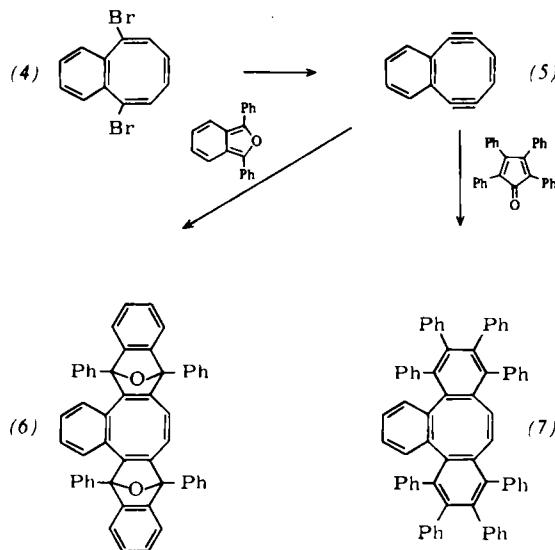


Charakterisierung Schwierigkeiten bereiteten (z. B. konnten kein Massenspektrum und keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden). Das charakteristische Elektronenspektrum von (5) in Pentan zeigte Maxima bei 228 ($\epsilon = 23\,700$), 233 (23\,300), 238 Sch (27\,000), 244 (46\,600), 249 (40\,700), 257 (71\,900), 327 (580), 332 (590), 341 (750), 345 (820), 361 (890) und 366 Sch nm (750)^[8]. Das IR-Spektrum (CCl₄) wies eine schwache C≡C-Streckbande bei ca. 2100 cm⁻¹ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 100 MHz, -20°C) zeigte ein scharfes olefinisches Singulett bei $\tau = 5.07$ (das beim Stehen nach und nach verschwand); das Multiplett der Benzolprotonen war jedoch durch Signale der Zersetzungsprodukte überdeckt.



Die Struktur von (5) wurde durch die Ähnlichkeit seines Elektronenspektrums mit demjenigen von (2)^[1] bestätigt; die hypsochrome Verschiebung der drei Hauptmaxima betrug 12–14 nm. Die Anwesenheit der beiden gespannten Acetylenbindungen in (5) wurde durch ihre Reaktion mit Dienenen gesichert. So führte die Behandlung von frisch bereitem (5) mit überschüssigem 1,3-Diphenylisobenzofuran in Pentan/Ether bei Raumtemperatur zum Bis-Addukt (6)^[9] (offenbar nur ein Isomer). (6) bildet farblose Kristalle, Fp=208–209°C; m/e=690.252 (ber. 690.255); λ_{max} (Dioxan)=228 ($\epsilon = 18\,100$), 240 (24\,500), 258 (9100), 265 Sch (8100), 272 Sch (5900) und 282 Sch nm (3200); ¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz): $\tau = 2.00$ –2.30 (m, 8H), 2.40–2.70 (m, 12H), 2.75–3.05 (einschließlich eines scharfen Signals bei $\tau = 2.98$) (m, 14H).

Aus (5) und überschüssigem 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadienon in Pentan/Ether bei 40°C erhält man die bereits bekannte^[5] Verbindung (7)^[9], die vermutlich aus dem Primäraddukt durch Kohlenmonoxid-Eliminierung entsteht. (7) bildet farblose Kristalle vom Fp=305–307°C (308–312°C^[5]).

Die Ähnlichkeit der Elektronenspektren von (5) und von (2) deutet darauf hin, daß der achtgliedrige Ring in (5) wie derjenige in (2)^[3] praktisch planar ist. Die Lage des NMR-Signals der olefinischen Protonen von (5) bei hohem Feld zeigt, daß der achtgliedrige Ring paratrop („antiaromatisch“) ist, wie man es von einem planaren 4nπ-System erwartet.

