2,19 s, 2,23 s) Total ca. 34 H*)

3,17 - 4,06 (m, 4 s zwischen 3,62 und 3,81) Total 25 H)

5,60 (s 1 H)

* Intensitäten bezogen auf den hier als internen Standard zu 25 Protonen gewählten Abschnitt zwischen 3,17 und 4,06 ppm (vgl. S. 13).

MS Probe B Vergleich der Intensitäten der Massen 27 (HCN) und 43 (CH₃CO)

bei 180° 27 = 60 % von 43 (base peak)

bei 210° 27 = 37 % von 43

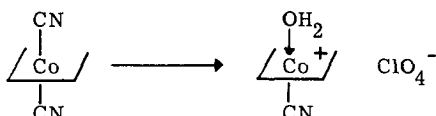
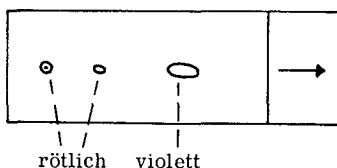
magnetische Suszeptibilität (Kristalle aus einem speziellen Ansatz; kristallisiert aus Benzol-Hexan und 24 Stunden RT 0,003 Torr getrocknet) (ϵ in Benzol bei 373 nm = 28'800)

$$\chi_M(77^\circ\text{K} \ \& \ 293^\circ\text{K}) = -2,77 \cdot 10^{-4} \text{ c.g.s.u./Mol (diamagnetisch)}$$

Erfahrungen aus früheren Ansätzen:

Bei Kristallisation aus Methylenchlorid-Hexan ergab die Mikroanalyse falsche Werte, da Methylenchlorid offenbar nur sehr schwer aus den Kristallen zu entfernen ist. Chromatographie an Silicagel ohne festes Kaliumcyanid und Eluieren mit Chloroform verringerten die Ausbeute auf ca. 65 %. Auf normalen Silicagel-Dünnschichtplatten wurde der Dicyano-Co(III)-cobester zersetzt. Auf Kaliumcyanid-Silicagel-Dünnschichtplatten zeigte dasselbe Material nur einen violetten Fleck.

Analysenreines Material auf unbehandelter Silicagel-Platte:



100 mg kristalliner Dicyano-Co(III)-cobester ($9,2 \cdot 10^{-4}$ Mol) wurden in 20 ml Methylenechlorid¹⁾ gelöst und mit 10 ml 30%-iger Perchlorsäure drei Minuten vibriert. Nach Absaugen der entstandenen Blausäure am Hausvakuum von 14 Torr bei RT trennte man im Scheidetrichter die orange, organische Phase von der Säure ab, wusch mit 20 ml Wasser und filtrierte durch Watte. Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknen des Rückstandes am HV während 24 Stunden ergaben 103 mg (96 %) amorphes Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorat. Da das Produkt weder aus dem Gemisch Benzol-Hexan noch Methylenechlorid-Hexan kristallisierte, wurde auf eine Mikroanalyse verzichtet.

Zur spektroskopischen Charakterisierung gelangte das Rohprodukt.

UV/VIS (in Benzol) (vgl. Figur 7, S. 19)

275 nm Max/12'000-292 nm Min/6'600-326 nm Max/8'900-331 nm Min/13'800
 356 nm Max/22'700-407 nm Sch/5'700-427 nm Min/3'550-490 nm Max/ 9'000
 514 nm Min/ 7'500-521 nm Max/7'700

IR (in Chloroform)

3400 w (breit), 2950 m, 2135 w, 1730 s, 1605 w, 1579 m, 1495 m, 1438 m,
 1350 m, 1148 m, 1130 m, 1018 m

NMR (in Deuteriochloroform + 1 Tropfen Trifluoressigsäure)

1,11 - 1,82 (Signalhaufen, (1,26 s), Total ca. 24 H*)
 1,82 - 2,93 (m, (2,33 s, 2,38 s) Total ca. 27 H*)
 2,93 - 4,29 (m, (6 s zwischen 3,63 und 3,82) Total 25 H)

1) In diesem Versuch wurde ausschliesslich Methylenechlorid verwendet, das vor Gebrauch durch basisches Aluminiumoxid filtriert worden war.

6,48 (s 1 H)

* Intensitäten bezogen auf den hier als internen Standard zu 25 Protonen gewählten Abschnitt zwischen 2,93 und 4,29 ppm (vgl. S. 13).

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 27 (HCN), 43 (CH₃CO) und 50 (CH₃Cl)

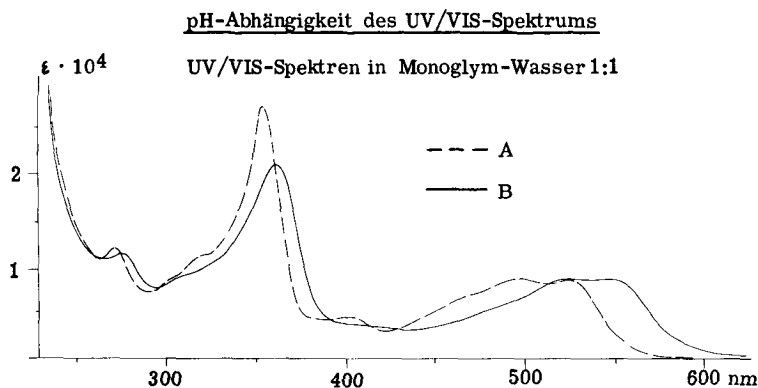
bei 210° 27 (base peak) = 345 % von 43
50 = 3 % von 43

bei 225° 27 (base peak) = 208 % von 43
50 = 9 % von 43

bei 255° 27 = 3 % von 43 (base peak)
50 = 34 % von 43

Dünnschichtchromatographisches Verhalten:

Das Produkt zeigte auf einer Silicagel-Platte mehrere orange und rötliche ineinander fließende Flecken.



- A 406 μ Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorat ($3,5 \cdot 10^{-7}$ Mol) in 10 ml Gemisch Monoglym¹⁾ - Wasser 1:1.
216 nm Max/49'000-265 nm Min/10'300-273 nm Max/11'700-291 nm Min/7'300
324 nm Sch /11'700-355 nm Max/28'100-404 nm Sch / 5'000-423 nm Min/3'400
498 nm Max/ 9'000-513 nm Min/ 8'500-528 nm Max/ 9'000
- B nach Zusatz von 3 Tropfen 0,1 n Tetramethylammoniumhydroxid
220 nm Max/43'600-265 nm Min/10'500-275 nm Max/11'000-294 nm Min/7'500
360 nm Max/20'500-438 nm Min/ 3'100-524 nm Max/ 8'400-547 Sch/8'400

1) Fluka, 1,2-Dimethoxyaethan, vor Gebrauch über Natriumhydrid destilliert.

Durch Zugabe von 1 Tropfen konz. Perchlorsäure erhielt man wieder Spektrum A, wobei die Extinktionen wegen der Verdünnung etwas kleiner waren.

214 nm Max/50'000-264 nm Min/11'000-273 nm Max/12'200-292 nm Min/7'800
323 nm Sch /11'600-354 nm Max/27'300-404 nm Sch / 5'000-498 nm Max/9'100
513 nm Min/ 8'600-526 nm Max/ 9'000

Auf Grund einer Mikrotitration in Monoglym-Wasser 1:1 kann der an der Grenze des Messbereichs liegende pK^* -Wert zu > 11 abgeschätzt werden.



100 mg kristalliner Dicyano-Co(III)-cobester ($9,2 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden in 15 ml Methylenchlorid gelöst und mit 10 ml 30%-iger Perchlorsäure drei Minuten vibriert. Nach Absaugen der entstandenen Blausäure am Vakuum von 14 Torr bei RT wurde die orange Methylenchlorid Phase im Scheidetrichter von der Säure abgetrennt und zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Durch Schütteln mit 50 ml 15%-iger wässriger Natriumchlorid Lösung färbte sich die organische Phase rasch weinrot. Nach Abtrennen von der wässrigen Phase und Entfernen des Methylenchlorids am Rotationsverdampfer wurden die 107 mg Rohprodukt in wenig Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und an 10 g Silicagel, denen 1 g festes Natriumchlorid beigemischt worden war, chromatographiert¹⁾. Nach einer Vorfraktion von 5 mg violetterem Produkt mit 200 ml Chloroform konnten mit weiteren 500 ml Chloroform 76 mg weinroter Chloro-cyano-Co(III)-cobester eluiert werden. In 10 ml Methylenchlorid gelöst, mit 60 ml Hexan versetzt und mit Kristallen aus einem Vorversuch angeimpft liess man verschlossen stehen. Nach drei Tagen gab man weitere 20 ml Hexan zu und liess 24 Stunden stehen, worauf 62 mg dunkelrote Plättchen abfiltriert werden konnten (60%. ϵ in Benzol bei 371 nm = 22'200).

Zur Charakterisierung gelangte eine dreimal aus Methylenchlorid-Hexan umkristallisierte und 24 Stunden bei 0,003 Torr und RT getrocknete Probe (ϵ in Benzol bei 370 nm = 22'500) aus einem analogen Ansatz.

1) Merck, Kieselgel 0,05 - 0,2 mm / eingeschlämmt mit Tetrachlorkohlenstoff.

Analyse (zusätzlich zwei Tage unter gleichen Bedingungen getrocknet)

$C_{53}H_{73}ClCoN_5O_{14}$	C	H	Cl	Co	N
ber.	57,94	6,70	3,23	5,37	6,38
gef.	57,88	6,77	2,89	5,11	6,30

§ 3,07

§ Zweite Chloranalyse aus einer Probe aus einem Vorversuch gleicher Reinheit.

Mol. Gew. (in Methylenchlorid)

berechnet : 1098

gefunden : 1111 bei 30°C c = 3,589 mg/g Lsm

Smp. 137 - 140° (unzersetzt gemäss UV/VIS-Spektrum; rel. Bandenintensitäten)

UV/VIS (in Benzol) (vgl. Figur 8, S. 22)

306 nm Min/7'700-316 nm Sch/ 8'300-332 nm Sch/10'000-370 nm Max/22'500

405 nm Min/3'100-420 nm Max/ 3'600-439 nm Min/ 2'200-531 nm Max/ 9'500

544 nm Min/9'000-565 nm Max/10'800

IR (in Chloroform)

2940 m, 2120 w, 1726 s, 1578 m, 1496 m, 1431 m, 1360 m, 1350 m,

1200 breit, 1160 m, 1150 m, 1100 m, 1000 m

NMR (in Deuteriochloroform)

1,10 - 1,97 (Singletthaufen, (6 s bei 1,25, 1,31, 1,42, 1,47, 1,64, 1,88)

Total ca. 24 H*)

1,97 - 3,00 (m, (2,25 s, 2,30 s) Total ca. 26 H*)

3,00 - 4,47 (m, (6 s zwischen 3,62 und 3,78) Total 25 H)

5,95 (s 1 H)

* Intensitäten bezogen auf den hier als internen Standard zu 25 Protonen gewählten Abschnitt zwischen 3,00 und 4,47 ppm (vgl. S. 15).

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 27 (HCN), 43 (CH₃CO) und 50 (CH₃Cl)

bei 175° 27 (base peak) = 210 % von 43 und 1'700 % von 50

50 = 11 % von 43

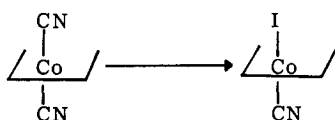
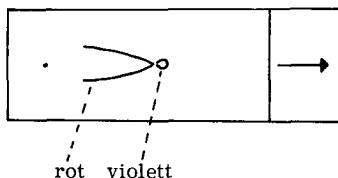
bei 187° 27 (base peak) = 250 % von 43 und 290 % von 50

50 = 87 % von 43

bei 195° 27 = 28 % von 43 (base peak) und 43 % von 50
 50 = 67 % von 43
 bei 200° 27 = 5 % von 43 (base peak) und 22 % von 50
 50 = 23 % von 43

Dünnschichtchromatographisches Verhalten:

Analysenreines Material zeigte auf einer Silicagelplatte folgendes Bild:



150 mg kristalliner Dicyano-Co(III)-cobester ($1,38 \cdot 10^{-4}$ Mol) wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und während zwei Minuten mit 10 ml 30%-iger Perchlorsäure vibriert. Im Scheidetrichter von der Säure abgetrennt und zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen wurde die orangerote Methylenchloridphase mit 10 ml 1%-iger, wässriger Kaliumjodidlösung geschüttelt, wobei die Farbe sofort nach blauviolett umschlug. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die 180 mg Rohprodukt, die im Dünnschichtchromatogramm drei Flecken zeigten, a) braunrot $R_f = 0,6$ (schwach), b) blauviolett $R_f = 0,5$ (stark), c) rotviolett $R_f = 0,3$ (mittel) wurden in wenig Benzol gelöst und an 14 g Silicagel chromatographiert. Nach einer Vorfraktion von 21 mg Dijodo-Co(III)-cobester, die mit 280 ml Benzol-Methylacetat 4 : 1 eluiert worden waren, erhielt man mit 560 ml Benzol-Methylacetat 7 : 3 138 mg blauvioletten Jodo-cyano-Co(III)-cobester. Aus 20 ml Benzol und 50 ml Hexan nach Animpfen mit Kristallen aus einem Vorversuch und verschlossen Stehen lassen im Dunkeln während 48 Stunden, wobei nach 24 Stunden nochmals 40 ml Hexan zugegeben wurden, kristallisierten 129 mg schwarzblaue Tetraeder.

