

Die Proportionalitätsfaktoren  $\alpha_S$  und  $\alpha_H$  stehen mit den isokinetischen Temperaturen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  nach den Gleichungen (3) bis (6) in folgendem Verhältnis zueinander:

$$\alpha_S/\alpha_H = \beta_1/\beta_2 \quad (11)$$

Eine Differenz in den isokinetischen Temperaturen der Einzelreaktionen ( $\beta_1 > \beta_2$ ) verringert demnach die isoselektive Temperatur. Da bei unterschiedlichen Reaktionen 1 und 2 mit verschiedenen isokinetischen Temperaturen zu rechnen ist<sup>[5]</sup>, sind stark voneinander abweichende Konkurrenzreaktionen zur Struktur-Selektivitätsdiskussion wenig geeignet. Schon der Unterschied der Brom- und Chlorabstraktion durch Kohlenstoff-Radikale im Konkurrenzsystem  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$  führt zu einer Umkehr der Selektivitätsreihen zwischen 40 und 80 °C<sup>[1]</sup>. Viele Struktur-Selektivitätsbeziehungen sind deshalb einer kritischen Analyse zu unterziehen. Die isoselektive Temperatur ist dabei leicht zu ermitteln. Analog den Gleichungen (3) und (4) gibt nach Gleichung (12) die Steigung im  $\Delta H_2^* - \Delta H_1^*/\Delta S_2^* - \Delta S_1^*$ -Diagramm die isoselektive Temperatur an.

$$\delta(\Delta H_2^* - \Delta H_1^*) = T_{is} \cdot \delta(\Delta S_2^* - \Delta S_1^*) \quad (12)$$

Überprüfen läßt sich die isoselektive Beziehung (12) anhand der konkurrierenden, radikalischen Halogenabstraktion aus  $\text{BrCCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$ , bei der die isoselektiven Temperaturen und die Unterschiede der Aktivierungsparameter gemessen wurden<sup>[1]</sup>. Beim Auftragen dieser Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien gegeneinander erhält man je eine Gerade für  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikale (Abb. 1). Aus ihren Steigungen,  $320 \text{ K} \pm 10\%$  bzw.  $310 \text{ K} \pm 5\%$ , ergibt sich die isoselektive Temperatur für die  $\pi$ -Radikale zu  $50 \pm 30^\circ \text{C}$  und für die  $\sigma$ -Radikale zu  $40 \pm 20^\circ \text{C}$ . Diese Werte stimmen überein mit den Temperaturbereichen, bei denen sich die Selektivitätsreihen der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikale im Eyring-Diagramm umkehren<sup>[1]</sup>.

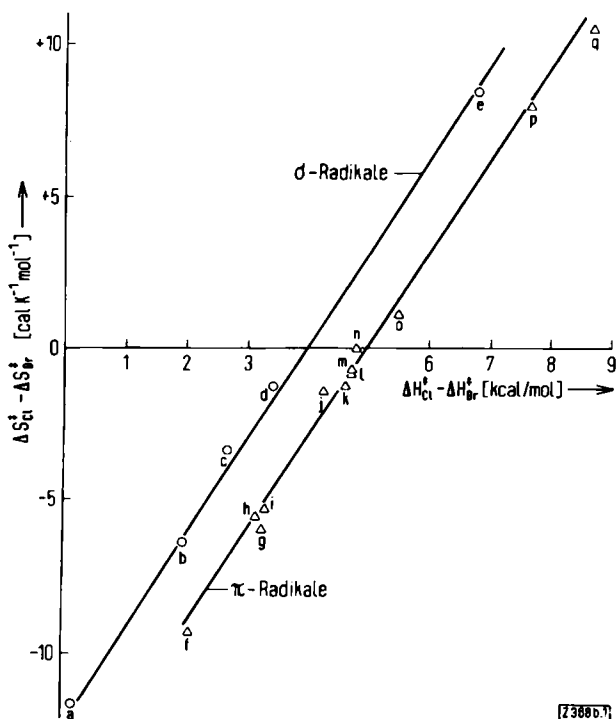


Abb. 1. Graphische Überprüfung der isoselektiven Beziehung (12) anhand der Halogenabstraktion von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikalen im Konkurrenzsystem  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ . Die Aktivierungsparameter sind [1] entnommen. Die Indices Br bzw. Cl beziehen sich auf die Reaktionen der Radikale mit  $\text{BrCCl}_3$  bzw.  $\text{CCl}_4$ . Radikale: a:  $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ; b:  $\text{c}-\dot{\text{C}}_3\text{H}_5$ ; c: 7-Norbornyl-Radikal; d:  $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$ ; e: 2- $\text{t-C}_4\text{H}_9-\dot{\text{C}}_6\text{H}_4$ ; f:  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ; g: 1- $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$ ; h: 1- $\dot{\text{C}}_7\text{H}_{15}$ ; i: 1- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$ ; j: c- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$ ; k: c- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{13}$ ; l: 2-Norbornyl-Radikal; m: 2- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{15}$ ; n: Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl-Radikal; o:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ; p:  $\text{C}_8\text{H}_{17}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ; q:  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Daß die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikale zwei unterschiedlichen isoselektiven Beziehungen gehorchen (Abb. 1), die zum Auftreten von zwei Geradenbüscheln im Eyring-Diagramm führen<sup>[1]</sup>, eröffnet eine weitere Anwendungsmöglichkeit: Wie die isokinetische Beziehung für einen einheitlichen Reaktionsmechanismus typisch ist<sup>[5]</sup>, zeigt die Existenz der isoselektiven Beziehung (12) die Bildung von Zwischenstufen gleichen Strukturtyps an. Die isoselektive Gesetzmäßigkeit verspricht somit ein neues diagnostisches Kriterium zu werden.

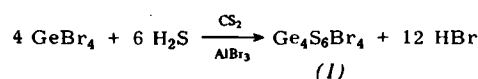
Eingegangen am 24. November 1975 [Z 368 b]

- [1] B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 3 (1976).
- [2] R. Huisgen, Angew. Chem. 82, 783 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 751 (1970).
- [3] J. E. Leffler u. E. Grunwald: Rates and Equilibria of Organic Reactions. Wiley, New York 1963, S. 162.
- [4] N. B. Chapman u. J. Shorter: Advances in Linear Free Energy Relationships. Plenum Press, London 1972.
- [5] O. Exner, Progr. Phys. Org. Chem. 10, 411 (1973).
- [6] Die Selektivität  $\kappa = k_1/k_2$  wird so definiert, daß Reaktion (2) eine höhere Aktivierungsenthalpie als Reaktion (1) besitzt;  $\alpha_H$  ist dann größer als Eins. Es wird vorausgesetzt, daß  $\beta_1$  und  $\beta_2$  positiv sind.

## Ge<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Br<sub>4</sub> – das erste Sulfidhalogenid des Germaniums<sup>[\*\*]</sup>

Von Siegfried Pohl<sup>[\*]</sup>

Während Sulfidhalogenide des Siliciums in Form der 1,3,2,4-Dithiadisilolane und ihrer polycyclischen Oligomere schon lange bekannt sind<sup>[1]</sup>, gibt es bisher noch keine definierten Sulfidhalogenide des Germaniums<sup>[2]</sup> und Zinns. Durch Umsetzung von  $\text{GeBr}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Schwefelkohlenstoff konnte nun eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$  isoliert werden.



Das nahezu farblose Produkt (1),  $\text{Fp} = 305^\circ \text{C}$  (Zers.), ist an der Luft beständig. Die nur schwer kristallisierbare Verbindung wird von Wasser erst beim Erwärmen angegriffen und löst sich in Alkalilaugen unter Zersetzung.

Wie die vollständige Röntgen-Strukturanalyse ergab, kristallisiert Tetragermaniumhexasulfidtetra-bromid triklin in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 8.806$ ,  $b = 9.940$ ,  $c = 10.104 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 86.04^\circ$ ,  $\beta = 64.08^\circ$ ,  $\gamma = 89.82^\circ$ ;  $V = 793 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ . Die Verfeinerung von 2228 beobachteten Reflexen (Einkristalldaten eines Vierkreisdiffraktometers) konvergierte zu einem ungewichteten R-Wert von 8.7% (ohne Absorptionskorrektur). Das Molekül von (1) weist eine adamantanartige Struktur auf (vgl. Abb. 1). Die Abweichungen von der  $T_d$ -Symmetrie im Festkörper sind signifikant.

In Abbildung 1 sind die Mittelwerte der Längen chemisch äquivalenter Bindungen sowie einiger Bindungswinkel angegeben. Die maximalen Abweichungen von diesen Mittelwerten betragen für den Ge—S-Abstand  $\pm 0.027 \text{ \AA}$  und für den Ge—Br-Abstand  $\pm 0.010 \text{ \AA}$ ; somit liegen alle Bindungslängen im Erwartungsbereich für Ge—S- (z. B.<sup>[3]</sup>) bzw. Ge—Br-Einfachbindungen<sup>[4]</sup>.