Eingegangen am 12. Dezember 1975 [Z 361]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 17757-54-9 / (5): 58150-58-6 / (6): 58150-59-7
(7): 35502-50-2.

[1] Ungesättigte achtgliedrige Ringverbindungen, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: H. N. C. Wong, P. J. Garratt u. F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 96, 5604 (1974).

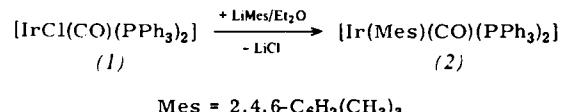
- [2] C. F. Wilcox, J. P. Utrecht u. K. G. Grohmann, J. Am. Chem. Soc. 94, 2532 (1972); C. F. Wilcox, J. P. Utrecht, G. D. Grantham u. K. G. Grohmann, ibid. 97, 1914 (1975).
- [3] R. Destro, T. Pilati u. M. Simonetta, J. Am. Chem. Soc. 97, 658 (1975).
- [4] Verbindung (5) könnte ein Zwischenprodukt der Dehydrobromierung von (4) mit Kalium-terti-butanolat in Gegenwart von 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadienon zu (7) sein [5], ist aber nicht isoliert worden.
- [5] J. W. Burton, T. A. Chaudri, P. Gaskin u. K. E. Whitaker, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1972, 717.
- [6] Von anderen Produkten durch Chromatographie an Merck Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆ abgetrennt.
- [7] Siehe J. W. Barton, D. E. Henn, K. A. McLaughlan u. J. F. W. McOmie, J. Chem. Soc. 1964, 1622. Die direkte Darstellung von (4) in 25% Ausbeute durch photoinduzierte Bromierung von Biphenylen in Essigsäureanhydrid (J. W. Barton u. K. E. Whitaker, J. Chem. Soc. C 1968, 28) konnten wir nicht reproduzieren.
- [8] Die ϵ -Werte sind aufgrund der Instabilität von (5) Minimalwerte.
- [9] Durch Chromatographie an Merck Kieselgel 60 PF₂₅₄ isoliert.

[Ir{2,4,6-C₆H₂(CH₃)₃₃)₂] – das erste Beispiel für cis-trans-Isomerie bei Komplexen des Vaska-schen Typs^[**]

Von Lutz Dahlenburg und Reinhard Nast^[*]

Die bei planaren Platin(II)-Komplexen des Typs [Pt(L)₂(X)Y]^[1] häufig auftretende cis-trans-Isomerie konnte bei den zahlreichen, damit vergleichbaren Iridium(I)-Komplexen des Vaska-schen Typs [IrA(CO)L₂] (A = einwertiger Anionenligand, L = tertiäres Phosphor oder Arsan) bisher nicht beobachtet werden. Alle diese Verbindungen erwiesen sich aufgrund ihrer ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren sowie ihrer Dipolmomente als trans-konfiguriert, was in zwei Fällen [A, L = Cl, P(o-C₆H₄CH₃)₃; C₆F₅, P(C₆H₅)₃] auch röntgenographisch bestätigt wurde^[1, 2]. Die postulierte Existenz von cis-[IrA(CO)(PPh₃)₂] [A = H, C(CN)₃] ist zu bezweifeln^[3], wenn nicht schon widerlegt^[4].

Wir können nun zeigen, daß der nach



zugängliche σ-Mesitylkomplex (2) aus einem leicht trennbaren 10:1-Gemisch von roter cis- (2a) und gelber trans-Form (2b) besteht. Identität und Reinheit beider Isomere wurden durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung^[5] sowie durch IR- und ¹H-NMR-Spektren gesichert (vgl. Tabelle 1).

Während Lösungen von reinem (2a) in Chloroform oder Benzol keinerlei Tendenz zur Umwandlung (2a) → (2b) erkennen lassen, beobachtet man in Gegenwart katalytischer Mengen von PPh₃ eine innerhalb 24 h vollständige cis-trans-Isomerisierung. Wir sehen daher (2a) als die kinetisch gehemmte instabile Form, (2b) als die thermodynamisch beständige Form an.

