

- [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.

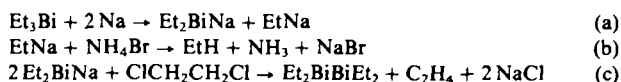
Tetraethyldibismutan: Eine Zweikernverbindung des Bismuts

Von Hans Joachim Breunig und Ditmar Müller*

Alle Versuche^[1], Tetraorganodibismutane herzustellen, blieben bisher erfolglos^[**] oder führten höchstens zu nicht analysierbaren Produktspeuren. Somit blieb die Charakterisierung von Verbindungen mit Bi—Bi-Bindung auf mehrkernige Bismut-Cluster-Kationen^[2a] und -Anionen^[2b] sowie ein Polymer (PhBi)_x^[1c] 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^[3a].

Angesichts dieses Kenntnisstands überrascht die Leichtigkeit, mit der Tetraethyldibismutan in Anlehnung an eine Distibansynthese^[3b] 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^[5] [Gl. (a)–(c)]:



Et₄Bi₂ ist eine ölige, bei Raumtemperatur rote Flüssigkeit. Lösungen in Benzol sind ebenfalls rot, solche in Cyclohexan gelb. Beim Abkühlen in Substanz wird Et₄Bi₂ zunächst dunkelrot und erscheint unterhalb von –30 °C fast schwarz. Ähnlich wie Me₄Sb₂^[1a] bekommt jedoch auch Et₄Bi₂ bei –196 °C wieder eine gelbe Farbe.

Et₄Bi₂ erwies sich als stabiler als erwartet. Zwar beginnt es schon bei 0 °C in Lösung und in Substanz rasch zu Et₃Bi und schwarzen Feststoffen (EtBi)_x 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 Et₃Bi zu isolieren [Gl. (d)–(e)]:



Ein Zerfall entsprechend Gl. (d) wurde auch beim nicht isolierten Ph₄Bi₂ beobachtet^[1c].

Die Existenz von Et₄Bi₂ beweisen die Elementaranalyse und das Massenspektrum^[5], das bei 25 eV ein auffällig intensives Molekülion enthält. Bei 70 eV kann auch die sukzessive Abspaltung der Ethylgruppen bis zum Bi₂-Fragment beobachtet werden. Et₃Bi entsteht wohl durch thermischen Zerfall und auch durch Fragmentierungen, wie sie analog bei einem Distiban nachgewiesen wurden^[4]. Das ¹H-NMR-Spektrum^[5] von Et₄Bi₂ zeigt wie das von Et₄Sb₂

aufgrund der Nichtäquivalenz der Methylenprotonen ein ABX₃-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 NH₃ werden unter Rühren langsam 18 g (0.06 mol) Et₃Bi gegeben. Es entsteht eine rote Lösung, der zunächst 5.9 g (0.06 mol) NH₄Br 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%) Et₄Bi₂ zurück. – MS (25 eV): *m/z* (rel. Int.): 534 (70, M⁺), 505 (30, Et₃Bi₂), 296 (100, Et₃Bi), 267 (50, Et₂Bi); (70 eV): 534 (10), 505 (12), 476 (8, Et₂Bi₂), 447 (15, EtBi₂), 418 (10, Bi₂), 209 (100, Bi); ¹H-NMR (360 MHz, C₆H₆): ABX₃-System mit –CH₃ = X₃, –CH₂– = AB; X₃: δ = 2.15 (t, J(HCCCH) = 8 Hz); A: δ = 2.4, B: δ = 2.51 (J(HCH) = 18 Hz); IR (Film): ν(BiC₂) = 450 cm^{–1}; UV (Cyclohexan): λ_{max}(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^[1] als Substituentenwanderungen aufgefaßt. Nachdem Thermolyse-Studien an ¹³C-markiertem Azulen^[2] die thermische Automerisierung des Azulens zeigten, erscheint auch die Annahme einer Gerüstumlagerung berechtigt.

Am Beispiel der reversiblen Umwandlung von 1-Phenylazulen in 2-Phenylazulen^[1] haben wir den Mechanismus durch ein ¹³C-Markierungsexperiment untersucht. Das bei der Gasphasen-Thermolyse (400 °C) von 1-Phenyl-[1-¹³C]azulen 5 gebildete 2-Phenylazulen 6 enthält die gesamte ¹³C-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^[1], 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.

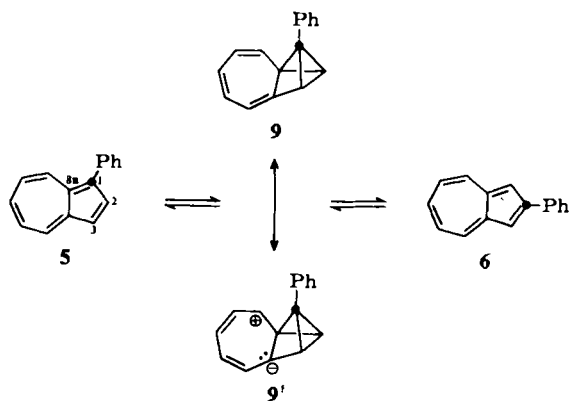
Das Durchlaufen der Bicyclo[1.1.0]butan-Zwischenstufe 9 erfüllt diese Randbedingungen. Allerdings erscheint die Postulierung von 9 zunächst problematisch, weil ein *endo,endo*-verbrücktes Bicyclo[1.1.0]butan thermisch zu einem *cis,trans*-1,3-Butadien isomerisieren sollte, gleichgültig ob es sich um einen konzertierten [_σ2_s + _σ2_a]-Mechanismus oder einen Zweistufenprozeß mit diradikaloider Zwischenstufe handelt^[5]. Interessanterweise ist jedoch die Öffnung von Benzvalen zu Benzol thermisch erlaubt, da hier durch Mitwirkung der Doppelbindung ein günstiger Sechsen-Elektronen-Prozeß zustande kommt^[6]. 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 (Me₃Si)₂Bi₂ 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.



nenverteilung wie in der Grenzstruktur 9' unter Mitwirkung eines freien Elektronenpaares die thermische Umwandlung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems in ein *cis,cis*-1,3-Butadien-Strukturelement ermöglicht.

Eingegangen am 25. Januar 1982 [Z 112]
Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1016–1020

- [1] a) Übersicht: E. Heilbronner in D. Ginsburg: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience, New York 1959, S. 246; b) neuere Beispiele: V. B. Mochalin, Yu. N. Porshnev, *Russ. Chem. Rev.* 46 (1977) 530.
[2] a) J. Becker, C. Wentrup, E. Katz, K.-P. Zeller, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5110; b) L. T. Scott, M. A. Kirms, *ibid.* 103 (1981) 5875.
[5] M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2931.
[6] a) M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2932; b) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1977) 1788; c) Zusammenfassung: M. Christl, *Angew. Chem.* 93 (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 529.

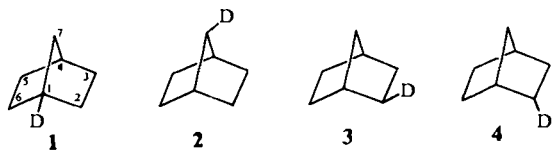
Karplus-Kurve für $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ in Kohlenwasserstoffen**

Von Rafet Aydin, Jean-Pierre Loux und Harald Günther*

Von den NMR-Spin-Spin-Kopplungskonstanten sind insbesondere die zwischen vicinalen Kernen aufgrund der von Karplus postulierten und experimentell gefundenen Torsionswinkel-Abhängigkeit für die Konformationsanalyse wichtig. Während die Karplus-Kurve für $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ ^[1] gut untersucht wurde, ist dies für $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ nicht der Fall^[2]; insbesondere sind bisher keine Kohlenwasserstoffe studiert worden. Wir haben deshalb die deuterierten Norbornane 1–4 hergestellt und die $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten nach der bekannten Beziehung

$$^nJ(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 6.5144 \cdot ^nJ(^{13}\text{C}, ^2\text{H})$$

aus den gemessenen $^{13}\text{C}, ^2\text{H}$ -Kopplungskonstanten berechnet^[3]. In Tabelle 1 sind die hier interessierenden $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Werte zusammen mit den durch Elektronenbeugungsmessungen^[4] bestimmten CCCH-Torsionswin-



[*] Prof. Dr. H. Günther, Dr. J.-P. Loux, Dr. R. Aydin
Universität-Gesamthochschule, Fachbereich 8, OC II
Postfach 21 02 09, D-5900 Siegen 21

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

Tabelle 1. $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ [Hz] in Norbornan; zugehörige CCCH-Torsionswinkel ϕ [°] in Klammern.

	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
1	—	6.76 (154)	8.75 (180)	—	—	—
2	2.21 (65)	—	—	8.54 (172)	—	—
3	—	—	1.06 (120)	—	8.78 (170)	≈ 0 (85)
4	—	—	2.36 (121)	—	5.28 (20)	7.08 (155)

keln ϕ aufgeführt. Die Abhängigkeit der $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Werte von ϕ läßt sich durch die Funktion

$$^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 3.81 - 0.90 \cos \phi + 3.83 \cos 2\phi \quad (\text{a})$$

beschreiben, die in Figur 1 graphisch dargestellt ist. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen von Berechnungen für

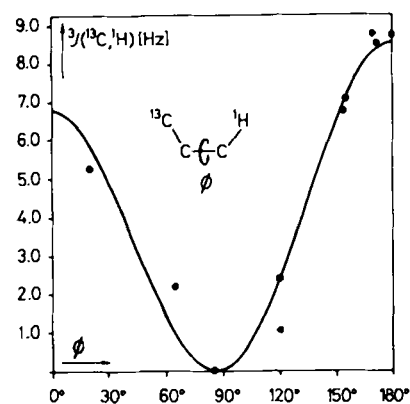


Fig. 1. Torsionswinkel-Abhängigkeit von $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ in Norbornan; • experimentell, — berechnet nach Gl. (a).

Propan^[5] ist ausgezeichnet. Gl. (a) kann somit unter Beachtung der bekannten Vorbehalte^[1] zur Konformationsanalyse von Kohlenwasserstoffen verwendet werden und als Grundlage zur Untersuchung von Substituenteneffekten auf $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ dienen.

Eingegangen am 11. Februar 1982 [Z 115]

- [1] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2870.
[2] P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 14 (1981) 175.
[3] R. Aydin, H. Günther, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 398.
[4] A. Yokozeki, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 2356.
[5] R. Wasylischen, T. Schaefer, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 961; M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1.

C_6C_6 -Verknüpfung zweier $\{(\text{CO})_5\text{CrCNet}_2\}$ -Fragmente durch reduktive Dimerisierung eines kationischen Carbinokomplexes^[1]

Von Ernst Otto Fischer*, Dieter Wittmann, Dieter Himmelreich und Dietmar Neugebauer

Addition von Nucleophilen an das Carbin-Kohlenstoffatom des kationischen Aminocarbin-Komplexes $\{(\text{CO})_5\text{CrCNet}_2\}\text{BF}_4$ 1^[2] führt zu zahlreichen, auf herkömmlichem Wege meist nicht zugänglichen Aminocar-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, Dr. D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching