

Von U. Wiese, H. Schäfer, H. G. v. Schnering, C. Brendel und K. Rinke^[*]

Platin(II)-chlorid wird in der Regel nach $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtCl}_4 \rightarrow \text{PtCl}_2$ bei $\approx 500^\circ\text{C}$ im Cl_2 -Strom dargestellt. Dieses „ β - PtCl_2 “ besitzt ein Molekülgitter: $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Moleküle enthalten ein reguläres Pt_6 -Oktaeder, über dessen Kanten die Cl-Atome angeordnet sind^[1] — ein Bauprinzip, das besonders von der Niob-Tantal-Chemie her bekannt ist.

Wir haben jetzt eine neue Modifikation, „ α - PtCl_2 “, gefunden. Sie entsteht, wenn $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ in kleinen Ampullen 1–2 Tage bei 500°C getempert wird oder bei der Umsetzung der Elemente in Quarzampullen im Temperaturgefälle [Pt bei 650°C ; α - PtCl_2 -Abscheidung bei 550°C ; $p(\text{Cl}_2, \text{Ende}) \approx 3 \text{ atm}$].

Kristalle von α - PtCl_2 sind wie die der β -Modifikation fast schwarz mit rötlichem Schimmer; als Pulver sind beide Formen gelbbraun.

α - PtCl_2 ist durch die folgenden Netzebenenabstände (Å) gekennzeichnet (I in Klammern); Guinier-Aufnahme:

6.48 (10); 6.31 (10); 5.43 (5); 3.322 (1); 3.255 (1); 3.242 (1); 3.156 (3); 3.104 (8); 2.885 (3); 2.713 (3); 2.581 (1); 2.544 (3); 2.236 (5); 2.224 (3); 2.106 (3); 1.909 (1); 1.845 (5); 1.781 (3); 1.700 (1); 1.674 (1); 1.656 (5); 1.622 (3); 1.601 (5).

α - PtCl_2 ist nicht isotyp mit dem aus planaren $\text{PdCl}_4/2$ -Ketten aufgebauten α - PdCl_2 .

In Benzol ist α - PtCl_2 unlöslich; β - PtCl_2 hingegen löst sich darin unter Bildung eines definierten $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Benzol-Addukts. Die Geschwindigkeit der Umwandlung von β - in α - PtCl_2 ist gering, so daß beide Modifikationen unabhängig voneinander thermoanalytisch untersucht werden können (Thermowaage, $4^\circ\text{C}/\text{min}$; 1 atm Argon): der quantitative Zerfall in die Elemente ist mit α - PtCl_2 bei 570°C , mit β - PtCl_2 bereits bei 550°C vollständig. Im Vakuum (Thermowaage, $4^\circ\text{C}/\text{min}$) beobachtet man neben dem Zerfall nur bei β - PtCl_2 eine starke Verflüchtigung. Das Massenspektrometer registriert dementsprechend nur mit β - PtCl_2 gasförmige Platinchloride. Da das $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}^+$ -Ion die niedrigste Auftretensenergie hat, verdampft offensichtlich $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$.

Platin(III)-chlorid ist bekannt^[2]. Kristalle (schwarzgrüne Nadeln) erhielten wir bei der Chlorierung des Metalls im Temperaturgefälle [Quarzampulle: Pt bei 600°C , anderes Ampullenende bei 400°C ; PtCl_3 -Abscheidung bei mittlerer Temperatur; $p(\text{Cl}_2, \text{Ende}) = 10 \text{ atm}$].

PtCl_3 kristallisiert trigonal-rhomboedrisch mit $a = 21.235 (9)$, $c = 8.550 (10) \text{ \AA}$; $c/a = 0.403$; Raumgruppe $R\bar{3}-C_{3i}^2$; $d_{r0} = 5.39$, $d_{\text{pyk}} = 5.27 \text{ g/cm}^3$. Die Verbindung hat die gleiche Struktur wie das vor kurzem beschriebene PtBr_3 ^[3], enthält also $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$ - und $[\text{Pt}_6\text{Cl}_3\text{Cl}_{12}]$ -Baueinheiten. Die Bindungslängen betragen im Mittel: $\text{Pt}^{\text{III}}-\text{Cl} (4\times) = 2.32$, $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}^{\text{a}} (2\times) = 2.37$, $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}^{\text{b}} (4\times) = 2.29 \text{ \AA}$.

Der thermische Abbau von PtCl_3 (Thermowaage, 1 atm Argon) führt über eine wenig ausgeprägte β - PtCl_2 -Stufe quantitativ zu den Elementen. Im Vakuum findet neben dem Zerfall eine erhebliche Verflüchtigung von $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ statt, wie auch aus der massenspektroskopischen Untersuchung hervorgeht.