Die Konfiguration der beiden Isomere ergibt sich aus folgenden Befunden:

1. Im ³¹P-NMR-Spektrum von (2b) erscheint nur das für die trans-Gruppierung P—Ir—P zu erwartende Singulett-Signal; hingegen zeigt (2a) das für cis-ständige Phosphanliganden zufordernde AB-Spektrum (Tabelle 1).

2. Die in Benzol (25°C) gemessenen und unter Annahme der Atompolarisation als 20 % der Elektronenpolarisation berechneten elektrischen Dipolmomente liegen mit 6.5 D für

[*] Prof. Dr. R. Nast und Dr. L. Dahlenburg

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
2000 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der *cis*- und der *trans*-Form des Komplexes (2).

	(2a)	(2b)	Zuordnung
typische IR-Banden [cm ⁻¹] [a]	2950–2850 s 1954 sst 841 st 1973 sst τ (¹ H) [ppm] [c]	2980–2870 s 1949 sst 841 st 1941 sst 2.37–3.06 (M) 3.57 (S) 7.65 (S) 7.93 (S)	$\nu(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{CO})$ $\gamma(\text{Mesityl-H})$ $\nu(\text{CO})$ [b] 30 Phenyl-H 2 Mesityl-H 6 Methyl-H 3 Methyl-H
δ (³¹ P) [ppm] [d]	–26.23, –21.11 [e]	–22.82 (S)	

[a] KBr-Preßling. [b] CHCl₃-Lösung. [c] 60 MHz, CDCl₃, TMS intern. [d] 24.29 MHz, C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ extern. [e] AB-Spektrum, J(PtP)=22.0 Hz.

(2a) bzw. 1.7 D für (2b) in dem für *cis*- bzw. *trans*-konfigurierter Komplexe dieser Art erwarteten^[6] Bereich.

3. Auch die in CHCl₃ gemessenen $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahlen (Tabelle 1) sind mit dieser Konfigurationszuordnung in Einklang, da das im Vergleich zum Neutralliganden PPh₃ zweifellos größere σ -Donor-/ π -Acceptor-Verhältnis der anionischen Mesitylgruppe die $\nu(\text{CO})$ -Werte von *trans*-OC—Ir—PPh₃ in (2a) bzw. von *trans*-OC—Ir—Mes in (2b) im beobachteten Sinne beeinflussen muß.

Durch die Isolierung des roten Mesitylkomplexes (2a) ist erstmals die – wohl sterisch bedingte – Existenz auch *cis*-konfigurierter Verbindungen vom Vaskaschen Typ zweifelsfrei nachgewiesen.

Arbeitsvorschrift:

Unter Schutzgas (N₂) werden 7.80 g (0.010 mol) (1) und 0.015 mol Mesyllithium in 1500 ml Diethylether 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Zugabe von 200 ml Ethanol dampft man den Ether unter Normaldruck ab. Hierbei setzt Kristallisation von rotem (2a) ein, die nach 6–8 h bei Raumtemperatur praktisch vollständig ist. Ausbeute (nach Waschen mit 3 × 20 ml Ethanol) 4.7–5.4 g (55–65%). – Aus-

der Mutterlauge kristallisieren innerhalb einer Woche bei 0 °C ca. 500 mg gelbes (2b). Spuren des *cis*-Komplexes verschwinden, wenn man unreine Kristalle in Portionen von ca. 1 g zusammen mit 50 mg PPh₃ in 50 ml Benzol 24 h röhrt. Einengen der Lösung auf 10 ml und Zugabe von 10 ml Hexan führt zur Kristallisation des reinen *trans*-Komplexes (2b). – Nach dem gleichen Verfahren kann man reines (2a) mit 85 % Ausbeute in (2b) umwandeln.

