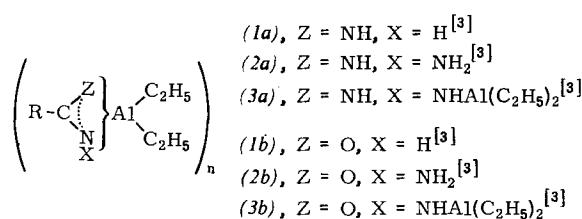


wie die Diäethylaluminium-Derivate (*1a*)^[2] der Amidine nicht an Nitrile addieren ließen.



Setzt man dagegen mit zwei Moläquivalenten Triäthylaluminium um, so bilden sich unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Äthan in Benzol gut lösliche Bis(diäthylaluminium)-amidrazone (*3a*)^[11], die sich in Benzol bei 70–80 °C glatt an Nitrite und Dinitrite anlagern (Reaktionszeit 20 Std.), zu den in Tabelle 1 aufgeführten asymmetrisch 1,4-disubstituierten 2,3-Diazabuta-1,3-dien-1,4-diaminen (*4*) und (*5*). Ihre Konstitution geht daraus hervor, daß sie analog den symmetrisch disubstituierten 2,3-Diazabuta-1,3-dien-1,4-diaminen^[4] beim Erwärmen auf ca. 250 °C in 90- bis 95-proz. Ausbeute unter NH₃-Entwicklung in 3,5-disubstituierte Triazole übergehen.

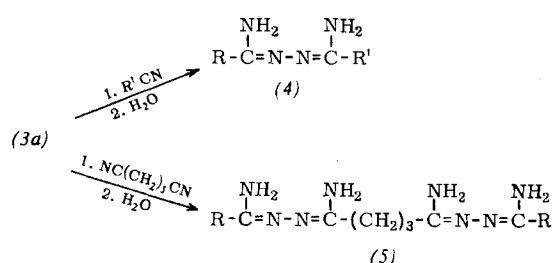


Tabelle 1.

(3a), bis-diäthylaluminium-substituiertes	R'-CN	(4), (5)	Ausb. (%)	Fp (°C)
Benzamidrazon	Benzonitril	(4): R = R' = C ₆ H ₅	95	203
Benzamidrazon	β-Cyanpyridin	R = C ₆ H ₅ ; R' = β-Pyridyl	88 [a]	186
Benzamidrazon	γ-Cyanpyridin	R = C ₆ H ₅ ; R' = γ-Pyridyl	91 [a]	207
Capronsäureamidrazon	Benzonitril	R = n-Pentyl; R' = C ₆ H ₅	87 [a]	95
Capronsäureamidrazon	Propionitril	R = n-Pentyl; R' = C ₃ H ₇	81 [a]	29
Laurinsäureamidrazon	Propionitril	R = n-Undecyl; R' = C ₃ H ₇	80 [a]	82
<hr/>				
Benzamidrazon	Glutarsäuredinitril	(5): R = C ₆ H ₅	53 [a]	205 – 206

[a] Produkt offenbar bisher nicht beschrieben.

Versuche, natrium-substituierte Amidrazone an Nitrile zu addieren, verliefen erfolglos. Daß sich Bis(diäthylaluminium)-2-chlor-benzamidrazen nicht an Nitrile anlagert, deutet auf eine stabilisierende koordinative Bindung zwischen dem Chloratom und einem Aluminiumatom hin.

Analog zur Bildung von (*1a*), (*1b*) und (*1c*) erhält man in Benzol bei 20–30 °C aus Säurehydraziden (*1b*)^[2], (*2b*)^[1] und (*3b*)^[1]. Die Umsetzung der Bis(diäthylaluminium)-carbonsäurehydrazide (*3b*) mit Nitrilen in Benzol bei 70 bis 80 °C lieferte nach 6 bis 8 Std. die in Tabelle 2 angeführten *N*¹-Acylamidrazone (*6*) und (*7*), die – soweit beschrieben – mit authentischen Vergleichssubstanzen identifiziert wurden. Bis(diisobutylaluminium)carbonsäurehydrazide addieren sich ebenfalls an Nitrile, aber langsamer^[3]. Versuche, natrium-substituierte Säurehydrazide an Nitrile anzulagern, verliefen erfolglos.