Da die 10 mg Mutterlauge nicht mehr kristallisiert werden konnten, betrug die Ausbeute 78 % (ϵ in Benzol bei 375 nm = 16'100). Eine einmal aus Benzol-Hexan umkristallisierte Probe hatte eine Extinktion von 17'800. Zur Charakterisierung gelangte eine einmal aus Benzol-Hexan umkristallisierte und drei Tage bei 0,003 Torr getrocknete Probe (ϵ in Benzol bei 375 nm = 18'100) aus einem anderen Ansatz.

Analyse (Probe zusätzlich 48 Stunden über P_2O_5 getrocknet, was einen Gewichtsverlust von 1,93 % bewirkte)

$C_{53}H_{73}CoJN_5O_{14}$		C	H	J	N
MG = 1'190	ber.	53,49	6,18	10,66	5,89
	gef.	53,40	6,14	10,50	5,76

Smp. 145 - 147° (unzersetzt gemäss UV/VIS-Spektrum; rel. Bandenintensitäten)

UV/VIS (in Benzol) (vgl. Figur 9, S. 24)

304 nm Sch/15'500-342 nm Min/8'500-375 nm Max/18'100-424 nm Sch/3'000
459 nm Min/ 1'600-561 nm Max/8'500-575 nm Min/ 8'300-596 nm Max/9'400

UV/VIS (in absolutem Methanol)

(Aufnahme auf Perkin-Elmer Spektrophotograph UV 137) (vgl. Figur 9, S. 24)

273 nm Max/12'600-291 nm Min/8'200-323 nm Sch/13'600-352 nm Max/26'400
400 nm Sch/ 5'300-424 nm Min/3'800-490 nm Max/ 8'800-516 nm Sch/7'800

IR (in Chloroform)

2950 m, 2130 w, 1730 s, 1608 w, 1580 m, 1497 m, 1478 w, 1440 m,
1392 w, 1353 m, 1150 m, 1105 m, 1005 m

NMR (in Deuterobenzol)

0,85 - 1,78 (Singletthaufen, (5 s bei 1,02, 1,20, 1,27, 1,48, 1,70)

Total ca. 20 H*)

1,78 - 3,03 (m, (2,13 s, 2,26 s) Total ca. 27 H*)

3,03 - 4,18 (m, 5 s zwischen 3,28 und 3,48, Total 25 H)

6,21 (s 1 H)

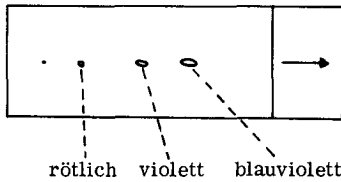
* Intensitäten bezogen auf den hier als internen Standard zu 25 Protonen gewählten Abschnitt zwischen 3,03 und 4,8 ppm (vgl. S. 13).

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 27 (HCN), 43 (CH₃CO), 127 (J) und 142 (CH₃J)

bei 185° 27 = 9 % von 142
127 = 35 % von 142
142 = 600 % von 43
bei 205° 27 = 49 % von 142
127 = 50 % von 142
142 = 55 % von 43 (base peak)

Dünnschichtchromatographisches Verhalten:

Analysenreines Material zeigte auf einer Silicagel-Platte folgendes Bild:

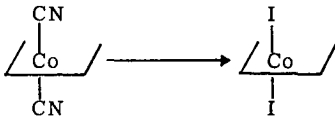


Von einer Lösung von 3 mg Chloro-cyano-Co(III)-cobester in 5 ml Wasser-Methanol 1 : 1 wurden 0,5 ml ($2,7 \cdot 10^{-7}$ Mol) in eine mit verdünnter Flussäure hydrophobisierte UV-Zelle gegeben, durch deren Oeffnung ein am Rand dicht abschliessender Gummischlauch gesteckt worden war. Mit einer Schlauchklemme konnte die Zelle luftdicht verschlossen werden. Durch den Schlauch gab man 3 ml Aether-Hexan 1 : 1 Gemisch und 50 mg Natriumborhydrid zu, worauf unter schwacher Wasserstoffentwicklung die Reduktion ablief. Durch kurzes Schütteln und Druckausgleich durch die Schlauchklemme war nach drei Minuten die obere Phase grün und die untere violett gefärbt. Letztere wurde durch Umkehren der Zelle unter Ausnützung des Ueberdrucks durch den Schlauch so weit abgelassen, dass sie bei der Aufnahme des UV/VIS-Spektrums nicht mehr störte. Bei fest verschlossener Schlauchklemme war die Wasserstoffentwicklung nur noch gering.

Nach der Aufnahme des Spektrums wurde mit einer Injektionsspritze die untere, violette Phase noch vollständig herausgesogen. Nach Auffüllen der beim Luftkontakt rötlich gewordenen Lösung mit Monoglym Wasser 1 : 1 Gemisch auf 3,5 ml wurden 2 mg festes Kaliumcyanid zugesetzt und drei Minuten geschüttelt. Das UV/VIS-Spektrum dieser violetten Lösung stimmte mit demjenigen von authentischem Dicyano-Co(III)-cobester überein. Durch Vergleich der Extinktion bei 373 nm konnte auf die Konzentration der Co(I)-cobester Lösung geschlossen werden. Um im Gebiet zwischen 400 - 600 nm grössere Absorptionen zu erhalten, wurde ein zweiter Versuch, ausgehend von 1 ml Chloro-cyano-Co(III)-cobester Lösung und 2,5 ml Aether-Hexan 1:1 Gemisch durchgeführt.

UV/VIS (in Aether-Hexan 1:1) des Co(I)-cobesters (vgl. Figur 10, S. 28)

282 nm Max/39'000-345 nm Min/10'800-394 nm Max/38'000-439 nm Sch/4'100
459 nm Min/ 3'450-465 nm Max/ 3'500-478 nm Sch / 3'400-504 nm Min/1'800
576 nm Max/ 4'300



200 mg kristalliner Dicyano-Co(III)-cobester ($1,84 \cdot 10^{-4}$ Mol) wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit 15 ml 30%-iger Perchlorsäure während zwei Minuten vibriert. Nach Absaugen der entstandenen Blausäure am Vakuum bei RT wurde die orange Methylenchlorid-Phase im Scheidetrichter von der Säure abgetrennt, zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in 30 ml Methanol gelöst und in einen 500 ml Scheidetrichter gegeben, in dem je 150 ml Aether und Hexan sowie 30 ml Wasser vorgelegt waren. Nach Zugabe von ca. 1,3 g Natriumborhydrid wurde der Scheidetrichter mit einem flachen NS 29 Polystopfen, welcher mit einem heissen Glasstab an einer Stelle etwas dünner gemacht worden war, verschlossen. Da die Reduktion unter starker Wasserstoffentwicklung verlief, musste jeweils nach kurzem Schütteln der Ueberdruck durch sorgfältiges Öffnen des Hahns ausgeglichen werden. Die obere Phase, die vor der Reduktion farblos war, wurde am Anfang schwach rot, färbte sich jedoch mit fortschrei-

tender Reaktion dunkelgrün. Als nach ca. sieben Minuten die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurde die nun violette untere Phase unter Ausnützung des Ueberdrucks im Scheidetrichter abfließen gelassen. (Die Aufarbeitung dieser Lösung wird später besprochen.)

In die dunkelgrüne Aether-Hexan-Phase spritzte man nun durch den vorbereiteten Polystopfen eine Lösung von 85 mg frisch sublimiertem Jod ($3,4 \cdot 10^{-4}$ Mol) in 1,5 ml Aether ein. Die sofort auftretende braungrüne Trübung verschwand nach vollständiger Jodzugabe, und man erhielt eine klare, weinrote Lösung. Nach kurzem Umschwenken öffnete man den Scheidetrichter, spülte das Reaktionsgemisch mit 30 ml Benzol in einen Rundkolben und entfernte die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. In wenig Benzol gelöst zeigten die 155 mg Rohprodukt im Silicagel Dünnschichtchromatogramm vier Flecken:

a) braunrot $R_f = 0,6$ (stark), b) blauviolett $R_f = 0,3$ (schwach), c) braungrün $R_f = 0,1$ (sehr schwach), d) braungrün $R_f = 0,0$ (sehr schwach).

Aus einem Chromatogramm an der 90-fachen Menge Silicagel (18 g) konnten mit 600 ml Benzol-Methylacetat 4 : 1 138 mg braunroter Dijodo-Co(III)-cobester eluiert werden. Mit 250 ml Benzol-Methylacetat 3:2 wurden 17 mg blauviolette Substanz eluiert, welche UV/VIS-spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch mit Jodo-cyano-Co(III)-cobester identisch waren. Der Dijodo-Co(III)-cobester wurde in 15 ml Benzol gelöst, mit 80 ml Hexan versetzt, mit Kristallen aus einem Vorversuch angeimpft und 48 Stunden bei RT verschlossen im Dunkeln stehen gelassen. Nach weiteren 24 Stunden im Kühlschrank konnten 128 mg (59 %) violette Nadelchen abgenutscht werden (ϵ in Benzol bei 359 nm = 26'500). Aus der Mutterlauge kristallisierten aus Benzol-Hexan weitere 10 mg (5 %) gleicher Reinheit.

Zur Charakterisierung gelangte eine dreimal aus Benzol-Hexan umkristallisierte und zwei Tage bei 0,003 Torr und RT getrocknete Probe (ϵ in Benzol bei 358 nm = 26'300) aus einem früheren Ansatz.

Analyse (zusätzlich noch 24 Stunden unter denselben Bedingungen getrocknet)

		C	H	Co	J	N
$C_{52}H_{73}CoJ_2N_4O_{14}$	ber.	48,38	5,70	4,57	19,66	4,34
MG = 1291	gef.	48,49	5,65	4,39	19,52	4,39

Mol. Gew. (in Benzol)

berechnet: 1291

gefunden: 1338 bei 25°C c = 6,291 mg/g Lsm

Smp. 158 - 160° (unzersetzt gemäss UV/VIS-Spektrum; rel. Bandenintensitäten)

UV/VIS (in Benzol)

301 nm Min/9'600-358 nm Max/26'300-371 nm Sch/25'700-393 nm Sch/17'800

428 nm Min/3'900-492 nm Max/ 8'200-538 nm Min/ 6'700-562 nm Max/ 7'600

584 nm Min/6'500-604 nm Max/ 7'600

UV/VIS (in Feinsprit)

206 nm Min/47'300-216 nm Max/54'000-246 nm Min/12'200-267 nm Max/20'500

282 nm Min/16'600-316 nm Max/20'800-341 nm Sch/15'400-388 nm Min/ 4'800

470 nm Max/ 9'800

IR (in Nujol)

1735 s, 1610 w, 1572 m, 1540 w, 1490 m, 1417 w, 1295 w, 1251 w,

1220 m, 1160 m, 1100 m

IR (in Kaliumbromid Pille)

2950 m, 1732 s, 1610 (breit) w, 1570 m, 1490 m, 1431 m, 1292 w, 1249 w,

1200 m, 1160 m, 1100 m

NMR (in Deuterobenzol) (vgl. Figur 13, S. 36)

0,84 - 1,62 (Signalhaufen, Total ca. 17 H*)

1,62 - 2,94 (unstrukturierter Signalhaufen, Total ca. 31 H*)

2,94 - 3,71 (m, (5 s zwischen 3,27 und 3,47) Total 25 H)

* Intensitäten bezogen auf den hier als internen Standard zu 25 Protonen
gewählten Abschnitt zwischen 2,94 und 3,71 ppm (vgl. S. 15).

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 43 (CH₃CO), 127 (J) und 142 (CH₃J)

bei 200° 127 = 23 % von 142

142 = 40 % von 43

bei 208° 127 = 36 % von 142 (base peak)

142 = 1180 % von 43

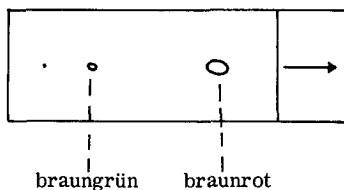
magnetische Suszeptibilität (Kristalle, aus einem speziellen Ansatz kristallisiert
aus Benzol-Hexan und 24 Stunden bei RT und 0,003
Torr getrocknet. (ε in Benzol bei 358 nm = 25'800).

χ_M (77°K) = - 6,11 · 10⁻⁴ c. g. s. u. /Mol (diamagnetisch)

χ_M (293°K) = - 4,70 · 10⁻⁴ c. g. s. u. /Mol (diamagnetisch)

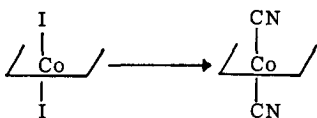
Dünnschichtchromatographisches Verhalten:

Analysenreines Material zeigte auf einer Silicagel-Platte folgendes Bild.



Aufarbeiten der wässerigen, violetten Phase aus dem Reduktionsgemisch

Die violette Lösung wurde mit zwei Portionen Methylenchlorid zu je 40 ml ausgeschüttelt, wodurch die wässrige Phase fast farblos wurde. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 45 mg violetteres Material, welches nach Zusatz von Kaliumcyanid dem Dicyano-Co(III)-cobester UV/VIS-spektroskopisch ähnlich war, jedoch unter den normalen Bedingungen im Dünnschichtchromatogramm nicht lief. Dieses Material wurde aufgehoben und durch Nachveresterung mit Methanol und konz. Schwefelsäure partiell zu Dicyano-Co(III)-cobester aufgearbeitet.



