

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).

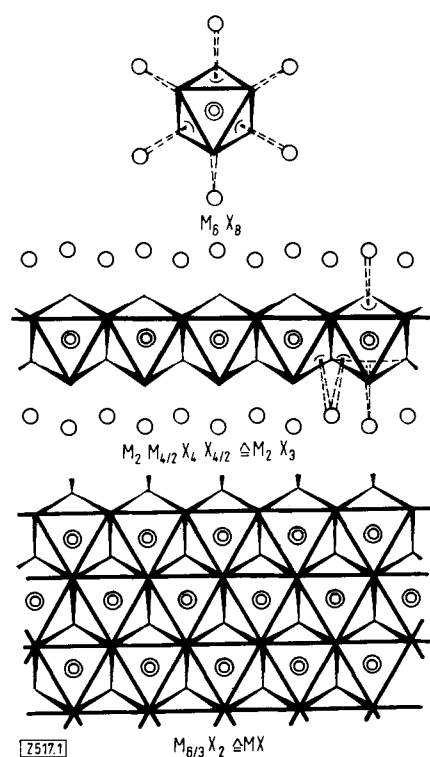


Abb. 1. Strukturelle Zusammenhänge zwischen den Seltenerdmetallchloriden MX und M_2X_3 ($X = Cl$) und den Übergangsmetall-Clusterverbindungen: M_6X_8 -Cluster treten *trans*-kantenverknüpft in den Verbindungen M_2X_3 auf (Oktaederkette). Weitere „Kondensation“ führt zum Oktaederverband in den Verbindungen 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 $LuCl$ ($a = 3.722$, $c = 27.846 \text{ \AA}$).

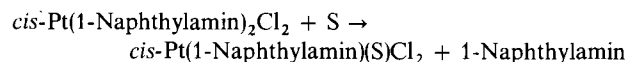
Photochemische Freisetzung von 1-Naphthylamin aus *cis*-Dichlorobis(1-naphthylamin)platin(II)^[**]

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 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 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 H_2O/DMF gelösten *cis*-Pt(1-Naphthylamin)₂Cl₂ mit Licht der Wellenlängen $> 280 \text{ nm}$ führte zur Freisetzung des Amins, das durch seine Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$) 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.

beiden Komplexen zum gleichen Liganden (Chlorid) in *trans*-Stellung stehen und daher aufgrund des *trans*-Einflusses in quadratisch-planaren Komplexen^[2] die gleichen Bindungsverhältnisse besitzen. Diese Annahme konnte durch die Simulation der spektralen Veränderung bestätigt werden. Mischungen von *cis*-Pt(1-Naphthylamin)₂Cl₂ und freiem 1-Naphthylamin in wechselnden Verhältnissen bei konstanter Gesamtkonzentration ergaben den gleichen spektralen Verlauf wie in Abbildung 1. Diese Additivität wäre bei einer Substitution von Chlorid oder bei einer *cis/trans*-Isomerisierung nicht zu erwarten, da sich durch die Veränderung der zum Naphthylamin *trans*-ständigen Liganden Lage und Intensität der Intraligandenbande geändert hätten. Die Substitution von Chlorid und die Isomerisierung, nicht aber die Freisetzung von Amin, werden von angeregten LF- bzw. CT-Zuständen vergleichbarer Pt(II)-Komplexe ausgelöst^[3].

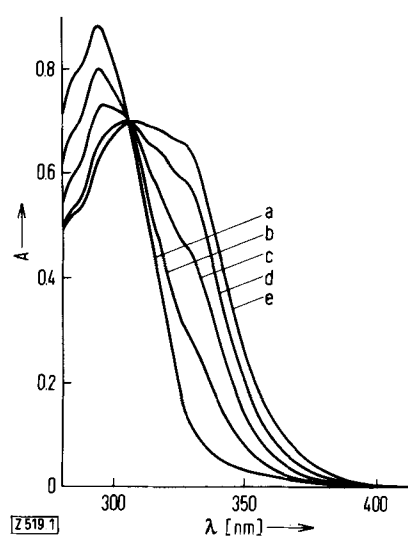


Abb. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse einer Lösung des Komplexes *cis*-Pt(1-Naphthylamin)₂Cl₂ ($7,2 \cdot 10^{-5}$ mol/Liter) in H₂O/DMF (50:50) in einer 1-cm-Küvette. Anregungslicht: $\lambda > 280$ nm; Bestrahlungsdauer: a = 0, b = 1.5, c = 2.25, d = 3.75, e = 6 min.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurde die Reaktion durch Anregung bei zwei Wellenlängen (280 und 313 nm) innerhalb der Absorptionsbande des koordinierten 1-Naphthylamins ausgelöst. In beiden Fällen wurde $\Phi = 0.1 \pm 0.02$ erhalten. Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 435 nm in die LF-Bande führte nicht zur Substitution von 1-Naphthylamin ($\Phi < 10^{-3}$).

Eingegangen am 18. Juni 1976 [Z 519]

[1] N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 36, 654 (1963).

