

Abb. 1. Molekülstruktur von  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$  im Festkörper mit mittleren Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] 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) $\text{cm}^{-1}$  (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 Thioxoverbindungen<sup>[7]</sup> 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)  $\text{GeBr}_4$  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.

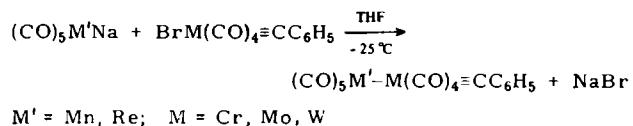
Eingegangen am 2. Dezember,  
in veränderter Form am 16. Dezember 1975 [Z 372]

- [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 ungefährten 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  $\text{H}_2\text{Ge}_2\text{S}_3$  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<sup>[1]</sup>

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<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 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  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen die bei axialer Position des Carbinliganden zu erwartenden fünf Banden (2 E und 3 A<sub>1</sub>)<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 Multiplett 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>4</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 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),  $\delta = 293.98$  ( $\text{C}_{\text{Carb}}$ ), 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;  $\beta=91.2^\circ$ ;  $Z=4$ .

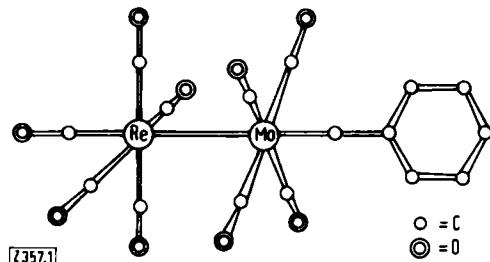


Abb. 1. Molekülstruktur von  $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Mo}(\text{CO})_4\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ .

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

strengh linear. Die Re—Mo-Bindung ist mit  $311.1 \pm 0.2$  pm als Einfachbindung anzusehen (zum Vergleich:  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{-Mo—Re}(\text{CO})_5$  312 pm<sup>[6]</sup>). Der Mo—C<sub>Carbin</sub>-Abstand beträgt  $183.5 \pm 2.5$  pm und entspricht somit innerhalb der Fehlergrenze der Summe der Dreifachbindungsradien von Mo≡Mo<sup>[7]</sup> und C≡C<sup>[8]</sup> ( $122.4 + 60.5 = 182.9$  pm). Ähnlich wie bei den Decacarbonylverbindungen von Mn<sup>[9a]</sup> und Tc<sup>[9b]</sup> sind die äquatorialen CO-Gruppen auf Lücke angeordnet und zueinander hin abgewinkelt (um 9.6°).

### *Arbeitsvorschrift:*

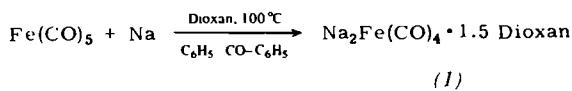
Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und mit getrockneten ( $\text{Na}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) sowie  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen. – Eine THF-Lösung von 1.75 g (5 mmol)  $\text{NaRe}(\text{CO})_5$  wird bei  $-25^\circ\text{C}$  mit 1.89 g (5 mmol)  $\text{BrMo}(\text{CO})_4\text{CC}_6\text{H}_5$  in 25 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Man führt 30 min und entfernt das Lösungsmittel am Hochvakuum. Das durch Extraktion mit Pentan erhaltene Rohprodukt wird durch Chromatographie in Pentan/Methylenchlorid an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$

RUNDSCHAU

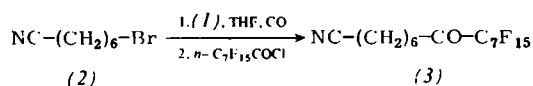
## Reviews

## **Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel**

Über Dinatrium-tetracarbonylferrat, das man als Übergangs-metall-Analogen der Grignard-Reagentien ansehen kann, berichtet J. P. Collman. Das Reagens (1) wird wie folgt dargestellt:



Mit (1) lassen sich z. B. Alkylhalogenide und -sulfonate in Aldehyde, unsymmetrische Ketone, Carbonsäuren, Ester und Amide überführen. Konjugierte Olefine werden äußerst selektiv reduziert. Ein Beispiel ist die Umwandlung des  $\omega$ -Bromnitrils (2) in das Keton (3); damit wird zugleich die



Eigenschaft von (1) illustriert, andere funktionelle Gruppen nicht anzugreifen. Weitere Vorteile von (1) sind hohe Ausbeuten und Stereospezifität, Nachteile seine Selbstentzündlichkeit und hohe Basizität. [Disodium Tetracarbonylferrate – a Transition-Metal Analog of a Grignard Reagent. Acc. Chem. Res. 8, 342–347 (1975); 34 Zitate]