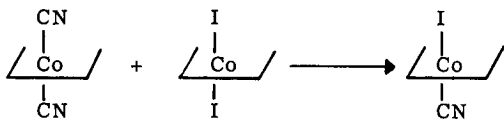
44 mg kristalliner Dijodo-Co(III)-cobester ($3,42 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden in 20 ml Benzol¹⁾ gelöst und während 90 Minuten mit sauerstofffreiem Stickstoff durchgeblasen. (Darstellung vgl. (51)). Nach dem Einspritzen von 0,25 ml einer 0,6 molaren wässerigen Kaliumcyanid Lösung ($1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol) rührte man 60 Minuten un-

1) Merck, Benzol (kristallisierbar).

ter Stickstoff, wobei sich die Farbe von weinrot nach violett änderte. Das am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreite Rohprodukt wurde in wenig Benzol aufgenommen und durch Chromatographie an 3 g Silicagel vom überschüssigen Kaliumcyanid abgetrennt. Der mit 100 ml Methylacetat vollständig eluierte, violette Dicyano-Co(III)-cobester kristallisierte aus 5 ml Benzol und 10 ml Hexan nach Animpfen mit authentischem Material innerhalb von 40 Stunden fast quantitativ. Die erhaltenen 36,6 mg Kristalle (98,5%) waren sowohl dünnschichtchromatographisch wie auch UV/VIS-spektroskopisch (ϵ in Benzol bei 371 nm = 29'400) mit reinem Dicyano-Co(III)-cobester identisch.

UV/VIS (in Benzol) (Aufnahme auf Perkin-Elmer Spektrophotograph UV 137)

294 nm Min/ 6'000-316 nm Max/ 9'900-328 nm Sch/7'800-339 nm Min/5'600
 358 nm Sch/14'200-373 nm Max/29'400-415 nm Min/2'600-426 nm Max/3'100
 455 nm Min/ 1'600-521 nm Sch/ 4'900-555 nm Max/9'000-570 nm Min/7'800
 594 nm Max/11'200



21,8 mg kristalliner Dicyano-Co(III)-cobester ($2 \cdot 10^{-5}$ Mol) und 25,8 mg kristalliner Dijodo-Co(III)-cobester ($2 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden zusammen in 20 ml absolutem Benzol¹⁾ gelöst und verschlossen bei RT gerührt. An Hand von Silicagel-Dünnschichtchromatogrammen konnte das Fortschreiten der Reaktion gut verfolgt werden. Zeigte dieses nach 20 Minuten Reaktionszeit drei ungefähr gleich intensive Flecken a) braunrot $R_f = 0,6$ (Dijodo-Co(III)-cobester), b) blau-violett $R_f = 0,4$ (Produkt), c) violett $R_f = 0,15$ (Dicyano-Co(III)-cobester), so waren bei Reaktionsabbruch nach zwölf Stunden die den Edukten entsprechenden Flecken a) und c) im Verhältnis zu b) sehr viel schwächer. Nach dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer auf circa 5 ml wurde an 5 g Silicagel chromatographiert. Nach einer braunroten Vorfraktion von 4 mg Dijodo-Co(III)-cobester eluiert mit 100 ml Benzol-Methylacetat 4:1 wurden mit 550 ml Benzol-Methylacetat 7:3 50 mg

1) Merck, Benzol (kristallisierbar).

blauviolette Substanz erhalten. In 20 ml Benzol gelöst und mit 60 ml Hexan versetzt liess man nach Animpfen mit Kristallen aus einem Vorversuch 12 Stunden verschlossen stehen. Nach Zugabe von 10 ml Hexan und weiteren 12 Stunden konnten 39 mg schwarzviolette Kristalle isoliert und als Jodo-cyano-Co(III)-cobester identifiziert werden (82 %, ϵ in Benzol bei 375 nm = 17'100). Aus der Mutterlauge kristallisierten weitere 3 mg (6 %) gleicher Reinheit. Dieses Produkt wurde 24 Stunden bei 0,003 Torr und RT getrocknet und im IR-, NMR- und MS-Spektrum charakterisiert. Zur Analyse, Schmelzpunkt- und Molekulargewichtsbestimmung wie auch für das UV/VIS-Spektrum wurde eine zweimal aus Benzol/Hexan umkristallisierte und 48 Stunden bei 0,003 Torr und RT getrocknete Probe des oben beschriebenen Ansatzes verwendet.

Analyse		C	H	Co	J	N
$C_{53}H_{73}CoJN_5O_{14}$	ber.	53,49	6,18	4,96	10,67	5,89
MG = 1190	gef.	52,46	5,93	5,06	9,77	5,55

Mol. Gew. (in Benzol)

berechnet: 1190

gefunden: 1145 bei 25°C c = 7,604 mg/g Lsm

Smp. 146 - 148° (unzersetzt gemäss UV/VIS-Spektrum; rel. Bandenintensitäten)

UV/VIS (in Benzol)

303 nm Sch/15'000-342 nm Min/8'700-375 nm Max/17'600-426 nm Sch/3'400
458 nm Min/ 2'200-560 nm Max/8'500-575 nm Min/81'000-597 nm Max/9'100

IR (in Chloroform)

2970 m, 2950 m, 2130 w, 1730 s, 1610 w, 1580 m, 1497 m, 1438 m,
1390 m, 1332 m, 1105 m, 1008 m

NMR (in Deuterobenzol)

0,85 - 1,78 (Singletthaufen (5 s bei 1,02, 1,20, 1,27, 1,48, 1,70)

Total ca. 25 H*)

1,78 - 3,03 (m, (2,15 s, 2,26 s) Total ca. 31 H*)

3,03 - 4,18 (m, 5 s zwischen 3,28 und 3,48, Total 25 H)

6,20 (s 1 H)

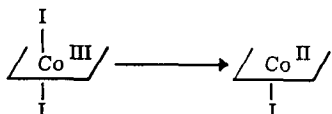
* Intensitäten bezogen auf den hier als internen Standard zu 25 Protonen gewählten Abschnitt zwischen 3,03 und 4,18 ppm (vgl. S. 15).

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 27 (HCN), 43 (CH₃CO), 127 (J) und 142 (CH₃J)

bei 175°	27 = 112 % von 142
	127 = 27 % von 142
	142 = 73 % von 43
bei 220°	27 = 70 % von 142
	127 = 27 % von 142
	142 = 430 % von 43

Dünnschichtchromatographisches Verhalten:

Die mikroanalytisch untersuchte Probe zeigte auf einer Silicagel-Platte das gleiche Bild wie Jodo-cyano-Co(III)-cobester (vgl. S. 76).



90 mg kristalliner Dijodo-Co(III)-cobester ($7,0 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden in 30 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 40 g Eis mit 15 ml 0,1 n Natriumthiosulfat-lösung fünf Minuten lang geschüttelt. Die anfangs braunrote Lösung verfärbte sich während der Reduktion braungrün. Die organische Phase wurde abgetrennt und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die 110 mg Rohprodukt, die im Dünnschichtchromatogramm vier Flecken zeigten, a) braunrot $R_f = 0,6$ (mittel), b) braun $R_f = 4$ (schwach), c) grün $R_f = 0,2$ (stark), d) braungrün $R_f = 0,0$ (schwach), wurden in wenig Benzol aufgenommen und an 10 g Silicagel chromatographiert. Mit 210 ml Benzol-Methylacetat 4:1 wurden 15 mg Substanz eluiert, welche mit Dijodo-Co(III)-cobester dünnschichtchromatographisch identisch waren. Mit 420 ml Benzol Methylacetat 1:1 konnten 56 mg grüner Jodo-Co(II)-cobester eluiert werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer nahm man in 6 ml Methylacetat¹⁾ auf, versetzte mit 25 ml Hexan und impfte mit Kristallen aus einem Vorversuch an. Die nur schwach trübe Lösung wurde zwei Tage verschlossen bei RT im Dunkeln stehen gelassen, wodurch 45 mg (55 %) grün-

1) Methylacetat, vor Gebrauch zweimal durch Kaliumcarbonat (Merck p.a.) filtriert.

schwarzer Nadelchen erhalten wurden (ϵ in Benzol bei 323 nm = 21'400).

Aus den 10 mg Mutterlauge kristallisierten aus Benzol-Hexan nach Animpfen weitere 3 mg (3,8 %) (ϵ in Benzol bei 323 nm = 20'700).

Da die eluierten 15 mg Dijodo-Co(III)-cobester 13 mg Kristalle ergaben, die die gleiche Reinheit wie das Edukt hatten (ϵ in Benzol bei 358 nm = 26'200), können die Ausbeuten auch auf umgesetztes Edukt berechnet werden. Diese betragen dann 65 % resp. 4,5 %.

Zur Charakterisierung gelangten zwei Proben aus früheren Ansätzen:

Probe A: zweimal umkristallisiert aus Benzol-Pentan und zwei Tage bei 0,003 Torr und RT getrocknet (ϵ in Benzol bei 323 nm = 21'600).

Probe B: zweimal aus Benzol-Pentan und einmal aus Methylacetat-Hexan umkristallisiert und drei Tage bei RT und 0,003 Torr getrocknet (ϵ in Benzol bei 323 nm = 21'300).

Analyse		C	H	Co	J	N
$C_{52}H_{73}CoJN_4O_{14}$	ber.	53,66	6,32	5,06	10,90	4,81
Probe A	gef.	53,42	6,39	5,31	10,83	4,89
Probe B*	gef.	53,48	6,32	5,15	10,99	4,81

* (zusätzlich 24 h über P_2O_5 getrocknet: 1,38 % Gewichtsverlust)

Mol. Gew. (in Benzol)

berechnet: 1163

gefunden: 1115 (Probe A) bei 25°C c = 8,875 mg/g Lsm

Smp. Probe B 189 - 191°C (gemäss UV/VIS-Spektrum unter Zersetzung)

UV/VIS (in Benzol) Probe B (vgl. Figur 14, S. 39)

279 nm Min/14'200-299 nm Max/20'500-309 nm Min/19'800-323 nm Max/21'600

365 nm Sch/ 9'600-409 nm Min/ 7'000-435 nm Max/ 8'500-482 nm Min/ 7'500

492 nm Max/ 7'600-558 nm Min/ 2'300-603 nm Max/ 2'900-638 nm Sch/ 2'400

UV/VIS (in Feinsprit) Probe B (vgl. Figur 15, S. 39)

216 nm Max/40'500-246 nm Min/8400-266 nm Max/16'800-279 nm Min/11'800

316 nm Max/25'000-382 nm Min/5400-415 nm Sch/ 6'800-469 nm Max/10'700

IR (Nujol) Probe B

1730 s, 1610 w, 1595 w, 1560 m, 1530 w, 1200 m, 1150 m

IR (Kaliumbromid Pille) Probe A

2940 m, 1730 s, 1610 w, 1592 m, 1560 m, 1530 m, 1480 m, 1430 m,
1350 m, 1200 m, 1158 m, 1100 m, 1000 m

NMR (in Deuterobenzol) Probe A (vgl. Figur 13, S. 36)

paramagnetisch; breiter Hügel zwischen 3,0 und 3,9

MS Probe A Vergleich der Intensitäten der Massen 43 (CH_3CO), 127 (J)
und 142 (CH_3J)

bei 180° 127 = 31 % von 142 (base peak)

142 = 168 % von 43

bei 203° 127 = 36 % von 142 (base peak)

142 = 220 % von 43

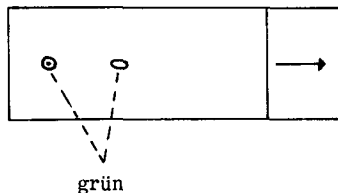
magnetische Suszeptibilität (Kristalle aus einem speziellen Ansatz, kristal-
lisiert aus Methylacetat-Hexan und 48 Stunden RT
0,003 Torr getrocknet) (ϵ in Benzol bei
323 nm = 21'200)

χ_M (77°K) = - $5,06 \cdot 10^{-4}$ c.g.s.u./Mol (diamagnetisch)

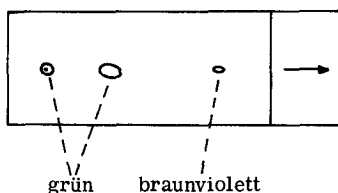
χ_M (293°K) = - $6,03 \cdot 10^{-4}$ c.g.s.u./Mol (diamagnetisch)

Erfahrungen aus früheren Ansätzen

Das Produkt ist in kristalliner Form oder gelöst in abs. Benzol über min-
destens vier Tage an der Luft stabil (vgl. S. 46). Während die Kristallisation
unter Stickstoffatmosphäre keine Vorteile brachte, ist es ratsam, diese Operation
und vor allem die Säulenchromatographie mit entgasten, sauerstofffreien Lösungs-
mitteln durchzuführen. Analysenreines Material zeigte auf Silicagel-Dünnschicht-
platten aufgetragen und laufen gelassen bei Laboratoriumsbedingungen norma-
lerweise kein oxidiertes braunviolettes Produkt (Dijodo-Co(III)-cobester).