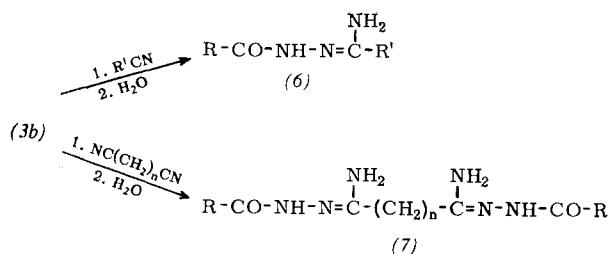


Tabelle 2.

(3b), bis-diäthylaluminium-substituiertes	R'-CN	(6), (7)	Ausb. (%)	Fp (°C)
		(6):		
Acethydrazid	Acetonitril	$R = R' = \text{CH}_3$	75	172
Acethydrazid	Benzonitril	$R = \text{CH}_3;$ $R' = \text{C}_6\text{H}_5$	73	163
Acethydrazid	γ -Cyanpyridin	$R = \text{CH}_3;$ $R' = \gamma\text{-Pyridyl}$	70,5	200
Benzhydrazid	Benzonitril	$R = R' = \text{C}_6\text{H}_5$	71	180
		(7):		
Acethydrazid	Bernstein-säuredinitril	$R = \text{CH}_3; n = 2$	64 [a]	198–200
Benzhydrazid	Malodinitril	$R = \text{C}_6\text{H}_5; n = 1$	56 [a]	167
Benzhydrazid	Adipinsäure-dinitril	$R = \text{C}_6\text{H}_5; n = 4$	64	185

[a] Produkt offenbar bisher nicht beschrieben.

Eingegangen am 13. Januar 1967 [Z 424]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. D. Kuhlmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55
Dipl.-Ing. Laszló Bán
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] Noch nicht rein isoliert.

[2] *J. Albrecht*, Diplomarbeit, Universität Münster, voraussichtlich 1967.

[3] Die Strukturen dieser nach Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskop. in Benzol) nicht monomeren Verbindungen [bei R = C₆H₅: für (1a) und (1b) n = 2 [2], für (3a) n = 4, für (3b) n = 3-4] sind aber noch nicht bekannt.

[4] A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 297, 228 (1897).

[5] Die bisherigen Untersuchungen über die Reaktivität dialkylaluminierter primärer Amine [2], Hydrazine [6], Hydrzone [6], Amidine, Amidrazone, Säureamide und -hydrazide lassen bereits erkennen, daß dialkylaluminierete Stickstoffverbindungen häufig anders als entsprechende alkalimetallierte oder trimethylsilylierte [7] Verbindungen reagieren, was auf Löslichkeitsunterschiede und auf die Elektronenlücke des dreifach gebundenen Al-Atoms zurückgehen dürfte.

[6] L. Bán, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1967; Nachr. Chem. Techn. 12, 249 (1964); Th. Kauffmann unveröffentlicht

[7] L. Birkofor u. A. Ritter, Angew. Chem. 77, 414 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 417 (1965).

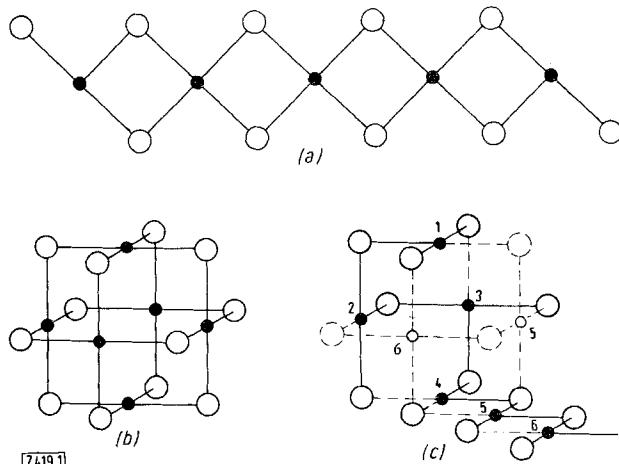
Die Moleküle $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ und $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ im Gaszustand. Ein Beitrag zum Problem der M_6X_{12} -Gruppen

Von H. Schäfer, U. Wiese, K. Rinke und K. Brendel^[*]

Palladium(II)-chlorid kristallisiert in einer α -Form, die nach Wells^[1] unendliche Ketten koplanarer $\text{PdCl}_4/2$ -Einheiten enthält (Abb. 1a). Wir haben eine β -Form gefunden, die nach Guinier-Aufnahmen mit der von Brodersen, Thiele und v. Schnering^[2] beschriebenen Modifikation des Platin(II)-chlorids isotyp ist. Es liegt also eine raumzentrierte Anord-

nung von $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Molekülen vor (Abb. 1b). Diese β -Form geht beim Tempern (500°C) in die α -Form über. Beide Modifikationen geben im Vakuum ein Sublimat von $[\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}]$ (β -Modifikation).