[2] T. G. Appleton, H. C. Clark u. L. E. Manzer, Coord. Chem. Rev. 10, 335 (1973).

[3] P. Natarajan u. A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. 93, 5599 (1971), und dort zit. Lit.

Synthese von 1,2,3,5-Hexatetraen^[1]

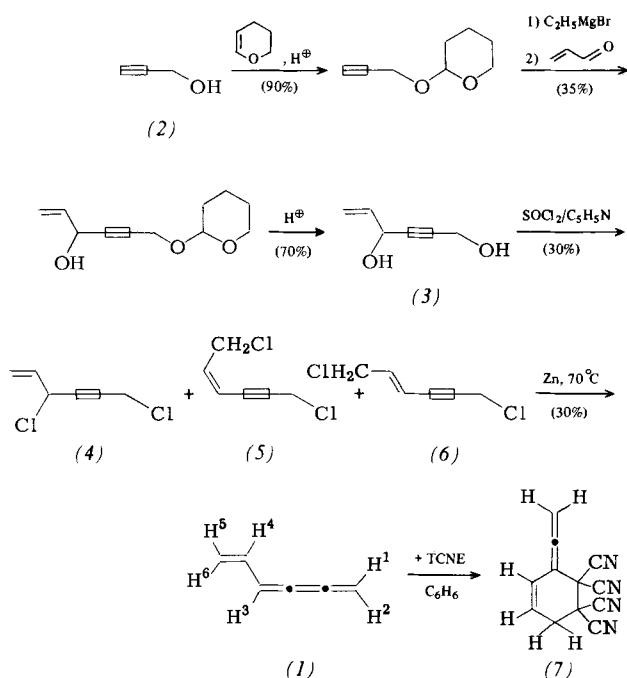
Von Helmut Maurer und Henning Hopf[*]

Lineare C₆H₆-Kohlenwasserstoffe sind nützliche Ausgangsmaterialien in der Kohlenwasserstoffchemie und eignen sich als Modellsubstanzen für spektroskopische Untersuchungen.

[*] Prof. Dr. H. Hopf und Dipl.-Chem. H. Maurer
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Insgesamt können zwölf solcher linearen „acyclischen Benzol-isomere“ formuliert werden, und zehn sind bereits bekannt^[2]. Wir berichten hier über die Synthese von 1,2,3,5-Hexatetraen (1), dem vorletzten Glied dieser Reihe^[3]. Das Tetraen (1) ist ein monosubstituiertes [3]Kumulen und gehört damit zu einer Gruppe hochreaktiver Polyolefine, über die bisher nur wenig bekannt ist.

Zur Darstellung von (1) wurde in Analogie zu Arbeiten von Arens et al.^[4] Propargylalkohol (2) über die im Formelschema angegebenen Zwischenverbindungen in das Diol (3)^[5] übergeführt. Reaktion mit Thionylchlorid/Pyridin lieferte die isomeren Dichloride (4) bis (6), die an einer Apiezon-Säule (140°C) gaschromatographisch getrennt und durch die üblichen spektroskopischen Methoden identifiziert wurden^[5] (Produktverhältnis (4) : [(5) + (6)] = 60:40).



Die Entchlorierung und Umlagerung des ungetrennten Dichlorid-Gemisches gelang mit Zinkstaub in Diethylen glykol-dibutylether^[6] bei 70°C, wobei das sich bildende (1) bei ca. 0.1 Torr rasch aus dem Reaktionskolben entfernt und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle ausgefroren wurde (Rohausbeute 30%). Anschließend fraktionierende Umkondensation in einer Hochvakuumanlage lieferte reines (1) als bei -78°C in Abwesenheit von Sauerstoff stabile, farblose Flüssigkeit. Oberhalb -40°C tritt schnelle, stark exotherme Zersetzung ein, die von einem Farbumschlag über leuchtend-gelb und braun zu schwarz begleitet wird. Verdünnte Lösungen von (1) in Dichlormethan oder Ether sind hingegen bei -10°C unter Stickstoff mehrere Stunden haltbar.

Im Kernresonanzspektrum (-40°C, CDCl₃) zeigt (1), das laut Massenspektrum die relative Molekülmasse 78 besitzt, zwei komplizierte Multipletts zwischen $\delta = 6.56$ und 6.08 (2H) sowie 5.62 und 5.00 ppm (4H), die den Protonen H³ und H⁴ bzw. H¹, H², H⁵ und H⁶ zugeschrieben werden. Das bandenarme Schwingungsspektrum (in CDCl₃) weist Maxima bei 2040 und 825 cm⁻¹ (—CH=C=C=CH₂) sowie bei 3080, 3000, 1605, 1005 und 980 cm⁻¹ (—CH=CH₂) auf. Elementaranalyse und quantitatives Elektronenspektrum scheiterten an der geringen Stabilität von (1). Immerhin stimmen Bandenlage und Habitus des qualitativen Spektrums (in Ethanol) [$\lambda_{\max} = 228$ (schwach) und 278 nm (stark)] mit den UV-Spektren anderer [3]Kumulene gut überein^[7].