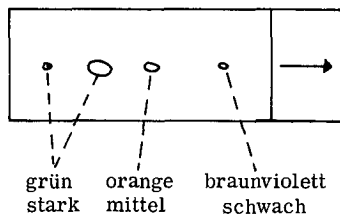
Eine solche Nebenreaktion wurde in einigen Fällen auf mehr als eine Woche alten Silicagel-Platten beobachtet.



Katalytische Hydrierung von Dijodo-Co(III)-cobester

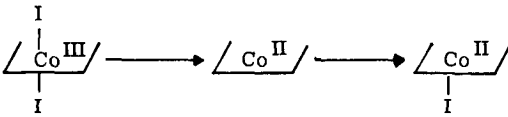
In früheren Versuchen wurde Dijodo-Co(III)-cobester in benzolischer Lösung bei RT mit Wasserstoff (1 at) über einem Platinoxid-Katalysator reduziert (20 mg Edukt, 13 mg Katalysator, 10 ml abs. Benzol). Nach einer Stunde Reaktionszeit war die anfänglich braunrote Lösung braungrün geworden und zeigte im UV/VIS-Spektrum die charakteristischen Jodo-Co(II)-cobester Absorptionsbanden bei 304 nm, 324 nm, 369 nm (Sch), 440 nm, 491 nm, 604 nm und 638 nm (Sch) in den entsprechenden Intensitäten.

Im Dünnschichtchromatogramm jedoch zeigte diese Substanz an Stelle des beim Rohprodukt der Natriumthiosulfat-Reduktion beobachteten schwachen braunen Flecken ($R_f = 0,4$) einen intensiveren orangen ($R_f = 0,5$).



Durch anschließende Säulenchromatographie an Silicagel konnte dieses orange Nebenprodukt nicht abgetrennt werden, und die Kristallisation des mit Benzol-Methylacetat 1:4 eluierten grünen Produkts gelang nicht oder nur sehr schlecht.

Kristallisierbares Eluat erhielt man erst nach zweimaliger Chromatographie an Silicagel, dem ca. 20 % pulverisiertes Natriumthiosulfat beigemischt worden waren.



20 mg kristalliner Dijodo-Co(III)-cobester ($1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol) wurden in 25 ml Benzol gelöst und mit einer Lösung von 40 mg Silberperchlorat-Monohydrat ($1,8 \cdot 10^{-4}$ Mol) in 5 ml Benzol versetzt, wobei die braunrote Farbe sofort nach orange umschlug. Nach einer Minute Schütteln konnte der Silberjodidniederschlag mit einer G4 Glasfilternutsche abgetrennt werden; Schütteln mit drei Portionen Wasser zu 20 ml entfärbte die benzolische Lösung vollständig. Dreimalige Extraktion mit je 15 ml Methylenchlorid¹⁾ brachte den orangefarbenen Komplex wieder in die organische Phase. Mit 30 ml 0,1 n Perchlorsäure geschüttelt und mit 20 ml Wasser gewaschen zeigte die Methylenchlorid Phase ein UV/VIS-Spektrum mit Absorptionsmaxima bei 350 nm, 494 nm und 525 nm, welches einem Diaquo-Co(III)-cobester-Komplex entsprach. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei 40°C war die Substanz gemäss UV/VIS-Spektrum noch unverändert. Die bei 0,005 Torr und RT während 18 Stunden getrocknete Substanz hatte jedoch gelöst in Methylenchlorid ein UV/VIS-Spektrum mit Banden bei 320 nm und 470 nm, welches für das Vorliegen eines Co(II)-cobester-Komplexes sprach (vgl. S. 32). Da das Produkt weder chromatographiert (vgl. Verhalten auf Dünnschichtplatte) noch kristallisiert werden konnte, gelangte das oben erhaltene, amorphe Material zur Charakterisierung. Aus demselben Grund wurde auf eine mikroanalytische Bestimmung verzichtet.

UV/VIS (in Benzol) (Extinktionen berechnet auf Aquo-Co(II)-cobester-perchlorat
MG = 1150)

316 nm Max/25'400-385 nm Min/5'200-414 nm Sch/6'900-469 nm Max/12'000

UV/VIS (in Feinsprit)

245 nm Min/7'100-266 nm Max/16'700-281 nm Min/11'600-315 nm Max/23'000

382 nm Min/3'100-417 nm Sch/ 6'200-469 nm Max/10'000

IR (in Chloroform)

3680 w, 3400 w, 2950 m, 1730 s, 1600 w, 1570 m, 1490 m, 1438 m,
1390 m, 1352 m, 1152 m, 1105 m, 1050 m, 1008 m

1) Methylenchlorid, vor Gebrauch durch basisches Alox (Merck) filtriert.

NMR (in Deuteriochloroform)

paramagnetisch breiter Hügel zwischen 3,4 und 4,0

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 43 (CH_3CO) und 50 (CH_3Cl)

bei 160° 50 = 6 % von 43

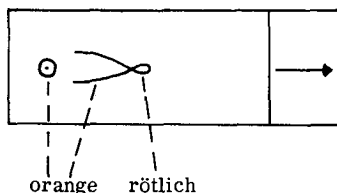
bei 205° 50 = 5 % von 43

bei 240° 50 = 9 % von 43 (base peak)

Dünnschichtchromatographisches Verhalten:

Das charakterisierte Material zeigte auf einer Silicagel-Platte folgendes

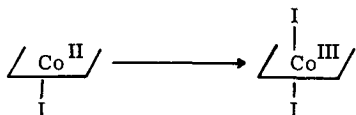
Bild:



18 mg des durch Behandlung von Dijodo-Co(III)-cobester mit Silberperchlorat-Monohydrat erhaltener Co(II)-cobester-Komplex wurden in 30 ml Benzol gelöst. Mit 30 ml 0,1 n Kaliumjodid Lösung und 10 g Eis während 5 Minuten geschüttelt, verfärbte sich das Orange der benzolischen Phase in ein schmutziges Braungrün. Nach Abtrennen der wässrigen Lösung wurde durch Watte filtriert, und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt, welches im Silicagel Dünnschichtchromatogramm nebst grünem Jodo-Co(II)-cobester noch etwas braunroten Dijodo-Co(III)-cobester und eine schwache, nicht laufende braune Verunreinigung zeigte, konnte, in 10 ml Methylacetat gelöst, mit 30 ml Hexan versetzt und angeimpft, direkt kristallisiert werden. Nach drei Tagen bei RT im Dunkeln verschlossen Stehenlassen wurden 12 mg kristalliner Jodo-Co(II)-cobester (66 %) abfiltriert (ϵ in Benzol bei 323 nm = $20'400$ gegenüber $21'300$ von analysenreinem Material). Dünnschichtchromatographisch war das Produkt mit authentischem Jodo-Co(II)-cobester identisch. Die 10 mg Mutterlauge enthielten gemäss Silicagel-Dünnschichtchromatogramm nebst einer braunen Verunreinigung am Startpunkt nur noch Dijodo-Co(III)-cobester.

UV/VIS (in Benzol) (Aufnahme auf Perkin-Elmer Spektrophotograph UV 137)

300 nm Max/19'800-310 nm Min/19'000-323 nm Max/20'400-368 nm Sch/8'900
413 nm Min/ 6'500-442 nm Max/ 8'100-488 nm Sch/ 7'100-518 nm Min/2'000
608 nm Max/ 3'200-645 nm Sch/ 2'100



präparativ

46,5 mg kristalliner Jodo-Co(II)-cobester ($4,0 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden in 40 ml Benzol¹⁾ gelöst und während 30 Minuten mit sauerstofffreiem Stickstoff (Darstellung vgl. (51)) gespült. Unter Rühren tropfte man $7,35 \text{ ml}$ einer $2,72 \cdot 10^{-3}$ molaren benzolischen Jodlösung (total $2 \cdot 10^{-5}$ Mol Jod) zu und rührte zehn Minuten weiter. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnten die 56 mg Rohprodukt, die im Silicagel Dünnschichtchromatogramm nur einen braun-roten Fleck zeigten, aus 15 ml Benzol¹⁾ und 20 ml Hexan durch Animpfen mit authentischem Dijodo-Co(III)-cobester direkt kristallisiert werden. Nach 24 Stunden verschlossen Stehen lassen bei RT am Dunklen konnten 46,7 mg (91 %) violette Nadelchen abfiltriert werden. Das Produkt war dünnschichtchromatographisch und UV/VIS-spektroskopisch (ϵ in Benzol bei 360 nm = 26'500) mit reinem Dijodo-Co(III)-cobester ($\epsilon = 26'300$) identisch. Aus der Mutterlauge, welche gemäss Dünnschichtchromatogramm durch eine braune Substanz, die knapp hinter dem Produkt lief, verunreinigt war, konnten weitere 1 mg (1,5 %) dünnschichtchromatographisch reiner Dijodo-Co(III)-cobester kristallisiert werden.

UV/VIS (in Benzol) (Aufnahme auf Perkin-Elmer Spektrophotograph UV 137)

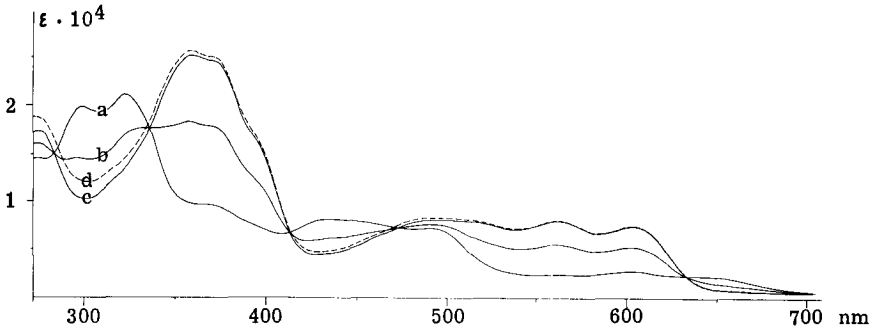
302 nm Min/9'500-360 nm Max/26'500-369 nm Sch/26'100-432 nm Min/4'000
500 nm Max/8'500-542 nm Min/ 7'000-566 nm Max/ 8'100-588 nm Min/6'800
608 nm Max/7'700

1) Merck, Benzol (kristallisierbar).



UV/VIS-spektroskopisch

408 μ g Jodo-Co(II)-cobester ($3,47 \cdot 10^{-7}$ Mol) wurden in 10 ml absolutem Benzol¹⁾ gelöst und 4 ml davon in eine UV-Zelle (1 cm Schichtdicke) gegeben. Tropfenweise setzte man je 0,01 ml einer $2,72 \cdot 10^{-3}$ molaren benzolischen Jod-Lösung zu (= 0,395 Aequivalent), wobei nach jeder Zugabe das UV/VIS-Spektrum aufgenommen wurde. Diese Kurven liefen durch isobestische Punkte bei 283 nm, 336 nm, 414 nm, 474 nm und 633 nm. Die nach einer Zugabe von total 0,02 ml Jodlösung (0,79 Aequivalent) aufgenommene Kurve zeigte die kleinste Extinktion bei 300 nm. Dies deutet darauf hin, dass nach dieser Zugabe der vorgelegte Jodo-Co(II)-cobester verbraucht war, und freies Jod neben Dijodo-Co(III)-cobester vorlag (vgl. Figur 22).



Figur 21

- a) vorgelegter Jodo-Co(II)-cobester in Benzol
- b) nach Zugabe von total 0,01 ml Jodlösung (0,395 Aequivalent)
- c) " " " " 0,02 ml " (0,79 Aequivalent)
- d) " " " " 0,025 ml " (0,977 Aequivalent)

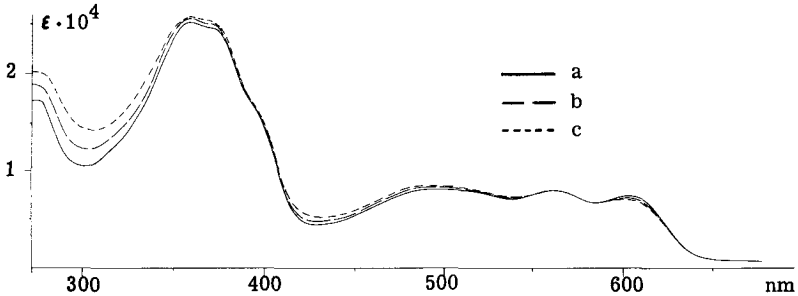
1) Merck, Benzol (kristallisierbar).

UV/VIS (in Benzol) Werte der Kurve c)

In Klammer: Extinktion des analysenreinen Dijodo-Co(III)-cobesters

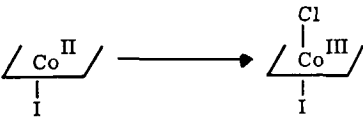
301 nm Min/10'300 (9'600) - 359 nm Max/25'500 (26'300) - 428 nm Min/4'600 (3'900)
495 nm Max/ 8'200 (8'200) - 540 nm Min/ 7'200 (6'700) - 581 nm Max/8'100 (7'600)
585 nm Min/ 6'800 (6'500) - 604 nm Max/ 7'500 (7'600)

Figur 22 zum Vergleich (aus einem anderen Ansatz) Dijodo-Co(III)-cobester in Benzol bei Zugabe von benzolischer Jod-Lösung.