Eingegangen am 7. November 1975 [Z 352]

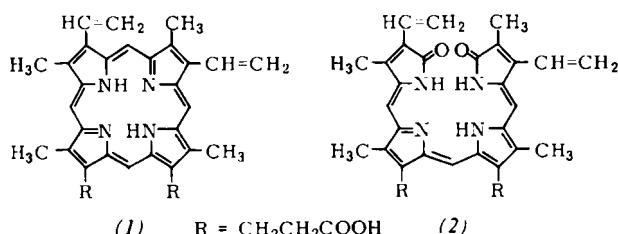
- [1] W. H. De Camp, M. L. Schneider, J. D. Scott, J. M. Stewart u. L. Vaska, 164th National Meeting Am. Chem. Soc., New York 1972, Pap. INOR 98.
- [2] R. Gopal u. A. Clearfield, Abstr. Pap. Am. Chem. Soc., Summer Meeting, E 11, 230 (1974).
- [3] G. Yagupsky u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1969, 725.
- [4] W. Beck, K. Schorpp, C. Oetker, R. Schlodder u. H. S. Smedal, Chem. Ber. 106, 2144 (1973).
- [5] L. Dahlenburg u. R. Nast, J. Organometal. Chem. 71, C 49 (1974). Die publizierten analytischen Daten gelten, wie wir erst jetzt wissen, für das Isomerengemisch von ca. 90% (2a) und 10% (2b). Praktisch die gleichen Analysenwerte wurden auch für die reinen Komponenten bestimmt.
- [6] L. Vallarino, J. Chem. Soc. 1957, 2287.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über Gallenfarbstoffe berichten zusammenfassend M. F. Hudson und K. M. Smith. Gallenfarbstoffe entstehen in der Natur durch oxidativen Abbau der prosthetischen Gruppen von Hä-



moproteinen. Ein Beispiel ist die Ringöffnung des Eisenkomplexes von Protoporphyrin-IX (1) zu Biliverdin-IXα (2), das in Säugetieren weiteren Umwandlungen unterliegt. Während Gallenfarbstoffe bei Säugetieren nur Abfallprodukte sind, üben sie bei niederen Tieren oft lebenswichtige Funktionen aus.

z. B. als Farbstoffe für Schutzfärbungen und als Bestandteile von Abwehrsekreten; proteingebundene Gallenfarbstoffe sind photosynthetisch aktiv. [Bile Pigments. Chem. Soc. Rev. 4, 363–399 (1975); 110 Zitate]

[Rd 820 –F]

Über die Cyanide der Metalle aus der 4.–7. Nebengruppe gibt W. P. Griffith eine Übersicht. Zwar sind Cyanokomplexe mit allen Koordinationszahlen zwischen acht und zwei bekannt; in der 4.–7. Nebengruppe sind aber nur octa-, hepta- und hexakoordinierte Komplexe gesichert. Die vielfältigen Möglichkeiten des Cyanid-Ions, Oxidationszustände zu stabilisieren, werden am Beispiel von Mo und W (V bis 0) sowie Re (VI bis I) gezeigt. Herstellungsmethoden werden skizziert, und die Bindung zwischen Metall und Cyanid wird diskutiert. Übergangsmetalle mit wenigen d-Elektronen neigen dazu, alle fünf nd-Orbitale und die (n+1)s- und (n+1)p-Orbitale zu benutzen. Der Hauptteil der Übersicht beschreibt die Chemie dieser Komplexe. [Cyanide Complexes of the Early Transition Metals (Group IVa–VIIa). Coord. Chem. Rev. 17, 177–247 (1975); 359 Zitate]

[Rd 823 –H]

Mit den Auswirkungen von Überschallflügen auf den Ozonmantel der Erde befaßt sich H. S. Johnston. Ozon in der Stratosphäre absorbiert den größten Teil der UV-Strahlung der Sonne