

Die Proportionalitätsfaktoren α_s und α_H stehen mit den isokinetischen Temperaturen β_1 und β_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^[15], 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^[11]. 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 $\Delta H_2^{\ddagger} - \Delta H_1^{\ddagger} / \Delta S_2^{\ddagger} - \Delta S_1^{\ddagger}$ -Diagramm die isoselektive Temperatur an.

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

Überprüfen lässt sich die isoselektive Beziehung (12) anhand der konkurrierenden, radikalischen Halogenabstraktion aus BrCCl_3 und CCl_4 , bei der die isoselektiven Temperaturen und die Unterschiede der Aktivierungsparameter gemessen wurden^[11]. Beim Auftragen dieser Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien gegeneinander erhält man je eine Gerade für π - und σ -Radikale (Abb. 1). Aus ihren Steigungen, $320\text{K} \pm 10\%$ bzw. $310\text{K} \pm 5\%$, ergibt sich die isoselektive Temperatur für die π -Radikale zu $50 \pm 30\text{°C}$ und für die σ -Radikale zu $40 \pm 20\text{°C}$. Diese Werte stimmen überein mit den Temperaturbereichen, bei denen sich die Selektivitätsreihen der π - und σ -Radikale im Eyring-Diagramm umkehren^[11].

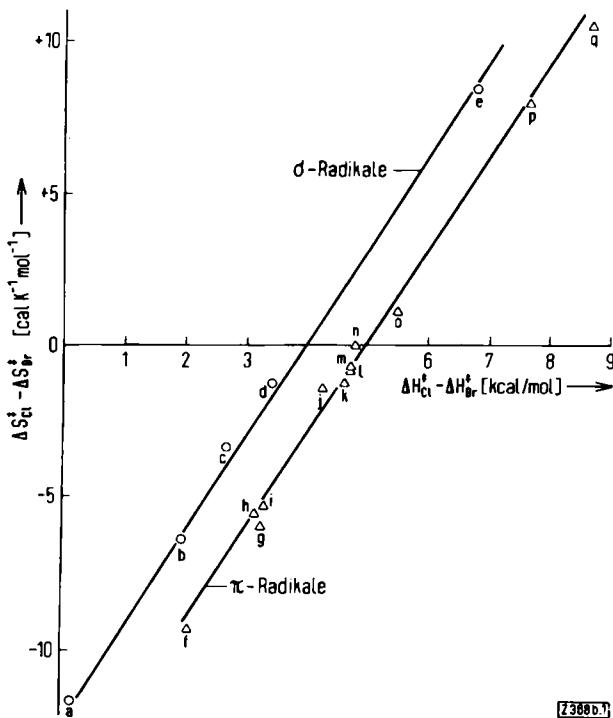


Abb. 1. Graphische Überprüfung der isoselektiven Beziehung (12) anhand der Halogenabstraktion von π - und σ -Radikalen im Konkurrenzsystem $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$. Die Aktivierungsparameter sind [1] entnommen. Die Indices Br bzw. Cl beziehen sich auf die Reaktionen der Radikale mit BrCCl_3 bzw. CCl_4 . Radikale: a: $\text{CH}_3 = \dot{\text{C}}\text{H}$; b: c- $\dot{\text{C}}_3\text{H}_5$; c: 7-Norbornyl-Radikal; d: $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$; e: 2- $\text{i-C}_4\text{H}_9$ - $\dot{\text{C}}_6\text{H}_4$; f: $\dot{\text{C}}\text{H}_3$; g: 1- $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$; h: 1- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$; i: 1- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$; j: c- $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$; k: 2- $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$; l: 2-Norbornyl-Radikal; m: 2- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$; n: Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl-Radikal; o: $\text{C}_3\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$; 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 π - und σ -Radikale zwei unterschiedlichen isoselektiven Beziehungen gehorchen (Abb. 1), die zum Auftreten von zwei Geradenbüscheln im Eyring-Diagramm führen^[11], eröffnet eine weitere Anwendungsmöglichkeit: Wie die isokinetische Beziehung für einen einheitlichen Reaktionsmechanismus typisch ist^[15], 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.

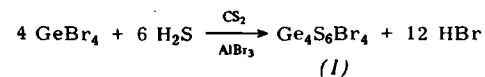
Eingegangen am 24. November 1975 [Z 368b]

- [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; α_H ist dann größer als Eins. Es wird vorausgesetzt, daß β_1 und β_2 positiv sind.

$\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ – das erste Sulfidhalogenid des Germaniums^[**]

Von Siegfried Pohl^[*]

Während Sulfidhalogenide des Siliciums in Form der 1,3,2,4-Dithiadisiletane und ihrer polycyclischen Oligomere schon lange bekannt sind^[1], gibt es bisher noch keine definierten Sulfidhalogenide des Germaniums^[2] und Zircons. Durch Umsetzung von GeBr_4 mit H_2S in Schwefelkohlenstoff konnte nun eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ isoliert werden.



Das nahezu farblose Produkt (1), $\text{Fp} = 305\text{°C}$ (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 Tetragermaniumhexasulfidtetrabromid triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 8.806$, $b = 9.940$, $c = 10.104\text{\AA}$; $\alpha = 86.04$, $\beta = 64.08$, $\gamma = 89.82^\circ$; $V = 793\text{\AA}^3$; $Z = 2$. 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.^[3]) bzw. Ge–Br-Einfachbindungen^[4].