Figur 22

- a) Dijodo-Co(III)-cobester in Benzol
- b) nach Zugabe von total 0,1 Mol-Aequivalent Jod
- c) nach Zugabe von total 0,2 Mol-Aequivalent Jod



100 mg dunkelgrüner, kristalliner Jodo-Co(II)-cobester ($8,6 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden unter Stickstoff zu 80 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ gegeben, wodurch man eine dunkelrote Lösung erhielt. Nach 15 Minuten Stehen lassen unter Stickstoff bei RT wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 40°C entfernt und der Rückstand in wenig Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Da das Silicagel-

1) Merck, Tetrachlorkohlenstoff p.a.

Dünnschichtchromatogramm nebst einem blauen Hauptprodukt ($R_f = 0,6$) noch schwach zwei rötliche Nebenprodukte zeigte ($R_f = 0,8$ und $0,1$), wurde die Lösung auf eine 20 cm x 20 cm Silicagel Dickschichtplatte (Herstellung vgl. S. 97) aufgetragen und mit Benzol-Methylacetat 1 : 1 chromatographiert. Von einer gelben und einer weinroten, unmittelbar vor dem Produkt laufenden Vorfraktion abgetrennt, konnte die blaue Substanz separat weggekratzt werden. Mit Methylacetat eluiert und durch Celite filtriert erhielt man nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer 82 mg dunkelrotes Produkt. In 30 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ gelöst, mit 150 ml Hexan versetzt und während 48 Stunden bei RT im Dunkeln verschlossen stehen gelassen kristallisierten 65 mg blaue Nadelchen aus, für die die Struktur eines Chloro-jodo-Co(III)-cobesters angenommen wird (54 %, ϵ in Benzol bei 335 nm = 19'500).

Diese Hypothese stützt sich auf folgende zwei Informationen:

- a) Das NMR-Spektrum spricht für einen diamagnetischen Co(III)-cobester-Komplex.
- b) Die im Massenspektrum auftretenden, stark temperaturabhängigen Fragmente Methylchlorid (Massenzahl 50) und Methyljodid (Massenzahl 142) deuten auf Chlorid und Jodid als axiale Liganden hin.

Da bis anhin eine Umkristallisation weder aus Benzol-Hexan noch aus Methylacetat-Hexan erfolgreich war, gelangte eine einmal aus Tetrachlorkohlenstoff-Hexan umkristallisierte und fünf Tage bei RT und 0,003 Torr getrocknete Probe zur Charakterisierung (ϵ in Benzol bei 335 nm = 19'800).

Die Mikroanalyse lässt vermuten, dass in den Kristallen Tetrachlorkohlenstoff eingeschlossen ist. Dies wird durch das Auftreten von Tetrachlorkohlenstoffbruchstücken im Massenspektrum bis zu etwa 160⁰ unterstützt.

Analyse		C	H	Cl	J	N
$C_{52}H_{73}ClCoJN_4O_4$	ber.	52,07	6,14	2,96	10,59	4,67
$C_{52}H_{73}ClCoJN_4O_{14} + CCl_4$	ber.	47,04	5,51	13,10	9,38	4,14
	gef.	47,12	5,68	15,18	6,21	4,23

1) Merck, Tetrachlorkohlenstoff p.a.

UV/VIS (in Benzol) (Aufnahme auf Perkin-Elmer Spektrophotograph UV 137)

298 nm Min/14'900-335 nm Max/19'800-365 nm Sch/15'800-419 nm Min/3'200

432 nm Max/ 3'300-451 nm Min/ 3'100-531 nm Sch/ 7'600-555 nm Max/9'500

IR (in Chloroform)

2950 m, 1730 s, 1608 w, 1579 m, 1497 m, 1436 m, 1353 m, 1163 m,

1152 m, 1103 m, 1008 m

NMR (in Deuterobenzol)

0,84 - 1,83 (Singletthaufen, (6 s bei 1,08, 1,22, 1,28, 1,36, 1,58, 1,72)

Total ca. 19 H*)

1,83 - 3,20 (m, Total ca. 29 H*)

3,20 - 4,70 (m, (4 s zwischen 3,28 und 3,46) Total 25 H)

* Intensitäten bezogen auf den hier als internen Standard zu 25 Protonen
gewählten Abschnitt zwischen 3,20 und 4,70 ppm (vgl. S. 15)

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 43 (CH₃CO), 50 (CH₃Cl), 127 (J)
und 142 (CH₃J)

bei 200° 127 = 30 % von 142

50 = 340 % von 142 und 430 % von 43

142 = 120 % von 43

bei 207° 127 = 31 % von 142

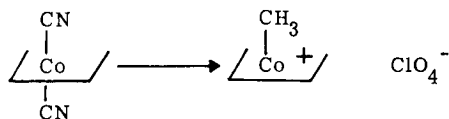
50 = 350 % von 142 und 105 % von 43

142 = 30 % von 43

bei 240° 127 = 32 % von 142

50 = 18 % von 142 und 4 % von 43

142 = 27 % von 43



134 mg kristalliner Dicyano-Co(III)-cobester ($1,24 \cdot 10^{-4}$ Mol) wurden in 15 ml Methylenechlorid gelöst und analog den bei der Darstellung des Dijodo-Co(III)-cobesters beschriebenen Verfahren (vgl. S. 76) mit 12 ml 30%-iger Perchlorsäu-

re behandelt und in je 130 ml Aether und Hexan und je 30 ml Wasser und Methanol mit Natriumborhydrid im Scheidetrichter reduziert. Alle folgenden Operationen mussten bei stark gedämpftem Licht (vgl. S. 96) durchgeführt werden. Nach Abtrennen der unteren, violetten Phase wurden 0,4 ml Methyljodid¹⁾ ($3,4 \cdot 10^{-3}$ Mol) in die dunkelgrüne Aether-Hexan Phase eingespritzt, wodurch die Lösung sofort ziegelrot und trüb wurde. Man schüttelte erst 30 Sekunden unter Luftausschluss und dann mit drei Portionen Wasser Methanol 1 : 1 zu je 30 ml, was die organische Phase vollständig entfärbte. Die dunkelgelben Wasser-Methanol-Auszüge wurden vereinigt und mit 20 ml 15%-iger Natriumperchlorat-Lösung zwei Minuten geschüttelt. Durch dreimalige Extraktion mit je 40 ml Methylenchlorid und anschliessendes Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man 110 mg lichtempfindlicher Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex (76 %) (ϵ in Monoglym-Wasser 1:1 Gemisch bei 304 nm = 20'800)²⁾.

Da Kristallisationsversuche aus Methylenchlorid-Hexan, Methylenchlorid-Pentan, Methylenchlorid-Diisopropylaether, Benzol-Hexan und Methylacetat-Hexan jeweils nur amorphes Material ergaben, wurde auf eine Mikroanalyse verzichtet.

Zur spektroskopischen Charakterisierung gelangte eine zwei Tage bei 0,003 Torr und RT getrocknete Probe.

UV/VIS (in Monoglym-Wasser 1 : 1 Gemisch)²⁾ (vgl. Figur 23, S. 98)

242 nm Min/8'400-263 nm Max/20'200-278 nm Min/12'300-304 nm Max/20'800
371 nm Sch/8'400-406 nm Min/ 5'000-461 nm Max/ 8'700

UV/VIS (in Methylenchlorid)²⁾

263 nm Max/22'800-278 nm Min/12'200-304 nm Max/24'400-359 nm Min/8'500
376 nm Max/ 9'100-408 nm Min/ 5'500-456 nm Max/ 9'800

IR (in Chloroform)

2950 m, 1730 s, 1615 w, 1598 w, 1570 m, 1490 m, 1438 m, 1349 m,
1100 s

1) Fluka Methyljodid puriss. (stabilisiert mit Silberwolle).

2) Extinktion berechnet mit Mol. Gew. 1168. (Methyl-" $\text{Co(III)-cobester-perchlorat}$ ").

NMR (in Deuteriochloroform)

- 0,15 (s, 3 H)

0,72 - 1,94 (Singletthaufen (5 s bei 1,03, 1,24, 1,44, 1,64, 1,80)

Total ca. 24 H*)

1,94 - 3,14 (m, (2,35 s, 2,44 s) Total ca. 27 H*)

3,14 - 4,59 (m, (6 s zwischen 3,59 und 3,79) Total 25 H)

6,71 (s, 1 H)

* Intensitäten bezogen auf den hier als internen Standard zu 25 Protonen gewählten Abschnitt zwischen 3,14 und 4,59 ppm (vgl. S. 15).

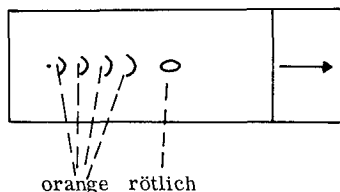
MS Vergleich der Intensitäten der Massen 43 (CH_3CO) und 50 (CH_3Cl)

bei 205° 50 = 15 % von 43 (base peak)

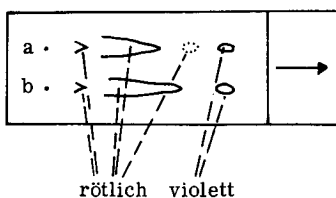
bei 240° 50 = 64 % von 43 (base peak)

Erfahrungen aus früheren Versuchen

Chromatographie an Silicagel oder Alox lieferte hauptsächlich Zersetzungsprodukte. So zeigte das oben charakterisierte Produkt auf einer Silicagel-Dünnschichtplatte folgendes Bild:



Bei Chromatographie an basischem Aluminiumoxid kann das Produkt unzerlegt, aber nur zu ca. 50 % eluiert werden. (Vgl. Darstellung von Trideutero-methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex, S. 96). Das so chromatographierte Material liess sich aber auch nicht kristallisieren und war UV/VIS-spektroskopisch nicht reiner. (In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass es entscheidend ist, bei der Reduktion die untere Phase vollständig abzutrennen!) So zeigte ein Dünnschichtchromatogramm der beiden Proben auf basischem Alox (Woellm) folgendes Bild:



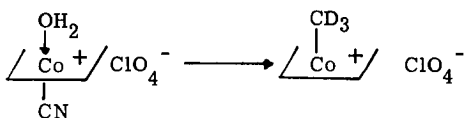
- a) nicht chromatographierter Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex
- b) chromatographierter Trideutero-methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex

Lichtempfindlichkeit der Alkyl-Co(III)-cobester-Komplexe

Unter den Arbeitsbedingungen: Dunkelkammer, erhellt durch normale 220 V/ 60 W Birne montiert in drei Meter Höhe und mit nur ca. 60 V gespiesen, waren alle untersuchten Komplexe über Stunden stabil. Wenn es das Experiment erforderte, wurde zusätzlich eine rote Taschenlampe verwendet.

Bei Transport am Tageslicht wurden die Reaktionsgefäße oder die gefüllten Zellen mit Alufolie gut umwickelt. Die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren erfolgte bei gedämpftem Tageslicht, wobei die Substanzen gemäss UV/VIS-Spektrum nicht zersetzt wurden.

Für die Bedingungen der Lichtspaltung und die Folgeprodukte vgl. folgende Seiten.



88 mg amorphes Aquo-cyano-Co(III)-cobester-perchlorat ($8 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden in 30 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 30 ml Wasser und je 50 ml Aether und Hexan analog dem bei der Herstellung des Dijodo-Co(III)-cobesters beschriebenen Verfahren mit Natriumborhydrid im Scheidetrichter reduziert. Alle folgenden Operationen mussten bei stark gedämpftem Licht durchgeführt werden. 0,05 ml Trideuteromethyljodid ($7,9 \cdot 10^{-4}$ Mol) (dargestellt nach F. Cotton (52, 53)) wurden in die dunkelgrüne Aether-Hexan Phase eingespritzt, wodurch die Lösung sofort ziegelrot und trüb wurde. Analog dem undeutierten Methyl-cobester-Kom-

plex aufgearbeitet (vgl. S. 94) erhielt man 50 mg Rohprodukt, welche in wenig Tetrachlorkohlenstoff gelöst an 10 g basischem Aluminiumoxid¹⁾ chromatografiert wurden. Nach einer violetten Vorfraktion mit Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 150 ml Methylenchlorid 38 mg lichtempfindlicher Trideuteromethyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex eluiert (44 %, ϵ in Monoglym-Wasser 1 : 1 Gemisch bei 304 nm = 21'600)²⁾. Da auch dieser nicht kristallisiert werden konnte, gelangte eine 24 Stunden bei 0,003 Torr und RT getrocknete Probe zur spektroskopischen Charakterisierung.

UV/VIS (in Monoglym-Wasser 1 : 1 Gemisch)²⁾

242 nm Min/9'100-262 nm Max/21'600-279 nm Min/13'300-304 nm Max/21'600
373 nm Sch/8'800-406 nm Min/ 4'700-461 nm Max/ 9'000

UV/VIS (in Monoglym-Wasser 1 : 1 Gemisch belichtet + 1 Tropfen konz. Perchlorsäure)²⁾

270 nm Max/18'500-309 nm Sch/8'300-317 nm Min/7'400-348 nm Max/28'000
390 nm Min/ 3'800-402 nm Max/4'100-423 nm Min/2'800-491 nm Max/ 9'600
504 nm Min/ 9'000-519 nm Max/9'900

IR (in Chloroform)

2950 m, 2100 w, 1730 s, 1615 w, 1600 m, 1570 m, 1490 m, 1438 m,
1350 m, 1100 s, 1050 m

NMR (in Deuteriochloroform)

Vinylproton in Stellung 10, 6,68 (s)

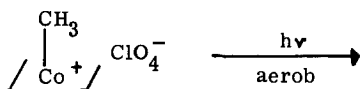
Ein der axialen Methylgruppe entsprechendes Signal bei - 0,15 ppm fehlt.

