

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].

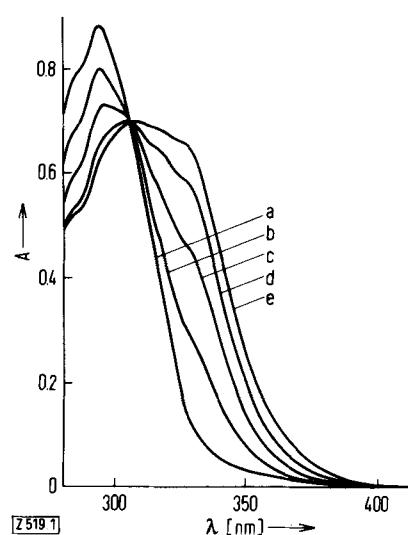


Abbildung 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse einer Lösung des Komplexes *cis*-Pt(1-Naphthylamin)₂Cl₂ ($7.2 \cdot 10^{-5}$ mol/Liter) in H₂O/DMF (50:50) in einer 1-cm-Küvette. Anregungslicht: $\lambda > 280$ nm; Bestrahlungsdauer: a = 0, b = 1.5, c = 2.25, d = 3.75, e = 6 min.

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]

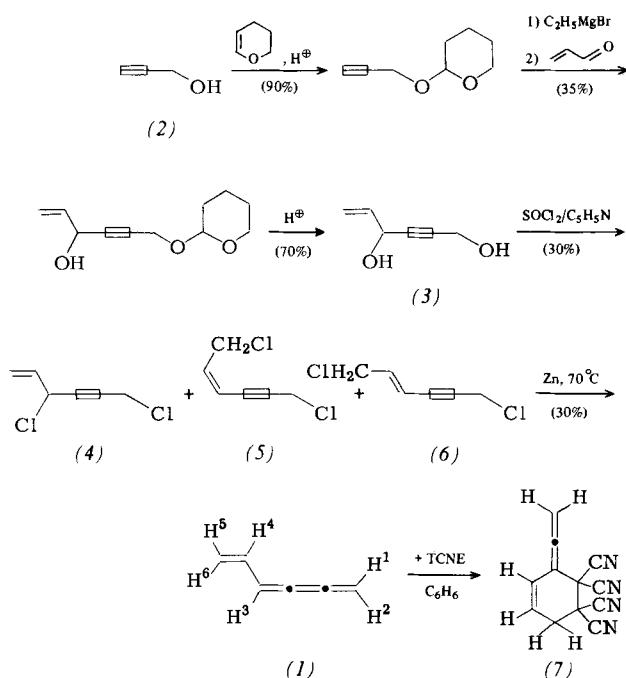
Von Helmut Maurer und Henning Hopf^[*]

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 Entchloration und Umlagerung des ungetrennten Dichlorid-Gemisches gelang mit Zinkstaub in Diethylenglykol-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%). Anschließende fraktionierende Umkondensation in einer Hochvakuum-anlage 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 Molekulmasse 78 besitzt, zwei komplizierte Multiplets zwischen $\delta = 6.56$ und 6.08 (2 H) sowie 5.62 und 5.00 ppm (4 H), 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) [$\lambda_{\text{max}} = 228$ (schwach) und 278 nm (stark)] mit den UV-Spektren anderer [3]Kumulene gut überein^[7].

Zum chemischen Strukturbeweis wurde (1) mit Tetracyanethylen in Dichlormethan bei -78°C abgefangen. Hierbei entstand das Diels-Alder-Addukt (7) (weiße Blättchen aus Ethanol, $\text{Fp}=130$ bis 131°C), dessen Struktur durch seine spektroskopischen Daten belegt wird^[1].

Eingegangen am 29. Juli 1976 [Z 523]

CAS-Registry-Nummern:

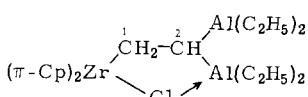
(1): 60239-33-0 / (2): 107-19-7 / (3): 60239-34-1 / (4): 60239-35-2 /
(5): 60239-36-3 / (6): 60239-37-4 / (7): 60239-38-5 / Tetracyanethylen:
670-54-2.

- [1] 6. Mitteilung über Alkine und Kumulene. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt und im Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe ausgeführt. – 5. Mitteilung: U. Mödlhammer u. H. Hopf, Angew. Chem. 87, 492 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 501 (1975).
- [2] H. Hopf, Chem. Ber. 104, 1499, 3087 (1971); H. Maurer, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1973, und geplante Dissertation, Universität Karlsruhe 1976.
- [3] Das noch nicht bekannte Isomer ist das 1,2,3,4-Hexatetraen.
- [4] J. F. Arens, L. Brandsma u. P. P. Montijn, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 127 (1967).
- [5] Für die neuen Substanzen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [6] E. Kloster-Jensen u. J. Wirz, Helv. Chim. Acta 58, 162 (1975).
- [7] F. Böhlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 87, 1363 (1954); W. J. Ball, S. R. Landor u. N. Punja, J. Chem. Soc. C 1967, 194.

Extrem verzerrte Bindungswinkel bei Organozirconium-Verbindungen, die gegen Ethylen aktiv sind^[**]

Von Walter Kaminsky, Jürgen Kopf, Hansjörg Sinn und Hans-Jürgen Vollmer^[+]

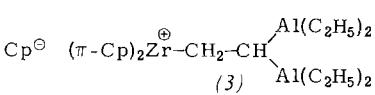
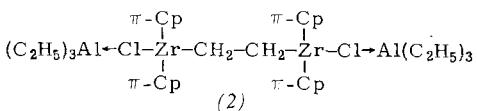
Wir haben kürzlich über die Struktur von $\text{Al}_2\text{Zr}-\mu\text{-Chloro-1-[dicyclopentadienylzirconio(IV)]-2,2-bis(diethylaluminio)-ethan}$ (1) berichtet^[1].



(1), Cp = Cyclopentadienyl

Der Winkel an C-1 des an C-2 zweimal durch Diethylaluminio-Gruppen substituierten Alkyl-Liganden betrug nur 76° , doch ließ sich das mit der Bildung eines fünfgliedrigen Ringes dank der Donorbindung zwischen dem Chloratom und einem Aluminiumatom erklären. Allerdings zeigten dynamische NMR-Messungen, daß die Donorbindung nicht sehr stark ist^[2].

Wir haben jetzt die Verbindung (2) und die aus (1) durch Ersatz des Chlors durch einen Cyclopentadienyl-Rest entstehende Verbindung (3) röntgenographisch untersucht. Ringbildungen wie in (1) sollten bei diesen Verbindungen unmöglich sein.



[*] Dr. W. Kaminsky, Dr. J. Kopf, Prof. Dr. H. Sinn [+] und Dipl.-Chem. H.-J. Vollmer
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Abteilung für Angewandte Chemie
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[+] Korrespondenzautor.

[**] Teil eines Vortrages beim Makromolekularen Kolloquium in Freiburg, März 1976.

Wir erhielten den bemerkenswerten Befund, daß die durch σ -Bindungen verknüpfte Atomgruppierung $\text{Zr}-\text{CH}_2-\text{C}$ stets durch einen Winkel von nur 76° an der CH_2 -Gruppe ausgezeichnet ist. In Abbildung 1 sind die entsprechenden Atomgruppierungen der Verbindungen (1) bis (3) vergleichend dargestellt.

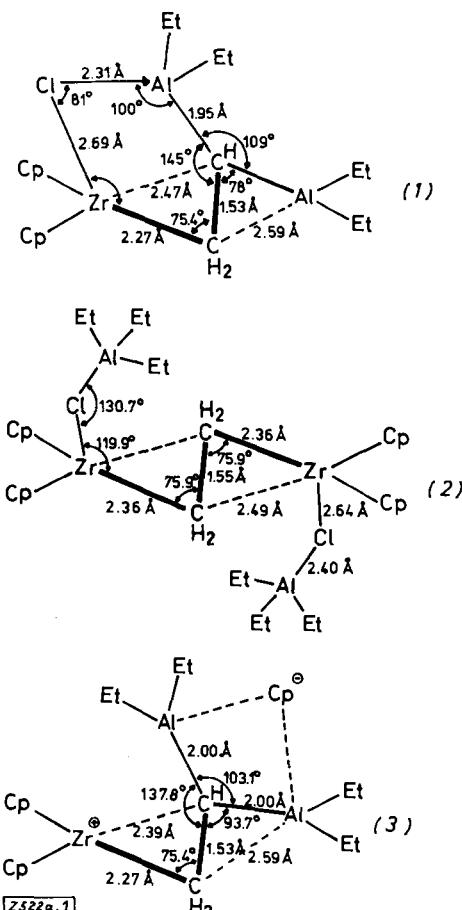


Abb. 1. Vergleich korrespondierender Strukturelemente der Verbindungen (1), (2) und (3). Man beachte die Winkel an C(1) in (1) und C(1) und C(2) in (2).

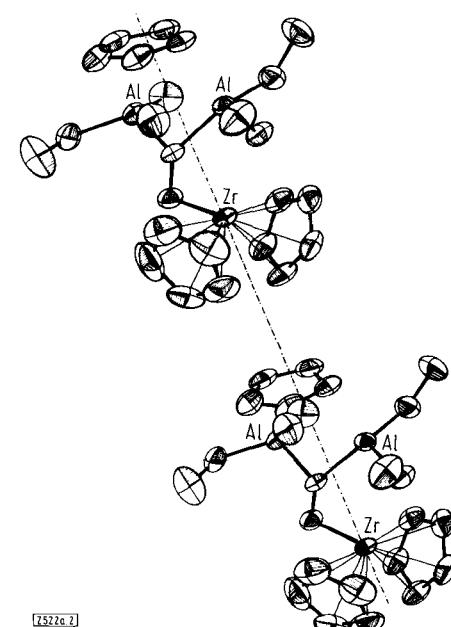


Abb. 2. ORTEP-Projektion von zwei Molekülen (3). Der R-Wert beträgt 0,03. Eine ausführliche Publikation wird von J. Kopf vorbereitet. Man beachte die symmetrische Lage des dritten Cyclopentadienyl-Ringes auf der Zr-Zr-Achse.