Eingegangen am 21. November 1969 [Z 125]

[*] Dipl.-Chem. U. Wiese, Prof. Dr. H. Schäfer, Prof. Dr. H. G. v. Schnering, C. Brendel und Dr. K. Rinke Anorganisch-chemisches Institut der Universität 44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[1] K. Brodersen, G. Thiele u. H. G. v. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965).

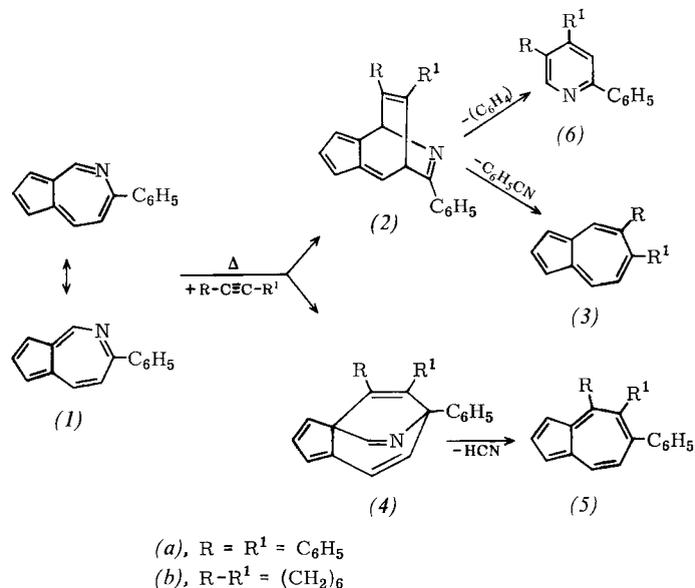
[2] L. Wöhler u. F. Martin, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3958 (1909); L. Wöhler u. S. Streicher, ibid. 46, 1591 (1913).

[3] G. Thiele u. P. Woditsch, Angew. Chem. 81, 706 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 672 (1969).

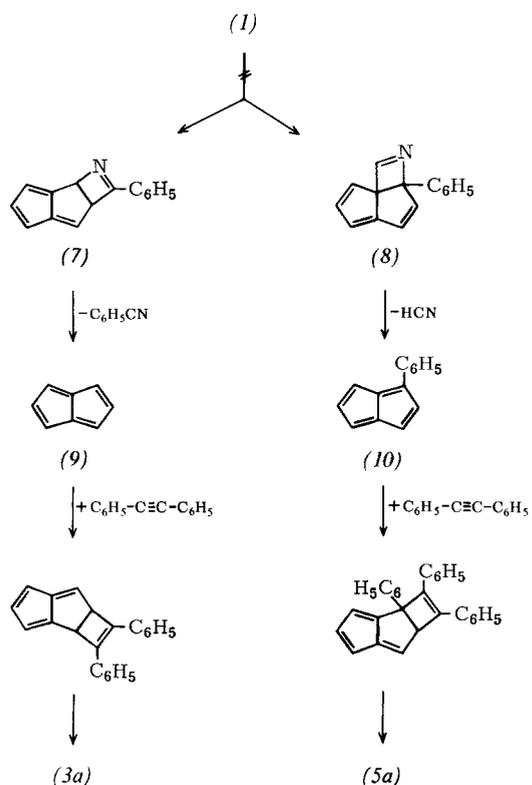
Von K. Hafner, J. Häring und W. Jäkel^[*]

Cycloadditionen am Azulensystem waren bisher nicht bekannt. Vielmehr reagiert Azulen z.B. mit Maleinsäureanhydrid unter „addierender Substitution“ zum 1-Azulenylbernsteinsäureanhydrid und mit Tetracyanäthylen zum 1-Tricyanvinyl-azulen^[1].

Im Gegensatz dazu ist das 5-Aza-azulensystem^[2] zu Cycloadditionen mit Alkinen befähigt. Der Heterocyclus wird dabei in einfacher Weise in bisher nicht zugängliche Derivate des carbocyclischen Azulens überführt. 6-Phenyl-5-aza-azulen (1)^[3] reagiert mit überschüssigem Tolan bei 350°C zu 30% des 5,6-Diphenyl-azulens (3a)^[4] und Benzonitril



sowie 5% des 4,5,6-Triphenyl-azulens (5a) und Blausäure. Die Bildung von (3a) und (5a) läßt als Zwischenstufen die 1,4-Addukte (2a) bzw. (4a) und deren Alder-Rickert-Spaltung zu den carbocyclischen Azulenen vermuten. Eine nach



