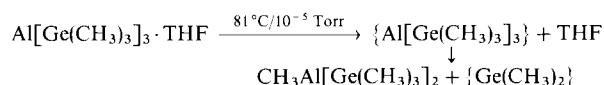


oder D₂O entsteht Trimethylgerman bzw. Trimethyldeuterio-german.

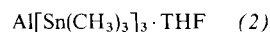
In organischen Lösungsmitteln wie Ethern, Benzol oder Pentan ist die neue Verbindung (1) sehr gut löslich. Das ¹H-NMR-Spektrum (Benzol) zeigt neben dem koordinierten Tetrahydrofuran nur noch ein scharfes Signal nahe TMS. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum findet man für die Trimethylgermylgruppen nur ein Signal bei $\delta = 1.18$. Elementaranalyse und Massenspektrum (Molekülpeak mit erwarteter Isotopenaufspaltung) bestätigen die Zusammensetzung.

Die thermische Beständigkeit der Verbindung (1) ist erstaunlich groß, sie schmilzt nahezu unzersetzt bei 81°C. Im Hochvakuum verliert sie bei dieser Temperatur einen Teil der THF-Komponente; der Rückstand zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein breites Signal nahe TMS, die Hydrolyse liefert neben Trimethylgerman auch noch Methan, das IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Dies deutet auf einen Zerfall unter Bildung von Dimethylgermandiyl hin, wie er entsprechend schon bei der homologen Siliciumverbindung beobachtet wurde^[3].



Die Isolierung des als Zwischenstufe auftretenden solvatfreien Tris(trimethylgermyl)aluminums ist unter diesen Bedingungen nicht möglich.

Versuche, analog zu (1) die ebenfalls noch unbekannte Zinnverbindung (2) darzustellen, zeigten, daß (2) bereits unterhalb von Raumtemperatur zerfällt.



Setzt man Bis(trimethylstannyl)quecksilber mit Aluminium bei -20°C in Tetrahydrofuran/Pentan um, so entfärbt sich die Lösung augenblicklich. Bei der Aufarbeitung erhält man einen farblosen, selbstentzündlichen Feststoff, der neben Aluminium auch Zinn enthält und frei von Quecksilber ist. Die Hydrolyse ergibt sowohl Trimethylstannan als auch Methan. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein breites, mehrfach aufgespaltenes Signal in der Nähe von TMS. Diese Befunde deuten darauf hin, daß primär entstehendes Tris(trimethylstannyl)aluminium schon unter den Reaktionsbedingungen spontan Dimethylstannandiyl abgespalten. Diese Instabilität im Vergleich zur Germaniumverbindung stimmt mit den Eigenschaften der entsprechenden Quecksilberverbindungen überein: Bis(trimethylgermyl)quecksilber ist bis 120°C stabil^[4], Bis(trimethylstannyl)quecksilber zerfällt bei -10°C^[5].

Arbeitsvorschrift

Unter Argon als Schutzgas werden 5 g (Me₃Ge)₂Hg in 50 ml Pentan und 2 ml THF gelöst und mit 8 g Aluminiumpulver bis zum Verschwinden der grünen Färbung gerührt (ca. 24 h). Die Lösung wird durch eine Glasfritte filtriert, die leicht flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wird zweimal aus wenig Pentan bei -78°C umkristallisiert. Man erhält 3.86 g (80 %) Al[Ge(CH₃)₃]₃·THF als weißes, kristallines Pulver.

Eingegangen am 26. Mai 1978 [Z 9]

[1] F. Glockling, J. R. C. Light, J. Chem. Soc. A 1967, 623.

[2] N. Duffaut, J. Dunogues, R. Calas, P. Riviere, J. Satge, A. Cazes, J. Organomet. Chem. 149, 57 (1978).

[3] L. Rösch, Angew. Chem. 89, 497 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 480 (1977).

