

dienyl)(3,3-di-*tert*-butylallenyliden)mangan (2) in hoher Ausbeute isoliert werden.

Der rotbraune, kristalline Dialkylallenyliden-Komplex^[1] (2), Fp = 121–122°C, lässt sich durch Vakuumsublimation bei 35–50°C reinigen. Seine Zusammensetzung und Struktur ergeben sich aus der Elementaranalyse und spektroskopischen (IR, MS, ¹H- und ¹³C-NMR) Befunden.

Das IR-Spektrum weist im 5-µm-Bereich neben den Absorptionen der Carbonylliganden (1995 st(A') und 1940 cm⁻¹ st(A''), Lsg. in n-Hexan; 1972 st(A') und 1904 cm⁻¹ st(A''), fest, KBr) eine weitere Bande auf, die der C=C=C-Gruppe zugeordnet wird (ν_{as}(C=C=C) 1922 cm⁻¹ m, Lsg. in n-Hexan; 1875 cm⁻¹ m, fest, KBr). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben dem Singulett für die C₃H₅-Protonen (4.57 ppm; C₆D₆, TMS) für beide *tert*-Butylgruppen (1.33 ppm; C₆D₆, TMS) nur ein Signal, das von -90°C bis +90°C keine wesentlichen Veränderungen erfährt. Vermutlich ist die Rotation des Allenylidenliganden um die Mn—C-Bindung ungehindert. Die Zuordnung der zu erwartenden sieben Signale im ¹H-breitbandentkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum wird dadurch erleichtert, daß zwei Signale von nicht mit Protonen verknüpften ¹³C-Kernen durch Kopplung mit ⁵⁵Mn stark verbreitert sind (CO und C-1). Bemerkenswert ist die außerordentlich große chemische Verschiebung für C-1, die auf nur teilweise Kompensation des Elektronendefizits dieses Atoms durch Metallrückbindung sowie Konjugation aus dem Cumulensystem schließen läßt^[1, 2].

Chemische Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum von (2) bei 20°C in C₆D₆ rel. TMS.

	CO	C ₃ H ₅	C-1	C-2	C-3	C-4	CH ₃
δ [ppm]	229.79	88.37	331.18	213.61	167.51	45.11	31.58

Im Massenspektrum von (2) beobachtet man das Molekül-Ion bei m/e = 326 und die Fragmente, die sich durch sukzessive Abspaltung von CO, Fragmentierung im Allenylidenliganden und durch dessen vollständige Abspaltung ergeben. Eine Massenlinie bei m/e = 300 könnte dem dimerisierten Allenyliden entsprechen. Tatsächlich läßt sich aus dem Rückstand der Sublimation von (2) oder gezielt durch Thermolyse von (2) bei 100°C und Normaldruck nach Vakuumsublimation bei 80°C und Kristallisation aus Ethanol gelbes Tetra-*tert*-butylhexapentaen^[3] [IR (CCl₄): 2960, 2920, 2870, 2030, 1997, 1943 cm⁻¹; ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.28 ppm] in 52proz. Ausbeute isolieren.

Arbeitsvorschrift:

1.5g (7.35 mmol) C₅H₅Mn(CO)₃ in 250 ml Diethylether werden bei -50 bis -60°C in einer Umlaufapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Phillips HPK-125) 2 h unter Schutzgas bestrahlt. Zur roten Lösung wird 1 ml (11.07 mmol) Propiolsäuremethylester gegeben, das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird unter Schutzgas an Kieselgel chromatographiert. Als erste Zone eluiert man mit Petrolether/CH₂Cl₂ (3:1) unverbrauchtes C₅H₅Mn(CO)₃ und danach mit Petrolether/CH₂Cl₂ (1:2) die orange Zone von (1); Ausbeute 1.32 g (71%) fast reines (1) [IR (n-Hexan): 2030 s (C≡C), 1995 st, 1940 st (C≡O), 1707 cm⁻¹ m (>C=O); ¹H-NMR (C₆D₆, TMS): δ = 3.5 (CH₃), 4.11 (C₃H₅), 5.71 ppm (CH); MS: m/e = 260 (M⁺)].

Zur unter Schutzgas gerührten Lösung von 720 mg (2.77 mmol) (1) in 100 ml Ether werden bei -20 bis -30°C 8.31 mmol *tert*-Butyllithium (Lösung in Hexan) gegeben. Nach 0.5 h wird mit 8.31 mmol etherischer Salzsäure zersetzt und bei Raumtemperatur von LiCl abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird am Vakuum zunächst bei 35°C, später

bei 50°C sublimiert, wobei man die ersten, öligen Anteile verwirft; Ausbeute 810 mg (89.5%) (2).

Eingegangen am 18. Juni 1976 [Z 515 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60349-48-6 / (2): 60372-86-3 / C₅H₅Mn(CO)₃: 12079-65-1 / ¹³C: 14762-74-4 / *t*-BuLi: 594-19-4.

- [1] Unabhängig wurden auf anderem Wege nahezu gleichzeitig 3-Dimethylamino-3-phenylallenyliden-Komplexe synthetisiert: E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler u. G. Huttner, Angew. Chem. 88, 683 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976).
- [2] Vgl. auch L. J. Todd u. J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 77, 1 (1974).
- [3] H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc. 93, 4527 (1971).

Monochloride von Lanthanoiden: GdCl und TbCl

Von Arndt Simon, Hansjürgen Mattausch und Norbert Holzer^[*]

Das bisher als das metallreichste Halogenid eines Seltenerdmetalls geltende Gd₂Cl₃ enthält aufgrund von Metall-Metall-Bindungen ungewöhnliche Struktureinheiten^[1], die Variationsmöglichkeiten und somit eine vielfältige Chemie reduzierter Seltenerdmetallhalogenide (X/M < 2) erwarten lassen^[2]. Eigene Untersuchungen führten zum strukturgleichen Tb₂Cl₃ und zeigten, daß beide Verbindungen weiter unter Bildung der Monohalogenide reduziert werden können.

GdCl und TbCl entstehen beim Erhitzen des entsprechenden Metalls mit seinem Trichlorid auf 800°C im verschlossenen Tantal-Gefäß. Beide Verbindungen bilden graphitfarbene Kristallplättchen und sind isotyp mit ZrCl^[3]. Die Terbiumverbindung hat die analytisch bestimmte Zusammensetzung TbCl_{1.09 ± 0.04}. Die Kristalle zersetzen sich an feuchter Luft und reagieren mit Wasser unter H₂-Entwicklung. Entsprechend ihrem Aufbau ist für GdCl und TbCl zweidimensionale metallische Leitfähigkeit zu erwarten; eine Überprüfung setzt größere Kristalle voraus, als bisher erhalten werden konnten. Es gibt bereits auch Hinweise für metallreiche Halogenide anderer Lanthanoide^[1, 11].

Einkristall- und Pulveruntersuchungen ergeben für die neuen Verbindungen die in Tabelle 1 zusammengefaßten Strukturdaten.

Tabelle 1. Gitterkonstanten nach modifizierten Guinier-Aufnahmen [4] für GdCl, TbCl und Tb₂Cl₃; vorläufige Atomparameter für GdCl und TbCl; () Standardabweichungen in der letzten Stelle.

MCl:	Raumgruppe R $\bar{3}m$, (6c); z(M) ≈ 0.116, z(Cl) ≈ 0.385
GdCl:	a = 3.819(1), c = 27.482(6) Å
TbCl:	a = 3.787(1), c = 27.461(5) Å
M ₂ Cl ₃ :	Raumgruppe Cm
Gd ₂ Cl ₃ [1 b]:	a = 15.237, b = 3.896, c = 10.179 Å
	β = 117.66°
Tb ₂ Cl ₃ :	a = 15.184(9), b = 3.869(3), c = 10.135(6) Å
	β = 118.07(5)°

In der Struktur der Monohalogenide alternieren jeweils dicht gepackte Doppelschichten aus Metallatomen mit Doppelschichten aus Nichtmetallatomen (XMMX...XMMX...). Dies bedeutet eine enge Verwandtschaft zum Aufbau der CdI₂- (analogen) Schichtstrukturen (XMX...XMX...) einerseits und zum Aufbau von Ag₂F^[5], Hf₂S^[6] etc. andererseits (XMM...XMM...).

Eine andere Betrachtung, die auch zum Verständnis der ungewöhnlichen Ag₂F- und Hf₂S-Struktur nützlich sein könn-

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. Hj. Mattausch und Dipl.-Chem. N. Holzer
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Büsnauer Straße 171, D-7000 Stuttgart 80

te, ergibt sich aus einem Vergleich mit dem Aufbau der M_2Cl_3 -Verbindungen (Abb. 1) und deren struktureller Nähe zu den Übergangsmetall-Clusterverbindungen: Der z. B. in MoX_2 vorliegende^[7], über Halogenbrücken verknüpfte Mo_6X_8 -Cluster ($X = Cl, Br, I$) tritt bei abnehmender Zahl von Nichtmetallatomen zunächst unverbrückt (z. B. in Mo_6Se_8 ^[8]) auf. Weitere Erhöhung des Metallgehaltes bewirkt M—M-Verknüpfung der Metalloktäeder; in Mo_5As_4 ^[9] ($\cong Mo_{2/2}Mo_{4/2}As_{8/2}$) erfolgt eine „Kondensation“ über *trans*-ständige Oktaederecken unter Bildung von Ketten.

Beispiele für Clusterverknüpfung über gemeinsame Kanten sind gleichfalls bekannt: So führt die Kondensation über *cis*-ständige Oktaederkanten der M_6X_8 -Gruppe zu einer Anordnung, wie sie in $Nb_2Se^{[10]}$ ($\cong Nb_2NbNb_{3/3}Se_{4/2}$) verwirklicht ist. Andererseits entspricht der Aufbau der Seltenerdmetallverbindungen M_2Cl_3 einer direkten M—M-Verknüpfung gegenüberliegender Oktaederkanten ($\cong M_2M_{4/2}Cl_4Cl_{4/2}$). Durch weitere Kondensation läßt sich daraus in einfacher Weise die Struktur der Monochloride MCl ableiten (Abb. 1). Danach bestehen die Metallatom-Doppelschichten aus allseitig kantenverknüpften M_6 -Oktaedern. Zwei gegenüberliegende Oktaederflächen sind jeweils (wie in der M_6X_8 -Gruppe) durch Halogenatome besetzt ($\cong M_{6/3}Cl_2$). Interessanterweise ist die Anordnung von Atomen um einen einzeln herausgegriffenen M_6 -Oktaeder in den Seltenerdmetallmonohalogeniden die gleiche wie im M_6X_8 -Cluster, mit dem Unterschied, daß sechs der Nichtmetallatome durch Metallatome benachbarter Oktaeder ersetzt sind (vgl. Abb. 1).

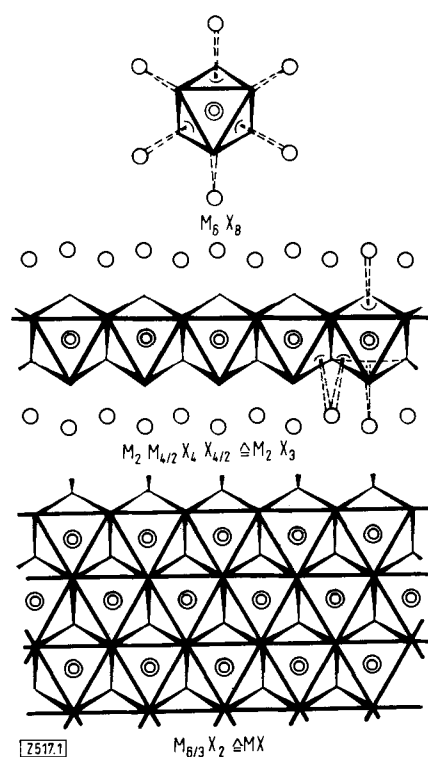


Abb. 1. Strukturelle Zusammenhänge zwischen den Seltenerdmetallchloriden MX und M_2X_3 ($X = Cl$) und den Übergangsmetall-Clusterverbindungen: M_6X_8 -Cluster treten *trans*-kantenverknüpft in den Verbindungen M_2X_3 auf (Oktaederkette). Weitere „Kondensation“ führt zum Oktaederverband in den Verbindungen MX . Ein XMMX-Schichtpaket ist senkrecht zu den Schichten dargestellt (offene Kreise: Cl).

Die strukturellen Betrachtungen weisen auf bindungsmäßige Analogien zwischen Lanthanoiden und einigen 4d- und 5d-Metallen hin. Die Notwendigkeit eines höheren Metallgehaltes als Voraussetzung für die Clusterbildung bei Lanthanoiden

(geringe Valenzelektronenzahl!) führt bei diesen Elementen zwangsläufig zu kondensierten Cluster-Systemen.

Eingegangen am 23. Juni 1976 [Z 517]

- [1] a) J. E. Mee u. J. D. Corbett, Inorg. Chem. 4, 88 (1965); b) D. A. Lokken u. J. D. Corbett, *ibid.* 12, 556 (1973).
- [2] A. Simon, Chem. Unserer Zeit 10, 1 (1976).
- [3] S. I. Troyanov, Vestn. Mosk. Univ. Khim. 28, 369 (1973); D. G. Adolphson u. J. D. Corbett, Inorg. Chem., im Druck.
- [4] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. 3, 11 (1970).
- [5] G. Argay u. I. Náray-Szabó, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 49, 329 (1966).
- [6] H. F. Franzen u. J. Graham, Z. Kristallogr. 123, 133 (1966).
- [7] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, J. Tillack, F. Kuhn, H. Wöhrle u. H. Baumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 281 (1967).
- [8] O. Bars, J. Guillevis u. D. Grandjean, J. Solid State Chem. 6, 48 (1973).
- [9] H. Kandler u. B. Reiss, Z. Naturforsch. A 21, 549 (1966); P. Jensen u. A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. 20, 1309 (1966).
- [10] B. R. Conard, L. J. Norrby u. H. F. Franzen, Acta Crystallogr. B 25, 1729 (1969).
- [11] Anmerkung bei der Korrektur (14. 9. 76): Gleichzeitig erhielten Corbett et al. ScCl und ScBr (persönliche Mitteilung). Inzwischen gelang uns die Darstellung von ErCl ($a = 3.781$, $c = 28.008 \text{ \AA}$) und LuCl ($a = 3.722$, $c = 27.846 \text{ \AA}$).

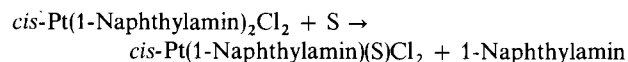
Photochemische Freisetzung von 1-Naphthylamin aus *cis*-Dichlorobis(1-naphthylamin)platin(II)^[**]

Von Arnd Vogler und Alfred Kern^[*]

Während aromatische Amine im elektronischen Grundzustand gute Basen sind, ist die Elektronendichte am Aminstickstoff im ersten angeregten Singulettzustand drastisch reduziert^[1]. Wir konnten jetzt erstmals zeigen, daß ein aromatisches Amin infolgedessen durch Lichtabsorption seine Fähigkeit, an ein Metall zu koordinieren, verliert und daher aus einem Komplex freigesetzt wird.

Der Komplex *cis*-Pt(II)(1-Naphthylamin)₂Cl₂ wurde durch Umsetzung von K₂PtCl₄ mit 1-Naphthylamin in Wasser/Dimethylformamid (DMF) synthetisiert und durch Umkristallisieren analysenrein erhalten. Die *cis*-Zuordnung (C_{2v}) erfolgte aufgrund zweier IR-Banden (339 und 328 cm⁻¹) im Bereich der Pt—Cl-Valenzschwingungen^[2]. Auch das photochemische Verhalten des Komplexes war nur mit einer *cis*-Anordnung vereinbar. Im Absorptionsspektrum erscheint bei 293 nm die intensive $\pi\pi^*$ -Intraligandenbande des koordiniertenamins und bei 380 nm als schwache Schulter die erste LF-Bande.

Die Bestrahlung des in H₂O/DMF gelösten *cis*-Pt(1-Naphthylamin)₂Cl₂ mit Licht der Wellenlängen > 280 nm führte zur Freisetzung des Amins, das durch seine Fluoreszenz ($\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$) und die Umwandlung in einen Azofarbstoff nachgewiesen wurde. Die Veränderung des Absorptionsspektrums von *cis*-Pt(1-Naphthylamin)₂Cl₂ mit zunehmender Bestrahlungsdauer zeigt einen isosbestischen Punkt bei 307 nm (Abb. 1). Wenn die Substitution von Naphthylamin durch ein Lösungsmittelmolekül (S) gemäß



die einzige photochemische Reaktion ist, dann sollten sich die Intraligandenabsorptionen der komplex gebundenen Naphthylamin-Liganden im Ausgangs- und im Produktkomplex additiv verhalten, weil die Naphthylamin-Liganden in

[*] Prof. Dr. A. Vogler und Dipl.-Chem. Alfred Kern
Institut für Chemie der Universität
Postfach, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.