[*] Dr. S. Pohl

Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, 4800 Bielefeld 1

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

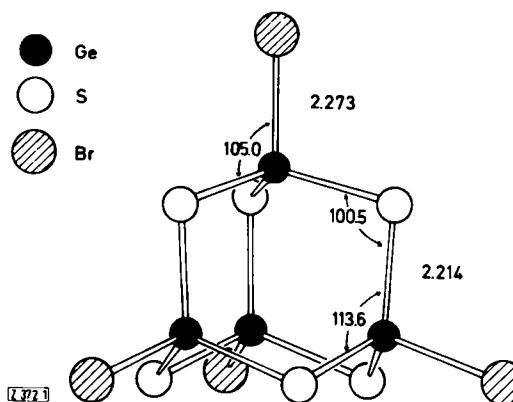


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ im Festkörper mit mittleren Bindungslängen [\AA] und -winkeln [$^\circ$].

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) cm^{-1} (geschätzte Intensitäten von 0–10)] lassen sich die Linie bei 363 cm^{-1} der symmetrischen Schwingung des Ge_4S_6 -Käfigs, die Linien bei 192 und 188 cm^{-1} der symmetrischen Ge–Br-Valenzschwingung zuordnen. – Im FIR-Spektrum [73(5), 185(9), 300(10), 365(7), 380(6), 420(10) cm^{-1} (geschätzte Intensitäten von 0–10); Nujolsuspension] entsprechen die beiden stärksten Banden bei 420 und 300 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^[5] isolieren, das wahrscheinlich die gleiche Struktur wie (1) besitzt. Weiterhin sollten die bisher schwer darstellbaren Thiosäuren^[6] und Thioxoverbindungen^[7] des Germaniums und Zinns über die Sulfidhalogenide präparativ leichter zugänglich sein.

Arbeitsvorschrift:

In einem 500ml-Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Intensivkühler wird in die siedende Lösung von 20 g (50 mmol) GeBr_4 in 250 ml CS_2 (mit katalytischen Mengen AlBr_3) unter mehrmaligem Ersetzen des Lösungsmittels H_2S eingeleitet (72 h). Das Lösungsmittel wird abgezogen, nicht umgesetztes GeBr_4 abdestilliert und der glasig erstarrte Rückstand in CS_2 gelöst. Bei -10°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.

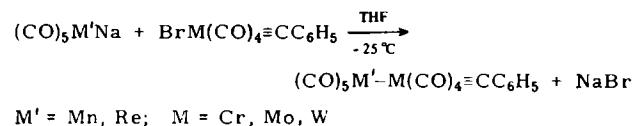
Eingegangen am 2. Dezember,
in veränderter Form am 16. Dezember 1975 [Z 372]

- [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 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 $\text{H}_2\text{Ge}_2\text{S}_2$ 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 Thioxoverbindung 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^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Gottfried Huttner, Tassilo Lothar Lindner, Albin Frank und Fritz Roland Kreißl*

trans-Bromo(tetracarbonyl)carbin-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram^[2] reagieren mit Natriumpentacarbonylmanganat(–I)^[3a] und -rhenat(–I)^[3b] 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 wählten 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 ν_{CO} -Schwingungen die bei axialer Position des Carbinliganden zu erwartenden fünf Banden (2 E und 3 A₁)^[4] bei 2104 m, 2049 m, 2019 sst, 1975 st und 1968 st cm^{-1} . – Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man das Multiplett der Phenylprotonen bei 7.63 ppm (in CD_2Cl_2 , -20°C , int. TMS). – Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Befunde sind in Einklang mit unserer Strukturvorstellung für den zweikernigen Carbin-Komplex: Durch den Br/(CO)₄Re-Austausch werden die Signale sowohl des Carbin-Kohlenstoffatoms als auch des Kohlenstoffs der CO-Gruppen am Molybdän im Vergleich zum Ausgangskomplex^[5] nach tieferen Feldstärken verschoben; die Carbonylresonanz der (CO)₅Re-Gruppe erscheint infolge der Kernspins von 5/2 bei der Rheniumisotope als sehr breites Signal; die vier Signale der aromatischen Kohlenstoffatome beobachtet man im üblichen Bereich [in $[\text{D}_8]-\text{THF}$, bez. auf das Lösungsmittel (67.32 ppm), $\delta = 293.98$ (C_{Carb}), 215.44 (CO_{Mo}), 199.40 br (CO_{Re}), 146.23, 133.13, 132.16, 129.35 ppm (C_6H_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; $\beta = 91.2^\circ$; $Z = 4$.

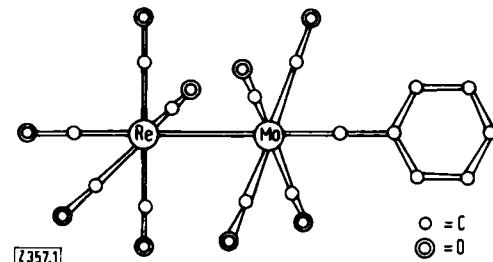


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Mo}(\text{CO})_4\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$.

Aufgrund der Raumgruppensymmetrie (zweizählige Drehachse) ist die *trans*-CO–Re–Mo–C_{Carbin}-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