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 43 (CH₃CO), 50 (CH₃Cl) und 53 (CD₃Cl)

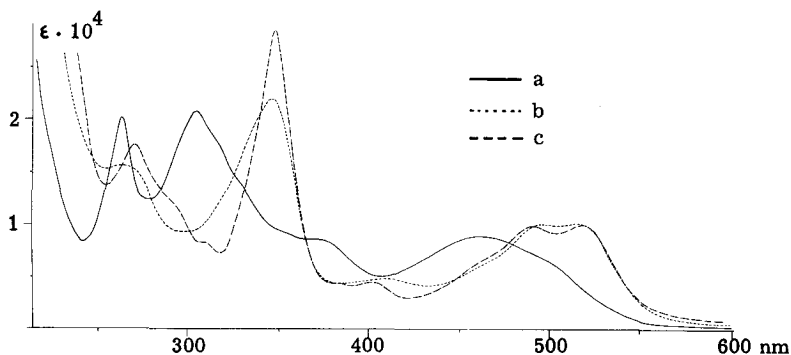
bei 210°	53 = 10 % von 43
	50 = 2 % von 43
bei 225°	53 = 1 % von 43 (base peak)
	50 = 6 % von 43
bei 250°	53 = 3 % von 43
	50 = 34 % von 43

1) Woellm, basisches Aluminiumoxid, eingeschlämmt mit 100 ml Methylacetat-Methanol 1:1 und anschliessend mit 100 ml Methylacetat und dann mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gespült.

2) Extinktion berechnet mit Mol. Gew. 1171.



435 γ amorpher Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex ($3,7 \cdot 10^{-7}$ Mol) wurden unter Lichtausschluss eingewogen und in 10 ml Monoglym-Wasser 1 : 1-Gemisch gelöst. Eine mit dieser Lösung gefüllte, verschlossene UV-Zelle (1 cm Schichtdicke) hielt man während einer Minute zwischen zwei 40 W Fluoreszenzröhren, die im Abstand von 10 cm montiert waren. Dem Belichtungsprodukt, das gemäss UV/VIS-Spektrum ein Gemisch zwischen Diaquo-Co(III)- und Hydroxo-aquo-Co(III)-cobester-Komplex vermuten liess, wurde ein Tropfen konz. Perchlorsäure zugegeben (vgl. Figur 23).



Figur 23

- a) Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex in Monoglym-Wasser 1 : 1
- b) gleiches Material nach der Belichtung
- c) " " " " " nach Zusatz von 1 Tropfen konz. Perchlorsäure

Gab man dem Belichtungsprodukt einen Tropfen 0,1 n Tetramethylammoniumhydroxyldlösung zu, so erhielt man das unten tabellierte Spektrum.

UV/VIS (in Monoglym-Wasser 1 : 1-Gemisch belichtet)

Da ein Gemisch vorliegt, kann die Extinktion nicht angegeben werden.
 254 nm Min-262 nm Max-299 nm Min-346 nm Max-380 nm Min-411 nm Max
 495 nm Max-518 nm Max

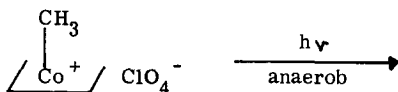
UV/VIS (in Monoglym-Wasser 1 : 1 Gemisch belichtet + 1 Tropfen konz. Perchlorsäure) (Extinktion berechnet mit Mol.Gew. 1271)

225 nm Max/41'500-254 nm Min/11'400-270 nm Max/16'000-309 nm Sch/6'600
317 nm Min/ 5'700-348 nm Max/27'800-388 nm Min/ 3'100-401 nm Max/3'500
413 nm Min/ 1'900-491 nm Max/ 9'200-503 nm Min/ 8'700-518 nm Max/9'500

UV/VIS (in Monoglym-Wasser 1 : 1 Gemisch belichtet + 1 Tropfen 0,1 n Tetramethylammoniumhydroxyd) (Extinktion berechnet mit Mol.Gew. 1170)

213 nm Max/33'800-264 nm Sch/15'400-297 nm Min/8'000-342 nm Max/19'200
388 nm Min/ 2'900-413 nm Sch/ 3'800-507 nm Max/9'800-524 nm Sch/ 9'500

Durch eine Mikrotitration in Monoglym-Wasser 1 : 1 wurde ein pK*-Wert von ca. 6,2 erhalten.



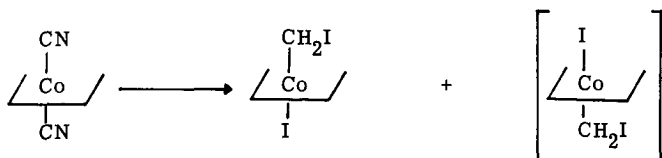
4,0 mg amorpher Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex ($3,5 \cdot 10^{-6}$ Mol) wurden in 5 ml absolutem Benzol¹⁾ im Dunkeln gelöst, in einen 50 ml Rundkolben gegeben und mit einem Schliffstück mit Hahn verschlossen. Mit Alufolie lichtdicht umwickelt und in einer Isopropanol-Trockeneis-Mischung gekühlt, wurde der Kolben am Hochvakuum (0,01 Torr) evakuiert. Um die Lösung zu entgasen, liess man bei geschlossenem Hahn auftauen, kühlte wieder in der Kältemischung und evakuierte von neuem. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Zyklus wurde die Lösung unter Vakuum bei geschlossenem Hahn eine Stunde dem Tageslicht ausgesetzt. Dabei war nur eine schwache Farbveränderung der dunkelgelben Lösung zu erkennen. 0,25 ml davon, welche nicht luftempfindlich waren, zeigten mit 3 ml absolutem Benzol¹⁾ verdünnt das einem Co(II)-cobester-Komplex entsprechende UV/VIS-Spektrum.

UV/VIS (in Benzol) (Aufnahme auf Perkin-Elmer Spektrophotograph UV 137)

(vgl. Figur 16, S. 53)

314 nm Max/ ~ 23'000-412 nm Min/ ~ 5'900-475 nm Max/ ~ 11'000

1) Merck, Benzol (kristallisierbar)



200 mg kristalliner Dicyano-Co(III)-cobester ($1,83 \cdot 10^{-4}$ Mol) wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und analog den bei der Darstellung des Dijodo-Co(III)-cobesters beschriebenen Verfahren (vgl. S. 77) mit 12 ml 30%-iger Perchlorsäure behandelt und in je 150 ml Aether und Hexan und je 30 ml Methanol und Wasser mit Natriumborhydrid im Scheidetrichter reduziert. Alle folgenden Operationen wurden bei stark gedämpftem Licht (vgl. S. 96) durchgeführt. Nach Abtrennen der unteren Phase wurden 0,2 ml Methylenjodid¹⁾ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol) in die grüne Aether-Hexan-Phase eingespritzt, wobei die Farbe sofort nach weinrot umschlug. Nach 30 Sekunden schütteln unter Luftausschluss goss man die klare Lösung in einen Kolben, spülte den Scheidetrichter mit 50 ml Benzol nach und entfernte die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Am Hochvakuum von überschüssigem Methylenjodid befreit und in wenig Benzol gelöst, zeigten die 250 mg Rohprodukt im Dünnschichtchromatogramm vier Flecken, a) rotbraun $R_f = 0,6$ (stark), b) violett $R_f = 0,4$ (schwach), c) braungelb $R_f = 0,25$ (stark), d) braun $R_f = 0,0 - 0,05$ (schwach). Zur Trennung wurde die benzolische Lösung auf eine 20 cm x 20 cm Silicagel Dickschichtplatte²⁾ aufgetragen und mit Benzol-Methylacetat 1 : 4 chromatographiert. Die beiden Hauptprodukte, die rotbraune und die braungelbe Substanz, wurden separat weggekratzt, mit Methylacetat eluiert und durch Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer löste man die 120 mg rotbraunen Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobester in 15 ml Benzol, versetzte mit 50 ml Hexan und liess nach Animpfen mit Kristallen aus einem Vorversuch 24 Stunden verschlossen bei RT im Dunkeln stehen. Nach einer Zugabe von 40 ml Hexan und weiteren 24 Stunden konnten 51 mg rote Nadelchen abfiltriert werden (21 %, ϵ in Benzol bei 294 nm = 20'100).

Aus der 10 mg Mutterlauge konnten weitere 5 mg (2 %) kristallisiert werden (ϵ in Benzol bei 294 nm = 19'800).

1) Fluka, Methylenjodid (purum), gereinigt durch Destillation über Silberwolle bei 67-69°/11 Torr.

2) Merck, Kieselgel PF₂₅₄ für präp. Schichtchromatographie, 40 g und 65 ml Wasser pro Platte.

Die 70 mg braungelbe Substanz, die im Dünnschichtchromatogramm nur noch eine schwache Verunreinigung zeigten, konnten nicht kristallisiert werden. Zur Charakterisierung des Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobesters gelangte eine zweimal aus Methylacetat-Hexan umkristallisierte und zwei Tage bei RT und 0,003 Torr getrocknete Probe (ϵ in Benzol bei 294 nm = 20'000) aus einem anderen Ansatz.

Die mikroanalytischen Werte stimmten auch nach zusätzlichem Trocknen über Phosphorpentoxid während 48 Stunden nicht mit den auf die Summenformel $C_{53}H_{75}CoJ_2N_4O_{14}$ berechneten Werten überein.

Analyse		C	H	Co	J	N
$C_{53}H_{75}CoJ_2N_4O_{14}$	ber.	48,78	5,79	4,52	19,45	4,29
Mol. Gew. 1305	gef.	47,75	5,53	6,00	18,48	4,14

Smp. 185 - 189⁰ (Zersetzung gemäss UV/VIS-Spektrum)

UV/VIS (in Benzol (vgl. Figur 17, S. 56)

294 nm Max/20'000-326 nm Min/16'200-350 nm Max/18'000-423 nm Min/5'500
468 nm Max/ 7'100-492 nm Min/ 6'700-530 nm Max/ 7'800

UV/VIS (Aufnahme auf Perkin-Elmer Spektrophograph UV 137)

in Methylenchlorid (vor Gebrauch über bas. Alox filtriert) (vgl. Figur 18, S. 56)
255 nm Min/17'200-268 nm Max/19'200-274 nm Min/18'700-283 nm Max/19'200
320 nm Min/16'100-348 nm Max/19'200-413 nm Min/ 5'100-462 nm Max/ 7'100
492 nm Min/ 6'500-519 nm Max/ 6'800

in absolutem Methanol (vgl. Figur 19, S. 57)

263 nm Max/16'800-284 Min/12'300-328 nm Max/20'200-388 nm Min/4'100
421 Sch/5'700-480 nm Max/10'400

IR (in Chloroform)

2950 m, 1730 s, 1602 w, 1573 m, 1490 m, 1438 m, 1390 w, 1352 m,
1165 m, 1105 m, 1005 m

NMR (in Deuterobenzol)

0,65 - 1,57 (Singletthaufen (5 s bei 1,03, 1,24, 1,28, 1,37, 1,48)

Total ca. 21 H)

1,57 - 2,96 (m, (2,18 s, 2,26 s) Total ca. 30 H)

2,96 - 4,33 (m, (6 s zwischen 3,28 und 3,48) Total 25 H)
6,35 (s,1 H)

NMR (in Deuteriochloroform)

1,09 - 1,86 (Singlethaufen (6 s bei 1,18, 1,26, 1,40, 1,51, 1,62, 1,73)
Total ca. 21 H)

1,86 - 3,39 (m, (2,30 s) Total ca. 29 H)

3,39 - 4,75 (m, (5 s zwischen 3,65 und 3,76) Total 25 H)

6,30 (s,1 H)

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 43 (CH_3CO), 127 (J) und
142 (CH_3J)

bei 200^o 127 = 56 % von 142 (base peak)

142 = 1110 % von 43

gleiche Temperatur, 5 Minuten später

127 = 41 % von 142 (base peak)

142 = 222 % von 43

Die Charakterisierung der amorphen braungelben Substanz erfolgte an der
in diesem Ansatz erhaltenen und 12 Stunden bei RT und 0,003 Torr getrockneten
Probe.

Da die Substanz nicht kristallin erhalten werden konnte, wurde auf eine
Mikroanalyse verzichtet.

