

Über Germanium-haltige Heterocyclen, I

Darstellung und Charakterisierung der 8-Ring-Verbindungen 2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithiagermocan und 5,5-Dichlor- 1,4,6,5-oxadithiagermocan

Martin Dräger* und Ludwig Roß

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität,
D-6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

Eingegangen am 28. Oktober 1974

Die Darstellung der Titelverbindungen 3 und 4 wird beschrieben. $^1\text{H-NMR}$ -, IR-, Raman- und Massenspektren werden zusammen mit den entsprechenden Spektren der analogen Zinnverbindungen 1 und 2 diskutiert. In Lösungen der 8-Ringe 1–4 besteht ein Gleichgewicht zwischen zwei chiralen Wanne-Sessel-Konformeren über eine achirale Sessel-Sessel-Konformation. Für 1 wird ferner eine *Berry*-Pseudorotation am trigonal-bipyramidal koordinierten Sn-Atom angenommen. Versuche zur Darstellung von analogen Si-Verbindungen werden erwähnt.

On Heterocyclic Systems Containing Germanium, I

Synthesis and Investigation of the Eight-membered Rings 2,2-Dichloro-1,3,6,2-trithiagermocane and 5,5-Dichloro-1,4,6,5-oxadithiagermocane

The synthesis of the title compounds 3 and 4 is described. $^1\text{H n.m.r.}$, i.r., Raman, and mass spectra are discussed in relation to the analogous tin compounds 1 and 2. Solutions of the eight-membered rings 1–4 contain two chiral boat-chair conformers equilibrated by passing an achiral chair-chair conformation. For 1 a *Berry*-pseudorotation at the trigonal-bipyramidally coordinated tin atom is further guessed. Experiments for the synthesis of the related silicon compounds are mentioned.

Von Engler konnten kürzlich die Sn-Heterocyclen 2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithiastannocan (1) und 5,5-Dichlor-1,4,6,5-oxadithiastannocan (2) dargestellt werden¹⁾. Die Kristallstrukturanalysen der beiden Verbindungen zeigten, daß 1 in fester Phase Wanne-Sessel-, 2 dagegen Sessel-Sessel-Konformation besitzt^{2,3)}. Übereinstimmend besteht jedoch in beiden Heterocyclen eine ausgeprägte transannulare Wechselwirkung zwischen Sn als Akzeptor und X als Donator, die für das Sn-Atom zu einer sp^3d -Hybridisierung und trigonal-bipyramidaler Koordination führt.

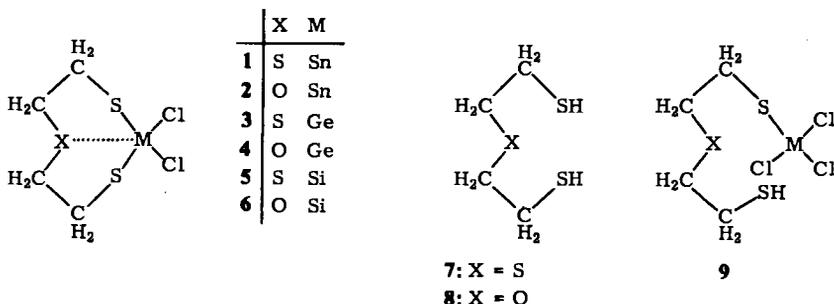
Hier wird nun die Darstellung der zu 1 und 2 analogen Ge-Heterocyclen 2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithiagermocan (3) und 5,5-Dichlor-1,4,6,5-oxadithiagermocan (4) beschrieben, deren spektroskopische Daten mit Hilfe der bekannten Geometrien von 1 und 2 erläutert

¹⁾ R. Engler, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 74 (1974) und 407, 35 (1974).

²⁾ M. Dräger und R. Engler, Chem. Ber. 108, 17 (1975).

³⁾ M. Dräger und R. Engler, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

werden können. Ferner wird in Verbindung mit fehlgeschlagenen Versuchen zur Darstellung der analogen Si-Heterocyklen 5 und 6 der Verlauf der Bildungsreaktion von 1–4 diskutiert.



Bereits seit längerer Zeit bekannt ist die Verbindung 4,12-Dioxa-1,7,9,15-tetrathia-8-germaspiro-[7.7]pentadecan mit zwei spirocyclischen, zu 4 analogen 8-Ringen ⁴⁾.

Präparatives

Die Darstellung von 3 und 4 erfolgte durch Umsetzung äquimolarer Mengen von GeCl_4 mit Bis(2-mercaptoäthyl)sulfid (7) bzw. Bis(2-mercaptoäthyl)äther (8) unter HCl-Abspaltung in Benzol. Die Reaktion verläuft glatt auch ohne Zusatz eines basischen Reaktionsvermittlers. Die Ausbeute ist bei 3 mit 78% deutlich höher als bei 4 (59%); entsprechendes war auch bei den analogen Sn-Verbindungen beobachtet worden ¹⁾.

