

- [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.

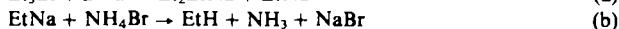
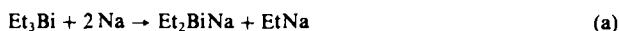
Tetraethyldibismutan: Eine Zweikernverbindung des Bismuts

Von Hans Joachim Breunig und Dietmar Müller*

Alle Versuche^[1], Tetraorganodibismutane herzustellen, blieben bisher erfolglos^[**] oder führten höchstens zu nicht analysierbaren Produktspuren. Somit blieb die Charakterisierung von Verbindungen mit Bi—Bi-Bindung auf mehrkernige Bismut-Cluster-Kationen^[2a] und -Anionen^[2b] sowie ein Polymer (Ph₄Bi)_n^[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 Röhren langsam 18 g (0.06 mol) Et₂Bi 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 zugesetzt 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, Et₂Bi₂), 296 (100, Et₂Bi), 267 (50, Et₂Bi); (70 eV): 534 (10), 505 (12), 476 (8, Et₂Bi₂), 447 (15, Et₂Bi₂), 418 (10, Bi₂), 209 (100, Bi); ¹H-NMR (360 MHz, C₆H₆): ABX₃-System mit —CH₃—X₃, —CH₂—=AB; X₃: δ = 2.15 (t, J(HCH) = 8 Hz); A: δ = 2.4, B: δ = 2.51 (J(HCH) = 18 Hz); IR (Film): ν(Bi₂) = 450 cm⁻¹; UV (Cyclohexan): λ_{max}(ε) = 225 (25000), 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, + σ_{2a}]-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 Sechs-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 330 440, D-2800 Bremen 33

[**] Anmerkung bei der Korrektur: In einer unlängst erschienenen Mitteilung [G. Becker, M. Röbler, *Z. Naturforsch.* B 37 (1982) 91] wird die analoge Verbindung (Me₃Si)₄Bi₂ 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.