

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,

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

die quantitativ das polare Verhalten binärer Flüssigkeitsgemische beschreibt<sup>[10]</sup>.  $c_p$  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 Zutaten zu Polymeren (1,2-Propandiol und 1,3-Butandiol).

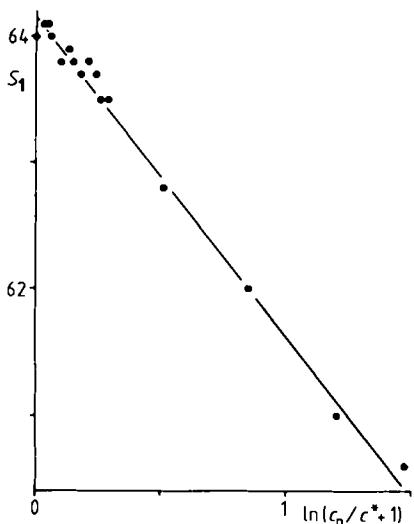


Fig. 1. Linearer Zusammenhang zwischen  $S_1$  (Farbstoff 1) und  $\ln(c_p/c^* + 1)$  nach Gl. (2) für das Copolymerisat aus Methacrylsäuremethylester und -2-hydroxypropylester ( $c_p$ ).

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<sup>[13]</sup>).

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 Polynukleotide des schweren Hauptgruppenelements Bismut –  $\text{Bi}_3^{3+}$ ,  $\text{Bi}_8^{2+}$  und  $\text{Bi}_9^{5+}$  – wurden bisher beschrieben<sup>[3-7]</sup>, von denen nur der  $\text{Bi}_8^{2+}$ -Cluster durch Röntgen-Strukturanalyse von  $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$ <sup>[6]</sup> und  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ <sup>[4]</sup> eindeutig charakterisiert werden konnte. Obwohl Feststoffe mit der Zusammensetzung  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ <sup>[5, 7]</sup> und  $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)_5$ <sup>[5]</sup> erhalten wurden, verhinderten präparative Schwierigkeiten bei der Herstellung reiner einkristalliner Phasen die Strukturbestimmung der postulierten pentameren und octameren Kationen. Besonders interessant erscheint der  $\text{Bi}_8^{2+}$ -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-%  $\text{AlCl}_3$  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<sup>[5]</sup> ohne  $\text{NaAlCl}_4$  als Lösungsmittel. Unabhängig vom  $\text{Bi}/\text{BiCl}_3$ -Verhältnis muß die Acidität der Schmelze durch Änderung des  $\text{AlCl}_3$ -Anteils kontrolliert werden. Die erstarrte Schmelze ist nach Absublimieren von überschüssigem  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)_5$ , was die Identität beider Phasen nahelegt.

$\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$  kristallisiert hexagonal [ $a = 17.854(4)$ ,  $c = 12.953(3)$  Å,  $\rho_{\text{ber.}} = 5.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 6$ , 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  $\text{Bi}_8^{2+}$ -Cluster (Fig. 1), die aus nahezu unverzerrten

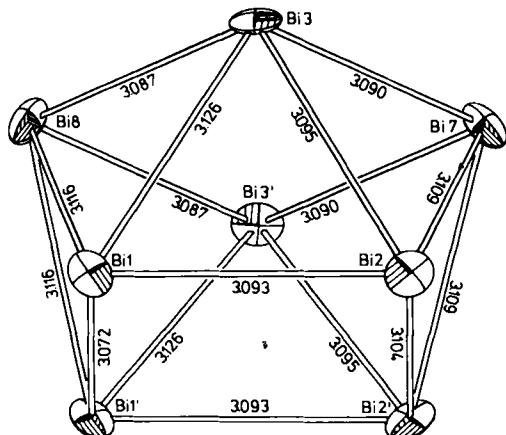


Fig. 1.  $\text{Bi}_8^{2+}$ -Clusterkation in kristallinem  $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$  mit interatomaren Abständen (in Å, Standardfehler 0.005-0.006 Å) und Schwingungsellipsoiden.