Mit SiCl_4 reagieren 7 oder 8 ohne Basenzusatz überhaupt nicht. Bei Zusatz von Triäthylamin findet in Benzol oder CCl_4 eine schnelle Reaktion statt. Es konnte aber nur ein zähflüssiges Oligomergemisch isoliert werden, das anfangs noch in Benzol löslich ist, bei längerem Aufbewahren aber weiter durchpolymerisiert und in Benzol unlöslich wird. Die Untersuchung erfolgte massenspektrometrisch. 5 oder 6 entsprechende Monomere konnten nicht nachgewiesen werden.

Zur Verringerung der Anzahl der reaktionsfähigen Cl-Atome im SiCl_4 wurde dann Dichlordiphenylsilan und Dichlordimethylsilan mit 7 oder 8 umgesetzt. Ohne Basenzusatz findet wieder überhaupt keine Reaktion statt, und bei Zusatz von Triäthylamin verlaufen die Reaktionen wesentlich langsamer als mit SiCl_4 . Isoliert werden konnte aber auch in diesen Fällen wieder nur ein zähflüssiges Oligomergemisch.

Die Bildung der 8-Ringe 1–4 verläuft wahrscheinlich in drei Stufen. Zuerst wird unter Bildung einer direkten M–S-Bindung (9) ein Molekül HCl abgespalten. Dann treten die in 1,5-Stellung stehenden Atome M und X miteinander in Wechselwirkung, indem ein freies Elektronenpaar des Donators X an ein unbesetztes d-Orbital des Akzeptors M fixiert wird, und schließlich sind durch diese Fixierung die sterischen Verhältnisse geschaffen, daß jetzt unter Abspaltung eines zweiten HCl-Moleküls die Schließung zum 8-Ring erfolgen kann. Der entscheidende Reaktionsschritt ist demnach eine intensive Wechselwirkung zwischen den Atomen X und M, die im Falle $M = \text{Si}$ zum einen durch den kleineren Radius des Si-Atoms sterisch behindert wird und zum anderen bindungsmäßig

⁴⁾ H. J. Backer und F. Stienstra, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 52, 1033 (1933), und 54, 607 (1935).

erschwert ist, da die unbesetzten d-Orbitale für partielle d_{π} - p_{π} -Wechselwirkungen mit den direkt gebundenen Atomen beim Si wesentlich stärker als beim Ge oder Sn in Anspruch genommen werden⁵⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

1) ¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der 8-Ring-Verbindungen **1**–**4** weisen bei Raumtemperatur und in ihrer Temperaturabhängigkeit charakteristische Unterschiede auf⁶⁾. Alle Spektren wurden in CDCl₃-Lösung aufgenommen.

1 zeigt bei –20°C ein schlecht aufgelöstes AA'BB'-System, dessen Einzelmaxima oberhalb dieser Temperatur langsam koaleszieren. Bei Raumtemperatur sind praktisch nur noch zwei gleich starke Maxima mit $\delta = 3.10$ und 3.23 ppm zu erkennen, die bei 45°C völlig verschmelzen, und bei 60°C ergibt sich ein einziger scharfer Peak mit $\delta = 3.16$ ppm. Eine numerische Auswertung des AA'BB'-Systems bei –20°C war infolge der durch die geringe Löslichkeit bedingten schlechten Auflösung des Spektrums nicht möglich.

2 zeigt bei Raumtemperatur zwei symmetrische Triplettsysteme, deren Intensitätsverteilung und weitere Aufspaltung numerisch eindeutig als AA'BB'-System⁷⁾ behandelt werden kann (Tab. 1). Dieses AA'BB'-System ändert sich im Temperaturbereich –60 bis +60°C nicht. Auch die für die Bestimmung der geminalen Kopplungskonstanten notwendigen intensitätsarmen Seitenmaxima konnten innen dem Spektrum entnommen werden; beide geminalen Kopplungskonstanten stimmen innerhalb der Auflösung des Spektrums überein.

Tab. 1. ¹H-NMR-Parameter des AA'BB'-Systems der Verbindungen **1**–**4** bei Raumtemperatur in CDCl₃ (M = Sn, Ge; X = S, O; δ in ppm gegen TMS, J in Hz)

	δ_A $\delta(\text{MS}-\text{CH}_2)$	δ_B $\delta(\text{X}-\text{CH}_2)$	$J_{AA'} = J_{BB'}$ J_{gem}	J_{AB} J_{cis}	$J_{AB'}$ J_{trans}	$R = \frac{J_{trans}}{J_{cis}}$
1	(3.2)	(3.1)				
2	3.24	3.88	–11.5	4.4	5.9	1.34
3	3.19	2.93		2.9	8.1	2.79
4	3.21	3.81	–11.4	4.3	5.7	1.33

Ferner enthält das Spektrum von **2** bei höherem Feld zwei dem SnSCH₂-Triplet zugeordnete, ineinander verschachtelte ¹¹⁷Sn- und ¹¹⁹Sn-Satelliten-Triplets; die entsprechenden Niederfeld-Satelliten fallen in den Bereich der OCH₂-Protonen und konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Die Auswertung der Hochfeldtriplets ergab die Kopplungskonstanten $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 103.2$ und $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 107.8$ Hz.