Verb.	Fp (°C)	UV λ_{\max} (nm) (log ϵ) (in n-Hexan)	NMR (τ) [a]
(1)	158–159 blaue Schuppen (Ligroin)	298 (4.67), 376 (3.79), 561 (2.69), 607 (2.56), 668 (2.07)	0.60 (H-4/s), 1.80 (H-8/d; J = 10 Hz), 1.97 (H-1, H-3/m), 2.20 (H-2/t; J = 4 Hz), 2.60 (H-7/d; J = 10 Hz), 2.40–2.65 (C ₆ H ₅ /m) (CDCl ₃)
(2b)	126 gelbe Kristalle (Petroläther)	231 (4.16), 269 (4.01), 318 (3.51), 404 (2.75)	2.42 (C ₆ H ₅ /m), 3.24 (1 H/m), 4.02 (3 H/m), 4.50 (1 H/s), 5.55 (1 H/d; J = 8 Hz), 7.34–8.92 (–(CH ₂) ₆ –/m) (CCl ₄)
(3a)	138–139 blaue Kristalle (Ligroin)	248 (4.26), 292 (4.78), 338 (3.75), 352 (3.85), 590 (2.66), 612 (2.65), 643 (2.65), 713 (2.28)	1.49 (H-4/s), 1.70 (H-8/d; J = 10 Hz), 2.10 (H-2/t; J = 4 Hz), 2.63 (H-1, H-3/d; J = 4 Hz), 2.75 (H-7/d; J = 10 Hz), 2.89 (2 C ₆ H ₅ /s) (CDCl ₃)
(3b)	56 blaue Blättchen (Petroläther)	240 (4.17), 281 (4.80), 287 (4.77), 301 (3.98), 322 (3.37), 330 (3.51), 333 (3.59), 345 (3.69), 349 (3.79), 361 (3.08), 580 (2.54), 601 (2.52), 632 (2.53), 662 (2.26), 700 (2.23)	1.83 (H-4/s), 1.95 (H-8/d; J = 10 Hz), 2.30 (H-2/t; J = 4 Hz), 2.87 (H-1, H-3/d; J = 4 Hz), 3.04 (H-7/d; J = 10 Hz), 6.83–7.17 (–(CH ₂) ₂ –/m), 7.93–8.80 (–(CH ₂) ₄ –/m) (CCl ₄)
(5a)	201–202 blaue Kristalle (Ligroin)	245 (4.41), 295 (4.79), 337 (3.74), 353 (4.81), 588 (2.73), 608 (2.71), 642 (2.70), 708 (2.32)	1.59 (H-8/d; J = 10 Hz), 2.21 (H-2/t; J = 4 Hz), 2.55 (H-1, H-3/m), 2.69 (H-7/d; J = 10 Hz), 2.88 (C ₆ H ₅ /s), 2.94 (C ₆ H ₅ /s), 3.24 (C ₆ H ₅ /s) (CDCl ₃)
(5b)	78 blaue Blättchen (Petroläther)	251 (4.41), 289 (4.75), 293 (4.76), 297 (4.75), 339 (3.63), 349 (3.73), 353 (3.72), 365 (3.29), 582 (2.68), 605 (2.66), 635 (2.64), 703 (2.27)	2.00 (H-8/d; J = 10 Hz), 2.31 (H-2/t; J = 4 Hz), 2.72 (H-1, H-3/m), 2.75 (C ₆ H ₅ /s), 3.09 (H-7/d; J = 10 Hz), 6.32–8.97 (–(CH ₂) ₆ –/m) (CCl ₄)

[a] TMS als interner Standard.

den Woodward-Hoffmann-Regeln^[5] verbotene disrotatorische thermische Valenzisomerisierung von (1) zu (7) bzw. (8) und anschließende Benzonitril- bzw. Blausäure-Abspaltung zu den Pentalenen (9) bzw. (10) — die mit Tolan gleichfalls zu (3a) bzw. (5a) weiterreagieren könnten^[6] — ließ sich experimentell ausschließen^[3]: 1-Methyl-6-phenyl-5-aza-azulen und 4-Methyl-6-phenyl-5-aza-azulen liefern mit Tolan unterschiedliche Azulene. Bei der Reaktionsfolge (1) → (7) → (9) sollte jedoch aus beiden Aza-azulenen 1-Methyl-pentalen und damit das gleiche Methyl-diphenyl-azulen oder ein identisches Isomergemisch resultieren.