Im Massenspektrometer liefern beide Modifikationen $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Moleküle (mittl. Molgew. 1064) mit hoher Intensität; $(\text{PdCl}_2)_n$ -Moleküle mit $n \neq 6$ treten nicht auf. Daher ist unwahrscheinlich, daß das beobachtete $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Molekül Ketten- oder Ringgestalt hat. Offenbar liegen in der Gasphase wie in der β -Modifikation $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Moleküle gemäß Abb. 1b vor [3].



Besonderes Interesse verdient der leichte Übergang Kette \rightleftharpoons Polyeder. Wir führen dies darauf zurück, daß sich eine $[\text{PdCl}_{4/2}]$ -Kette zu einem $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Polyeder aufwickeln läßt (Abb. 1c). Man hat nur vom Kettenanfang her je eine der vier von jedem Pd-Atom ausgehenden Bindungen zu lösen, so daß der Zusammenhang der Kette erhalten bleibt, aber alle Bindungen frei drehbar werden. Molekularkinetisch geht dies zweifellos so vor sich, daß alternierend Bindungen geöffnet und (in neuer Lage) geschlossen werden. Alle Bindungswinkel (Pd–Cl–Pd und Cl–Pd–Cl) bleiben hierbei unverändert. Es ist hervorzuheben, daß hiermit die erste begründete Vorstellung über die Entstehung solcher M_6X_{12} -Gruppen gegeben wird.

Durch Auswertung von Literaturangaben [3, 4] erhält man mittlere Bindungsenergien für die Pd–Cl-Bindung: $\infty[\text{PdCl}_{4/2}]$ -Kette (α - PdCl_2): 48 kcal; gasförmiges $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$: 46 kcal; gasförmiges PdCl_2 : 62 kcal. Die Pd–Cl-Bindungsenergie für die Kette stimmt praktisch mit der für das Polyeder überein. Bedeutsam ist, daß die ersten der vier Pd–Cl-Bindungen einer $[\text{PdCl}_{4/2}]$ -Einheit leichter getrennt werden, als die letzten; daher reißt die Kette beim Aufwickeln zum Polyeder nicht ab.

Beim Verdampfen des Platin(n)-chlorids aus einem Präparat, das hohe Anteile der $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$ -Modifikation enthält, beobachtet man im Massenspektrometer als schwerste Teilchen $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Moleküle (mittl. Molgew. 1596) [5]. Jedoch treten hier – anders als bei $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ – auch Ionen wie $\text{Pt}_4\text{Cl}_8^{\oplus}$ und $\text{Pt}_5\text{Cl}_{10}^{\oplus}$ (mit etwas geringerer Intensität als $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}^{\oplus}$) auf.

Dienen die dsp^2 -Orbitale des Metallatoms zur Bindung der Cl^- -Ionen in planarer Anordnung, so sind die verbleibenden d-Orbitale des Palladiums (Platins) voll besetzt; sie stehen für Metall-Metall-Bindungen nicht zur Verfügung. Die Existenz von $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ und $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ selbst in der Gasphase bestätigt eindringlich, daß $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]$ -Polyeder bereits durch Cl-Brücken zusammengehalten werden können. Die Bedeutung und die Auswahl der bei solchen Polyedern (auch $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$) an den M_6 -Oktaeder mehrfach gebundenen „inneren“ Atome X^i [6] erscheint dadurch in einem neuen Licht.

Bei Verbindungen vom Typ $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_{4/2}$ oder $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ besitzen die Metallatome ebenfalls die der dsp^2 -Hybridisierung entsprechende Cl-Umgebung [7]. Aber bereits aus den beobachteten Atomabständen geht hervor, daß hier zusätzlich Metall-Metall-Bindungen vorliegen:

In der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2\ominus}$ -Gruppe kombinieren die verfügbaren 6×4 d-Orbitale der Nb-Atome zu 8 vollbesetzten Dreizentrenbindungen [8], die über den Flächen des M_6 -Oktaeders liegen.

In der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4\ominus}$ -Gruppe kombinieren die 6×4 d-Orbitale der Mo-Atome zu 12 vollbesetzten Einfachbindungen längs der Kanten des M_6 -Oktaeders.

