

Gast-Komplex herrührt. Bei Zugabe des Salzes **16**, dessen Anion an das Amidinium-Ion gebunden wird, verschwand die langwellige Bande vollständig. Langfristig verfolgen wir mit diesen Arbeiten das Ziel, nicht nur das spektroskopische Verhalten, sondern auch die Reaktivität prochiraler Gastmoleküle enantioselektiv zu steuern.

Eingegangen am 29. November 1993 [Z 6521]

- [1] M. W. Göbel, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 217–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 207–209.
- [2] Chirale Biarylstrukturen: a) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009–1020; b) R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187–208; c) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345–350; d) T. Hayashi, K. Hayashizaki, T. Kiyoji, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8153–8156; e) G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006–1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 977; f) G. Bringmann, T. Hartung, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7891–7902.
- [3] Herstellung und Anwendung chiral-nichtracemischer Guanidine in der Wirt-Gast-Chemie: a) A. Gleich, F. P. Schmidtchen, P. Mikulcik, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 55–57; b) A. Gleich, F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 907–915; c) F. P. Schmidtchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 539–543; d) H. Kurzmeier, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3749–3755; e) P. Schießl, F. P. Schmidtchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2449–2452; f) A. Echavarren, A. Galán, J. de Mendoza, A. Salmerón, J.-M. Léhn, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 685–693; g) A. Echavarren, A. Galán, J.-M. Léhn, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4994–4995; h) A. Galán, E. Pueyo, A. Salmerón, J. de Mendoza, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1827–1830; i) A. Galán, J. de Mendoza, C. Toiron, M. Bruix, G. Deslongchamps, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9424–9425; j) A. Galán, D. Andreu, A. M. Echavarren, P. Prados, J. de Mendoza, *ibid.* **1992**, *114*, 1511–1512; k) G. Deslongchamps, A. Galán, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 58–60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 61–63; l) E. J. Corey, M. Ohtani, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5227–5230; m) P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1687–1695.
- [4] Frühes Beispiel für die Extraktion von Anionen aus Wasser in unpolare Phasen unter Verwendung eines lipophilen Amidinium-Ions: F. Heinzer, M. Soukup, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2851–2874.
- [5] Bildung und strukturelle Charakterisierung von Ionenpaarkomplexen aus Nitroalkanen und bicyclischen Amidinen und Guanidinen: a) P. H. Boyle, M. A. Convery, A. P. Davis, G. D. Hosken, B. A. Murray, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 239–242; b) E. van Aken, H. Wynberg, F. van Bolhuis, *ibid.* **1992**, 629–630.
- [6] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28.
- [7] T. Moriwake, S. Hamano, S. Saito, S. Torii, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4114–4120.
- [8] Beispiel für die diastereoselektive Ringschlüssereaktion eines Biaryl derivats, die zu kinetischer Isomerentrennung führt: G. Bringmann, J. R. Jansen, H. Busse, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 803–812; siehe auch [2e, f].
- [9] Eine  $^1\text{H}$ -NMR-Titration von **2** [Pikrat] mit Natriumdimethylphosphat in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bei  $30^\circ\text{C}$  ergab für  $K_\text{d}$  einen Wert von  $250 \pm 30 \text{ L mol}^{-1}$ .

## Dibrompentoxid $\text{Br}_2\text{O}_5$ \*\*

Dieter Leopold und Konrad Seppelt\*

Kürzlich gelang uns die Reinsynthese von  $\text{Br}_2\text{O}_3$ , das nach seiner Kristallstrukturanalyse als  $\text{Br}-\text{O}-\text{BrO}_2$  beschrieben werden kann<sup>[1]</sup>. Zusammen mit den Ergebnissen der Strukturanalyse von  $\text{Br}_2\text{O}$  mit der EXAFS-Methode (Extended X-ray Absorption Fine Structure)<sup>[2]</sup> sind dies die ersten gesicherten Strukturdaten von Bromoxiden überhaupt. Nach dem eindeutigen Existenzbeweis von  $\text{Br}_2\text{O}$  und  $\text{Br}_2\text{O}_3$  stellt sich die Frage, ob dem Nachweis eines Bromperbromats ( $\text{BrOBrO}_3$ ), mit der EXAFS-Methode<sup>[3]</sup> vielleicht eine Verwechslung mit  $\text{Br}_2\text{O}_3$  zu-

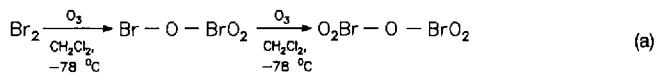
[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, D. Leopold

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

grunde läge<sup>[1]</sup>. Die grundsätzliche Schwierigkeit der Arbeit mit Bromoxiden ist ihre thermische Instabilität. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß in der älteren Literatur weitere Bromoxide postuliert wurden, obwohl zu ihrer Charakterisierung nur die Elementaranalyse und gelegentlich die Raman-Spektroskopie herangezogen wurden, und eine Übersicht hinterläßt den Eindruck, daß auch die Synthesen nicht immer reproduzierbar sind<sup>[4]</sup>.

Bei der Synthese von  $\text{Br}_2\text{O}_3$  aus Brom und Ozon in  $\text{CHCl}_3$  bei  $-78^\circ\text{C}$  war uns ein zweites Bromoxid aufgefallen. Dieses ist farblos, sollte demnach keine O-Br<sup>1</sup>-Gruppe mehr enthalten, und es entsteht bei verlängerter Ozonisierungsdauer, so daß ein höherer Sauerstoffgehalt zu vermuten war. Es ist außerdem im Gegensatz zu  $\text{Br}_2\text{O}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unlöslich. Zum Zwecke seiner Reinsynthese haben wir die Ozonisierung von elementarem Brom im  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  vorgenommen. Dabei hellt sich die Farbe der Lösung von braun ( $\text{Br}_2$ ) über orange ( $\text{Br}_2\text{O}_3$ ) bis zu farblos auf, wobei ab der orangefarbenen Stufe ein zunächst gelbes, danach fast farbloses Pulver ausfällt [Gl. (a)]. Dieses



Pulver zersetzt sich beim Erwärmen über  $-40^\circ\text{C}$ , gelegentlich unter Verpuffung. Mit Propionitril wurde ein geeignetes Lösungsmittel gefunden, aus dem diese Verbindung in großen farblosen Nadeln auskristallisiert; eine Gewichtszunahme in bezug auf das eingesetzte Pulver deutet auf die Einlagerung von Lösungsmittel im Kristall hin. Diese Nadeln schmelzen bei ca.  $-20^\circ\text{C}$  unter Zersetzung.

Die Kristallstrukturanalyse charakterisiert das neue Oxid als  $\text{Br}_2\text{O}_5$ , das mit drei Molekülen Propionitril kristallisiert (Abb. 1). Da die vier Br<sup>1</sup>–N-Kontaktabstände zwischen Propionitril und  $\text{Br}_2\text{O}_5$  recht groß sind (278.7(2)–290.1(2) pm), betrachten wir  $\text{Br}_2\text{O}_5$  in diesem Cokristallat als weitgehend ungestörtes Molekül. Wie in  $\text{Br}_2\text{O}_3$  kann man bei  $\text{Br}_2\text{O}_5$  zwischen terminalen

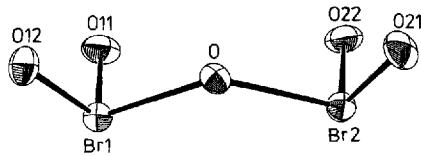


Abb. 1. Struktur des  $\text{Br}_2\text{O}_5$ -Moleküls im Cokristallat  $\text{Br}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Br1-O11 160.6(12), Br1-O12 161.1(2), Br1-O 189.6(2), Br2-O21 161.3(2), Br2-O22 160.6(2), Br2-O 187.5; O11-Br1-O12 109.9(1), O-Br1-O11 94.2(1), O-Br1-O12 102.6(1), O21-Br2-O22 109.0(1), O-Br2-O21 103.3, O-Br2-O22 94.9(1), Br1-O-Br2 121.2(1).

Br-O-Doppelbindungen (160.6–161.3(2) pm) und den Br-O-Einfachbindungen zum Brückensauerstoffatom (187.5(2), 189.6(2) pm) gut unterscheiden. Die Bromatome sind von den Sauerstoffatomen, wie für Br<sup>Y</sup>-Zentren zu erwarten, pyramidal umgeben, der Winkel am Brückensauerstoffatom ist mit 121.2(1) $^\circ$  ebenfalls im Bereich des Erwarteten. Die terminalen Sauerstoffatome an den zwei Bromatomen stehen auf Deckung, die Abweichungen hiervon betragen maximal 0.1 pm. Dies unterscheidet  $\text{Br}_2\text{O}_5$  von  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Die Struktur des letzteren ist sowohl als Reinsubstanz<sup>[5]</sup> als auch als Cokristallat  $\text{HIO}_3 \cdot \text{I}_2\text{O}_5$

(„ $\text{HI}_3\text{O}_8$ “)<sup>[6]</sup> untersucht worden, und dessen terminale Sauerstoffatome stehen auf Lücke zueinander. Allerdings wird die Struktur von  $\text{I}_2\text{O}_5$  durch intermolekulare  $\text{O} \cdots \text{I}$ -Wechselwirkungen (bis zu 223 pm) dominiert. Das Raman-Spektrum von solvatfreiem  $\text{Br}_2\text{O}_5$  ist in Einklang mit der in Abbildung 1 gezeigten Struktur. Die Valenzfrequenzen der Doppelbindungen, die der Einfachbindungen und die Deformationsschwingungen sind deutlich voneinander getrennt. Das Raman-Spektrum unterscheidet sich jedoch von dem, das für ein  $\text{Br}_2\text{O}_5$  1976 beschrieben wurde<sup>[7]</sup>.

