

packed with glass Raschig rings to separate the hydride from the starting material during the course of reaction. After about 8 h, 5.6 g of tri-*n*-propyltin hydride was obtained (about 25 % conversion). In the case of tri-*n*-butyltin formate, undistilled material (35.2 g), which was obtained by dissolving bis(tri-*n*-butyl)tin oxide into a slight excess of formic acid, was treated as above at 170–180° under 1 mm Hg for 9 h, and tri-*n*-butyltin hydride (18.4 g) was obtained (about 60 % conversion). In both cases the unreacted starting materials were confirmed by their infrared spectra to be almost unchanged $R_3SnOOCH$. These hydrides ($n-C_3H_7$)₃SnH (Found: C, 43.17; H, 8.93. $C_9H_{22}Sn$ calcd.: C, 43.42, H, 8.91 %) and ($n-C_4H_9$)₃SnH (Found: C, 49.85; H, 9.88. $C_{12}H_{28}Sn$ calcd.: C, 49.52; H, 9.70 %) had the strong infrared absorption near 1800 cm^{-1} characteristic of tin hydrides. Furthermore, their infrared spectra in the NaCl and KBr region were identical with those of authentic samples prepared by the reduction of halides with $LiAlH_4$.

Department of Applied Chemistry, Osaka University,
Higashinoda, Miyakojima, Osaka (Japan)

MITSUAKI OHARA
ROKURO OKAWARA

I. R. OKAWARA AND M. OHARA, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 360.

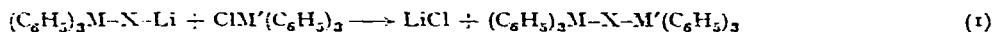
Received March 3rd, 1965

J. Organometal. Chem., 3 (1965) 484–485

Infrarot-Spektren von Organometall-Schwefel-, -Selen- und -Tellur-Verbindungen

Von den Metallorganischen Verbindungen der schweren IVb-Elemente wurden vor allem die Infrarot- und Ramanspektren der Zinnorganyle bisher eingehend untersucht¹⁻¹². Neben der Zuordnung der Schwingungsspektren von Zinntetraorganyle, Organozinnhalogeniden, -oxiden und -hydriden wurden auch die IR- und Ramanfrequenzen einiger Alkylzinnsulfide und -selenide¹⁰ im Bereich bis 400 cm^{-1} mitgeteilt.

Im Anschluss an präparative Arbeiten¹³⁻¹⁶ haben wir die Infrarot-Spektren von Verbindungen der allgemeinen Formel $(C_6H_5)_3M-X-M'(C_6H_5)_3$ [M und $M' = Ge, Sn, Pb$; $X = S, Se, Te$] im Bereich zwischen 250 und 5000 cm^{-1} untersucht*. Wir erhielten die Verbindungen durch doppelte Umsetzungen aus den Lithium-triphenylmetallchalkogeniden mit Triphenylbromgerman, Triphenylchlorstannan oder Triphenylchlorplumban



Nach Aussonderung der bis auf wenige Ausnahmen nahezu lagekonstanten inneren Schwingungen der Phenylkerne¹⁷ bleiben die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Banden, die den Gerüstschwingungen dieser Moleküle zuzuordnen sind. In den bei

* Perkin-Elmer, Modell 221, NaCl und CsBr-Prismen, in Nujol-suspension zwischen entspr. Fenstermaterial.

TABELLE 1

IR-FREQUENZEN DER ORGANOMETALL-SULFIDE

st = stark, m = mittel, Sch = Schulter.

1 = $R_3GeSGeR_3$, 2 = $R_3GeSSnR_3$, 3 = $R_3GeSPbR_3$, 4 = $R_3SnSSnR_3$, 5 = $R_3SnSPbR_3$, 6 = $R_3PbSPbR_3$ ($R = C_6H_5$).

Zuordnung	1	2	3	4	5	6
$\nu_{as}[Ge(C_6H_5)_3]$	475 st	473 st	474 st			
$\nu_{as}[Sn(C_6H_5)_3]$	462 st	458 st 443 m 438 m	461 st	452 st	454 st	
$\nu_{as}[Pb(C_6H_5)_3]$			440 st 438 Sch		439 st	439 st
$\nu_{as}(Ge-S-Ge)$	417 st					
$\nu(Ge-S)$		404 st	400 st			
$\nu_s(Ge-S-Ge)$	385 m					
$\nu_{as}(Sn-S-Sn)$				376 st		
$\nu(Sn-S)$		355 m			365 st	
$\nu_{as}(Pb-S-Pb)$						336 st
$\nu_s(Sn-S-Sn)$				330 st		
$\nu_s[Ge(C_6H_5)_3]$	328 st	328 m	327 st 303 m		305 m	
$\nu(Pb-S)$						278 st
$\nu_s(Pb-S-Pb)$						
$\nu_s[Sn(C_6H_5)_3]$		267 m		267 m	264 m	

TABELLE 2

IR-FREQUENZEN DER ORGANOMETALL-SELENIDE UND -TELLURIDE

st = stark, m = mittel, Sch = Schulter.

7 = $R_3GeSeGeR_3$, 8 = $R_3GeSeSnR_3$, 9 = $R_3GeSePbR_3$, 10 = $R_3SnSeSnR_3$, 11 = $R_3SnSePbR_3$, 12 = $R_3PbSePbR_3$, 13 = $R_3GeTeGeR_3$, 14 = $R_3GeTeSnR_3$, 15 = $R_3GeTePbR_3$, 16 = $R_3SnTeSnR_3$, 17 = $R_3SnTePbR_3$, 18 = $R_3PbTePbR_3$ ($R = C_6H_5$).

Zuordnung	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$\nu_{as}[Ge(C_6H_5)_3]$	473 st	473 st	469 st				474 st	473 st	473 st			
$\nu_{as}[Sn(C_6H_5)_3]$		460 st		453 st	446 st			454 st		458 st	453 st	
		442 st	445 st	446 st		465 st				460 Sch		
$\nu_{as}[Pb(C_6H_5)_3]$			439 st		442 st	439 st			440 st		439 st	439 st
$\nu_s[Ge(C_6H_5)_3]$	328 st	328 st	334 st				330 st	328 st	328 st			
$\nu_s[Sn(C_6H_5)_3]$		266 m		265 m	266 m			266 m		267 m	263 m	

allen Verbindungen auftretenden Banden zwischen 440 und 480 cm^{-1} sind mit Sicherheit die $\nu_{as}[Ge(C_6H_5)_3]$, $\nu_{as}[Sn(C_6H_5)_3]$ ¹¹ und $\nu_{as}[Pb(C_6H_5)_3]$ zu suchen. Die nur bei Germanium- bzw. Zinn-Verbindungen auftretende Schwingungsbande bei 328 bzw. 266 cm^{-1} ordnen wir der $\nu_s[Ge(C_6H_5)_3]$ bzw. $\nu_s[Sn(C_6H_5)_3]$ zu.

Den Erwartungen nach sollten die den Ge-S-, Sn-S- und Pb-S-Valenzschwingungen zuzuordnenden Frequenzen im Bereich zwischen ca. 300 und 400 cm^{-1} zu finden sein. Die Frequenzen der homologen Selen- und Tellur-Verbindungen sollten dagegen im fernen Infrarot unterhalb 250 cm^{-1} liegen. Wir finden bei den Verbindungen 1-6 jeweils 2 starke bis mittelstarke Banden in diesem Bereich, die wir in Tabelle 1 den entsprechenden Schwingungsvorgängen zuordnen. Die Selen- und Tellurverbindungen 7-18 sind in diesem Bereich bis auf die erwartete $\nu_s[Ge(C_6H_5)_3]$ bei 328 cm^{-1} bandenfrei.

Raman-spektroskopische Untersuchungen, vor allem der Selen- und Tellurverbindungen, sowie die röntgenographische Bestimmung der Bindungswinkel am Chalkogenatom sollen weitere Informationen liefern, die es ermöglichen, die angegebenen Zuordnungen zu sichern und genaue Aussagen über die Strukturverhältnisse in diesen Verbindungen zu machen.

*Institut für Anorganische Chemie,
Universität Marburg (Deutschland)*

HERBERT SCHUMANN
MAX SCHMIDT

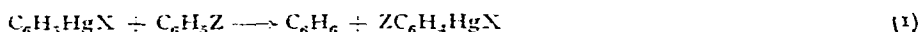
- 1 J. G. NOLTES, M. C. HENRY UND M. J. JANSSEN, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 298.
- 2 H. KRIEGSMANN UND G. KESSLER, *Naturwissenschaften*, (1960) 393.
- 3 V. S. GRIFFITHS UND G. A. W. DERWISH, *J. Mol. Spectry.*, 2 (1960) 148.
- 4 H. KRIEGSMANN UND S. PISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 308 (1961) 212.
- 5 H. KRIEGSMANN UND G. KESSLER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 318 (1962) 266.
- 6 H. KRIEGSMANN UND G. KESSLER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 318 (1962) 277.
- 7 H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN UND S. PISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 315 (1962) 283.
- 8 R. C. POLLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 593.
- 9 V. S. GRIFFITHS UND G. A. W. DERWISH, *J. Mol. Spectry.*, 9 (1962) 83.
- 10 H. KRIEGSMANN UND H. HOFFMANN, *Z. Chem.*, 3 (1963) 268.
- 11 H. KRIEGSMANN UND H. GEISSLER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 323 (1963) 170.
- 12 H. KRIEGSMANN UND K. ULBRICHT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 328 (1964) 90.
- 13 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 167.
- 14 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 361.
- 15 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 22.
- 16 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 28.
- 17 D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.

Eingegangen den 13. Februar 1965

J. Organometal. Chem., 3 (1965) 485-487

Transmercuration effected by monoarylmercury compounds

During investigations on the equilibration of benzene derivatives¹, a new and simple aromatic transmercuration reaction has been observed. For monosubstituted benzenes, this may be formulated as follows:



Thus, phenylmercury acetate, nitrate, perchlorate or fluoride were found to react with an excess of many benzene derivatives to produce mixtures of isomeric mercurials. Reaction temperatures of 110–160° and relatively long reaction times (40–2000 h) appeared to be required. Phenylmercury bromide and chloride showed a much lower reactivity, but the exchange of radioactivity reported² to take place between $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$ and ^{14}C -labelled benzene is probably due to a transmercuration reaction analogous to (1).

Smooth transmercuration were observed in the case of $\text{Z} =$ halogen, NO_2 , CN , OCH_3 , alkyl, etc., as well as with similarly substituted bifunctional compounds; yields generally exceeded 90% and only small proportions of polymercurated products were formed. With $\text{Z} = \text{OH}$, SH , SCH_3 , NH_2 and $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, oxidative side reactions predominated. Phenylmercury acetate when heated alone gave benzene and a mixture of polymercurated products, presumably by a type (1) reaction.

J. Organometal. Chem., 3 (1965) 487-489