quadratischen Antiprismen bestehen, im Kristall auf Spiegelebenen 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

3.100 Å) kommen denen in metallischem Bismut nahe; die Bindungswinkel in den Vierecks- und Dreiecksflächen des Polyeders variieren zwischen 88.1(3) und 91.8(3)° bzw. 59.3(3) und 60.7(3)°. Mit zwei Ausnahmen (3.34(2) und 3.42(2) Å) sind alle übrigen BiCl-Abstände größer als 3.60 Å. Der Vergleich mit den  $\text{Bi}_9^{5+}$ -Clustern<sup>[4,6]</sup> zeigt eine geringere Kation-Anion-Wechselwirkung für  $\text{Bi}_8^{2+}$  (Valenzelektronen pro Bi-Atom 22/8 = 2.75 gegenüber 22/9 = 2.44).

Die  $\text{Bi}_8^{2+}$ -Cluster sind durch die relativ kleinen Anionen nur unvollkommen gegeneinander abgeschirmt. Bemerkenswert kurze intermolekulare BiBi-Abstände von 3.900(6) ( $\text{Bi}1 \dots \text{Bi}3'$ ) und 4.109(6) Å ( $\text{Bi}2 \dots \text{Bi}2'$ ) deuten auf schwache Cluster-Cluster-Wechselwirkungen.

Die strukturellen Beziehungen zu  $\text{Bi}_9^{5+}$  geben Hinweise auf den Ablauf möglicher Umwandlungsreaktionen: Aus dem quadratisch-antiprismatischen  $\text{Bi}_8^{2+}$  könnte unter geringfügigen Verschiebungen der vorhandenen Atome durch Aufnahme eines  $\text{Bi}^{3+}$  das trigonal-prismatische, über den drei Prismenflächen durch Bi überbrückte  $\text{Bi}_9^{5+}$  entstehen.

Eingegangen am 28. Januar 1982 [Z 125]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1108–1115

- [3] N. J. Bjerrum, G. P. Smith, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3 (1967) 165; *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1968; zit. Lit.
- [4] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 979; R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta* 7 (1973) 525.
- [5] J. D. Corbett, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3 (1967) 173; *Inorg. Chem.* 7 (1968) 198.
- [6] R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1134.
- [7] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3596.

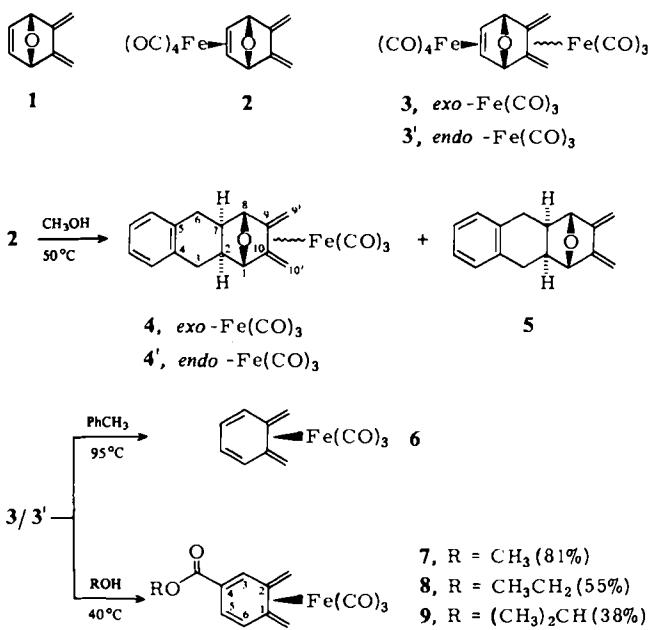
## Carbonyleisen-unterstützte Cycloaddition eines 1,3-Diens an eine Verbindung mit CC-Doppelbindung; Synthese einer Anthracyclinon-Vorstufe\*\*

Von Philippe Vioget, Pierre Vogel und Raymond Roulet\*

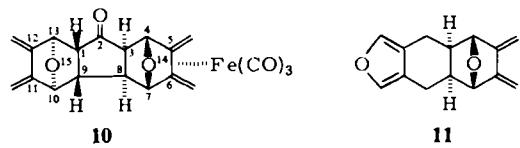
Die Cycloaddition eines 1,3-Diens an ein Monoolefin, das an ein Übergangsmetall koordiniert ist, war bisher nicht bekannt; die Reaktion ist dadurch erschwert, daß der entstehende Komplex eines Cyclohexen-Derivats koordinativ ungesättigt wäre<sup>[1]</sup>. Die Umsetzung gelingt jedoch, wenn der erforderliche zusätzliche Ligand Teil des Dienophils ist<sup>[2]</sup>, oder wenn das Dienophil eine CC-Dreifachbindung enthält<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über das erste Beispiel einer formalen [4 + 2]-Cycloaddition, bei der das Dienophil Carbonyleisen-komplexiert ist: die Cyclodimerisierung von 5,6-Bismethylen-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en 1 in Gegenwart von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ; der zusätzliche Ligand ist wahrscheinlich die Sauerstoffbrücke des Oxanorbornen-Systems.

1 reagiert mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Pentan zu den Mono- und Di-metallkomplexen 2 bzw. 3 und 3'<sup>[4]</sup>. Führt man die Reaktion jedoch in Methanol bei 50 °C durch, so entstehen die

Komplexe 4 und 4' (30%, gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 128\text{--}129$  bzw. 175–177 °C), das Dien 5 (9.3%; farblose Kristalle;



$\text{Fp} = 130\text{--}131^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.13$  (m, 4 H), 5.22/4.98 (2s,  $2 \times 2$  H,  $=\text{CH}_2$ ), 4.61 (s, 2 H, H-1,8), 2.90/2.57/2.16 (3m,  $3 \times 2$  H,  $^2J = 13.5$  Hz,  $^3J = 5.0$  und 9.0 Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (90.55 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 148.0/138.4$  (2s), 126.9 (dd,  $^1J(\text{CH}) = 154$  Hz,  $^3J = 5$  Hz), 126.3 (dd,  $^1J = 159$  Hz,  $^3J = 9$  Hz), 101.0 (t, 160 Hz), 86.7 (d, 154 Hz), 44.8 (d, 137 Hz), 32.3 (t, 128 Hz) sowie die *ortho*-Chinodimethan-Komplexe 6 (6.5%) und 7 (3%). Wird 2 in Methanol erhitzt (50 °C), so werden 33% 4, 11% 5 und 14% 6 gebildet. Während die Thermolyse von 3 in Toluol 60% 6 ergab<sup>[4]</sup>, führte sie in Methanol, Ethanol und 2-Propanol zu den Estern 7–9. Kontrollexperimente bestätigten, daß allein der Tetracarbonyleisenkomplex 2 cyclodimerisiert. Bei der Oxidation von 4 und 4' mit  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  in Aceton entsteht 5 (98%, bezogen auf 2: 41%). Die *exo*-Anellierung in 4, 4' und 5 folgt aus der Kopplungskonstante  $J_{1-\text{H},2-\text{H}} \approx 0$  Hz.



Wird 1 in Gegenwart von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $-20^\circ\text{C}$  bestrahlt, so entsteht das Cyclopentanon-Derivat 10; wird 1 mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in Toluol (65 °C, 7 d) umgesetzt, so läßt sich neben 10 5 das Furan 11 in 10% Ausbeute isolieren.

Die Reaktionsfolge 2 → 4 → 5 bietet einen einfachen Zugang zur Bismethylen-Verbindung 5, einer möglichen Vorstufe des Antitumor-Wirkstoffs 4-Desmethoxydaunomycin<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 16. April 1981,  
in veränderter Fassung am 1. April 1982 [Z 97]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1128–1137

[\*] Prof. Dr. R. Roulet, P. Vioget  
Institut de chimie minérale et analytique de l'Université  
Place du Château 3, CH-1005 Lausanne (Schweiz)  
Prof. Dr. P. Vogel  
Institut de chimie organique de l'Université  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FN 2.882-0.80, 2.456-0.79) unterstützt.