

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 Metalloktäeder; in  $Mo_5As_4$ <sup>[9]</sup> ( $\cong Mo_{2/2}Mo_{4/2}As_{8/2}$ ) 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).

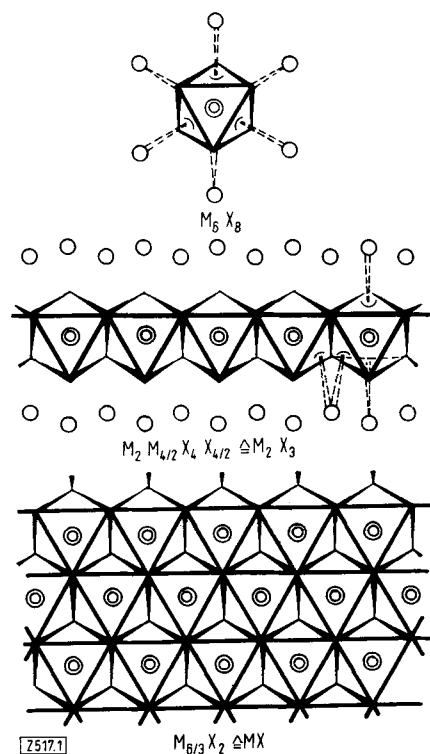


Abb. 1. Strukturelle Zusammenhänge zwischen den Seltenerdmetallchloriden  $MX$  und  $M_2X_3$  ( $X = Cl$ ) und den Übergangsmetall-Clusterverbindungen:  $M_6X_8$ -Cluster treten *trans*-kantenverknüpft in den Verbindungen  $M_2X_3$  auf (Oktaederkette). Weitere „Kondensation“ führt zum Oktaederverband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

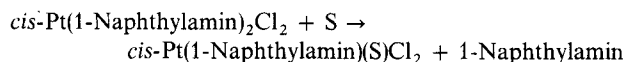
### Photochemische Freisetzung von 1-Naphthylamin aus *cis*-Dichlorobis(1-naphthylamin)platin(II)<sup>[\*\*]</sup>

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  $293 \text{ nm}$  die intensive  $\pi\pi^*$ -Intraligandenbande des koordiniertenamins und bei  $380 \text{ nm}$  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  $307 \text{ nm}$  (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<sup>[2]</sup> die gleichen Bindungsverhältnisse besitzen. Diese Annahme konnte durch die Simulation der spektralen Veränderung bestätigt werden. Mischungen von *cis*-Pt(1-Naphthylamin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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<sup>[3]</sup>.

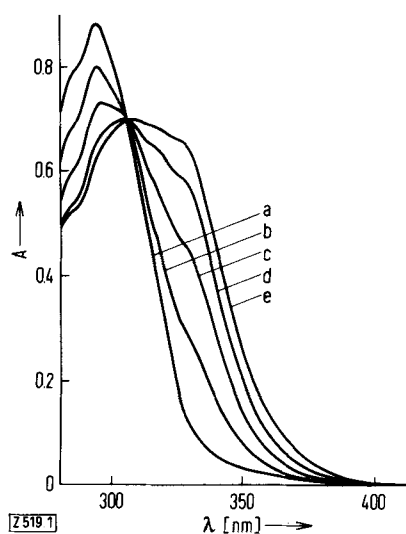


Abb. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse einer Lösung des Komplexes *cis*-Pt(1-Naphthylamin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $7.2 \cdot 10^{-5}$  mol/Liter) in H<sub>2</sub>O/DMF (50:50) in einer 1-cm-Küvette. Anregungslicht:  $\lambda > 280$  nm; Bestrahlungsdauer: a = 0, b = 1.5, 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<sup>[1]</sup>

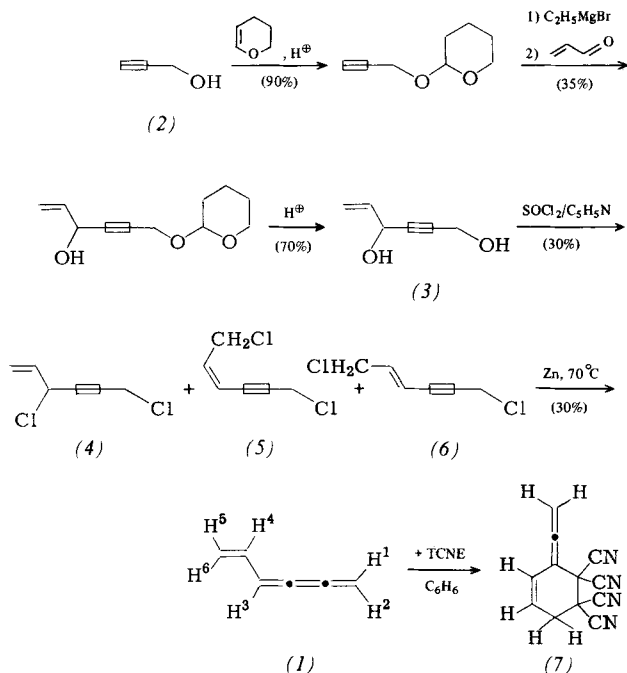
Von Helmut Maurer und Henning Hopf<sup>[\*]</sup>

Lineare C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-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<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese von 1,2,3,5-Hexatetraen (1), dem vorletzten Glied dieser Reihe<sup>[3]</sup>. Das Tetraen (1) ist ein monosubstituiertes [3]Kumulene 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.<sup>[4]</sup> Propargylalkohol (2) über die im Formelschema angegebenen Zwischenverbindungen in das Diol (3)<sup>[5]</sup> 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<sup>[5]</sup> (Produktverhältnis (4) : [(5) + (6)] = 60:40).



Die Entchlorierung und Umlagerung des ungetrennten Dichlorid-Gemisches gelang mit Zinkstaub in Diethylenglykol-dibutylether<sup>[6]</sup> 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 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, CDCl<sub>3</sub>) 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 H<sup>3</sup> und H<sup>4</sup> bzw. H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>5</sup> und H<sup>6</sup> zugeschrieben werden. Das bandenarme Schwingungsspektrum (in CDCl<sub>3</sub>) weist Maxima bei 2040 und 825 cm<sup>-1</sup> (-CH=C=C=CH<sub>2</sub>) sowie bei 3080, 3000, 1605, 1005 und 980 cm<sup>-1</sup> (-CH=CH<sub>2</sub>) 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<sup>[7]</sup>.