Das Spektrum von **3** zeigt infolge der nur geringen Verschiebungs-Differenzen zwischen den Protonen A und B ein gut ausgebildetes AA'BB'-System (Tab. 1); die geminalen Kopplungskonstanten konnten nicht bestimmt werden, da das intensitätsarme innere Seitenmaximum des A-Teiles

⁵⁾ Zur Frage von d_{π} - p_{π} -Wechselwirkungen bei Atomen der 4. Hauptgruppe vgl.: T. B. Brill, J. Chem. Educ. **50**, 392 (1973), dort weitere Literaturhinweise.

⁶⁾ Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** wurde bereits in l. c.¹⁾ mitgeteilt, dort jedoch infolge geringer Auflösung als A₂X₂-Spektrum 1. Ordnung interpretiert.

⁷⁾ R. J. Abraham, Analysis of High Resolution NMR Spectra, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York 1971.

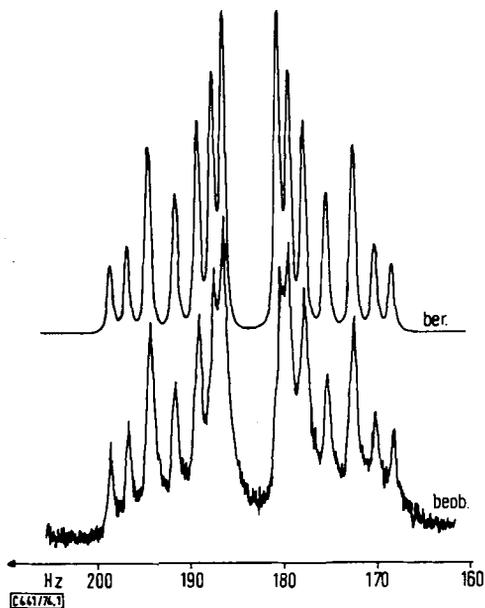


Abb. 1. Beobachtetes und berechnetes ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3** bei 25°C in CDCl_3

des Spektrums in den B-Teil fällt und umgekehrt. Abb. 1 enthält unten das gemessene Spektrum und darüber ein unter Benutzung der ermittelten Parameter simuliertes Spektrum. Das AA'BB'-System von **3** ändert sich von -20 bis $+120^\circ\text{C}$ nicht⁸⁾, während unterhalb -20°C eine deutliche Verbreiterung der bis dahin scharfen Maxima eintritt; diese verschmelzen ab -30°C allmählich, und ab -50°C sind nur noch zwei breite konturlose Absorptionen zu erkennen, die auch bei -60°C noch nicht erneut aufspalten.

Das Spektrum von **4** entspricht bei Raumtemperatur völlig dem von **2** (Tab. 1). Das AA'BB'-System ändert sich von -30 bis $+60^\circ\text{C}$ nicht, während unterhalb -30°C eine Verbreiterung der bis dahin scharfen Tripletmaxima und ein Koaleszieren der Triplets zu zwei breiten Absorptionsbanden eintritt. Diese beginnen dann bei -60°C langsam wieder in Einzelabsorptionen aufzuspalten, deren Linienreichtum auf das zu erwartende ABCD-System hindeutet.

Die chemischen Verschiebungen der M-SCH₂-Protonen betragen in allen vier Verbindungen übereinstimmend $\delta = 3.2$ ppm, und auch die Signale der SCH₂-Protonen liegen mit $\delta = 3.1$ und 2.9 ppm bei nur geringfügig höherem Feld. Gleichfalls besteht eine gute Übereinstimmung in den Verschiebungen der OCH₂-Protonen mit $\delta = 3.9$ und 3.8 ppm. All diese Signale liegen bei deutlich niedrigerem Feld als die der normalen S-CH₂-C-Protonen bei $\delta = 2.4$ – 2.5 ppm⁹⁾ und O-CH₂-C-Protonen bei $\delta = 3.3$ – 3.4 ppm¹⁰⁾. Die Entschirmung beträgt für die Sn-SCH₂- oder Ge-SCH₂-Protonen ca. 0.8 ppm und

⁸⁾ Spektren oberhalb 60°C in Chlorbenzol.

⁹⁾ J. M. Purcell und H. Susi, Appl. Spectrosc. **19**, 105 (1965).

¹⁰⁾ Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Herausgeber: D. W. Mathieson, Academic Press, London, New York 1967.

für die XCH_2 -Protonen ca. 0.5 ppm und ist einerseits bedingt durch die benachbarte SnCl_2 - oder GeCl_2 -Gruppe und zum anderen durch das jeweilige β -Chalkogen-Atom¹¹.

Eine eindeutige Aussage über die Koordination des Sn-Atoms in Verbindung **2** erlauben die ^{117}Sn - und ^{119}Sn - ^1H -Kopplungskonstanten von 103 und 108 Hz, die wesentlich größer sind als bei tetraedrischer Koordination ($^3J(\text{SnSCH}) = 35 - 65 \text{ Hz}^{15}$) und zeigen, daß die in fester Phase bestehende trigonal-bipyramidale Koordination des Sn-Atoms³ auch in Lösung erhalten bleibt¹⁶.

Das Vorhandensein seines AA'BB'-Protonenspinsystems bei Raumtemperatur in den 8-Ringen **1**–**4** zeigt, daß diese Verbindungen in Lösung in zwei oder mehr Konformationen vorliegen, zwischen denen ein dynamisches Gleichgewicht besteht mit bei Raumtemperatur relativ zur NMR-Zeit-Skala häufigen Übergängen. Jede isolierte statische Konformation in **1**–**4** würde zum Auftreten eines ABCD-Spinsystems führen.

Für 8-Ringe werden mindestens zehn verschiedene statische Konformationen diskutiert¹⁷, die in vier Grundfamilien unterteilt werden können: Kronen-, Wanne-Sessel-, Wannen-, Sessel-Familie. Jede Familie besitzt außer ihrem namengebenden Prototyp ein oder zwei deformierte Varianten. Für die 8-Ringe **1**–**4** mit ihrer ausgeprägten 1,5-transannularen Anziehung kommen nur die Sessel-Sessel-Konformation aus der Kronen-Familie, die reine Wanne-Sessel-Konformation und die Wanne-Wanne-Konformation aus der Wannen-Familie als statische Konformationen in Frage. Im Falle **1**–**4** sind Sessel-Sessel- und Wanne-Wanne-Konformation achiral und besitzen deshalb nur ein Enantiomeres, während die Wanne-Sessel-Konformation chiral ist und in zwei Enantiomeren **A** und **B** vorkommt². Formelschema 1 zeigt diese vier möglichen statischen Konformerer. Jede Bindung ist durch das Vorzeichen ihres Torsionswinkels gekennzeichnet; bei Betrachtung im Uhrzeigersinn weisen zwischen + und – liegende Atome nach oben, zwischen – und + liegende Atome nach unten, und Atome zwischen + und + oder – und – liegen annähernd in der Papierebene¹⁹ (vgl. auch l. c.¹⁷).

Unter Erhaltung der transannularen $\text{M} \cdots \text{X}$ -Anziehung sind zwischen **A** und **B** sowohl Einschwellenübergänge mit simultaner Pseudorotation des Gesamttringes denkbar als auch partielle Pseudorotationen mit zwei Energiebarrieren und einem Zwischenminimum. Im Kristall besteht **1** aus einem racemischen Gemisch **A** und **B**, während **2** in der Sessel-Sessel-Konformation vorkommt^{2,3}. In Lösung ist deshalb für **1**–**4** bei Raumtemperatur das gleichzeitige Vorliegen aller drei Konformerer und ein dynamisches Gleichgewicht

¹¹ Zum Vergleich können die chemischen Verschiebungen in den folgenden 5- und 6-Ringen dienen: 2,2-Dimethyl-1,3,2-dithiastannolan $\delta(\text{SnSCH}_2) = 2.98 \text{ ppm}^{12}$; 2,2-Dimethyl-1,3,2-dithiagermolan $\delta(\text{GeSCH}_2) = 3.06 \text{ ppm}^{12}$; 2,2-Dimethyl-1,3,2-oxadithiagermolan $\delta(\text{GeSCH}_2) = 2.78 \text{ ppm}$, $\delta(\text{GeOCH}_2) = 3.75 \text{ ppm}^{13}$; 2,2-Dichlor-dihydro-4H-1,3,2-dithiastannin $\delta(\text{SnSCH}_2) = 2.82 \text{ ppm}^{14}$; 2,2-Dimethyl-dihydro-4H-1,3,2-dithiagermin $\delta(\text{GeSCH}_2) = 2.85 \text{ ppm}^{14}$.

¹² M. Wieber und M. Schmidt, Z. Naturforsch. **18B**, 846 (1963).

¹³ M. Wieber und M. Schmidt, Z. Naturforsch. **18B**, 847 (1963).

¹⁴ M. Wieber und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **1**, 336 (1964).