UV/VIS (alle Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer Spektrophotographen
UV 137 aufgenommen)

in Benzol (vgl. Figur 17, S. 56)

304 nm Max/17'800-321 nm Min/17'400-332 nm Max/17'700-375 nm Sch/13'600
422 nm Min/ 6'000-456 nm Max/ 6'300-493 nm Min/ 5'700-538 nm Max/ 6'600

in Methylenchlorid (vor Gebrauch durch bas. Alox filtriert) (vgl. Figur 18, S. 56)

278 nm Min/14'500-296 nm Sch/17'200-318 nm Max/17'800-345 nm Min/12'700
357 nm Max/13'000-393 nm Min/ 7'300-420 nm Max/ 9'100-438 nm Min/ 8'400
452 nm Max/ 9'000

in absolutem Methanol (vgl. Figur 19, S. 57)

263 nm Max/16'400-279 nm Min/11'800-326 nm Max/16'700-388 nm Min/5'500
420 nm Sch/ 6'100-468 nm Max/ 8'100

IR (in Chloroform)

2950 m, 2920 m, 1730 s, 1600 w, 1570 m, 1490 m, 1439 m, 1350 m,
1170 m, 1105 m, 1008 m

NMR (in Deuterobenzol)

Vinylproton in Stellung 10, 6,40 (s)

NMR (in Deuteriochloroform)

Vinylproton in Stellung 10, 6,65 (s)

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 43 (CH_3CO), 127 (J) und
142 (CH_3J)

bei 185⁰ 127 = 38 % von 142 (base peak)

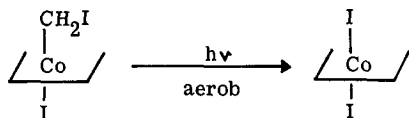
142 = 390 % von 43

bei 225⁰ 127 = 31 % von 142 (base peak)

142 = 150 % von 43

bei 250⁰ 127 = 65 % von 142

142 = 42 % von 43



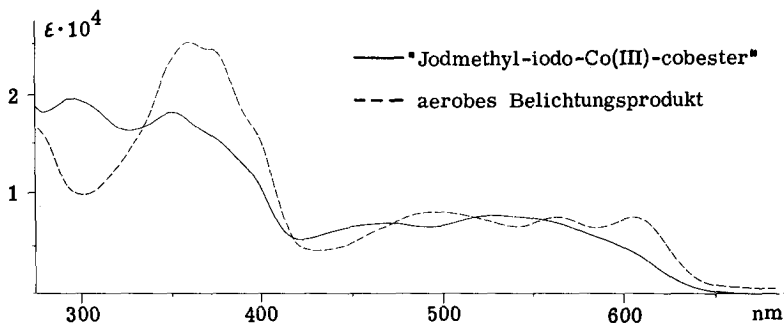
470 g kristalliner Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobester ($3,7 \cdot 10^{-7}$ Mol) wurden im Dunkeln abgewogen und in 10 ml Benzol¹⁾ gelöst. Eine mit dieser Lösung gefüllte und verschlossene UV-Zelle (1 cm Schichtdicke) wurde während einer Minute unter den bei der Belichtung des Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplexes angegebenen Bedingungen (vgl. S. 98) belichtet. Ohne Schütteln färbte sich die Lösung rasch rotviolett. Das UV/VIS-Spektrum davon entsprach demjenigen von authentischem Dijodo-Co(III)-cobester in Benzol. Auf Grund des Vergleichs der Extinktionen bei 359 nm berechnete man eine Umsetzung zu 95 %. Dünnschichtchromatographisch war das am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreite Belichtungsprodukt mit reinem Dijodo-Co(III)-cobester identisch.

1) Merck, Benzol (kristallisierbar)

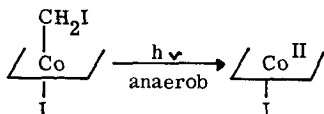
UV/VIS (in Benzol belichtet) (vgl. Figur 24)

301 nm Min/9'400-359 nm Max/24'900-368 nm Sch/24'300-430 nm Min/3'900
 495 nm Max/7'500-540 nm Min/ 6'100-563 nm Max/ 7'000-585 nm Min/6'100
 605 nm Max/6'900

UV/VIS-Spektrum von sog. Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobester resp. aerobem Belichtungsprodukt in Benzol



Figur 24



Im folgenden Versuch mussten alle Operationen vor der Belichtung bei stark gedämpftem Licht durchgeführt werden.

42 mg kristalliner Jodmethyl-jodo-Co(III)-cobester ($3,2 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden in 90 ml Benzol¹⁾ gelöst und während 45 Minuten mit Argon²⁾ bei RT gespült. Um den Sauerstoff vollständig zu entfernen, wurde die Lösung in demselben 100 ml Kolben nach der bei der anaeroben Belichtung des Methyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplexes angegebenen Methode (vgl. S. 99) entgast. Am Schluss wurde der evakuierte Kolben mit Argon gefüllt, verschlossen und während zwei Stunden mit einer 75 W Lampe aus 20 cm Distanz belichtet, wobei mit dem kalten Föhn gekühlt

1) Merck, Benzol (kristallisierbar)

2) Wasserstoffwerk Luzern, Argon (reinst)

wurde. Bei der Belichtung färbte sich die anfangs rote Lösung braungrün. Die nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhaltenen 40 mg Rohprodukt enthielten gemäss Dünnschichtchromatogramm und UV/VIS-Spektrum zu ungefähr 80 % Jodo-Co(II)-cobester. Da jedoch Kristallisationsversuche aus Methylacetat-Hexan erfolglos waren, wurde in wenig Benzol gelöst und an 5 g Silicagel chromatographiert. Nach einer Vorfraktion mit 150 ml Benzol-Methylacetat 7 : 3, welche 9 mg Dijodo-Co(III)-cobester enthielt, eluierte man mit 250 ml Benzol-Methylacetat 1 : 1 24 mg grünen Jodo-Co(II)-cobester. In 10 ml Methylacetat¹⁾ gelöst, mit 30 ml Hexan versetzt und angeimpft, konnten nach zwei Tagen verschlossen Stehenlassen bei RT 10 mg kristalliner Jodo-Co(II)-cobester isoliert werden, was 25 % entsprach. Die Kristalle waren dünnschichtchromatographisch und UV/VIS-spektroskopisch (ϵ in Benzol bei 323 nm = 21'300) mit analysenreinem Material identisch.

UV/VIS (in Benzol) (Aufnahme auf Perkin-Elmer Spektrophotograph UV 137)

302 nm Max/20'400-311 nm Min/19'800-323 nm Max/21'300-367 nm Sch/9'700
412 nm Min/ 6'900-439 nm Max/ 8'500-490 nm Sch/ 7'600-564 nm Min/2'400
608 nm Max/ 3'000-644 nm Sch/ 2'500



200 mg kristalliner Dicyano-Co(III)-cobester ($1,83 \cdot 10^{-4}$ Mol) wurden in 15 ml Methylenchlorid gelöst und analog den bei der Darstellung des Dijodo-Co(III)-cobesters beschriebenen Verfahren (vgl. S. 77) mit 15 ml 30%-iger Perchlorsäure behandelt und in je 150 ml Aether und Hexan und je 50 ml Methanol und Wasser mit Natriumborhydrid im Scheidetrichter reduziert. Alle folgenden Operationen wurden bei stark gedämpftem Licht durchgeführt. Nach Abtrennen der unteren Phase wurden 0,5 ml Jodacetonitril²⁾ ($7 \cdot 10^{-3}$ Mol) in die grüne Aether-Hexan-

1) Methylacetat, vor Gebrauch zweimal durch Kaliumcarbonat p.a. filtriert.

2) Dargestellt nach J. Scholl (54). Gereinigt durch Destillation über festem Natriumthiosulfat bei 68-69°/10 Torr.

Phase eingespritzt, wobei die Farbe sofort nach weinrot umschlug. Nach 30 Sekunden Schütteln unter Luftausschluss wurde die klare Reaktionslösung mit 50 ml Benzol in einen Rundkolben gespült, und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Absaugen des zurückgebliebenen, überschüssigen Jodacetonitrils am Hochvakuum wurde das Rohprodukt in wenig Benzol aufgenommen und im Dünnschichtchromatogramm untersucht. Dieses zeigte vier Flecken, a) braunrot $R_f = 0,8$ (schwach), b) weinrot $R_f = 0,5$ (stark), c) orange $R_f = 0,2$ (schwach), d) braun $R_f = 0,0 - 0,2$ (schwach). Zur Trennung der Substanzen wurde die benzolische Lösung des Rohprodukts auf eine 20 cm x 20 cm Silicagel-Dickschichtplatte (Herstellung siehe S. 100) aufgetragen und mit Benzol-Methylacetat 1 : 4 chromatographiert. Das weinrote Hauptprodukt wurde weggekratzt, mit Methylacetat eluiert, durch Celite filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. In wenig Benzol gelöst zeigten die 110 mg Material im Dünnschichtchromatogramm immer noch zu etwa 10 % eine braunrote Verunreinigung. Ein zweites, analoges Dickschichtchromatogramm lieferte 70 mg Produkt, welches aus 10 ml Benzol und 20 ml Hexan nach Animpfen mit Kristallen aus einem Vorversuch kristallisierte. Zwei Tage bei RT am Dunkeln verschlossen stehen gelassen, konnten 48 mg (21,5 %) kristalliner Cyanmethyl-jodo-Co(III)-cobester isoliert werden (ϵ in Benzol bei 304 nm = 21'000). Aus der Mutterlauge erhielt man aus Benzol-Hexan weitere 8 mg (3,5 %) violette Nadelchen gleicher Reinheit.

Zur Charakterisierung gelangte eine zweimal aus Benzol-Hexan umkristallisierte und drei Tage bei RT und 0,003 Torr getrocknete Probe (ϵ in Benzol bei 304 nm = 20'700).

Analyse (Probe zusätzlich 24 Stunden bei RT über P_2O_5 getrocknet, was einen Gewichtsverlust von 1,34 % bewirkte)

$C_{54}H_{75}CoJN_5O_{14}$		C	H	Co	N	J
MG = 1204	ber.	53,86	6,28	4,90	5,82	10,55
	gef.	53,63	6,27	5,04	5,78	10,57

Smp. 162 - 165° (Zersetzung gemäss UV/VIS-Spektrum)

UV/VIS (in Benzol)

303 nm Max/20'700-347 nm Min/12'700-275 nm Max/14'000-425 nm Min/4'800
457 nm Max/ 5'000-487 nm Min/ 4'400-557 nm Max/ 8'200-605 nm Sch/6'200

IR (in Chloroform)

2950 m, 2200 w, 1730 s, 1605 w, 1571 m, 1490 m, 1436 m, 1390 w,
1350 m, 1150 s (breit), 1100 m, 1070 m

NMR (in Deuterobenzol)

Vinylproton in Stellung 10, 6, 25 (s)

MS Vergleich der Intensitäten der Massen 41 (CH_3CN), 43 (CH_3CO), 127 (J)
und 142 (CH_3J)

bei 170° 41 (base peak) = 295 % von 43, 380 % von 127 und 250 % von 142
127 = 70 % von 142
142 = 116 % von 43

bei 205° 41 (base peak) = 168 % von 43, 225 % von 127 und 105 % von 142
127 = 48 % von 142
142 = 161 % von 43

bei 207° 41 = 5 % von 43, 20 % von 127 und 8 % von 142
127 = 42 % von 142
142 = 53 % von 43 (base peak)

Austauschversuche

Alle Operationen mussten bei stark gedämpftem Licht durchgeführt werden.
Die Resultate sind auf Seite 109/110 tabelliert.

Versuche unter Stickstoff

a) in Methanol

25 mg amorpher Trideuteromethyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex
($2,2 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden in 3 ml Methanol ¹⁾ gelöst und in ein 15 ml Schliffreagenz-
glas gefüllt. Mit einer Schliffkapillaren, welche nicht in die Lösung eintauchte,
verschlossen, stellte man das Gefäß in einen 100 ml Hochdruckautoklaven. Nach-
dem mit 250 at Stickstoff ²⁾ gespült worden war, wurde der Stickstoffdruck im
Autoklaven mit einem Kompressor auf 1000 at gebracht. Nach 60 Stunden Stehen

1) Fluka, absolutes Methanol (puriss.).

2) Sauerstoff & Wasserstoff Werk Luzern, Stickstoff nachgereinigt.

bei RT während deren, um ein Auslaufen der Lösung zu vermeiden, nur gelegentlich und schwach geschüttelt werden konnte, wurde der Ueberdruck sorgfältig abgelassen, und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Am Hochvakuum bei RT getrocknet, löste man den Rückstand in wenig Deuteriochloroform (ohne Tetramethylsilan) und verglich das NMR-Spektrum im speziellen die Integration im Gebiet von $-0,15$ ppm, dem chemical shift der Protonen einer axialen Methylgruppe am Cobester, mit jenem des Ausgangsmaterials. Als interner Standard wurde wie auch bei den späteren Versuchen das höchste Methylester-Signal bei $3,72$ ppm verwendet. Die mit Stickstoff behandelte Probe zeigte im NMR-Spektrum kein Signal bei $-0,15$ ppm, so dass unter diesen Bedingungen eine Austauschreaktion ausgeschlossen werden konnte. Das UV/VIS-Spektrum der behandelten Probe liess keine Veränderung gegenüber dem Edukt erkennen.

b) in Methanol mit Natriumacetat

25 mg deuteriertes Cobester-Edukt wurden in 3 ml absolutem Methanol gelöst, und 24 mg Natriumacetat¹⁾ ($3 \cdot 10^{-4}$ Mol) zugesetzt. Die an Natriumacetat 0,1 molare Lösung wurde wie in Versuch a) mit Stickstoff behandelt und aufgearbeitet. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen, zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer wieder vom Lösungsmittel befreit. Am Hochvakuum bei RT 3 Stunden getrocknet und in wenig Deuteriochloroform gelöst, zeigte das NMR-Spektrum gegenüber jenem des Edukts folgende Unterschiede. Bei $0,06$ ppm trat ein neues Signal auf, welches verglichen mit der Integration der sieben Methylestergruppen 11 Protonen entsprach. Dieses Signal, das auf Grund seiner grossen Integration auf eine externe Verunreinigung schliessen liess, konnte bisher nicht zugeordnet werden. Ein weiteres neues Signal bei $1,24$ ppm wurde Ueberresten von Acetationen zugeschrieben. Ein auf einen Austausch hinweisendes Signal bei $-0,15$ ppm war auch in diesem Spektrum nicht zu erkennen. Gemäss UV/VIS-Spektrum in Methylenchlorid war die Substanz nach dem Versuch unzersetzt. In Methanol mit Natriumacetat wurden, um die Reproduzierbarkeit dieses Resultats zu prüfen, noch zwei weitere Versuche durchgeführt.