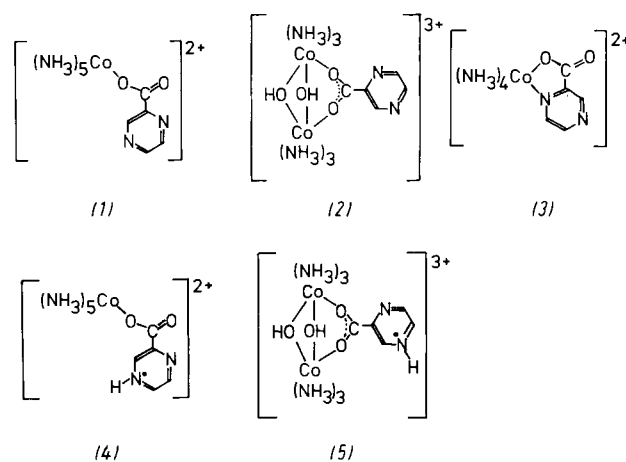
[4] C. Eaborn, W. A. Dutton, F. Glockling, K. A. Hooton, J. Organomet. Chem. 9, 175 (1967).

[5] U. Blaukat, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem. 63, 27 (1973).

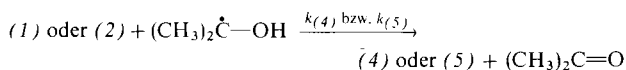
Intramolekulare Elektronenübertragung koordinierter Pyrazincarboxylato-Radikale zu Cobalt(III): Eine pulsradiolytische Untersuchung^[**]

Von Karl Wieghardt, Haim Cohen und Dan Meyerstein^[*]

Ein möglicher „inner-sphere“-Mechanismus des Elektronentransfers (ET) zwischen zwei redoxaktiven Metallzentren durch einen organischen Brückenliganden verläuft über radikalische Zwischenstufen: Ein Elektron reduziert kurzzeitig den Liganden^[1]. Die Existenz solcher radikalischer Spezies läßt sich sehr schwer direkt nachweisen^[2]. Uns gelang jetzt erstmalig die pulsradiolytische Darstellung und Charakterisierung der Radikale (4) und (5), die als kurzlebige Zwischenstufen bei der Reduktion der Komplexe (1) und (2) mit Cr^{II} bisher nur postuliert worden sind^[2]. Der „Radikationenmechanismus“^[1] für den Elektronenübergang zwischen Metallionen wird so erstmals direkt nachgewiesen.



Bei Elektronenbeschuß (Pulsdosierung 800–3000 rad, 0.25–1 µs) von wäßrigen, mit N₂O (oder Ar) gesättigten, 1 M Isopropanol-Lösungen^[3], die die Komplexe (1) oder (2) (1–10·10⁻⁵ mol/l) enthalten, wird die Bildung stark absorbierender Spezies beobachtet, deren Absorptionsspektren Abbildung 1 zeigt. Unter diesen Bedingungen reagiert das Isopropanolradikal (CH₃)₂Ċ—OH als Elektronenüberträger^[3] mit den Komplexen (1) und (2), wobei Aceton und die am heterocyclischen Ring monoprotonierten Radikale (4) und (5) entstehen (welches N-Atom protoniert wird, ist nicht geklärt):



Die Bildungsgeschwindigkeit von (4) und (5) ist unabhängig vom pH-Wert (0–5) und der Pulsintensität, aber abhängig von der Komplexkonzentration^[4].

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1

Dr. H. Cohen
Chemistry Department, Nuclear Research Centre Negev
Beer Sheva (Israel)

Prof. Dr. D. Meyerstein
Chemistry Department, Nuclear Research Centre und Ben Gurion University of the Negev
Beer Sheva (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Frl. M. Haik für Hilfe bei den Messungen sowie Y. Ogdan und der „Linac“-Gruppe an der Hebrew University Jerusalem für Handhabung und Wartung der elektronischen Ausrüstung.

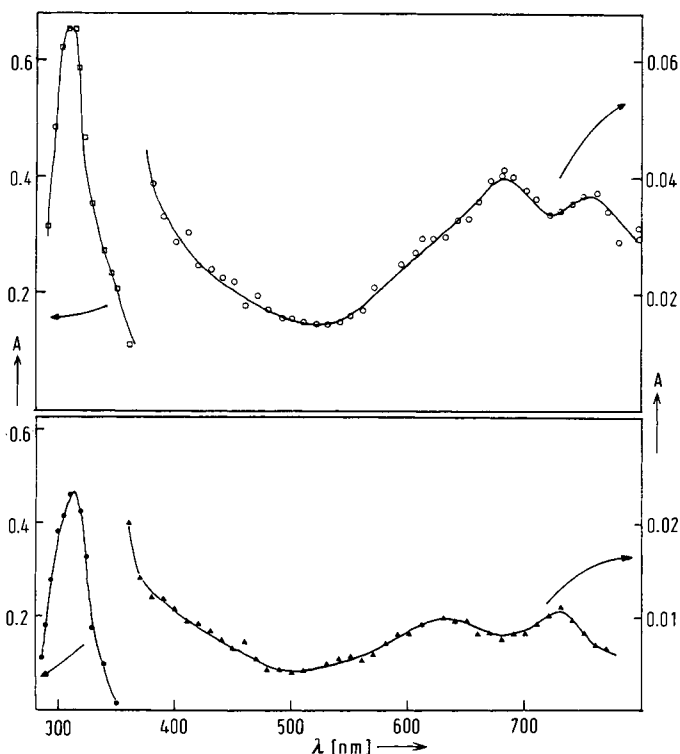


Abb. 1. Absorptionsspektren der vollständig protonierten, radikalischen Zwischenstufen (5) (oberes Spektrum) und (4) (unteres Spektrum) bei 22°C. Die Spektren wurden an mit Argon gesättigten Lösungen (1 mol/l Isopropanol, pH=1) der Perchloratsalze der Komplexe (1) bzw. (2) aufgenommen. □ [(2)] = $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Pulsintensität 80 rad; ○ [(2)] = $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Pulsintensität 860 rad; ● [(1)] = $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Pulsintensität 80 rad; ▲ [(1)] = $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Pulsintensität 800 rad.

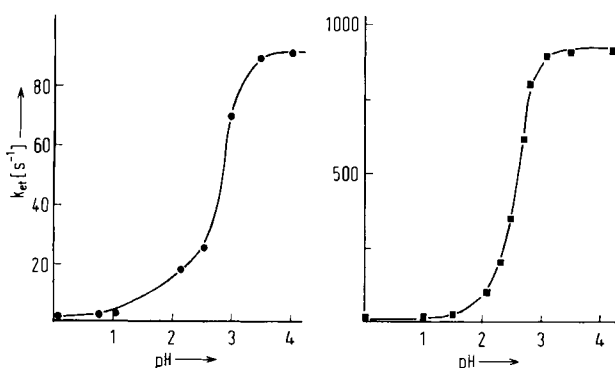
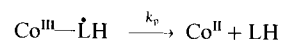
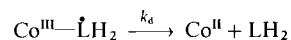
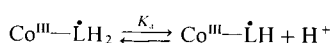


Abb. 2. Abhängigkeit der intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstanten, k_{et} [s^{-1}], der Radikale (4) (links) und (5) (rechts) vom pH-Wert (22°C).

Die Radikale (4) und (5) zerfallen intramolekular nach einem Prozeß erster Ordnung unter Bildung von einem Co^{II} -Ion pro Radikalkation; und zwar *unabhängig* von der Komplexkonzentration und der Pulsintensität, aber abhängig vom pH-Wert (0–4) [Abb. 2]. Das Verhältnis der durch Pulse produzierten $(CH_3)_2\dot{C}-OH$ -Radikale zu Co^{II} -Produkt ist 1 : 1; im Gegensatz dazu disproportioniert an Co^{III} koordiniertes *p*-Nitrobenzoato-Radikal bei hohen H^+ -Konzentrationen ohne Bildung von Co^{III} .^{6]} Die zweifach protonierten und die einfach protonierten Formen von (4) und (5) zerfallen unterschiedlich schnell^[5]; erstere haben die größere Lebensdauer, sie entstehen bei hohen H^+ -Konzentrationen. Die pK_a -Werte konnten aus Abbildung 2 „kinetisch“ bestimmt werden (2.7 für (4) und 2.6 für (5)); sie stimmen gut mit spektralphotometrisch gefundenen Werten überein.



(3) reagiert ebenfalls mit $(CH_3)_2\dot{C}-OH$ unter direkter Reduktion von Co^{III} ($k = (9 \pm 2) \cdot 10^8$ l/mol·s, 22°C, pH=5) ohne Bildung einer radikalischen Zwischenstufe. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die Spindichte der Radikale (4) und (5) an den N-Atomen des Aziridinrings am größten ist. Ist eines dieser N-Atome an ein Co^{III} -Zentrum koordiniert, so kann der Elektronentransfer sehr viel schneller ablaufen als in (4) oder (5).

Eingegangen am 19. Mai,
in geänderter Fassung am 29. Mai 1978 [Z 10]

- [1] A. Haim, Acc. Chem. Res. 8, 264 (1975).
- [2] E. S. Gould, J. Am. Chem. Soc. 94, 4360 (1972); H. Spiecker, K. Wieghardt, Inorg. Chem. 16, 1290 (1977).
- [3] K. Wieghardt, H. Cohen, D. Meyerstein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 388 (1978); D. Meyerstein, W. A. Mulac, Inorg. Chem. 9, 1762 (1970); H. Cohen, D. Meyerstein, ibid. 13, 2434 (1974).
- [4] Bei 22°C ist $k_{(4)} = (4.0 \pm 0.6) \cdot 10^8$ l/mol·s und $k_{(5)} = (4.2 \pm 0.4) \cdot 10^8$ l/mol·s. Freie Pyrazincarbonsäure reagiert unter Bildung eines stabilen Radikals ($k \approx 8.5 \cdot 10^8$ l/mol·s).
- [5] Für (4) bei 22°C: $k_p = 92 \pm 9$ s⁻¹ und $k_d = 2.0 \pm 1.0$ s⁻¹, für (5): 900 ± 90 bzw. 18 ± 4 s⁻¹.
- [6] M. G. Simic, M. Z. Hoffman, N. V. Breznjak, J. Am. Chem. Soc. 99, 2166 (1977).

\mathcal{F}_r -Parameter, ein Maß der Vorderseitenspannung von Alkylgruppen^[**]

Von Hans-Dieter Beckhaus^[*]

Der Einfluß von Strukturänderungen auf die Reaktivität von Molekülen wird oft qualitativ durch sterische Effekte gedeutet. Es gelingt jedoch selten eine quantitative Beschreibung, z.B. als lineare „Freie Energie“-Beziehung^[1]. Ein Grund dafür ist, daß die bekannten sterischen Substituenten-Parameter E_s , E_s^0 , $E_s^{[1]}$ und $v^{[2]}$ durch Reaktionsgeschwindigkeiten von Bezugsreaktionen definiert wurden. Deshalb sind sie nicht frei von zusätzlichen, die Reaktivität bestimmenden Faktoren. Zudem differenzieren sie nicht zwischen sterischen Effekten unterschiedlicher Natur, wie Enthalpie- und Entropie-Einflüssen. Wenn Substituentenkonstanten komplexe Effekte widerspiegeln, verlieren sie an Aussagekraft und Anwendungsbreite^[3].

Neue Wege bei der Analyse sterischer Effekte wurden durch Verwendung empirischer Kraftfeldrechnungen beschritten^[4]. Bei verschiedenen Reaktionen wurde eine lineare Beziehung zwischen der Änderung der freien Aktivierungsenthalpie und der Änderung der Spannungsentnergie zwischen Grund- und Übergangszustand festgestellt^[5, 8b]. Dieses Verfahren wird sich jedoch für absehbare Zeit wegen der unvollständigen Parametrisierung der Kraftfelder auf die meisten Reaktionen nicht anwenden lassen. Einen Ausweg fand DeTar^[6] für die sauer katalysierte Veresterung von Carbonsäuren, indem er Alkane als Modelle für Grund- und Übergangszustand zur Berechnung heranzog (vgl. ^[9]).

Zur Herleitung neuer sterischer Substituentenkonstanten, die ein Maß für die Vorderseitenspannung („F strain“)^[7] der Substituenten sein sollen, benutzten wir ebenfalls Kohlenwas-

[*] Dr. H.-D. Beckhaus
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.