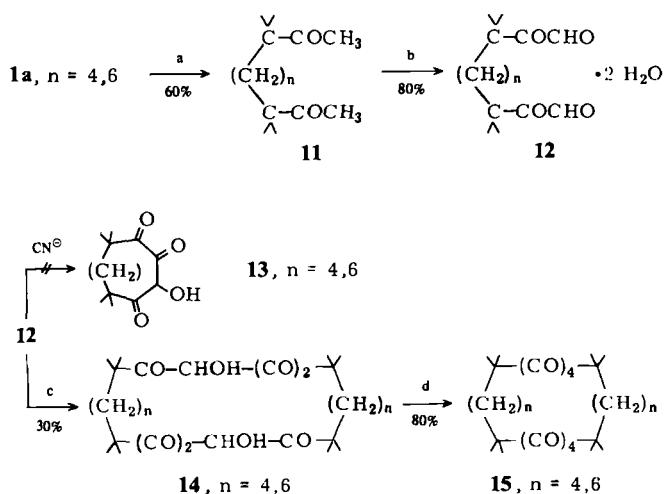


Dagegen führt die zweite Reaktionssequenz nicht zu **8**, sondern zu vicinalen Bistetraketonen. **1a** ($n=4,6$) reagiert mit MeLi (Schema 3) zu den Ketonen **11**^[7], die sich mit SeO_2 glatt in die Glyoxal-Derivate **12**^[7] überführen lassen.



Schema 3. a) MeLi in THF, 0°C; b) I, SeO_2 , Dioxan, 2. H_2O ; c) KCN , EtOH/ H_2O (1:1); d) $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{HNO}_3$.

Die Benzoinkondensation ergibt nicht die erwarteten 2-Hydroxy-1,3,4-triketone (Formoine) **13**, sondern die Dimeren **14**^[7,9], die mit HNO_3 zu den gelben Dihydraten von **15**^[7] oxidiert werden. Durch Erhitzen können die wasserfreien, roten Bistetraketone **15** freigesetzt werden (Daten von **15** siehe Tabelle 1). Für die Struktur **15** spricht das über Felddesorptions(FD)-Massenspektrometrie ermittelte Molekulargewicht.

Eingegangen am 30. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 22. Januar 1986 [Z 1601]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] P. W. Abenius, H. G. Soderbaum, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 24 (1891) 3033.
- [2] a) L. Horner, F. Maurer, *Chem. Ber.* 101 (1968) 1783; b) R. Gleiter, W. Dobler, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1917, zit. Lit.
- [3] M. B. Rubin, *Chem. Rev.* 75 (1975) 177.
- [4] R. West (Hrsg.): *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980.
- [5] M. B. Rubin, E. C. Krochmal, Jr., M. Kaftory, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 98 (1979) 85.
- [6] G. R. Newkome, *Synthesis* 1975, 517.
- [7] Alle neuen Produkte ergaben korrekte analytische Daten.
- [8] M. T. Reetz, G. Neumeier, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2209.
- [9] Für die Formoine **14** legen die spektroskopischen Daten eine cyclische Struktur der Formoinfragmente [2a] nahe.

Ungewöhnliches Verhalten des stabilen paramagnetischen Dihydridoiridium(IV)-Komplexes $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{Cl})_2(i\text{Pr}_3\text{P})_2]$ in Lösung**

Von Pasquale Mura* und Annalaura Segre

Die kürzlich hergestellte und durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisierte Titelverbindung **1**^[1] ergibt weder im festen Zustand noch in Lösung EPR-Signale, auch nicht beim Abkühlen auf 110 bzw. 193 K.

[*] Dr. P. Mura, Dr. A. Segre
Istituto di Strutturistica Chimica „G. Giacomello“,
Area della Ricerca di Roma
C. P. 10, I-00016 Monterotondo Stazione (RM) (Italien)

[**] Wir danken Prof. L. M. Venanzi für wertvolle Vorschläge und dem NMR-Service des Forschungsbereichs Rom für Unterstützung.

trans-[Ir(H)₂(Cl)₂(iPr₃P)₂] 1

Während für Systeme mit Elektronenspinrelaxationszeiten $T_{1e} \approx T_{2c} \lesssim 10^{-10}$ s so breite EPR-Linien erwartet werden, daß sie nur schwierig zu erkennen sind, sollten die Linienbreiten der entsprechenden NMR-Signale durch das ungepaarte Elektron nur wenig beeinflußt werden^[2]. Da wir keine EPR-Linien von **1** fanden, untersuchten wir seine ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

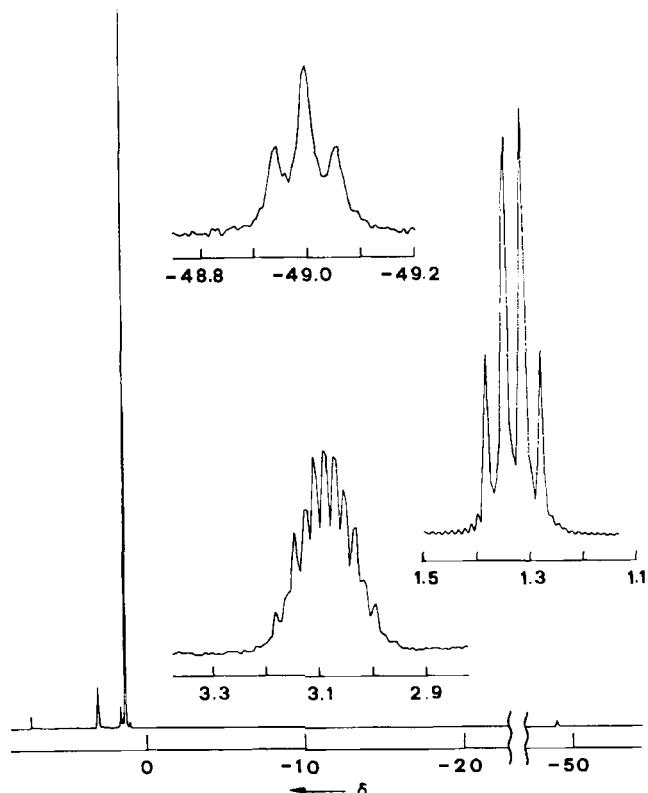
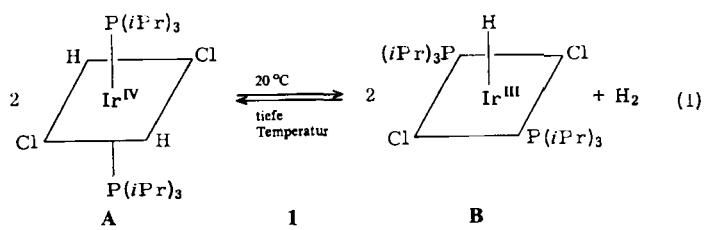


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **1** in CDCl_3 bei Raumtemperatur; einige Ausschnitte sind vergrößert.

Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3 , Raumtemperatur, TMS) von **1** (Abb. 1) enthält drei scharfe, gut aufgelöste Multipletts (Intensitätsverhältnis 6:36:1); $\delta(\text{PCH})=3.11$ (m), $\delta(\text{PCH}_2)=1.33$ (d, vt) und $\delta(\text{IrH})=-49.0$ (t); $J(\text{HH})=7.3$, $J(\text{PH}_{\text{Hydrid}})=11.1$ Hz. Das breitbandentkoppelte ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum (80proz. H_3PO_4 ext.) zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta=33.3$. Bei selektiver Einstrahlung der Frequenz der CH- und CH_2 -Protonen im Bereich $\delta=1-3$ wird anstatt des Singulets ein Dublett erhalten. Aus diesen Befunden folgt, daß in der Lösung von **1** bei Raumtemperatur ein Monohydrid mit einer Stereochemie wie von Verbindung **B** vorliegt [Reaktion (1)].



Ein schwaches, breites, bei $\delta \approx 2$ zentriertes ^1H -NMR-Signal ist ebenfalls immer vorhanden und wird unten diskutiert. Es sei betont, daß Kopplungskonstanten, chemische Verschiebungen und relative Intensitäten der Signale nur mit der Anwesenheit eines *diamagnetischen* Monohydrido-komplexes wie **B** vereinbar sind – und dies widerspricht dem röntgen-strukturanalytischen Befund sowie den Suszeptibilitätswerten von festem **1**^[1].

Beim Abkühlen verbreitern sich jedoch alle ^1H - und ^{31}P -NMR-Signale; bei 223 K verschwindet das Hydridosignal. Um dieses Verhalten zu klären, wurde das ^1H -NMR-Spektrum von **1** in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Beim Abkühlen bis auf 183 K wurden die Linien zunehmend breiter; auch das Lösungsmittelsignal verbreiterte sich etwas. Dieser Vorgang ist reversibel. Zugleich wird beim Abkühlen das Signal des Hydrido- und des Methinwasserstoffs nach tiefem Feld verschoben (Abb. 2a,

Um diese Hypothese weiter zu stützen, haben wir etwas H_2 in das NMR-Röhrchen eingeleitet. Dabei nahm die Intensität des breiten Signals bei $\delta \approx 2$ stark zu, während sich die Hydridosignale um ca. 5 ppm nach tiefem Feld verschoben und zugleich von ca. 4 auf ca. 50 Hz verbreiterten; dies deutet eine Verschiebung des Gleichgewichts (1) in Richtung des Spezies **A** an^[5]. Nach dem Einleiten von D_2 verschwand das breite Signal bei $\delta \approx 2$. Das Gleichgewicht (1) ist mit allen in Lösung und im festen Zustand erhaltenen Daten konsistent^[1].

Daß der nach (1) gebildete molekulare Wasserstoff die Lösung nicht verläßt, könnte sich durch eine Art Bindung von H_2 an die Monohydridospezies **B** erklären lassen; für andere Komplexe ist dies kürzlich vorgeschlagen worden^[6]. Unter diesem Aspekt könnte man das Gleichgewicht (1) als Beispiel für einen temperaturabhängigen reversiblen Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT)^[7] \rightleftharpoons Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) ansehen [Reaktion (2)].

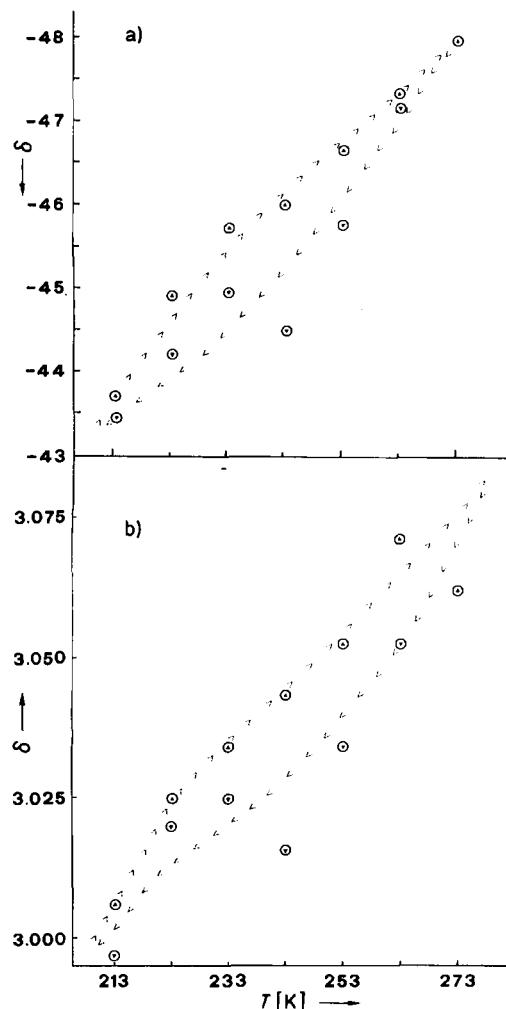
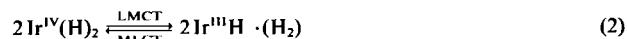


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen des Hydrido- (a) und des Methinwasserstoffs (b) im 200 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **1**. Die Messungen wurden bei der jeweils tiefsten Temperatur begonnen. (Das Methylsignal verschob sich nicht genügend.)

b)^[3]. Es läßt sich demnach postulieren, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen einer paramagnetischen und einer diamagnetischen Spezies existiert^[4], in welchem die paramagnetische Dihydridospezies **A** nur bei tiefer Temperatur vorliegt, das heißt, die temperaturabhängigen NMR-Spektren deuten auf das Gleichgewicht (1).



Shaw et al.^[8] sowie Werner et al.^[9] haben für Monohydrido-Ir^{III}-Komplexe ebenfalls außerordentlich große Hochfeldverschiebungen ($\delta \approx -50$) gefunden: zum Vergleich: **1**, $\delta(\text{IrH}) = -49.0$. Möglicherweise verhalten sich diese Verbindungen^[8,9] wie **1** und liegen in Lösung bei tiefer Temperatur als paramagnetische Hydridokomplexe vor.

Das IR-Spektrum von **1** (in Benzol bei Raumtemperatur) zeigt eine starke Bande bei 2256 cm^{-1} , die $\tilde{\nu}(\text{IrH})$ zugeordnet wurde. In KBr wurde $\tilde{\nu}(\text{IrH}) = 2003 \text{ cm}^{-1}$ (mw) gemessen. Der Vergleich dieser Werte stützt die Vorstellung, daß **1** in Lösung bei Raumtemperatur eine andere Struktur als im festen Zustand hat.

Eingegangen am 30. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 27. Januar 1986 [Z 1604]

- [1] P. Mura, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 351.
- [2] G. N. La Mar, W. D. Horrocks, R. H. Holm (Hrsg.): *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York 1973.
- [3] Das Hysterese muster in Abb. 2a und 2b wird höchstwahrscheinlich durch die kurze Zeit von 15 min zwischen zwei Aufnahmen verursacht. Lösungen von **1** sind nicht unbegrenzt haltbar; deshalb wurde sogleich ein Spektrum aufgenommen, nachdem die gewünschte Temperatur erreicht war. Demnach kann die Hysterese durch kinetische Effekte erklärt werden. Diese Schleife läßt sich nur bei den Signalen von **1** beobachten, nicht z.B. beim H_2O -Signal; Wasser war in Lösung als Verunreinigung vorhanden. Beim **1**-Analogen mit Cyclohexyl- statt Isopropylgruppen im Liganden trat überhaupt keine Hysterese auf. Dies bestätigt, daß man das Verhalten von **1** durch kinetische Effekte erklären kann.
- [4] Da wir bei 183 K ein wenn auch breites ^{31}P -NMR-Spektrum erhalten konnten, muß das Gleichgewicht in Lösung auf jeden Fall in Richtung der diamagnetischen Spezies verschoben sein; die Einstellung des Gleichgewichts zwischen para- und diamagnetischen Spezies kann demnach nicht gemessen werden.
- [5] Nach dem Einleiten von H_2 in ein NMR-Röhrchen, das nur CDCl_3 enthielt, trat ein scharfes Signal bei $\delta = 4.61$ auf, das innerhalb von 60 s verschwand.
- [6] a) G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 451; b) R. K. Upmacis, G. E. Gadd, M. Poliakoff, M. B. Simpson, J. J. Turner, R. Whyman, A. F. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 27, zit. Lit.
- [7] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3603.
- [8] a) C. Masters, B. L. Shaw, R. E. Stainbank, *Chem. Commun.* 1971, 209; b) *J. Chem. Soc. A* 1971, 664; c) B. L. Shaw, R. E. Stainbank, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2108.
- [9] H. Werner, J. Wolf, A. Hohn, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) 395.