

NOTE

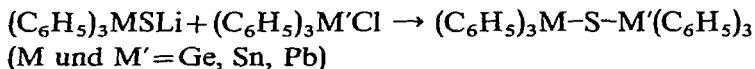
SYMMETRISIERUNG UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTER ORGANO-METALLSULFIDE VON GERMANIUM, ZINN UND BLEI

HERBERT SCHUMANN UND INGEBORG SCHUMANN-RUIDISCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 23. April 1969)

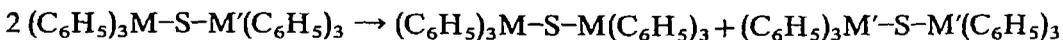
Lithium-triphenylgermanium-sulfid, Lithium-triphenylzinn-sulfid und Lithium-triphenylblei-sulfid reagieren in Tetrahydrofuran mit Triphenylgermaniumchlorid, Triphenylzinn-chlorid und Triphenylblei-chlorid bereits bei Raumtemperatur unter Abscheidung von Lithiumchlorid und Bildung der Bis(triphenylmetall)sulfide¹⁻³ nach:



Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan oder Isopropanol können diese symmetrischen und unsymmetrischen formalen Analoga von Thioäthern in reiner Form isoliert werden. Sie zeigen frisch dargestellt in benzolischer Lösung im Infrarot-Spektrum neben den Schwingungen der Phenylringe im Bereich zwischen 270 und 420 cm^{-1} lediglich die beiden Banden der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen des M-S-M'-Gerüsts⁴.

Wiederholt man diese Messungen an den drei möglichen unsymmetrischen Verbindungen $(C_6H_5)_3Ge-S-Sn(C_6H_5)_3$, $(C_6H_5)_3Ge-S-Pb(C_6H_5)_3$ und $(C_6H_5)_3Sn-S-Pb(C_6H_5)_3$ nach einigen Tagen, so kann man feststellen, dass neben den mit geringer Intensität erneut erscheinenden Banden des M-S-M'-Gerüsts vier neue Banden mittlerer Stärke erscheinen, die in ihrer Lage den symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der jeweils zu erwartenden zwei gleichartig substituierten Bis(triphenylmetall)sulfide genau entsprechen.

Dieser Befund veranlasst uns zu der Annahme, dass die an sich sauerstoff- und hydrolysebeständigen Verbindungen nicht nur in Lösung, sondern auch beim längeren Aufbewahren im kristallinen Zustand mehr oder weniger rasch intermolekular unter Bildung ihrer stabileren symmetrischen Grundkörper umgelagert werden:



Wegen der äusserst geringen Unterschiede in ihrer Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln gelingt es nicht, die bei dieser Symmetrisierung gebildeten Substanzgemische aufzutrennen. Alle sechs Verbindungen dieser Art sind isomorph. Bei einer Röntgenstrukturanalyse am Triphenylzinn-triphenylblei-sulfid konnte fest-

gestellt werden, dass die Zinn- und Blei-Atome statistisch im Kristallgitter verteilt sind⁵. ¹H-NMR-Untersuchungen an den analogen Methylderivaten bestätigen diese Ergebnisse^{6,7}. Trimethylgermanium-trimethylsilicium-sulfid kann nur bei rascher Destillation unter vermindertem Druck in reiner Form erhalten werden, während Trimethylgermanium-trimethylzinn-sulfid erst oberhalb 140° Symmetrisierung erleidet.

Analoge unsymmetrisch substituierte Seleno- und auch Telluro-Äther scheinen noch schneller zu symmetrisieren. Trimethylgermanium-trimethylsilicium-selenid ist nur kurze Zeit reinhaltbar, und Trimethylgermanium-trimethylzinn-selenid symmetrisiert sofort bei der Reaktion von Lithium-trimethylgermanium-selenid mit Trimethylzinnchlorid unter Bildung von Bis(trimethylgermanium)-selenid und Bis(trimethylzinn)selenid⁸. Die entsprechenden Phenylverbindungen sind prinzipiell stabiler. Ihre Symmetrisierungsreaktionen, die teilweise sogar unter Phenylwanderung ablaufen, werden zur Zeit eingehend untersucht.

LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 167.
 - 2 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 22.
 - 3 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 28.
 - 4 H. SCHUMANN UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 485.
 - 5 E. HELLNER, unveröffentlicht.
 - 6 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1424.
 - 7 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 160.
- J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 355–356