Einen Beweis für die Bildung von 1,4-Addukten bei der Umsetzung von (1) mit Acetylenen erbrachte die Reaktion von (1) mit Cyclooctin^[7] im Molverhältnis 1 : 4 bei 170 °C (Reaktionszeit: 15 s). Dabei kann man 25 % des 1,4-Adduktes (2b) isolieren, dessen Alder-Rickert-Spaltung (250 °C; 30 s) 60 % des 5,6,7,8,9,10-Hexahydrocycloocta[*f*]azulens (3b) und eine geringe Menge 3-Phenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrocycloocta[*c*]pyridin (6b) liefert. Im Gegensatz zu (2b) zerfällt das gleichfalls zu erwartende gespannte Spiro-Addukt (4b) bereits unter den Reaktionsbedingungen unter Bildung von 30 % des 6-Phenyl-7,8,9,10,11,12-hexahydrocycloocta[*e*]azulens (5b).

Das Heteroatom im siebengliedrigen Ring des 5-Aza-azulensystems verändert die Elektronenverteilung und vermindert die π -Elektronendelokalisation gegenüber dem Azulensystem^[8]. Dies dürfte für die 1,4-Addition des α,β -ungesättigten Azomethinteilstücks in (1) an die Alkine verantwortlich sein. Als mechanistische Alternativen bieten sich die Diels-Alder-Reaktion „mit inversem Elektronenbedarf“^[9] sowie eine zweistufige Cycloaddition an. Der Zerfall der 1,4-Addukte (2) und (4) zum carbocyclischen Azulenderivat (3) und zum Pyridin (6) bzw. zum carbocyclischen Azulenderivat (5) profitiert von dem mit der Bildung cyclischer konjugierter Systeme verbundenen Energiegewinn.

Eingegangen am 29. November 1969 [Z 128]

[*] Prof. Dr. K. Hafner, cand. chem. J. Häring und Dr. W. Jäkel
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] W. Treibs, *Naturwissenschaften* 47, 156 (1960); K. Hafner u. K. L. Moritz, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 92 (1961). Nach V. Orfanos (Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1968) vereinigt sich 4,8-Bis(dimethylamino)azulen-5,6-dicarbonsäure-dimethylester mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu einem orangeroten 1:1-Addukt vom Fp = 126–128 °C, dessen Konstitution noch nicht endgültig geklärt werden konnte. Aceheptylene (Cyclohept[*cd*]azulene) sind zu Diels-Alder-Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid und Tetracyanäthylen befähigt: K. Hafner u. J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 624, 37 (1959); K. Hafner u. G. Schneider, *ibid.* 672, 194 (1964).

[2] K. Hafner u. M. Kreuder, *Angew. Chem.* 73, 657 (1961); K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, *ibid.* 75, 35 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 123 (1963).

[3] W. Jäkel, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1968. Die bisherigen Ergebnisse einer massenspektroskopischen Untersuchung der Gasphasenpyrolyse von (1) schließen dessen Zerfall in (9) und Benzonitril nicht aus.

[4] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Analysendaten erhalten.

[5] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

[6] E. Le Goff, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3975 (1962).

[7] G. Wittig u. H. L. Dorsch, *Liebigs Ann. Chem.* 711, 46 (1968).

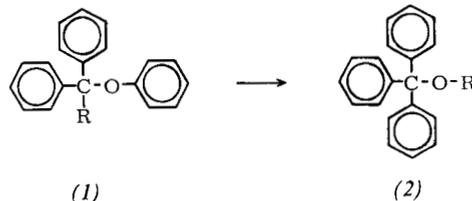
[8] U. Müller-Westerhoff u. K. Hafner, *Tetrahedron Letters* 1967, 4341; H. J. Lindner, *Chem. Ber.* 102, 2464 (1969).

[9] J. Sauer, *Angew. Chem.* 79, 76 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 16 (1967).

Ionisation und Umlagerung von Diphenylphenoxy-methylmagnesiumchlorid^[**]

Von H. F. Ebel, V. Dörr und B. O. Wagner^[*]

Bei einer früheren^[1] Untersuchung der Umlagerung metallierter Äther (Wittigsche Ätherumlagerung) wurde der Eigenschaftssprung zwischen den Magnesium- und Zinkderivaten (1a) und (1b) des Diphenylphenoxy-methans einerseits und den Alkalimetallderivaten (1c) andererseits betont. Während (1a) und (1b) farblos sind und sich nicht in die Triphenylmethanolate (2a) bzw. (2b) umlagern, gehen die tiefroten Alkalimetallderivate (1c) langsam in die Triphenylmethanolate (2c) über.



(1) (a), R = MgHal; (b), R = ZnHal;
(c), R = Alkalimetall; (d), R = H

Spektrale Eigenschaften und Umlagerungstendenz hängen von dem (in den Formeln nicht spezifizierten) Charakter der am Metall angreifenden Bindungen ab: Farblich und zur Umlagerung bereit sind nur die Derivate (1) mit C–R-Ionen-