

C4N5C6C7 erklären. C4N5C6 kann infolge Kopplung zu einer asymmetrischen und einer symmetrischen Valenzschwingung Anlaß geben, die beide IR-aktiv sein müssen<sup>[14]</sup>. Die auffällig kurzwellige Absorption der asymmetrischen Schwingung bei 1755 cm<sup>-1</sup> ist in Einklang mit diesem postulierten Kopplungsphänomen, das zugleich die symmetrische Valenzschwingung langwellig (1525 cm<sup>-1</sup>) verschieben muß.

Für die Bildung von **4** kann man annehmen, daß das im Vergleich zu **6** sperrige Radikalanion **8** mit einem Stickstoffatom als „Speerspitze“ am Radikalkation **5** angreift. Das so entstehende Zwitterion **9**, in welchem der direkte Ringschluß aus geometrischen Gründen benachteiligt ist, bildet unter Ringverengung und Aufnahme eines zweiten TCNE-Moleküls schließlich das Endprodukt **4**.

Eingegangen am 12. März 1982 [Z 106b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1072–1081

- [1] a) G. Maier, S. Pfiem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520; b) G. Maier, S. Pfiem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965.  
[2] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211.  
[8] G. Maier, K.-A. Schneider, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1022.  
[14] In Analogie zu einem entsprechenden Phänomen bei der Verbindung PPh<sub>4</sub>[Cl<sub>2</sub>Os{NC(CCl<sub>3</sub>)NC(ClCCl<sub>3</sub>)}]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: R. Weber, K. Dehnicke, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck. – Wir danken Prof. K. Dehnicke für diesen Hinweis und für Hilfe bei der Interpretation des Spektrums von **4**.

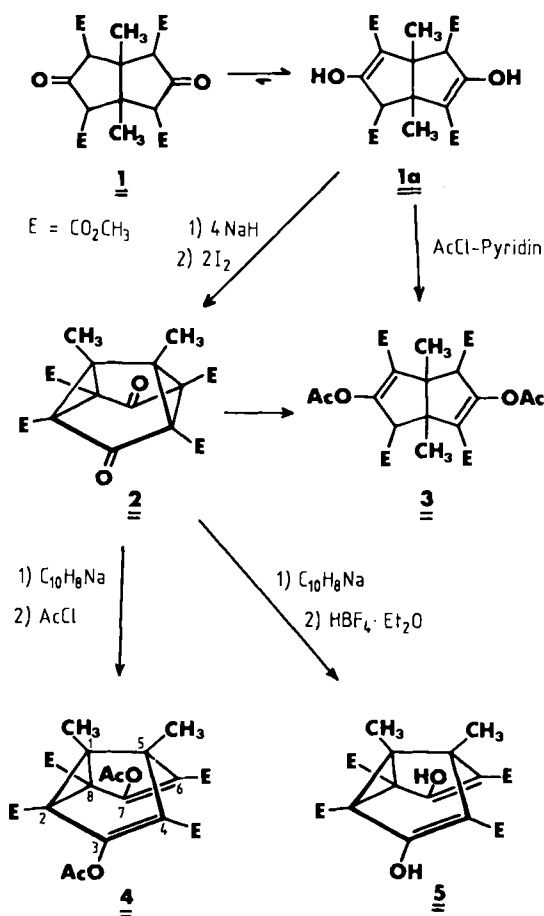
## Semibullvalentetracarbonsäureester: Modelle für Moleküle mit bishomoaromatischem Grundzustand\*\*

Von Rudolf Gompfer\* und Marie-Luise Schwarzensteiner

Die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung wird durch polare Substituenten wie Donor-Acceptor-Gruppen<sup>[1]</sup> drastisch gesteigert. Im Semibullvalen, das sich extrem schnell umlagert, sollen nach MO-Rechnungen von Dewar<sup>[6]</sup> und Hoffmann<sup>[7]</sup> Donorgruppen an C-1,5, Acceptorgruppen an C-2,8 und C-4,6 oder der Ersatz von CH durch N an den Zentren 2,6 oder 3,7 die Energiebarriere der Cope-Umlagerung so weit erniedrigen, daß ein bishomoaromatischer Grundzustand resultiert. Bis jetzt konnte diese Voraussage experimentell nicht bestätigt werden. Wir berichten hier über einen Syntheseweg, der zu Semibullvalentetracarbonsäureestern wie **4** und **5** führt und der weitere acceptor-substituierte Semibullvalene zugänglich machen sollte<sup>[\*\*\*]</sup>.

Das als Dienol **1a** vorliegende Bicyclooctan-Derivat **1**<sup>[13]</sup> läßt sich mit Natriumhydrid und Iod in den 1,5-Dimethyl-3,7-dioxo-tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,4,6,8-tetracar-

bonsäuretetramethylester **2** umwandeln (55%, Fp = 185 °C). Die Reduktion von **2** mit Zink/Eisessig bzw. Zink/Acetanhydrid ergibt 1,5-Dimethyl-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion bzw. das Bisenolacetat **3** (Fp = 130 °C), das auch aus **1** und Acetylchlorid/Pyridin zugänglich ist. Führt man die Reduktion von **2** aber mit Natrium-dihydronaphthylid durch und setzt dem Reaktionsgemisch Acetylchlorid zu, so resultiert der 1,5-Dimethyl-3,7-di-acetoxy-tricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester **4** (25%, farblose Nadeln, Fp = 117 °C). Sein IR-Spektrum gleicht dem von **3**; somit ist wenig wahrscheinlich, daß **4** eine delokalisierte Struktur hat. Bei Raumtemperatur und hinab bis zu -111 °C beobachtet man Mittelwert-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Singulets der CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>- und 1,5-CH<sub>3</sub>-Protonen). Auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren weisen auf eine schnelle Cope-Umlagerung hin. Erst unterhalb -110 °C (in CHClF<sub>2</sub>) verbreitert sich das Signal von C-2,4,6,8; bei -131 °C ist es nahezu verschwunden (eine tiefere Temperatur konnte bisher nicht erreicht werden).



Hydrolysiert man das aus **2** und Natrium-dihydronaphthylid erhaltene Reaktionsgemisch, so gelangt man zu farblosen Kristallen der Verbindung **5**, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum anzeigt, daß sie überwiegend als Dienol vorliegt. Bemerkenswert ist, daß die 1,5-CH<sub>3</sub>-Protonen wie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** ein Singulett ergeben, die CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Protonen jedoch zwei Singulets. Man könnte dies damit erklären, daß die OH-Gruppen mit den Estergruppen Chelatringe bilden, die bei einer schnellen Cope-Umlagerung bestehen bleiben.

Eingegangen am 30. Juli 1981,  
ergänzt am 17. Februar 1982 [Z 108]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1028–1035

[\*] Prof. Dr. R. Gompfer, M.-L. Schwarzensteiner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*\*\*] Anmerkung beim Einreichen der Kurzfassung (12. Febr. 1982): Der 1,5-Dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester ist inzwischen [L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6249], ebenfalls aus **1** über **2**, jedoch nach anderen Verfahren, hergestellt worden. Die Verbindung hat wie **4** keine delokalisierte Struktur. – Die Röntgen-Strukturanalyse von **4** ergibt C2C8 1.643, C4C6 2.352 Å (Dr. H. Lotter, Dr. H.-U. Wagner); bei **2** findet man C2C8 1.566, C4C6 1.563 Å (Dr. U. Nagel).

- [1] R. Gompper, W.-R. Ulrich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 299.  
 [6] M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1481; M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *ibid.* 93 (1971) 7201.  
 [7] R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6941.  
 [13] U. Weiss, J. M. Edwards, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4885.

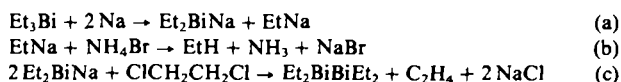
## Tetraethyldibismutan: Eine Zweikernverbindung des Bismuts

Von Hans Joachim Breunig und Ditmar Müller\*

Alle Versuche<sup>[1]</sup>, Tetraorganodibismutane herzustellen, blieben bisher erfolglos<sup>[\*\*]</sup> oder führten höchstens zu nicht analysierbaren Produktspeuren. Somit blieb die Charakterisierung von Verbindungen mit Bi—Bi-Bindung auf mehrkernige Bismut-Cluster-Kationen<sup>[2a]</sup> und -Anionen<sup>[2b]</sup> sowie ein Polymer (PhBi)<sub>x</sub><sup>[1c]</sup> beschränkt. Alle diese Spezies enthalten eine Vielzahl von homoatomaren Bindungen. Als isolierbare Verbindung mit nur einer Bi—Bi-Bindung wurde bisher lediglich ein Chelatkomplex beschrieben<sup>[3a]</sup>.

Angesichts dieses Kenntnisstands überrascht die Leichtigkeit, mit der Tetraethyldibismutan in Anlehnung an eine Distibansynthese<sup>[3b]</sup> erzeugt werden kann.

Triethylbismutan und Natrium bilden in flüssigem Ammoniak eine tiefrote Lösung von Natriumdiethylbismutid, das nach Vernichtung des Ethylnatriums mit 1,2-Dichlorethan unter Entfärbung zu Tetraethyldibismutan reagiert<sup>[5]</sup> [Gl. (a)–(c)]:



Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> ist eine ölige, bei Raumtemperatur rote Flüssigkeit. Lösungen in Benzol sind ebenfalls rot, solche in Cyclohexan gelb. Beim Abkühlen in Substanz wird Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> zunächst dunkelrot und erscheint unterhalb von –30 °C fast schwarz. Ähnlich wie Me<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub><sup>[1a]</sup> bekommt jedoch auch Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> bei –196 °C wieder eine gelbe Farbe.

Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> erwies sich als stabiler als erwartet. Zwar beginnt es schon bei 0 °C in Lösung und in Substanz rasch zu Et<sub>3</sub>Bi und schwarzen Feststoffen (EtBi)<sub>x</sub> und Bi zu zerfallen, doch läßt es sich noch nach Tagen in derartigen Proben nachweisen. Oberhalb von 40 °C zerfällt es jedoch vollständig; nach Destillation bei vermindertem Druck ist nur Et<sub>3</sub>Bi zu isolieren [Gl. (d)–(e)]:



Ein Zerfall entsprechend Gl. (d) wurde auch beim nicht isolierten Ph<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> beobachtet<sup>[1c]</sup>.

Die Existenz von Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> beweisen die Elementaranalyse und das Massenspektrum<sup>[5]</sup>, das bei 25 eV ein auffällig intensives Molekülion enthält. Bei 70 eV kann auch die sukzessive Abspaltung der Ethylgruppen bis zum Bi<sub>2</sub>-Fragment beobachtet werden. Et<sub>3</sub>Bi entsteht wohl durch thermischen Zerfall und auch durch Fragmentierungen, wie sie analog bei einem Distiban nachgewiesen wurden<sup>[4]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> von Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> zeigt wie das von Et<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>

aufgrund der Nichtäquivalenz der Methylenprotonen ein ABX<sub>3</sub>-System.

Eingegangen am 24. April 1981,  
in veränderter Fassung am 2. April 1982 [Z 109]

- [1] a) F. A. Paneth, H. Loleit, *J. Chem. Soc.* 1935, 366; b) F. A. Paneth, *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 179; H. Gilman, H. L. Yablunsky, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 212; c) E. Wiberg, K. Mödritzer, *Z. Naturforsch. B* 12 (1957) 132.  
 [2] a) A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 979; J. D. Corbett, *Progr. Inorg. Chem.* 21 (1976) 140; b) A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2482.  
 [3] a) O. Stelzer, E. Unger, V. Wray, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3430; b) H. A. Meinema, H. F. Martens, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* 51 (1973) 223.  
 [4] H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 926.  
 [5] Zu 2.8 g (0.12 mol) Na in 200 mL flüssigem NH<sub>3</sub> werden unter Rühren langsam 18 g (0.06 mol) Et<sub>3</sub>Bi gegeben. Es entsteht eine rote Lösung, der zunächst 5.9 g (0.06 mol) NH<sub>4</sub>Br und danach 3 g (0.03 mol) 1,2-Dichlorethan zugefügt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei –20 °C wird der Rückstand mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen. Entfernt man das Pentan bei –20 °C unter vermindertem Druck, so bleiben 10.2 g (64%) Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> zurück. – MS (25 eV): *m/z* (rel. Int.): 534 (70, M<sup>+</sup>), 505 (30, Et<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>), 296 (100, Et<sub>3</sub>Bi), 267 (50, Et<sub>2</sub>Bi); (70 eV): 534 (10), 505 (12), 476 (8, Et<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>), 447 (15, EtBi<sub>2</sub>), 418 (10, Bi<sub>2</sub>), 209 (100, Bi); <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ABX<sub>3</sub>-System mit –CH<sub>3</sub> = X<sub>3</sub>, –CH<sub>2</sub>– = AB; X<sub>3</sub>: δ = 2.15 (t, J(HCCCH) = 8 Hz); A: δ = 2.4, B: δ = 2.51 (J(HCH) = 18 Hz); IR (Film): ν(BiC<sub>2</sub>) = 450 cm<sup>–1</sup>; UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub>(ε) = 225 (25 000), 290 (6060), 442 nm (84).

## 1-Phenylazulen → 2-Phenylazulen-Umlagerung – Substituentenwanderung oder Gerüstumlagerung?\*

Von Klaus-Peter Zeller\*

Die thermischen Umlagerungen 1-substituierter Azulenderivate in die 2-substituierten Isomere wurden bisher<sup>[1]</sup> als Substituentenwanderungen aufgefaßt. Nachdem Thermolyse-Studien an <sup>13</sup>C-markiertem Azulen<sup>[2]</sup> die thermische Automerisierung des Azulens zeigten, erscheint auch die Annahme einer Gerüstumlagerung berechtigt.

Am Beispiel der reversiblen Umwandlung von 1-Phenylazulen in 2-Phenylazulen<sup>[1]</sup> haben wir den Mechanismus durch ein <sup>13</sup>C-Markierungsexperiment untersucht. Das bei der Gasphasen-Thermolyse (400 °C) von 1-Phenyl-[1-<sup>13</sup>C]azulen 5 gebildete 2-Phenylazulen 6 enthält die gesamte <sup>13</sup>C-Anreicherung an C2 – das heißt, es findet eine Gerüstumlagerung statt.

Aus dem Markierungsexperiment und älteren Befunden, nach denen Substituenten am Siebenring bei derartigen Umlagerungen ihre Position beibehalten<sup>[1]</sup>, ergeben sich für eine mechanistische Deutung folgende Forderungen: 1) Am Siebenring sollen keine Veränderungen eintreten; 2) C1 muß mit C3, C2 mit C8a verknüpft werden; 3) die Bindungen C1–C8a und C2–C3 müssen gelöst werden.

Das Durchlaufen der Bicyclo[1.1.0]butan-Zwischenstufe 9 erfüllt diese Randbedingungen. Allerdings erscheint die Postulierung von 9 zunächst problematisch, weil ein *endo,endo*-verbrücktes Bicyclo[1.1.0]butan thermisch zu einem *cis,trans*-1,3-Butadien isomerisieren sollte, gleichgültig ob es sich um einen konzertierten [<sub>σ</sub>2<sub>s</sub> + <sub>σ</sub>2<sub>a</sub>]-Mechanismus oder einen Zweistufenprozeß mit diradikaloider Zwischenstufe handelt<sup>[5]</sup>. Interessanterweise ist jedoch die Öffnung von Benzvalen zu Benzol thermisch erlaubt, da hier durch Mitwirkung der Doppelbindung ein günstiger Sechsen-Elektronen-Prozeß zustande kommt<sup>[6]</sup>. Im Falle der Reaktionsfolge 5 ⇌ 9 ⇌ 6 wäre zu prüfen, ob eine Elektro-

[\*] Dr. H. J. Breunig, D. Müller  
Fachbereich 3 (Chemie) der Universität  
Postfach 330440, D-2800 Bremen 33

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur: In einer unlängst erschienenen Mitteilung [G. Becker, M. Rößler, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 91] wird die analoge Verbindung (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> beschrieben.

[\*] Priv.-Doz. Dr. K.-P. Zeller  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.