Die zweifelsfreie Existenz von  $\text{Br}_2\text{O}_5$ , das bei fehlender Reinigung im Gemisch mit  $\text{Br}_2\text{O}_3$  auftritt, stellt wiederum die Existenz von  $\text{Br}_2\text{O}_4$  in Frage, das nach den Raman-Spektren in zwei Formen,  $\text{O}_2\text{Br}-\text{BrO}_2$ <sup>[8]</sup> und  $\text{OBr}-\text{OBrO}_2$ <sup>[1b]</sup>, auftreten soll, nach dem EXAFS-Spektrum aber die Struktur  $\text{BrOBrO}_3$  haben soll<sup>[3]</sup>.

Die Strukturen von  $\text{Br}_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2\text{O}_3$  und  $\text{Br}_2\text{O}_5$  deuten die Bauprinzipien der Bromoxide an: Brom in der Oxidationsstufe +1 tritt terminal mit schwacher Wechselwirkung zu einem anderen Bromatom auf, und ein Bromatom in der Oxidationsstufe +5 ist pyramidal mit zwei kurzen und einer langen Bindung zu den Koordinationspartnern umgeben. Die Kombination dieser beiden Bausteine ergibt die am wenigsten instabilen Verbindungen des Systems Br/O. Die Verwandtschaft zu Chlor ist in der Oxidationsstufe +1 (z.B.  $\text{Cl}_2\text{O}$ ), die zu Iod in der Oxidationsstufe +5 (z.B.  $\text{I}_2\text{O}_5$ ) zu erkennen.

### Experimentelles

Im Ozongenerator hergestelltes Ozon wird nach Trocknung über Silicagel durch eine Lösung von 100 mg  $\text{Br}_2$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  geleitet. Die Farbe der Lösung hellt sich auf, und es fällt ein zunächst orangefarbener, später fast farbloser Feststoff aus. Wenn die Lösung entfärbt ist, wird decantiert und bei  $-50^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet. Kristallisation im Temperaturbereich von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $-90^\circ\text{C}$  aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  ergibt  $\text{Br}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  in großen farblosen Nadeln; die Lösung neigt zum Übersättigen. Raman (fest, Krypton-Ionen-Laser, 647.0 nm);  $\tilde{\nu}_{(\text{Br}-\text{O})}$ : 868(40), 835(15), 803(90), 774(20);  $\tilde{\nu}_{(\text{Br}-\text{O})}$ : 539(30), 511(35);  $\delta$ : 376(20), 351(100), 161(30), 110(30) cm $^{-1}$ . Kristallstrukturanalyse:  $a = 1239.6(2)$ ,  $b = 881.7(1)$ ,  $c = 1452.8(2)$  pm,  $\beta = 103.82(1)^\circ$ ,  $V = 1609 \times 10^6$  pm $^3$ ,  $-145^\circ\text{C}$ ,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 49.3$  cm $^{-1}$ . 6988 gemessene Reflexe im Bereich  $\theta = 2-35^\circ$ ,  $+h$ ,  $-k$ ,  $\pm 1$ , 6434 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.026$ , 3617 Reflexe mit  $F \geq 3\sigma(F)$ ,  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.029$ , 218 Parameter,  $W = 1.56/\sigma^2(F)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57939 angefordert werden.

Eingegangen am 29. November 1993 [Z 6519]

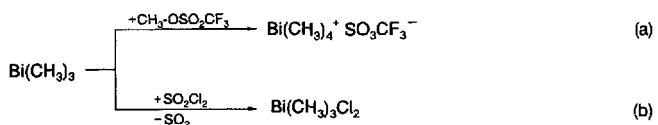
- [1] a) R. Kuschel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1734–1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1632–1633. b) Ein 1974 von J.-L. Pascal et al. als  $\text{Br}_2\text{O}_3$  identifiziertes  $\text{Br}_2\text{O}_3$  ist wegen der Ähnlichkeit der Raman-Spektren wohl identisch mit dem kristallstrukturanalytisch untersuchten  $\text{Br}_2\text{O}_3$ . J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, A. Potier, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1974**, *43*–45; *ibid.* **1975**, 661–664.
- [2] W. Levason, J. S. Ogden, M. D. Spicer, N. A. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1019–1022
- [3] T. R. Gibson, W. Levason, J. S. Ogden, M. D. Spicer, N. A. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5469–5470.
- [4] M. Schmeisser, K. Brändle, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1963**, *5*, 41–89.
- [5] K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1912–1924.
- [6] Y. D. Feikema, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 769–777.
- [7] J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Poitier, A. Poitier, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1976**, 53–56.
- [8] J.-L. Pascal, J. Poitier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 446–447.

### Methylbismut(v)-Verbindungen\*\*

Stephan Wallenhauer und Konrad Seppelt\*

Tetraphenylbismutoniumsalze<sup>[1]</sup>, Pentaphenylbismut<sup>[1]</sup> und Hexaphenylbismutate<sup>[2, 3]</sup> sind seit langem bekannte Verbindungen, bei denen der Zusammenhang von Lichtabsorption und Struktur erst in jüngerer Zeit aufgeklärt werden konnte<sup>[4–8]</sup>. Demgegenüber ist über Alkylbismut(v)-Verbindungen fast nichts bekannt<sup>[9]</sup>. Unseres Wissens gibt es nur einen Konferenzbericht über die Herstellung von  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$ <sup>[9]</sup> sowie den Nachweis von  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_4^+$  durch  $\beta$ -Zerfall von  $^{210}\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ <sup>[10]</sup>. Die Herstellung der Bromide (*E/Z*)-(CH<sub>3</sub>CH=CH)<sub>3</sub>BiBr<sub>2</sub> mit Schmelzpunkten von 65 bzw. 142°C konnte bis heute nicht reproduziert werden, und deren Existenz ist im Licht der folgenden Ausführungen auch fragwürdig<sup>[11]</sup>. Dieser mangelhafte Kenntnisstand ist eigentlich überraschend, da die entsprechenden Alkylbismut(v)-Verbindungen, insbesonders  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$ , leicht herstellbar sind. Die Struktur von  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$  wurde erst kürzlich mit einer Elektronenbeugungs-<sup>[12]</sup> und einer Einkristallstrukturuntersuchung<sup>[13]</sup> eindeutig als trigonal-bipyramidal bestimmt. As(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> ist gleichermaßen überraschend stabil, und seine Schwingungsspektren sind ebenfalls nur mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur in Einklang zu bringen<sup>[14]</sup>. Da bereits die Phenylbismut(v)-Verbindungen deutlich instabiler sind als die entsprechenden Antimon(v)-Verbindungen, ist die fehlende Kenntnis über Alkylbismut(v)-Verbindungen mit der zu erwartenden Instabilität zu erklären. Wie wir im folgenden zeigen, trifft diese Vorhersage aber nur zum Teil zu.

Trimethylbismut lässt sich sehr leicht mit  $\text{CH}_3-\text{OSO}_2\text{CF}_3$  methylieren [Gl. (a)]. Das gebildete Tetramethylbismutonium-



trifluormethylsulfonat ist eine bis über 150°C stabile, farblose Verbindung. Es überrascht, daß diese einfache Reaktion nicht schon früher beschrieben wurde. Nach einer Kristallstrukturanalyse<sup>[15]</sup> ist das  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ion tetraedrisch aufgebaut (Abb. 1 a). Schwache Wechselwirkungen zum Anion und Solvatomolekül verzerrten die Struktur nicht wesentlich. Die durchschnittliche Bi-C-Bindungslänge ist mit 222(1) pm geringfügig kürzer als im isoelektronischen  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  (224(1) pm), und die Valenzkraftkonstante wird mit 210 Nm $^{-1}$  größer als die von Tetramethylplumban (177 Nm $^{-1}$ ) berechnet<sup>[16, 17]</sup>.

Versuche,  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  zu halogenieren, erwiesen sich als schwierig. Mit  $\text{Cl}_2$  und  $\text{XeF}_2$  tritt Bi-C-Bindungsspaltung ein; nur mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  gelingt die Chlorierung zu  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ , dann aber nahezu quantitativ [Gl. (b)]. Der farblose Feststoff ist nach einer Kristallstrukturanalyse<sup>[15]</sup> trigonal-bipyramidal aufgebaut (Abb. 1 b). Dies ist nicht anders zu erwarten, haben doch alle bisher bekannten Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{YX}_2$  ( $\text{R}$  = Alkyl, Aryl;  $\text{Y}$  = P, As, Sb, Bi;  $\text{X}$  = F, Cl, Br) diese Struktur, wobei die Halogenatome die axialen Positionen einnehmen.  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. S. Wallenhauer  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert.