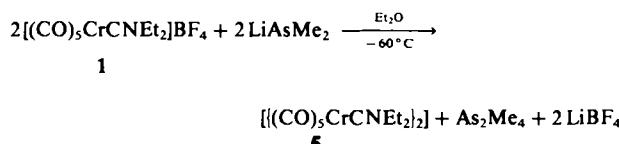


ben-Komplexen $[(CO)_5Cr(C(NEt_2)Nu)]$. So erhält man z. B. bei der Umsetzung von **1** mit Kalium-diphenylarsenid den an C_a arsensubstituierten Aminocarben-Komplex $[(CO)_5Cr(C(AsPh_3)NEt_2)]$ **4^[5]**.

Einen völlig andersartigen Reaktionsverlauf beobachteten wir hingegen nun bei der Umsetzung von 1 mit Lithium-dimethylarsenid: Statt der erwarteten Addition des Nucleophils unter Bildung des zu 4 analogen Komplexes erfolgt reduktive $C_\alpha C_\alpha$ -Verknüpfung zweier $\{CO_5CrCNEt_2\}$ -Fragmente zum μ -Bis(aminocarben)-Komplex 5 (ca. 30% Ausbeute; Elementaranalyse, MS, IR, NMR, Röntgen-Strukturanalyse).



Das hierbei als Oxidationsprodukt entstehende Tetramethyldiarsan kann koordiniert in Pentacarbonyl(tetramethyldiarsan)chrom(0) massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Aus der gehinderten Rotation um die C_α-C_β-Bindung in **5** resultieren zwei Konformere, auf deren Existenz in Lösung sowohl IR- als auch ¹H-NMR-Daten hinweisen.

Die Röntgen-Strukturanalyse von 5 ergab, daß die beiden $\{(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2\}$ -Fragmente kristallographisch über eine C_2 -Achse miteinander verbunden sind. Der μ -Bis(aminocarben)-Komplex zeigt mit 219.0(7) pm den längsten bisher gefundenen Cr—C_{Carben}-Abstand^[6], jedoch keine Verkürzung der Bindungen C_a—C_a (148.0(9) pm) und C_a—N (130.6(9) pm). Der Winkel zwischen den beiden planaren Einheiten Cr-C_a-N-C_a und Cr*-C_a-N*-C_a von 97.6° schließt ein verbrückendes delokalisiertes π -System.

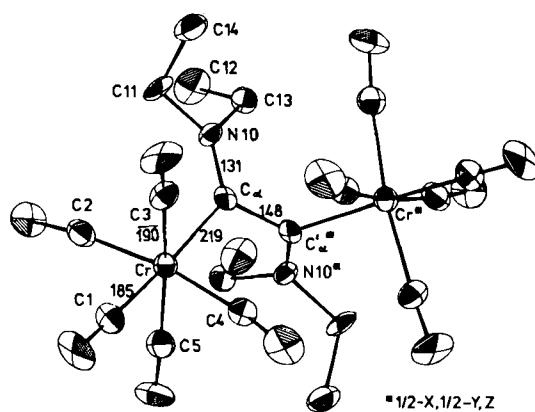


Fig. 1. Molekülstruktur von μ -[1,2-Bis(diethylamino)ethanidyliden]-bis(pentacarbonylchrom) 5 im Kristall.

aus^[7]. Jedes Metallatom erreicht einen Ladungsausgleich durch ausgeprägte Verkürzung der Bindung zum *trans*-Carbonylliganden ($\text{Cr}-\text{C}_1$ 184.8(10) pm).

Die Bildung von **5** konnten wir inzwischen auch bei der Umsetzung von **1** mit Lithium-acetylacetonat nachweisen; gleichfalls entsteht die Verbindung als Nebenprodukt bei der zuvor erwähnten Synthese von **4**.

Der neuartige Reaktionstyp – reduktive Dimerisierung eines kationischen Carbinkomplexes unter C_6C_6 -Verknüpfung – kann also bei Verwendung stark reduzierender Nu-

cleophile zur dominierenden Konkurrenzreaktion gegenüber der Addition des Nucleophils an das Carbin-Kohlenstoffatom werden.

Eingegangen am 5. März 1982 [Z 123]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1036-1049

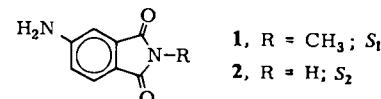
- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 70. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 69. Mitteilung: E. O. Fischer, V. N. Postnov, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
 - [2] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreissl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 616.
 - [3] U. Schubert, E. O. Fischer, D. Wittmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 643.
 - [4] E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3209.
 - [5] U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 185 (1980) 373.

Polarität von organischen Gläsern**

Von Heinz Langhals*

Für die quantitative Beschreibung der Solvens-Polarität werden üblicherweise empirische Polaritätsskalen verwendet, da rein physikalische Solvenseigenschaften wie der Brechungsindex oder die Dielektrizitätskonstante für die meisten chemischen Anwendungen nur unzureichende Maßgrößen sind^[2]. Die von *Winstein* entwickelte empirische Y-Skala, die auf Solvolysereaktionen basiert, dient zur Zeit allgemein als Bezugssystem. Sie ist aber auf polare Medien beschränkt, während die mit der Y-Skala linear korrelierenden, aus spektroskopischen Daten abgeleiteten sekundären Polaritätsskalen, z. B. die $E_T(30)$ -Skala von *Dimroth* und *Reichardt*, auch in Medien mit geringer Polarität angewendet werden können.

Die empirischen Polaritätsmaße sind nur für die flüssige Phase definiert; es ist jedoch zu prüfen, inwieweit eine Ausdehnung auf Feststoffe möglich ist (siehe auch [4]). Hierfür lassen sich die Phthalimide 1 und 2 verwenden,



die sich auch in Medien mit geringer Polarität gut lösen und mit ihrer starken Solvatochromie in der Fluoreszenz empfindlich auf polare Solvationseffekte ansprechen.

$$S = 28\,590 \text{ [kcal} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot \lambda_{\text{max}}^{-1} \quad (1)$$

Aus λ_{\max} der Fluoreszenz wird mit Gl. (1) die molare Emissionsenergie S analog zu den E_T -Werten berechnet; S korreliert linear mit der $E_{(30)}$ -Skala.

$$E_T(30) = -1.93 \cdot S_1 + 160.4$$

Geeignete Modell-Feststoffe für die Polaritätsuntersuchungen sind organische Gläser, z. B. Polymethylmeth-

[*] Dr. H. Langhals
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem BMFT (Projekt ET 4428 A) unterstützt.

acrylat (Plexiglas), da sich deren räumliche Isotropie günstig auf die Meßgenauigkeit auswirkt. Wir fanden, daß reines Plexiglas, aus Granulat geschmolzen, nur geringe Polarität aufweist ($E_T(30) = 37.3$), vergleichbar mit 1-Chlorpropan. Bereits ein geringer Restgehalt an Monomer erhöht die Polarität merklich; durch Zusatz von ca. 10% Methanol kann sie bis in den Polaritätsbereich von 2-Butanol gesteigert werden ($E_T(30) = 47.5$).

Solvatochrome Farbstoffe werden demnach in organischen Gläsern ebenso wie in Flüssigkeiten durch das Medium beeinflußt. Daß die Solvatochromie der Fluoreszenz von 1 oder 2 in den untersuchten Gläsern tatsächlich die Polarität des Mediums widerspiegelt, läßt sich mit Gl. (2) zeigen,

$$S = E_p \cdot \ln(c_p/c^* + 1) + S^0 \quad (2)$$

die quantitativ das polare Verhalten binärer Flüssigkeitsgemische beschreibt^[10]. c_p ist die Konzentration der stärker polaren Komponente (in mol/L) und S^0 der S-Wert der weniger polaren Komponente (hier reines Plexiglas). E_D und c^* sind die Parameter der Gleichung.

Gl. (2) beschreibt auch das polare Verhalten von festen Mischungen und gilt sowohl für feste Copolymerisate (Beispiel siehe Fig. 1) als auch für niedermolekulare Zusätze zu Polymeren (1,2-Propandiol und 1,3-Butandiol).

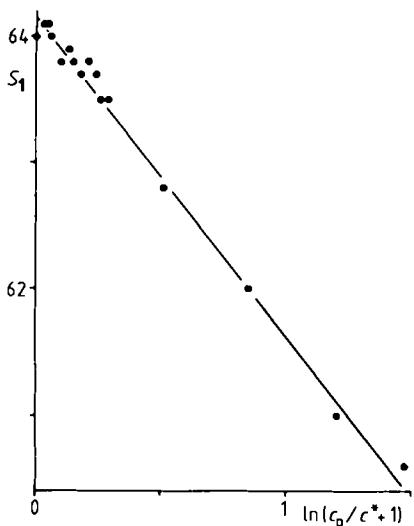


Fig. 1. Linearer Zusammenhang zwischen S_1 (Farbstoff 1) und $\ln(c_p/c^* + 1)$ nach Gl. (2) für das Copolymerisat aus Methacrylsäuremethylester und -2-hydroxypropylester (c_p).

Dieses Ergebnis ist für die gezielte Herstellung von Polymeren mit bestimmten Eigenschaften, für das Verständnis der Wirkung von Weichmachern und für die Analyse von Polymeren von Interesse. Aus den Befunden ist zu folgern, daß sich die Polarität fester Matrices ebenso wie die von Flüssigkeiten empirisch definieren läßt (Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten siehe⁽¹³⁾).

Eingegangen am 26. Oktober 1981 [Z 124]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1138–1144

- [2] C. Reichardt: *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
 - [4] D. Walter, *J. Prakt. Chem.* 316 (1964) 604.
 - [10] H. Langhals, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2907.
 - [13] H. Langhals, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

Struktur des Octabismut(2 +)-Clusters in kristallinem $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$

Von Bernt Krebs*, Marita Hucke und Claus Jörg Brendel

Drei ungewöhnliche Polykationen des schweren Hauptgruppenelements Bismut – Bi_5^{3+} , Bi_8^{2+} und Bi_9^{5+} – wurden bisher beschrieben^[3-7], von denen nur der Bi_9^{5+} -Cluster durch Röntgen-Strukturanalyse von $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$ ^[6] und $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ ^[4] eindeutig charakterisiert werden konnte. Obwohl Feststoffe mit der Zusammensetzung $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ ^[5, 7] und $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)_3$ ^[5] erhalten wurden, verhinderten präparative Schwierigkeiten bei der Herstellung reiner einkristalliner Phasen die Strukturbestimmung der postulierten pentameren und octameren Kationen. Besonders interessant erscheint der Bi_8^{2+} -Cluster (22 Valenzelektronen, Bi mit der sehr niedrigen Oxidationszahl +0.25), dessen Assoziationsgrad in der Chemie der „nackten“ Metallcluster noch ohne Beispiel ist. Wir konnten nun diese Spezies durch Reaktion von Bi mit $\text{BiCl}_3 + 4 \text{ AlCl}_3$ (Überschuß von 33 Mol-% AlCl_3 , gegenüber einer „neutralen“ Schmelze) in der Verbindung $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$ einkristallin herstellen und durch Röntgen-Strukturanalyse untersuchen.

Die Synthese von $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$ gelingt durch Modifizierung des Verfahrens von Corbett^[5] ohne NaAlCl_4 als Lösungsmittel. Unabhängig vom Bi/BiCl_3 -Verhältnis muß die Acidität der Schmelze durch Änderung des AlCl_3 -Anteils kontrolliert werden. Die erstarrte Schmelze ist nach Absublimieren von überschüssigem AlCl_3 tiefschwarz und mit geringen Anteilen einer zweiten, rotbraunen kristallinen Phase durchsetzt. $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$ bildet schwarze, säulenförmige, diamagnetische Kristalle. Elektronenspektrum und Röntgen-Pulverdiagramm ähneln denen von $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)_2$ ^[5], was die Identität beider Phasen nahelegt.

$\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$ kristallisiert hexagonal [$a = 17.854(4)$, $c = 12.953(3) \text{ \AA}$, $\rho_{\text{ber}} = 5.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 6$, Laue-Symmetrie $6/m$]. Die Kristallstruktur (Vierkreisdiffraktometer, 1957 Reflexe, $R = 0.087$), lässt sich in der Raumgruppe $P6_3/m$ beschreiben. Die Verbindung enthält als neue Strukturelemente Bi_8^{2+} -Cluster (Fig. 1), die aus nahezu unverzerrten

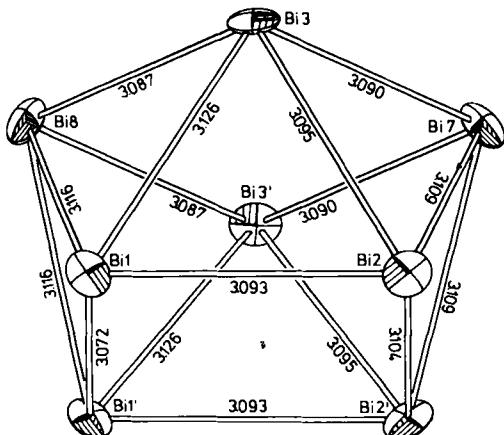


Fig. 1. Bi_8^{2+} -Clusterkation in kristallinem $\text{Bi}_6(\text{AlCl}_4)_2$ mit interatomaren Abständen (in Å, Standardfehler 0.005–0.006 Å) und Schwingungsellipsoiden.

quadratischen Antiprismen bestehen, im Kristall auf Spiegelneben liegen und nur geringfügig von der idealisierten D_{4d} -Symmetrie abweichen. Die BiBi-Abstände (Mittelwert

[*] Prof. Dr. B. Krebs, M. Hucke, C. J. Brendel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster