

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

Der rotbraune, kristalline Dialkylallenyliden-Komplex<sup>[1]</sup> (2),  $F_p = 121\text{--}122^\circ\text{C}$ , läßt sich durch Vakuumsublimation bei  $35\text{--}50^\circ\text{C}$  reinigen. Seine Zusammensetzung und Struktur ergeben sich aus der Elementaranalyse und spektroskopischen (IR, MS,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) Befunden.

Das IR-Spektrum weist im  $5\text{ }\mu\text{m}$ -Bereich neben den Absorptionen der Carbonylliganden ( $1995\text{ st(A')}$  und  $1940\text{ cm}^{-1}\text{ st(A'')}$ , Lsg. in n-Hexan;  $1972\text{ st(A')}$  und  $1904\text{ cm}^{-1}\text{ st(A'')}$ , fest, KBr) eine weitere Bande auf, die der  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Gruppe zugeordnet wird ( $\nu_{as}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$   $1922\text{ cm}^{-1}\text{ m}$ , Lsg. in n-Hexan;  $1875\text{ cm}^{-1}\text{ m}$ , fest, KBr). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben dem Singulett für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen (4.57 ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS) für beide *tert*-Butylgruppen (1.33 ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS) nur ein Signal, das von  $-90^\circ\text{C}$  bis  $+90^\circ\text{C}$  keine wesentlichen Veränderungen erfährt. Vermutlich ist die Rotation des Allenylidenliganden um die Mn—C-Bindung ungehindert. Die Zuordnung der zu erwartenden sieben Signale im  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird dadurch erleichtert, daß zwei Signale von nicht mit Protonen verknüpften  $^{13}\text{C}$ -Kernen durch Kopplung mit  $^{55}\text{Mn}$  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<sup>[1, 2]</sup>.

Chemische Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (2) bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  rel. TMS.

	CO	$\text{C}_5\text{H}_5$	C-1	C-2	C-3	C-4	$\text{CH}_3$
$\delta$ [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  $100^\circ\text{C}$  und Normaldruck nach Vakuumsublimation bei  $80^\circ\text{C}$  und Kristallisation aus Ethanol gelbes Tetra-*tert*-butylhexapentaen<sup>[3]</sup> [IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2960, 2920, 2870, 2030, 1997, 1943  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ , TMS):  $\delta = 1.28\text{ ppm}$ ] in 52proz. Ausbeute isolieren.

#### Arbeitsvorschrift:

1.5 g (7.35 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  in 250 ml Diethylether werden bei  $-50$  bis  $-60^\circ\text{C}$  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/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) unverbrauchtes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  und danach mit Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:2) die orange Zone von (1); Ausbeute 1.32 g (71%) fast reines (1) [IR (n-Hexan): 2030 s ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1995 st, 1940 st ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1707  $\text{cm}^{-1}\text{ m}$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS):  $\delta = 3.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 4.11 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.71 ppm ( $\text{CH}$ ); MS:  $m/e = 260$  ( $\text{M}^+$ )].

Zur unter Schutzgas geführten Lösung von 720 mg (2.77 mmol) (1) in 100 ml Ether werden bei  $-20$  bis  $-30^\circ\text{C}$  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  $35^\circ\text{C}$ , später

bei  $50^\circ\text{C}$  sublimiert, wobei man die ersten, öligen Anteile verwirft; Ausbeute 810 mg (89.5%) (2).

Eingegangen am 18. Juni 1976 [Z 515b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60349-48-6 / (2): 60372-86-3 /  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ : 12079-65-1 /  $^{13}\text{C}$ : 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: $\text{GdCl}$ und $\text{TbCl}$

Von Arndt Simon, Hansjürgen Mattausch und Norbert Holzer<sup>[\*]</sup>

Das bisher als das metallreichste Halogenid eines Seltenerdmetalls geltende  $\text{Gd}_2\text{Cl}_3$  enthält aufgrund von Metall-Metall-Bindungen ungewöhnliche Struktureinheiten<sup>[1]</sup>, die Variationsmöglichkeiten und somit eine vielfältige Chemie reduzierter Seltenerdmetallhalogenide ( $X/\text{M} < 2$ ) erwarten lassen<sup>[2]</sup>. Eigene Untersuchungen führten zum strukturgeleichen  $\text{Tb}_2\text{Cl}_3$  und zeigten, daß beide Verbindungen weiter unter Bildung der Monohalogenide reduziert werden können.

$\text{GdCl}$  und  $\text{TbCl}$  entstehen beim Erhitzen des entsprechenden Metalls mit seinem Trichlorid auf  $800^\circ\text{C}$  im verschlossenen Tantal-Gefäß. Beide Verbindungen bilden graphitfarbene Kristallplättchen und sind isotyp mit  $\text{ZrCl}_3$ <sup>[3]</sup>. Die Terbiumverbindung hat die analytisch bestimmte Zusammensetzung  $\text{TbCl}_{1.09 \pm 0.04}$ . Die Kristalle zersetzen sich an feuchter Luft und reagieren mit Wasser unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Entsprechend ihrem Aufbau ist für  $\text{GdCl}$  und  $\text{TbCl}$  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<sup>[1, 1]</sup>.

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

Tabelle 1. Gitterkonstanten nach modifizierten Guinier-Aufnahmen [4] für  $\text{GdCl}$ ,  $\text{TbCl}$  und  $\text{Tb}_2\text{Cl}_3$ ; vorläufige Atomparameter für  $\text{GdCl}$  und  $\text{TbCl}$ ; ( ) Standardabweichungen in der letzten Stelle.

MCl:	Raumgruppe $\bar{R}\bar{3}m$ , (6c); $z(\text{M}) \approx 0.116$ , $z(\text{Cl}) \approx 0.385$
$\text{GdCl}$ :	$a = 3.819(1)$ , $c = 27.482(6)\text{\AA}$
$\text{TbCl}$ :	$a = 3.787(1)$ , $c = 27.461(5)\text{\AA}$
$\text{M}_2\text{Cl}_3$ :	Raumgruppe $\text{Cm}$
$\text{Gd}_2\text{Cl}_3$ [1b]:	$a = 15.237$ , $b = 3.896$ , $c = 10.179\text{\AA}$ $\beta = 117.66^\circ$
$\text{Tb}_2\text{Cl}_3$ :	$a = 15.184(9)$ , $b = 3.869(3)$ , $c = 10.135(6)\text{\AA}$ $\beta = 118.07(5)^\circ$

In der Struktur der Monohalogenide alternieren jeweils dicht gepackte Doppelschichten aus Metallatomen mit Doppelschichten aus Nichtmetallatomen (XMM...XMM...). Dies bedeutet eine enge Verwandtschaft zum Aufbau der  $\text{CdI}_2$ -analogen Schichtstrukturen (XMX...XMX...) einerseits und zum Aufbau von  $\text{Ag}_2\text{F}$ <sup>[5]</sup>,  $\text{Hf}_2\text{S}$ <sup>[6]</sup> etc. andererseits (XMM...XMM...).

Eine andere Betrachtung, die auch zum Verständnis der ungewöhnlichen  $\text{Ag}_2\text{F}$ - und  $\text{Hf}_2\text{S}$ -Struktur nützlich sein kön-

[\*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. 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<sup>[7]</sup>, über Halogenbrücken verknüpfte  $Mo_6X_8$ -Cluster ( $X = Cl, Br, I$ ) tritt bei abnehmender Zahl von Nichtmetallatomen zunächst unverbrückt (z. B. in  $Mo_6Se_8$ <sup>[8]</sup>) auf. Weitere Erhöhung des Metallgehaltes bewirkt M—M-Verknüpfung der Metalloktaeder; in  $Mo_5As_4$ <sup>[9]</sup> ( $\equiv Mo_{2/2}Mo_4As_{8/2}$ ) 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  $Nb_2Se$ <sup>[10]</sup> ( $\equiv Nb_2NbNb_{3/3}Se_{4/2}$ ) verwirklicht ist. Andererseits entspricht der Aufbau der Seltenerdmetallverbindungen  $M_2Cl_3$  einer direkten M—M-Verknüpfung gegenüberliegender Oktaederkanten ( $\equiv M_2M_{4/2}Cl_4Cl_{4/2}$ ). 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 ( $\equiv M_{6/3}Cl_2$ ). 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).

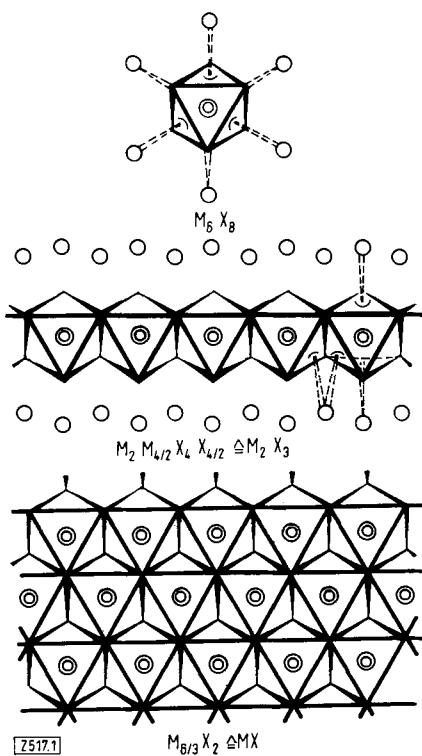


Abb. 1. Strukturelle Zusammenhänge zwischen den Seltenerdmetallchloriden  $MX$  und  $M_2X_3$  ( $X = Cl$ ) und den Übergangsmetall-Clusterverbindungen:  $M_6X_8$ -Cluster treten *trans*-kantenverknüpft in den Verbindungen  $M_2X_3$  auf (Oktaederkette). Weitere „Kondensation“ führt zum Oktaederverband 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. Schnerring, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrlé u. H. Baumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 281 (1967).
- [8] O. Bars, J. Guillevic 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  $LuCl$  ( $a = 3.722$ ,  $c = 27.846 \text{ \AA}$ ).

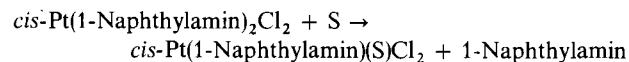
## Photochemische Freisetzung von 1-Naphthylamin aus *cis*-Dichlorobis(1-naphthylamin)platin(II)<sup>[\*\*]</sup>

Von Arnd Vogler und Alfred Kern<sup>[\*]</sup>

Während aromatische Amine im elektronischen Grundzustand gute Basen sind, ist die Elektronendichte am Aminstickstoff im ersten angeregten Singulettzustand drastisch reduziert<sup>[1]</sup>. 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)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde durch Umsetzung von  $K_2PtCl_4$  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  $328 \text{ cm}^{-1}$ ) im Bereich der Pt—Cl-Valenzschwingungen<sup>[2]</sup>. 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 koordinierten Amins und bei 380 nm als schwache Schulter die erste LF-Bande.

Die Bestrahlung des in  $H_2O/DMF$  gelösten *cis*-Pt(1-Naphthylamin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Licht der Wellenlängen  $> 280 \text{ nm}$  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)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 komplexbundenen 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.