Schließlich können noch die p_z -Orbitale der Metallatome besetzt werden. Dies ermöglicht die Bindung weiterer „äußerer“ [6] Atome X^a . Dadurch ergibt sich eine Verknüpfung der Gruppen über X^a , z.B. im $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_{4/2}^{10}$ [9] oder $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}^{10}$ [6], oder aber eine vollständige Absättigung ohne weitere Verknüpfung, z. B. im $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_8^{10}$ [10] oder $\{[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_8^{10}\}^{2\ominus}$ [11].

Auch beim $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ und $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ sollte die Fähigkeit zur Bindung von Elektronendonatoren geprüft werden.

Ein eingegangen am 16. Januar 1967 [Z 419]

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dipl.-Chem. U. Wiese, Dipl.-Chem. K. Rinke und K. Brendel
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

- [1] A. F. Wells, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt A 100, 189 (1938).
- [2] K. Brodersen, G. Thiele u. H. G. v. Schnerring, Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965).
- [3] W. E. Bell, U. Merten u. M. Tagami, J. physic. Chem. 65, 510 (1961), schlossen indirekt aus Gleichgewichtsmessungen im System Pd/Cl_2 , daß die Gasphase neben PdCl_2 auch $\text{Pd}_5\text{Cl}_{10}$ enthält.
- [4] M. A. Oranskaya u. N. A. Mikhailova, Russ. J. inorg. Chem. (engl. Übersetzung) 5, 5 (1960).
- [5] Wir danken Herrn Dr. W. Nickels, Fried. Krupp MAT, Bremen, für Messungen in den hohen Massenbereichen.
- [6] H. Schäfer u. H. G. v. Schnerring, Angew. Chem. 76, 833 (1964).
- [7] F. A. Cotton u. T. E. Haas, Inorg. Chem. 3, 10 (1964).
- [8] R. J. Gillespie, Canad. J. Chem. 39, 2336 (1961); S. F. A. Kettle, Nature (London) 1966, 1021.
- [9] A. Simon, H. G. v. Schnerring, H. Wöhrlé u. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. 339, 155 (1965).
- [10] A. Simon, Dissertation, Universität Münster, 1966.
- [11] P. A. Vaughan, Proc. nat. Acad. Sci. (USA) 36, 461 (1950).

Darstellung des Diammoniumtetraselenomolybdate

Von A. Müller, B. Krebs und E. Diemann [*]

Leitet man Selenwasserstoff in eine eisgekühlte gesättigte Lösung von Molybdäntrioxid in konzentriertem Ammoniak, so fällt nach anfänglicher Gelb- und Rotfärbung der Lösung tiefviolette bis schwarzes $(\text{NH}_4)_2\text{MoSe}_4$ (1) kristallin aus.

Die Substanz (1) konnte durch Elementaranalyse, Weissenberg- und Precession-Aufnahmen (Raumgr. D_{2h}^{16} ; $a = 9,97$, $b = 12,63$, $c = 7,22 \text{ \AA}$; β - K_2SO_4 -Typ), IR- und Elektronenabsorptions-Spektrum charakterisiert werden. Bei Anwesenheit von Sauerstoff zersetzen sich Lösungen von (1) und auch festes (1) sehr schnell. Definierte Selenomolybdate waren bisher nicht beschrieben worden [11].

Das IR-Spektrum (NaCl -u. KBr-Bereich) zeigt lediglich die Schwingungen des NH_4^+ -Ions zur Symmetrierasse F_2 ($v_3 \approx 3200 \text{ cm}^{-1}$; $v_4 = 1395 \text{ cm}^{-1}$). Aus dem Fehlen einer Absorption im Bereich der Übergangsmetall-Sauerstoff-Schwingungen (für $\text{M}-\text{O}-\pi$ -Bindungen ≈ 1100 bis 800 cm^{-1}) ist das Vorliegen gemischter Oxoselenomolybdat-Anionen auszuschließen. Die Grundschwingungen von MoSe_4^{2-} (IR-aktive Schwingungen $v_3(F_2)$ und $v_4(F_2)$ bei T_d -Symmetrie) liegen unterhalb des KBr-Bereiches.

Das Elektronenabsorptionsspektrum der violetten wässrigen Lösung von (1) ergibt im Bereich zwischen 10000 und 33000 cm^{-1} starke Maxima bei 17990 und 26040 cm^{-1} . In Tabelle 1 sind zum Vergleich die Absorptionsmaxima des MoO_4^{2-} und des MoS_4^{2-} mit aufgeführt. Die Bande bei 17990 cm^{-1} ist eindeutig dem Übergang vom obersten besetzten Molekül-