1) Merck, Natriumacetat p.a. (wasserfrei)

Ein analoger Ansatz wurde 70 Stunden unter 1000 at Stickstoff gehalten; jedoch nach dem Druckausgleich nicht sofort aufgearbeitet, sondern noch 48 Stunden im Dunkeln an der Luft stehen gelassen. Nach analogem Aufarbeiten zeigte das NMR-Spektrum in Deuteriochloroform das Protonen einer axialen Methylgruppe am Cobester entsprechende Signal bei $-0,15$ ppm, dessen Integration einem Austausch der Deuteronen durch Protonen zu circa 65 % entsprach. Im UV/VIS-Spektrum in Methylenchlorid zeigte das Produkt keine Veränderung.

In einem dritten Versuch wurden 40 mg Trideuteromethyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex in 6 ml absolutem Methanol gelöst und mit 48 mg Natriumacetat angesetzt und 120 Stunden unter 1000 at Stickstoff belassen. Während eine Hälfte der Lösung nach dem Entgasen erst 48 Stunden im Dunkeln stehen gelassen wurde, arbeitete man die andere Hälfte sofort auf. Letztere Probe zeigte in Deuteriochloroform ein ähnliches NMR-Spektrum wie der erste Ansatz: Wiederum traten das nicht identifizierte Signal bei $0,06$ ppm, welches in diesem Fall jedoch nur ungefähr 1,5 Protonen entsprach, und jenes bei $1,24$ ppm auf. Ein auf einen Austausch deutendes Signal bei $-0,15$ ppm fehlte vollständig.

Die stehen gelassene Probe zeigte nach dem Aufarbeiten im NMR-Spektrum in Chloroform gegenüber dem Ausgangsmaterial keine wesentliche Veränderung so auch kein auf einen Austausch hinweisendes Signal bei $-0,15$ ppm. Gemäss UV/VIS-Spektrum waren beide Proben unzersetzt.

c) in Methanol mit Natriumacetat und Essigsäure

25 mg Trideuteromethyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex wurden in 3 ml absolutem Methanol gelöst und mit 12 mg Natriumacetat ($1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol) und 9 mg Essigsäure¹⁾ ($1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol) versetzt. Die gepufferte Lösung war an Natriumacetat und Essigsäure je 0,05 molar und hatte einen pH-Wert von ungefähr 4,7. Nach der gemäss Versuch a) durchgeführten Stickstoffbehandlung, wobei die Reaktionszeit 170 Stunden betrug, wurde wie in Versuch b) aufgearbeitet und 2 Stunden bei RT am Hochvakuum getrocknet. Da weder das NMR-Spektrum in Deuteriochloroform das für einen Austausch erwartete Signal bei $-0,15$ ppm zeigte, noch das UV/VIS-Spektrum in Methylenchlorid eine Veränderung gegenüber dem Edukt erkennen liess, wurde eine Austauschreaktion unter diesen Bedingungen ausgeschlossen.

1) Merck, Eisessig 98 %.

Versuche unter Kohlenmonoxid

In einer zweiten Serie wurde an Stelle von Stickstoff Kohlenmonoxid¹⁾ verwendet. Bei gleicher Versuchsanordnung wie bei den Experimenten mit Stickstoff und den in der Tabelle angegebenen Reaktionszeiten zeigten die NMR-Spektren der analog aufgearbeiteten Proben in keinem der drei Fälle (a, b oder c) ein auf einen Austausch hinweisendes Signal bei -0,15 ppm. Ebenso trat in keinem Versuch das neue Signal bei 0,06 ppm auf. Die UV/VIS-Spektren der behandelten Proben waren mit jenen der Edukte identisch.

Tabelle 2

Zusammenstellung der Resultate der Austauschversuche mit Trideuteromethyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex (TDM-cob.) unter Stickstoff.

Edukt	Zusätze	Reaktionsbedingungen	Veränderungen im NMR-Spektrum bei	Austausch
25 mg TDM-cob. in 3 ml MeOH	----	60 ^h 1000 at N ₂	keine	-
	24 mg NaOAc	60 ^h 1000 at N ₂	0,06 ppm 1,25 ppm	-
	24 mg NaOAc	70 ^h 1000 at N ₂ + 48 ^h Luftkontakt	-0,15 ppm 1,25 ppm	+
50 mg. TDM-cob. in 6 ml MeOH	48 mg NaOAc	120 ^h 1000 at N ₂ ↓ + 48 ^h Luftkontakt	0,06 ppm 1,25 ppm keine	- -
25 mg TDM-cob. in 3 ml MeOH	12 mg NaOAc 9 mg HOAc	170 ^h 1000 at N ₂	keine	-

1) Techn. chem. Laboratorium, ETH, Kohlenoxid, über 99 % rein/Restgas Wasserstoff. Hergestellt durch kat. Spaltung von Ameisensäure.

Tabelle 3

Zusammenstellung der Resultate der Austauschversuche mit Trideuteromethyl-Co(III)-cobester-perchlorat-Komplex (TDM-cob.) unter Kohlenmonoxid.

Edukt	Zusätze	Reaktions- bedingungen	Veränderungen im NMR-Spektrum bei	Austausch
	----	60 ^h 1000 at CO	keine	-
25 mg TDM-cob. in 3 ml MeOH	24 mg NaOAc	72 ^h 1000 at CO	1, 24 ppm	-
	12 mg NaOAc 9 mg HOAc	48 ^h 1000 at CO	keine	-

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend vom Dicyano-Co(III)-cobyrynsäure-heptamethylester, der als Modells substanz in 89%-iger Ausbeute aus Vitamin B 12 hergestellt werden konnte, wurden die Darstellung und Eigenschaften axial substituierter Komplexe untersucht, wobei man sich vor allem auf die Alkyl- und Halogenid-ligandierten Derivate konzentrierte. Unter anderen konnte dabei ein formal zweiwertiges Kobalt enthaltender an der Luft und in benzolischer Lösung stabiler Jodo-Co(II)-cobyrynsäure-heptamethylester kristallin erhalten werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) E. L. Smith, L. F. Parker, *Biochem. J.* 43, VIII (1948)
- 2) D. Hodgkin, J. Pickworth, J. H. Robertson, K. N. Trueblood, I. G. White, *Nature* 178, 325 (1955)
- 3) H. Barker, R. Smith, H. Weissbach, *J. Biol. Chem.* 235, 480 (1960)
- 4) D. Hodgkin, P. G. Lenhert, *Nature* 192, 937 (1961)
- 5) A. Eschenmoser, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro, H. Gschwend, *Proc. Roy. Soc. A* 288, 306 (1965)
- 6) J. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E. Winnacker, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 79, 836 (1967)
- 7) G. Schrauzer, J. Kohnle, *Chem. Bern.* 97, 3056 (1964)
- 8) F. Wagner, *Ann. Rev. of Biochem.* 35, 405 (1966)
- 9) K. Bernhauer, F. Wagner, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 112, 586 (1964)
- 10) R. Keese, unveröffentlichte Arbeiten am hiesigen Laboratorium
- 11) R. Bonnet, *Chem. Rev.* 63, 573 (1963)
- 12) IUPAC, *Information bulletin* 26 (1966)
- 13) A. Fischli, *Diss. ETH* (1967)
- 14) K. Bernhauer, P. Renz, F. Wagner, *Biochem. Z.* 335, 443 (1962)
- 15) H. Hill, J. Pratt, J. Williams, *J. Chem. Soc.* 2859 (1965)
- 16) G. Schrauzer, *Naturwissenschaften* 53, 459 (1966)
- 17) P. Day, *Coord. Chem. Rev.* 2, 109 (1967)
- 18) P. Day, *Theoret. Chim. Acta* 7, 328 (1967)
- 19) C. Jörgensen, *Prog. Inorg. Chem.* 4, 73 (1962)
- 20) E. L. Winnacker, unveröffentlichte Arbeiten am hiesigen Institut
- 21) R. Firth, H. Hill, J. Pratt, R. Thorp, J. Williams, *Chem. Comm.* 400 (1967)
- 22) P. George, D. Irvine, S. Glauser, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 88, 393 (1960)
- 23) A. Todd, J. Cannon, *Nature* 174, 1168 (1954)
- 24) H. Hill, J. Pratt, J. Williams, *J. Theoret. Biol.* 3, 423 (1962)
- 25) H. Diehl, R. Murie, *Iowa State Coll. J. Sci.* 26, 555 (1951)
- 26) R. Yamada, *Biochim. Biophys. Acta* 93, 196 (1964)
- 27) D. Dolphin, A. Johnson, *Proc. Chem. Soc.* 311 (1963)

- 28) O. Schindler, *Helv. Chim. Acta* 34, 1356 (1951)
- 29) H. Hill, J. Pratt, J. Williams, *Chem. Ind.* 197 (1964)
- 30) G. Wilkinson, H. Griffith, *J. Chem. Soc.* 2757 (1959)
- 31) G. Wilkinson, A. Mays, *Nature* 203, 1167 (1964)
- 32) G. Schrauzer, J. Windgassen, *Chem. Ber.* 98, 3324 (1965)
- 33) W. Hieber, W. Hübel, *Z. Naturforschg.* 7b, 322 (1952)
- 34) R. Scheffold, private Mitteilung
- 35) K. Bernhauer, O. Müller, F. Wagner, *Angew. Chem.* 75, 1145 (1963)
- 36) M. Gerloch, *J. Chem. Soc. (A)* 1317 (1966)
- 37) F. Wagner, private Mitteilung
- 38) K. Bernhauer, E. Irion, *Biochem. Z.* 339, 521 (1964)
- 39) T. L. Bogard, unveröffentlichte Arbeiten am hiesigen Institut
- 40) G. Schrauzer, J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3738 (1966)
- 41) A. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5710 (1951)
- 42) G. Schrauzer, *Chem. Ber.* 99, 602 (1966)
- 43) L. Smith, L. Mervyn, A. W. Johnson, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 112, 565 (1964)
- 44) F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, p. 604 (1962)
- 45) H. Diehl, R. Vander Haar, R. Sealock, *Iowa State Coll. J. Sci.* 26, 19 (1951)
- 46) A. Weissberger, *Z. Phys. Chem. A* 157, 65 (1931)
- 47) L. Haines, A. Poe, *Nature* 215, 699 (1967)
- 48) H. Gschwend, *Diss. ETH* (1964)
- 49) G. Hayward, H. Hill, J. Pratt, N. Vanston, J. Williams, *J. Chem. Soc.* 6485 (1965)
- 50) R. Abeles, P. Frey, *J. Biol. Chem.* 241, 2732 (1966)
- 51) L. Meites, *Anal. Chem.* 20, 984 (1948)
- 52) F. Cotton, J. Fasnacht, *J. Chem. Soc.* 4138 (1959)
- 53) R. Kuhn, *Ann.* 611, 117 (1958)
- 54) J. Scholl, *Chem. Ber.* 29, 2416 (1896)
- 55) W. Simon, C. Tomlinson, *Chimia* 14, 301 (1960)
- 56) W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 41, 1835 (1958)
- 57) W. Simon, D. Wegmann, *Helv. Chim. Acta* 45, 962 (1962)

- 58) M. Huber, G. Natterer, Z. Angew. Math. & Phys. 13, 92 (1962)
- 59) G. Gardner Summer, H. Klug, L. Alexander, Acta Cryst. 17,
732 (1964)
- 60) P. Löliger, Diss. ETH (1967)
- 61) M. Volpin, V. Shur, Nature 209, 1236 (1966)
- 62) P. Aldermann, J. Chem. Soc. 668 (1962)
- 63) H. Gray, J. Alexander, J. Am. Chem. Soc. 89, 3356 (1967)

LEBENS LAUF

Am 22. Januar 1940 wurde ich in Basel geboren. Nach vierjährigem Besuch der Primarschule trat ich in das Humanistische Gymnasium in Basel ein, wo ich im Frühjahr 1959 die Maturitätsprüfung Typus A ablegte. Im gleichen Jahr begann ich das Chemiestudium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, welches ich Ende 1963 mit dem Diplom als Ingenieur-Chemiker abschloss. Nach einem durch Militärdienst bedingten Unterbruch arbeitete ich seit Juni 1964 am Organisch-Chemischen Institut im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser, unter dessen Leitung ich neben anderem die vorliegende Dissertation ausführte.

Herbst 1967

Lucius Werthemann