**Über heterogene Polymere**, speziell über die Grenzflächen zwischen nicht mischbaren Polymeren und die Verhältnisse in Blockcopolymeren, berichtet *E. Helfand*. Der Aufsatz befasst sich qualitativ von einem einfachen molekularen Standpunkt aus mit den Entropie- und Energietermen, welche die physikalischen Eigenschaften des Systems bestimmen. Besonderer

gereinigt. Umkristallisation aus Pentan ergibt analysenreines  $(CO_5Re-Mo(CO)_4)CC_6H_5$ , orange Kristalle.  $F_p = 85$  bis  $87^\circ C$ ; Ausbeute 32%.

Eingegangen am 24. November 1975 [Z 357]

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe. 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: *E. O. Fischer u. G. Kreis, Chem. Ber.*, im Druck.
  - [2] *E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner u. H. Lorenz, Angew. Chem.* 85, 618 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 564 (1973).
  - [3] a) *W. Hieber u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 13b*, 339 (1958); b) *W. Hieber, G. Braun u. W. Beck, Chem. Ber.* 93, 901 (1960).
  - [4] *M. L. Ziegler, H. Haas u. R. K. Sheline, Chem. Ber.* 98, 2454 (1965); *H. Haas u. R. K. Sheline, J. Chem. Phys.* 47, 2996 (1967).
  - [5] *G. Kreis, Dissertation, Technische Universität München* 1974.
  - [6] *Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, O. P. Osipova, N. E. Kolobova u. A. N. Nesmeyanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR* 172, 107 (1967).
  - [7] *R. J. Klingler, W. Butler u. M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc.* 97, 3535 (1975).
  - [8] *B. P. Stoicheff, Tetrahedron* 17, 135 (1962).
  - [9] a) *L. F. Dahl u. R. E. Rundle, Acta Crystallogr.* 16, 419 (1963); b) *M. F. Bailey u. L. F. Dahl, Inorg. Chem.* 4, 1140 (1965).

Nachdruck wird auf die Bedingungen gelegt, unter denen es zur Phasentrennung kommt. [Block Copolymers, Polymer-Polymer Interfaces, and the Theory of Inhomogeneous Polymers. Acc. Chem. Res. 8, 295-299 (1975); 28 Zitate]

**Über Medikamente für die Krebsbehandlung** berichtet T. A. Connors. Neben die unmittelbare Chemotherapie, die sich nur für wenige Krebsformen eignet, ist mehr und mehr eine Therapie zur Unterstützung von chirurgischen Maßnahmen getreten, da Metastasen noch am ehesten einer Therapie zugänglich sind. Das Schwergewicht des Artikels liegt in der Beschreibung von elektrophilen Reaktanten, Antibiotica, Antimetaboliten und Mitosehemmern, die gegen Krebs wirken, und von Versuchen, ihre Selektivität zu verbessern. [Drugs Used in the Treatment of Cancer. FEBS Lett. 57, 223-233 (1975); 29 Zitate]

[Rd 828 -R]

**Über den mitochondrialen ATP-Phosphat-Austausch und das Entkopplungszentrum der oxidativen Phosphorylierung** berichten Y. Hatefi, W. G. Hanstein, Y. Galante und D. L. Stiggall. Aus Rinderherz-Mitochondrien wurden fünf Enzymkomplexe isoliert, die am Elektronentransport und an der oxidativen Phosphorylierung beteiligt sind. Vier davon sind die schon lange bekannten Elektronentransfer-Komplexe. Der fünfte ist ein energiekonservierender Komplex, der den ATP-Phosphat-Austausch und die ATP-Hydrolyse katalysiert. Die Austauschreaktion ist empfindlich gegen Entkopplungsreagentien. Der Photoaffinitäts-Entkoppler 2-Azido-4-nitrophenol (NPA) wird nur an diesen fünften Komplex gebunden, und zwar an ein Peptid vom Molekulargewicht 26000 bis 30000. Seine Bindung wird durch andere Entkoppler kompetitiv gehemmt. Pikrat wirkt ebenfalls entkoppelnd, kann aber nicht durch die Membran treten. Im Gegensatz zu NPA ist es ein schlechter Protonophor. [Mitochondrial ATP-P<sub>i</sub> Exchange Complex and the Site of Uncoupling of Oxidative Phosphorylation. Fed. Proc. 34, 1699–1706 (1975); 27 Zitate]

[Rd 829 -R]