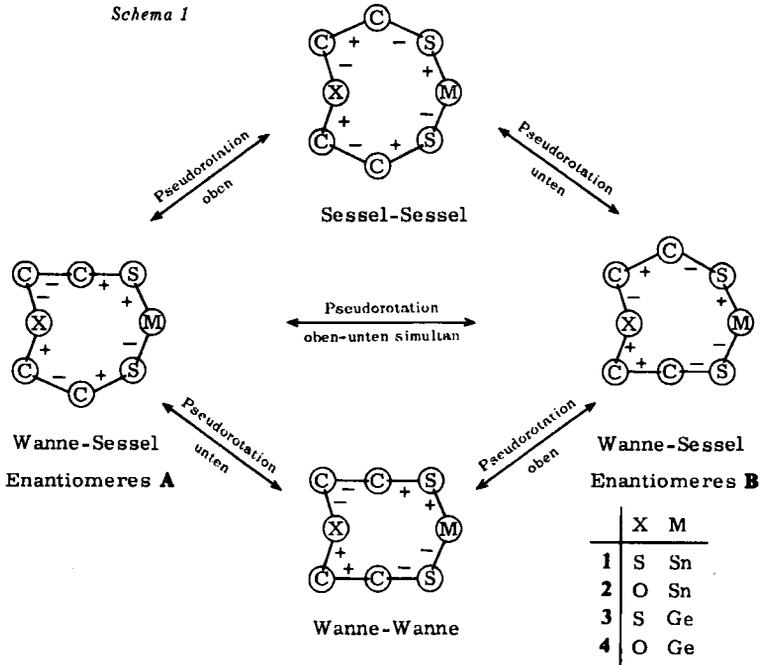
¹⁵ E. V. Van den Berghe, D. F. Van de Vondel und G. P. Van der Kelen, Inorg. Chim. Acta **1**, 97 (1967); E. W. Abel und D. B. Brady, J. Organomet. Chem. **11**, 145 (1968).

¹⁶ V. G. Kumar Das und W. Kitching, J. Organomet. Chem. **13**, 523 (1968); A. Zschunke, A. Tzschack und K. Pönicke, ebenda **51**, 197 (1973).

¹⁷ F. A. L. Anet, Topics Curr. Chem./Fortschr. Chem. Forsch. **45**, 169 (1974), dort weitere Literaturhinweise. Die Vorzeichengebung für die Torsionswinkel ist in dieser Arbeit entgegengesetzt zum Standardgebrauch^{18,19}.

¹⁸ W. Klyne und V. Prelog, Experientia **16**, 521 (1960).

¹⁹ R. Bucourt, Topics Stereochem. **8**, 159 (1974).



über einen Zweiswellenübergang anzunehmen. Eine qualitative Aussage über die mengenmäßigen Verhältnisse zwischen den Konformeren ermöglicht ein Vergleich der im Kristall bestimmten Torsionswinkel um die CH_2-CH_2 -Bindung mit den entsprechenden mittleren Torsionswinkeln in Lösung. Letztere wurden mittels der *R*-Wert-Methode nach Lambert²⁰⁾ bestimmt (Tab. 2). Die beiden symmetrischen Energieschwellen zwischen den drei Gleichgewichts-Konformeren sind für 3 und 4 von ähnlicher Größenordnung (10 kcal/mol²¹⁾) und liegen für 2 deutlich niedriger.

Tab. 2. Torsionswinkel der $\text{MS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ -Gruppierung der Verbindungen 1–4 im Kristall und in Lösung (in Grad)

	Kristall		Lösung
	Wanne	Sessel	
1	59.8	69.7	
2		59.9	50.4
3			61.5
4			50.1

Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von 1 zeigt, daß ab 45°C alle acht Protonen im Zeitmittel gleichwertig werden. Dies erfordert ferner im Zeitmittel eine

²⁰⁾ J. B. Lambert, *Accounts Chem. Res.* **4**, 87 (1971).

²¹⁾ F. A. L. Anet und R. Anet in *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Herausgeber: F. C. Nachod und J. J. Zuckerman, Vol. 3, S. 343, Academic Press, New York, London 1971.

Äquivalenz aller drei S-Atome und damit aller drei Sn-S-Bindungen. Erklären läßt sich dieser Tatbestand durch eine *Berry*-Pseudorotation²²⁾ am trigonal-bipyramidal koordinierten Sn-Atom, wobei jeweils die beiden Cl-Atome und die drei S-Atome unter sich ihre axialen und äquatorialen Positionen austauschen. Die Energiebarriere für die Pseudorotation am Sn-Atom liegt in der Größenordnung von 15 kcal/mol²¹⁾.

2) IR- und Raman-Spektren

Von kristallinem 1–4 wurden im Bereich 520–4000 cm⁻¹ IR-Spektren (KBr-Preßlinge) und im Bereich 20–3500 cm⁻¹ Raman-Spektren (Kristallpulver in Kapillarröhrchen) aufgenommen. Tab. 3 enthält die beobachteten Schwingungsübergänge zusammen mit einer versuchsweisen Zuordnung. Die IR-Absorptionen von 1 und 2 stimmen mit den in l. c.¹⁾ angegebenen Werten überein. Die Zuordnung in Tab. 3 stützt sich neben einem

Tab. 3. IR- und Raman-Übergänge der Verbindungen 1–4 in cm⁻¹
(Intensitäten: s stark, vs sehr stark, m mittel, w schwach, sh Schulter)

Zuordnung	1		2		3		4	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	{ 2970 m 2940 m	{ 2968 m 2952 w	{ 2970 m 2940 s	{ 2977 s 2952 m	{ 2950 m	{ 2974 m 2960 m	{ 2950 s	{ 2988 m 2944 s
$\nu_s(\text{CH}_2)$	{ 2910 m	{ 2924 s 2918 m	{ 2920 sh 2860 m	{ 2928 s 2882 m	{ 2920 s	{ 2925 s	{ 2890 s	{ 2881 m
$\delta(\text{OCH}_2)$	{		{ 1462 s 1451 w 1447 w	{ 1469 m 1462 w 1445 w			{ 1466 m 1456 sh 1449 s	{ 1476 m 1456 w
$\delta(\text{SCH}_2)$	{ 1416 s 1403 s 1395 s	{ 1423 s 1408 m 1402 w	{ 1414 s	{ 1424 m 1405 m	{ 1408 s 1397 s	{ 1419 s 1410 m	{ 1414 s 1403 m	{ 1421 m 1407 w
wag(OCH ₂)	{		{ 1379 w 1350 w	{ 1387 w 1358 m			{ 1379 w 1352 m	{ 1384 w 1362 w
wag(SCH ₂)	{ 1282 s	{ 1287 m 1270 m	{ 1284 s 1276 s	{ 1290 m 1283 m	{ 1282 m 1276 s	{ 1286 w 1267 w	{ 1289 s 1276 s	{ 1291 m 1281 w
$\nu(\text{CC})$	{ 1259 s 1242 m		{ 1247 w	{ 1254 w 1239 w	{ 1259 s 1245 w		{ 1245 w	
twist(OCH ₂)	{		{ 1208 s	{ 1215 s			{ 1229 m 1209 s	{ 1212 m
twist(SCH ₂)	{ 1172 m 1160 s	{ 1179 m 1164 s	{ 1192 m 1179 m	{ 1196 w 1182 w	{ 1163 m	{ 1179 s	{ 1190 m 1175 m	{ 1198 w 1180 w
$\nu(\text{CC})$	{ 1124 s	{ 1137 w			{ 1130 s 1110 m	{ 1138 w 1117 w		
$\nu_{as}(\text{COC})$			{ 1074 s				{ 1094 vs	
$\nu(\text{CC})$	{		{ 1055 s 1045 sh	{ 1057 w 1046 w			{ 1065 s 1044 m	{ 1061 m
rock(OCH ₂)	{		{ 1018 s 1009 s 1001 s	{ 1005 w			{ 1028 m 1015 s	{ 1019 w
rock(SCH ₂)	{ 991 w	{ 996 w	{ 988 m	{ 992 w	{ 991 m	{ 999 w	{ 991 m	{ 998 w

²²⁾ R. S. Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960).

Tab. 3 (Fortsetzung)

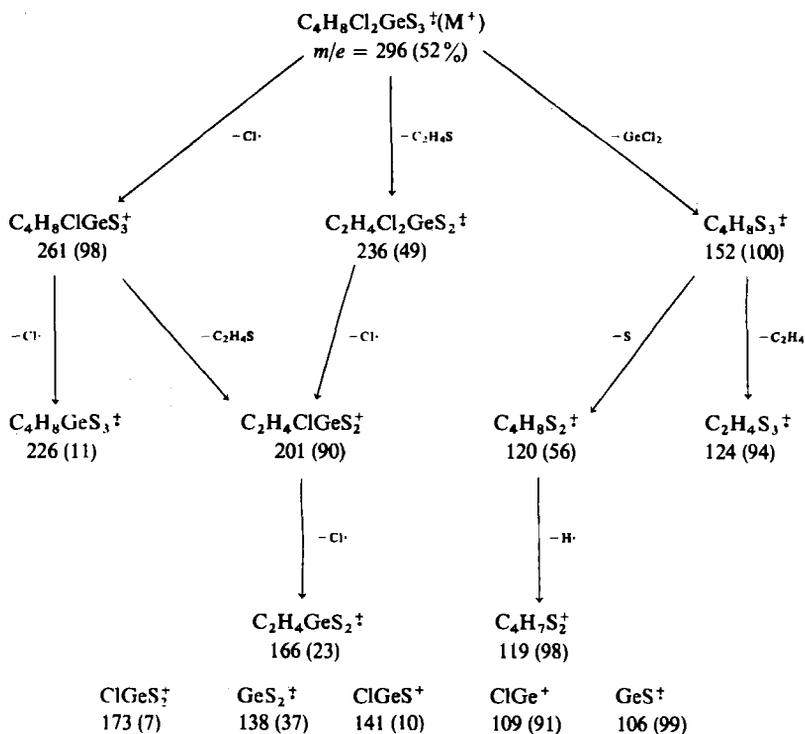
Zuordnung	1		2		3		4		
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
$\nu_s(\text{COC})$	}		971 m	976 w			967 m	970 m	
				951 m	952 w			957 s	
$\nu_{as}(\text{SCC})$		925 s 929 m	936 m	942 w	928 s	933 m	941 m		
rock(SCH ₂)		909 s 909 m			901 s	907 m			
$\nu_{as}(\text{SCC})$	}	853 s 857 m	864 m	866 w	845 s	849 m	869 m	871 w	
			830 s 835 m			827 s 832 w			
$\nu_s(\text{SCC})$	}		786 s	788 w			789 s	796 w	
$\nu_t(\text{CSC})$				773 m					
		688 m 690 m				696 m 699 m			
		660 s 662 s	657 s	660 s		661 s 663 m	665 s	666 s	
	644 w 645 m				651 m 653 m				
	633 w 633 s				631 m 633 s				
$\nu(\text{Ge} \cdots \text{O})$							554 m		
$\nu(\text{Sn} \cdots \text{O})$			533 m	531 w					
$\delta_{as}(\text{ring})$	}	452 w		492 m				497 m	
			427 m		477 w				
$\nu_{as}(\text{Cl}_2\text{GeS}_2)$	}					428 s		443 s	
							409 s		410 s
$\nu_{as}(\text{Cl}_2\text{SnS}_2)$	}	382 s		401 s					
			351 s		368 s				
$\nu_t(\text{Cl}_2\text{GeS}_2)$	}						373 vs	360 s	
								357 vs	341 s
$\nu_t(\text{Cl}_2\text{SnS}_2)$	}			336 s					
			325 vs		321 m				
$\delta_s(\text{ring})$	}			306 w				326 m	
									294 w
$\nu(\text{Ge} \cdots \text{S})$						269 m			
$\nu(\text{Sn} \cdots \text{S})$		224 m							
$\delta_{as}(\text{Cl}_2\text{GeS}_2)$						238 m		237 m	
$\delta_{as}(\text{Cl}_2\text{SnS}_2)$		(224 m)		225 m					
$\delta_s(\text{ring})$	}	(224 m)		(225 m)		213 m		225 m	
			206 m				204 m		
$\delta_t(\text{Cl}_2\text{GeS}_2)$	}					175 s		167 s	
							162 s		157 s
							144 m		146 m
$\delta_t(\text{Cl}_2\text{SnS}_2)$	}	146 m		136 s				132 s	
			132 m		115 m				
$\nu(\text{gitter})$	}	106 m				111 s			
		85 s		84 m		96 m		96 s	
		75 m				74 m			
						56 m			
		26 m		29 m		26 m		25 s	

Vergleich mit den IR- und Raman-Daten der Ausgangsverbindungen 7 und 8 und der oktaedrisch koordinierten Spiroverbindung 1,4,7,9,12,15-Hexathia-8-stannaspiro[7.7]-pentadecan²³⁾ besonders auf die von Finch et al.²⁴⁾ angegebenen Zuordnungen für 1,3,2-Dithiastannolan- und Dihydro-4H-1,3,2-dithiastannin-Systeme.

Von besonderem Interesse ist die Lage der Sn-S- und Sn-Cl- bzw. Ge-S- und Ge-Cl-Valenzschwingungen. Für jede dieser Schwingungen ist in den untersuchten Verbindungen ein antisymmetrischer und ein symmetrischer Schwingungsübergang anzunehmen, d. h. insgesamt vier Valenzschwingungsbanden je Verbindung. In der Literatur werden die folgenden Erwartungsbereiche angegeben:

$$\begin{array}{ll} \nu(\text{Sn-S})^{25)} & 300-370 \text{ cm}^{-1} & \nu(\text{Ge-S})^{26)} & 380-410 \text{ cm}^{-1} \\ \nu(\text{Sn-Cl})^{25)} & 310-360 \text{ cm}^{-1} & \nu(\text{Ge-Cl})^{27)} & 380-430 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Massenspektrometrisches Zerfallsschema der Verbindung 3
(*m/e*-Werte für die häufigste Isotopensumme, relative Häufigkeiten)



²³⁾ M. Dräger und R. Engler, Publikation in Vorbereitung.

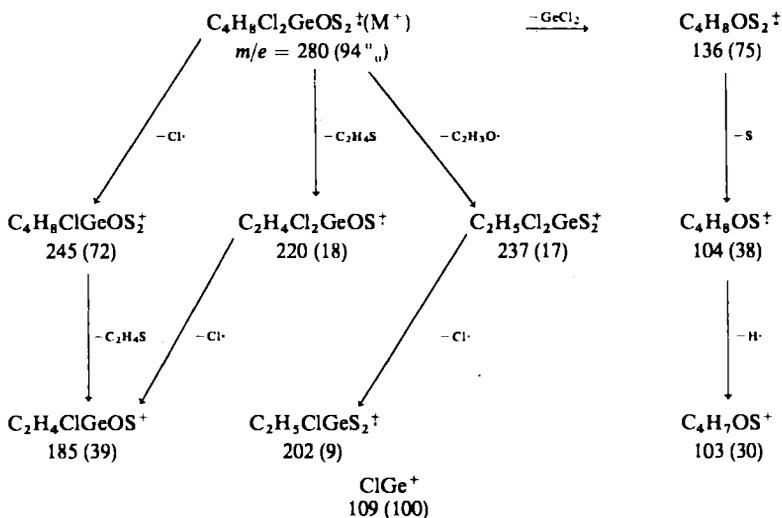
²⁴⁾ A. Finch, R. C. Poller und D. Steele, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2628 (1965).

²⁵⁾ T. Tanaka, *Organomet. Chem. Rev. A* **5**, 1 (1970).

²⁶⁾ H. Schumann und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **3**, 485 (1965); H. Schumann und P. Reich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **375**, 72 (1970).

²⁷⁾ J. E. Griffiths, *Spectrochim. Acta* **20**, 1335 (1964); S. Cradock und E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 12 und 1226.

Massenspektrometrisches Zerfallsschema der Verbindung 4
(m/e -Werte für die häufigste Isotopensumme, relative Häufigkeiten)



Diese Bereiche sind für S- und Cl-Schwingungen beim Sn und auch beim Ge praktisch identisch. Es besteht deshalb eine starke Kopplung zwischen S- und Cl-Übergängen, und die beobachteten Schwingungsbanden können nur einem Gesamtsystem Cl_2SnS_2 bzw. Cl_2GeS_2 zugeordnet werden, für das jeweils antisymmetrische und symmetrische Übergänge bestehen.

3) Massenspektren

Die in den Massenspektren der Verbindungen 3 und 4 auftretenden Molekül- und Fragment-Ionen besitzen charakteristische Isotopenverteilungen, die zur schnellen und eindeutigen Identifizierung herangezogen werden konnten.

Das Fragmentierungsverhalten der 8-Ringe 3 und 4 kann den Zerfallsschemata entnommen werden. Die beobachtete Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ führt wahrscheinlich zu einem 5-Ring-Radikalkation, das durch $\text{Cl}\cdot$ -Abspaltung weiter stabilisiert wird. Bei 4 kann unter H-Wanderung auch das mittlere O-Atom als $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot$ abgespalten werden. Von den einfachen, nur Cl, Ge und S enthaltenden Bruchstücken treten nur ClGe^+ und bei 3 auch GeS^+ mit nennenswerter Häufigkeit auf.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Die Ausgangskemikalien waren GeCl_4 (Merck-Schuchardt, zur Synthese), Bis(2-mercaptoäthyl)sulfid (EGA-Chemie, 98 proz.) und Bis(2-mercaptoäthyl)äther (EGA-Chemie, techn.). Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz durch. NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer HX-60 der Fa. Bruker, IR-Spektren mit dem Spektrographen III/G der Fa. Leitz, Raman-Spektren mit dem Spektrometer T 800 der Fa. Coderg (Ar-Laser, Anregungslinie 4880 Å), UV-Spektren mit dem Spektrographen SP 800 der Fa. Unicam und Massenspektren mit dem Spektrometer MAT-711 der Fa. Varian (Elektronenstoßionisation bei 70 eV) aufgenommen. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm LAOCOON²⁸⁾, die Berechnung der Isotopenmuster der Massenspektren mit dem Programm PEEKS²⁹⁾ auf der CDC-3300-Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Mainz.

2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithiagermocan (3) und 5,5-Dichlor-1,4,6,5-oxadithiagermacan (4): Zu 2 ml (16,8 mmol) GeCl_4 in 150 ml Benzol werden unter Rühren 2,6 g (16 mmol) Bis(2-mercaptoäthyl)sulfid (für 3) oder 2,4 g (16 mmol) Bis(2-mercaptoäthyl)äther (für 4) in 50 ml Benzol getropft. Es wird ca. 10 h unter Rückfluß gekocht, bis keine HCl-Entwicklung mehr nachzuweisen ist. Das klare Reaktionsgemisch wird im Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Kristallbildung eingengt: Nach Abkühlen wird filtriert und aus Benzol umkristallisiert. 3: Ausb. 3,9 g (78%). Farblose Kristalle. Schmp. 117°C. Löslich in halogenhaltigen und aromatischen, unlöslich in paraffinischen Kohlenwasserstoffen; in Wasser und Alkoholen unlöslich, jedoch langsame Hydrolyse. – UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.3$).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{GeS}_3$ (295.8) Ber. C 16.25 H 2.71 Cl 23.97 Gef. C 16.20 H 2.70 Cl 23.56

4: Ausb. 2,8 g (59%). Farblose Kristalle. Schmp. 121°C. Gleiches Lösungsverhalten wie 3, jedoch stets etwas höhere Löslichkeit. – UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.1$).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{GeOS}_2$ (279.7) Ber. C 17.15 H 2.88 Cl 25.30 Gef. C 17.22 H 2.89 Cl 24.95

²⁸⁾ S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 41, 3863 (1964).

²⁹⁾ B. Mattson und E. Carberry, J. Chem. Educ. 50, 511 (1973).