[\*] Dr. S. Pohl  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, 4800 Bielefeld 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

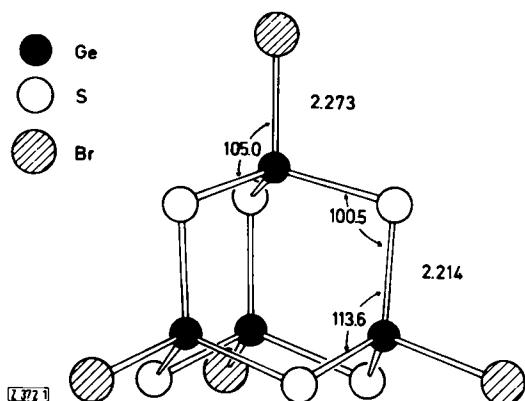


Abb. 1. Molekülstruktur von  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$  im Festkörper mit mittleren Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].

Im Raman-Festkörperspektrum von (1) [70(6), 106(3.5), 110(3.5), 124(9), 126(Sch), 150(10), 188(2), 192(3.5), 334(4), 363(8), 369(3), 419(1)  $\text{cm}^{-1}$  (geschätzte Intensitäten von 0–10)] lassen sich die Linie bei 363  $\text{cm}^{-1}$  der symmetrischen Schwingung des  $\text{Ge}_4\text{S}_6$ -Käfigs, die Linien bei 192 und 188  $\text{cm}^{-1}$  der symmetrischen Ge—Br-Valenzschwingung zuordnen. – Im FIR-Spektrum [73(5), 185(9), 300(10), 365(7), 380(6), 420(10)  $\text{cm}^{-1}$  (geschätzte Intensitäten von 0–10); Nujolsuspension] entsprechen die beiden stärksten Banden bei 420 und 300  $\text{cm}^{-1}$  der asymmetrischen Ge—S- bzw. Ge—Br-Valenzschwingung.

Nach dem gleichen Syntheseprinzip wie (1) sollten auch andere Sulfidhalogenide von Germanium(IV) sowie von Zinn(IV) darstellbar sein. So konnten wir bereits ein Germaniumsulfidjodid<sup>[5]</sup> isolieren, das wahrscheinlich die gleiche Struktur wie (1) besitzt. Weiterhin sollten die bisher schwer darstellbaren Thiosäuren<sup>[6]</sup> und Thiooxoverbindungen<sup>[7]</sup> des Germaniums und Zinns über die Sulfidhalogenide präparativ leichter zugänglich sein.

#### Arbeitsvorschrift:

In einem 500-ml-Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Intensivkühler wird in die siedende Lösung von 20 g (50 mmol)  $\text{GeBr}_4$  in 250 ml  $\text{CS}_2$  (mit katalytischen Mengen  $\text{AlBr}_3$ ) unter mehrmaligem Ersetzen des Lösungsmittels  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet (72 h). Das Lösungsmittel wird abgezogen, nicht umgesetztes  $\text{GeBr}_4$  abdestilliert und der glasig erstarrte Rückstand in  $\text{CS}_2$  gelöst. Bei  $-10^\circ\text{C}$  setzt nach 4–5 d aus der filtrierten, schwach gelblichen Lösung Kristallisation ein, die nur sehr langsam vollständig wird. Man erhält so 6.5 g (65 %) von (1). Versuche, die Kristallisation durch stärkeres Einengen der Lösung zu beschleunigen, ergaben stets ein weitgehend amorphes Produkt.

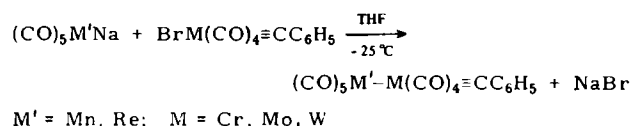
Eingegangen am 2. Dezember,  
in veränderter Form am 16. Dezember 1975 [Z 372]

- [1] A. Haas, *Angew. Chem.* 77, 1066 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 1014 (1965); zit. Lit.
- [2] Lediglich eine glasartige, nicht näher charakterisierte Phase der ungefähren Zusammensetzung  $\text{GeS}_2$  wurde schon beschrieben: S. A. Dembrorskii, V. V. Kirilenko u. Y. A. Buslaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 7, 328 (1971).
- [3] B. Krebs, S. Pohl u. W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 393, 241 (1972); zit. Lit.
- [4] M. Lister u. L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* 37, 393 (1941).
- [5] S. Pohl u. B. Krebs, unveröffentlicht.
- [6] Die einzige bisher bekannte Thiosäure der beiden Elemente wurde als  $\text{H}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$  beschrieben, jedoch nur unzureichend charakterisiert: H. H. Willard u. C. W. Zuehlke, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 1887 (1943).
- [7] Nur beim Zinn wurde eine Thiooxoverbindung isoliert: W. Schiwy u. B. Krebs, *Angew. Chem.* 87, 451 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 436 (1975).

## **trans-Pentacarbonylrhenio-phenylcarbin-tetracarbonylmolybdän, ein Übergangsmetall-Carbin-Komplex mit Metall-Metall-Bindung<sup>[1]</sup>**

Von Ernst Otto Fischer, Gottfried Huttner, Tassilo Lothar Lindner, Albin Frank und Fritz Roland Kreißl<sup>[\*]</sup>

*trans*-Bromo(tetracarbonyl)carbin-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram<sup>[2]</sup> reagieren mit Natriumpentacarbonylmanganat(–I)<sup>[3a]</sup> und -rhenat(–I)<sup>[3b]</sup> bei tiefen Temperaturen unter Halogen/Carbonylmetall-Austausch zu neuen, zweikernigen Carbinverbindungen:



Die gelben bis orangefarbenen Produkte sind in polaren sowie unpolaren organischen Solventien gut löslich und thermisch beständiger als die entsprechenden Bromokomplexe. Die Stabilität nimmt von den Mn—Cr- zu den Re—W-Derivaten zu. Alle Verbindungen sind durch Totalanalyse, durch IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert. Zur Charakterisierung des neuen Verbindungstyps wählen wir als Beispiel  $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Mo}(\text{CO})_4\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ .

Das IR-Spektrum (in *n*-Hexan) dieses Komplexes zeigt im Bereich der  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen die bei axialer Position des Carbinliganden zu erwartenden fünf Banden (2 E und 3  $A_1$ )<sup>[4]</sup> bei 2104 m, 2049 m, 2019 sst, 1975 st und 1968 st  $\text{cm}^{-1}$ . – Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man das Multipllett der Phenylprotonen bei 7.63 ppm (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ , int. TMS). – Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Befunde sind in Einklang mit unserer Strukturvorstellung für den zweikernigen Carbin-Komplex: Durch den Br/(CO)<sub>5</sub>Re-Austausch werden die Signale sowohl des Carbin-Kohlenstoffatoms als auch des Kohlenstoffs der CO-Gruppen am Molybdän im Vergleich zum Ausgangskomplex<sup>[5]</sup> nach tieferen Feldstärken verschoben; die Carbonylresonanz der (CO)<sub>5</sub>Re-Gruppe erscheint infolge der Kernspins von 5/2 beider Rheniumisotope als sehr breites Signal; die vier Signale der aromatischen Kohlenstoffatome beobachtet man im üblichen Bereich [in [ $D_8$ ]-THF, bez. auf das Lösungsmittel (67.32 ppm),  $\delta = 293.98$  ( $\text{C}_{\text{Carb}}$ ), 215.44 ( $\text{CO}_{\text{Mo}}$ ), 199.40 br ( $\text{CO}_{\text{Re}}$ ), 146.23, 133.13, 132.16, 129.35 ppm ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )].

Die Struktur der Verbindung wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse [973 unabhängige Reflexe („Syntex P21“); Lösung mit „Syntex XTL“ ( $R_1 = 0.051$ )] bestätigt: Raumgruppe C2/c;  $a = 1084.4$ ,  $b = 1712.7$ ,  $c = 1042.4$  pm;  $\beta = 91.2^\circ$ ;  $Z = 4$ .

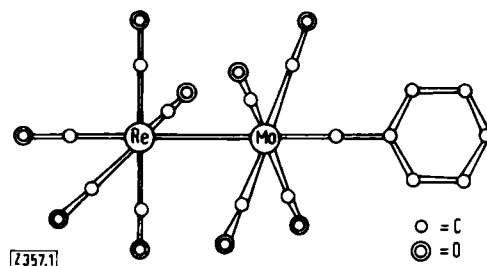


Abb. 1. Molekülstruktur von  $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Mo}(\text{CO})_4\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ .

Aufgrund der Raumgruppensymmetrie (zweizählige Drehachse) ist die *trans*-CO—Re—Mo—C<sub>Carbin</sub>-Gruppierung

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. T. L. Lindner, Dipl.-Chem. A. Frank und Dr. F. R. Kreißl  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, 8000 München 2