

($\text{H}_3\text{O}_8^{4-}$)^[6] untersucht worden, und dessen terminale Sauerstoffatome stehen auf Lücke zueinander. Allerdings wird die Struktur von I_2O_5 durch intermolekulare O...I-Wechselwirkungen (bis zu 223 pm) dominiert. Das Raman-Spektrum von solvatfreiem Br_2O_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 Br_2O_5 1976 beschrieben wurde^[7].

Die zweifelsfreie Existenz von Br_2O_5 , das bei fehlender Reinigung im Gemisch mit Br_2O_3 auftritt, stellt wiederum die Existenz von Br_2O_4 in Frage, das nach den Raman-Spektren in zwei Formen, $\text{O}_2\text{Br}-\text{BrO}_2$ ^[8] und $\text{OBr}-\text{OBrO}_2$ ^[1b], auftreten soll, nach dem EXAFS-Spektrum aber die Struktur BrOBrO_3 haben soll^[3].

Die Strukturen von Br_2O , Br_2O_3 und Br_2O_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. Cl_2O), die zu Iod in der Oxidationsstufe +5 (z.B. I_2O_5) zu erkennen.

Experimentelles

Im Ozongenerator hergestelltes Ozon wird nach Trocknung über Silicagel durch eine Lösung von 100 mg Br_2 in 5 mL CH_2Cl_2 bei -78°C geleitet. Die Farbe der Lösung hellt sich auf, und es fällt ein zunächst orangefarbener, später fast farblosere Feststoff aus. Wenn die Lösung entfärbt ist, wird dekantiert und bei -50°C im Vakuum getrocknet. Kristallisation im Temperaturbereich von -50°C bis -90°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); δ : 376(20), 351(100), 161(30), 110(30) cm^{-1} . Kristallstrukturanalyse: $a = 1239.6(2)$, $b = 881.7(1)$, $c = 1452.8(2)$ pm, $\beta = 103.82(1)^\circ$, $V = 1609 \times 10^6 \text{ pm}^3$, -145°C , $P2_1/n$, $Z = 4$, $\mu = 49.3 \text{ cm}^{-1}$. 6988 gemessene Reflexe im Bereich $\theta = 2-35^\circ$, $+h$, $-k$, $\pm l$, 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 Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57939 angefordert werden.

Eingegangen am 29. November 1993 [Z 6519]

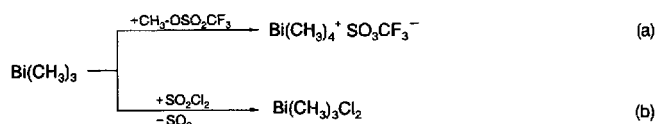
- [1] a) R. Kuschel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1734–1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1632–1633. b) Ein 1974 von J.-L. Pascal et al. als Br_2O_3 identifiziertes Br_2O_5 ist wegen der Ähnlichkeit der Raman-Spektren wohl identisch mit dem kristallstrukturanalytisch untersuchten Br_2O_5 . 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. Potier, A. Potier, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1976**, 53–56.
- [8] J.-L. Pascal, J. Potier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 446–447.

Methylbismut(v)-Verbindungen**

Stephan Wallenhauer und Konrad Seppelt*

Tetraphenylbismutoniumsalze^[1], Pentaphenylbismut^[1] und Hexaphenylbismutate^[2, 3] sind seit langem bekannte Verbindungen, bei denen der Zusammenhang von Lichtabsorption und Struktur erst in jüngerer Zeit aufgeklärt werden konnte^[4–8]. Demgegenüber ist über Alkylbismut(v)-Verbindungen fast nichts bekannt^[9]. Unseres Wissens gibt es nur einen Konferenzbericht über die Herstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3^+$ ^[9] sowie den Nachweis von $\text{Bi}(\text{CH}_3)_4^+$ durch β -Zerfall von $^{210}\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ^[10]. Die Herstellung der Bromide (*E/Z*)- $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH})_3\text{BiBr}_2$ mit Schmelzpunkten von 65 bzw. 142°C konnte bis heute nicht reproduziert werden, und deren Existenz ist im Licht der folgenden Ausführungen auch fragwürdig^[11]. Dieser mangelhafte Kenntnisstand ist eigentlich überraschend, da die entsprechenden Alkylantimon(v)-Verbindungen, insbesondere $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$, leicht herstellbar sind. Die Struktur von $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$ wurde erst kürzlich mit einer Elektronenbeugungs-^[12] und einer Einkristallstrukturuntersuchung^[13] eindeutig als trigonal-bipyramidal bestimmt. $\text{As}(\text{CH}_3)_5$ ist gleichermaßen überraschend stabil, und seine Schwingungsspektren sind ebenfalls nur mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur in Einklang zu bringen^[14]. 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^[15] ist das $\text{Bi}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ion tetraedisch aufgebaut (Abb. 1 a). Schwache Wechselwirkungen zum Anion und Solvatmolekül verzerren 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^[16, 17].

Versuche, $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ zu halogenieren, erwiesen sich als schwierig. Mit Cl_2 und XeF_2 tritt Bi-C-Bindungsspaltung ein; nur mit SO_2Cl_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^[15] trigonal-bipyramidal aufgebaut (Abb. 1 b). Dies ist nicht anders zu erwarten, haben doch alle bisher bekannten Verbindungen des Typs R_3YX_2 ($\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl ; $\text{Y} = \text{P}$, As , Sb , Bi ; $\text{X} = \text{F}$, 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.

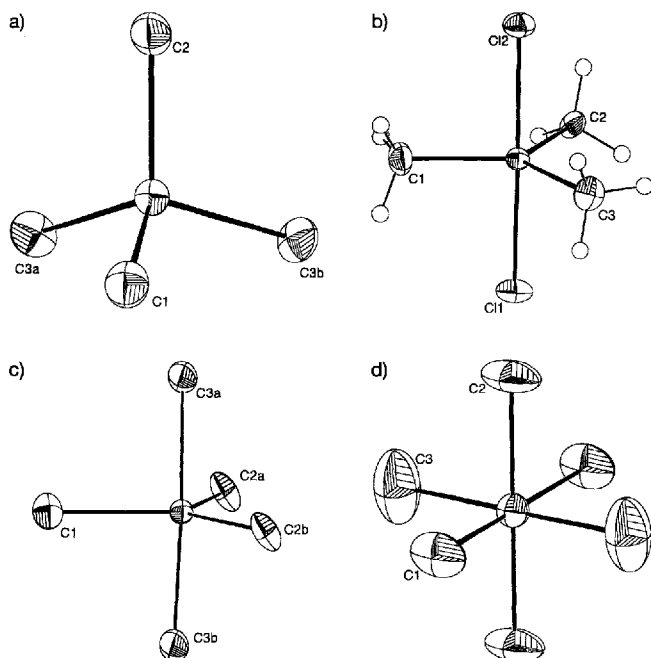
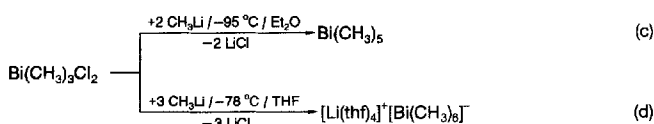


Abb. 1. Strukturen des Kations von $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3^+ \text{SO}_3\text{CF}_3^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (a), von $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ (b), von $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ (c) und des Anions von $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+ [\text{Bi}(\text{CH}_3)_6]^-$ (d) im Kristall (ORTEP-Darstellungen; Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). a) Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3^+$: Bi-C 222.0(10), 223.0(10), 221.0(7); C-Bi-C 112.0(4), 109.6(3), 108.9(2). b) Die asymmetrische Einheit von $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ enthält ein Acetonmolekül. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Bi-Cl 260.2(2), 261.7(2), Bi-C 218.9(7), 219.6(6), 220.7(6); Cl-Bi-Cl 177.8(1), C-Bi-C 117.4(2), 127.3(2), 115.3(2). Der große C-Bi-C-Bindungs-winkel erklärt sich durch einen langen Kontakt Bi...O von 323 pm zu dem Sauerstoffatom des Acetonmoleküls. c) Wie in der Struktur von $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ [13] ist das $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ -Molekül auch hier im Gitter zweifach fehlgeordnet. Die zweite Orientierung entsteht durch eine 90°-Drehung um die Bi-Cl-Achse. Zur besseren Übersicht ist nur eine Orientierung gezeigt. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Bi-Cl 230(2), Bi-C 227(1), Bi-C 228(2); C1-Bi-C2a 119.3(5), C1-Bi-C3a 89.9(5), C2a-Bi-C2b 121.4(5), C2a-Bi-C3a 90.4(6), C2a-Bi-C3b 89.9(5), C3a-Bi-C3b 179.8(8). d) Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[\text{Bi}(\text{CH}_3)_6]^-$: Bi-C 236(1), 233(1), 230(2); C-Bi-C 89.6(4), 90.0, 90.0, 180.0.

ist jedoch thermisch instabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur rasch.

$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ ist Ausgangsverbindung für die Synthesen von $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ und des Anions $[\text{Bi}(\text{CH}_3)_6]^-$. Die Reaktion mit CH_3Li in Diethylether im Verhältnis 1:2 bei tiefen Temperaturen ergibt eine blauviolette Lösung, aus der beim Abkühlen auf -110°C violette Kristalle von $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ auskristallisieren [Gl. (c)]. Nach



einer Kristallstrukturanalyse^[15] bei -163°C ist die Pentamethylverbindung isostrukturell, vielleicht sogar isomorph mit $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ ^[13], und das Bismutatatom ist trigonal-bipyramidal umgeben (Abb. 1c). Der einzige bemerkenswerte Unterschied ist, daß in kristallinem $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ die axialen Bindungen (220.9(5) pm) um ca. 7 pm länger sind als die äquatorialen Bindungen (213.5(6) und 214.5(5) pm). Für gasförmiges $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ gilt ähnliches^[6]. Bei $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ dagegen sind die Bindungslängenunterschiede (≈ 1 pm) kleiner als die Meßfehler. Dieses Phänomen ist mit der verringerten

ten Längendenabstoßung bei dem größeren Zentralatom Bismut erklärbar, oder anders formuliert, die Bindungslängenunterschiede in trigonal-bipyramidalen Verbindungen bedürfen keiner anderen theoretischen Erklärung.

Überraschend ist, daß $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ diese trigonal-bipyramidale Struktur hat, da bei Pentaphenylbismut die gleichfalls tiefe violette Farbe an die quadratisch-pyramidale Struktur geknüpft ist. Für BiH_3 ist unter Berücksichtigung einer relativistischen Korrektur berechnet worden, daß die HOMO-LUMO-Aufspaltung in trigonal-bipyramidalen Bismut(v)-Verbindungen etwa doppelt so groß sein sollte als bei quadratisch-pyramidalen, weil das LUMO im letzten Fall stärker Bi-orientiert ist und deshalb durch den relativistischen Effekt stärker abgesenkt wird^[6]. Der +I-Effekt der Methylgruppen in $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ erleichtert den Charge-Transfer-Übergang, so daß die Absorption hier auch bei der trigonal-bipyramidalen Struktur im sichtbaren Bereich erfolgt. Letztendlich ist durch die Farbigkeit von $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ der Beweis erbracht, daß die Lichtabsorption von $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nicht auf die Gegenwart von aromatischen Ringen zurückgeführt werden kann.

$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ ist eine sehr instabile Verbindung. Im kristallinen Zustand explodiert sie bei schneller Erwärmung auf Raumtemperatur, in Lösung zersetzt sie sich zu $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$. Sie ist wie $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ eine nichtstarre Verbindung, d. h. die Methylgruppen sind selbst bei -90°C im ^1H -NMR-Spektrum äquivalent.

Die Reaktion von $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ mit einem Überschuß an CH_3Li ergibt $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+ [\text{Bi}(\text{CH}_3)_6]^-$ in Form gelber Kristalle bei -78°C [Gl. (d)]. Damit konnte zu den wenigen bekannten Verbindungen, in denen sechs organische Gruppen an ein Hauptgruppenelement gebunden sind wie in $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^-$ ^[18], $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^-$ ^[2] und $\text{Te}(\text{CH}_3)_6$ ^[19], ein weiteres Beispiel hinzugefügt werden. Das $[\text{Bi}(\text{CH}_3)_6]^-$ -Ion war wegen seiner Instabilität nur durch eine Kristallstrukturanalyse^[15] charakterisierbar; das Ergebnis ist in Abbildung 1 d wiedergegeben. Diese Strukturuntersuchung wurde – wie auch beim isostrukturellen (und möglicherweise isomorphen) $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+ [\text{Sb}(\text{CH}_3)_6]^-$ ^[17] – durch eine Fehlordnung des Li^+ -Ions und der THF-Moleküle erschwert. Die gemittelte Bi-C-Bindungslänge des oktaedrischen Anions ist mit 233(1) pm erwartungsgemäß deutlich größer als die Sb-C-Bindungslänge im gleichfalls oktaedrischen $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_6]^-$ -Ion (224.2(6) pm (gemittelt))^[13]. Während $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ ^[20] und $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ ^[21] trigonal-prismatisch aufgebaut sind, was noch einer befriedigenden Erklärung bedarf, bilden die Hauptgruppenverbindungen $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_6]^-$, $[\text{Bi}(\text{CH}_3)_6]^-$ und $\text{Te}(\text{CH}_3)_6$ den erwarteten Oktaeder.

Experimentelles

$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$: Unter Argon werden 1.25 g (4.9 mmol) $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ in 2 mL CH_3CN mit 0.9 g (5.5 mmol) Methyltrifluormethansulfonat versetzt. 6 h Rühren bei Raumtemperatur, Einengen bis zur Trockene im Hochvakuum ergibt 1.5 g des Salzes als farblosen Feststoff. Umkristallisieren aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$. Raman (fest, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3054$ (m), 2180 (w), 1228 (w), 1210 (w), 1180 (m), 1030 (m), 757 (w), 574.5 (ww), 506 (vs, ν_{BiCl}), 475.5 (vs, ν_{BiCl}), 348.5 (w), 315 (w), 211 (vw, δ_{BiCl}), 157 (m, br, δ_{BiCl}); IR (fest, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3052$ (m), 2946 (m), 2855 (w), 2347 (w), 1684 (w), 1653 (w), 1636 (w), 1605 (w), 1412 (w), 1262, 1225 (s), 1203 (m), 1180 (s), 1167 (s), 1147 (s), 1030, (vs), 849 (s), 757 (m), 639 (s), 574 (m), 518 (m), 503 (s, ν_{BiCl}), 313 (w), 212 (m, δ_{BiCl}), 61 (s); NMR (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20°C): ^1H : $\delta = 2.47$, ^{19}F : $\delta = -78.9$.

$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$: Zu 2.3 g (9.1 mmol) $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ in 10 mL wasserfreiem Et_2O werden 1.22 g (9.0 mmol) frisch entgast SO_2Cl_2 bei -196°C aufkondensiert. Rühren bei -100°C , Erwärmen auf -78°C innerhalb von 2 h sowie Abpumpen bei 10^{-3} mbar von Et_2O und SO_2 ergibt 2.9 g (95%) farblosen Feststoff. NMR (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -50°C): ^1H : $\delta = 3.29$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 36.9$.

$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$: Zu einer Suspension von 0.3 g (0.9 mmol) $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ in 4 mL wasserfreiem Et_2O gibt man bei -110°C langsam unter Argon 1.3 mL CH_3Li (ca. 1.8 M in Et_2O). Schon nach der Zugabe weniger Tropfen färbt sich das Reaktionsgemisch

violett. Nach langsamem Erwärmen wird die Reaktionslösung kurzzeitig bei -78°C gerührt. Feinverteiltes LiCl läßt man über Nacht bei -92°C absitzen, die klare Lösung wird mit einem dünnen Teflonschlauch in eine abschmelzbare Glasampulle gedrückt. Im Hochvakuum bei -85°C wird auf 1/5 des ursprünglichen Volumens eingeeengt, danach fällt durch Kühlen auf -115°C ein violettes Kristallpulver aus. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -90°C): $\delta = 1.19$.

$[\text{Bi}(\text{CH}_3)_3]^-$: Zu einer Suspension von 0.5 g (1.5 mmol) $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ in 5 mL wasserfreiem THF gibt man bei -95°C langsam unter Argon soviel CH_3Li (ca. 1.8 mmol in Et_2O), bis die violette Farb- der Reaktionslösung nach orange umschlägt und bestehen bleibt. Langsames Erwärmen auf -78°C , 30 min bei dieser Temperatur Rühren sowie Absitzen des feinverteilten LiCl über Nacht bei -92°C ergibt eine klare orangefarbene Lösung, die mit einem dünnen Teflonschlauch in eine abschmelzbare Glasampulle gedrückt wird. Einengen im Hochvakuum bei -65°C auf 1/10 des ursprünglichen Volumens und Abkühlen auf -92°C ergibt gelbe Kristalle.

Eingegangen am 29. November 1993 [Z 6520]

- [1] G. Wittig, K. Clauß, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 578, 136–146.
- [2] D. Hellwinkel, G. Kithau, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 705, 66–75.
- [3] D. Hellwinkel, M. Buch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 720, 198–200.
- [4] A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1206–1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1180–1182.
- [5] A. Schmuck, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 803–808.
- [6] A. Schmuck, P. Pyykkö, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 211–213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 213–215.
- [7] A. Schmuck, D. Leopold, S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 761–766.
- [8] S. Wallenhauer, D. Leopold, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3948–3951.
- [9] R. Dötzer, 3rd Int. Symp. Organometal. Chem., München, **1967**, Abstract, S. 196; *Gmelin, Bi-Ergänzungsband zur 8. Auflage*, **1977**, 47, 14.
- [10] J. D. Duncan, F. G. Thomas, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 869–890.
- [11] A. E. Borisov, M. A. Osipova, A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1963**, 1570–1579.
- [12] C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1534–1537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1464–1467.
- [13] S. Wallenhauer, D. Leopold, K. Seppelt, noch unveröffentlicht.
- [14] K.-H. Mitschke, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3645–3651.
- [15] Kristallstrukturanalysen: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Direkte Methoden, volle Matrix: $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$: $a = 940.9(3)$, $b = 737.3(1)$, $c = 1086.8(3)$ pm, $\beta = 110.96(2)^\circ$, $V = 704.1 \times 10^6$ pm³, P_2/m , $Z = 2$, $T = -143^{\circ}\text{C}$, 4388 gemessene Reflexe ergeben 2191 unabhängige, davon 1271 mit $F \geq 3\sigma(F)$, 88 Parameter, $R = 0.047$, $R_w = 0.038$. Es existiert noch eine zweite Kristallform mit $a = 1241.9(4)$, $b = 1066.8(3)$, $c = 1112.1(3)$ pm, $\beta = 111.32(2)^\circ$, $V = 1372.7 \times 10^6$ pm³, P_2_1/c , mit einer etwas anderen interionischen Anordnung. $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$: $a = 975.91(2)$, $b = 1402.46(3)$, $c = 977.01(2)$ pm, $\beta = 119.90(2)^\circ$, $V = 1159 \times 10^6$ pm³, P_2_1/c , $Z = 2$, $T = -143^{\circ}\text{C}$, 3822 gemessene Reflexe ergeben 2829 unabhängige Reflexe, davon 2609 mit $F \geq 3\sigma(F)$, 106 Parameter, $R = 0.027$, $R_w = 0.025$. $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$: $a = 662.5(2)$, $b = 1112.5(3)$, $c = 1131.7(2)$ pm, $V = 834.2(2) \times 10^6$ pm³, $C_{2/m}$ (Nr. 63), $Z = 4$, $T = -163^{\circ}\text{C}$, 1325 gemessene Reflexe ergeben 935 unabhängige Reflexe, davon 665 mit $F \geq 3\sigma(F)$, 27 Parameter, $R = 0.055$, $R_w = 0.036$. $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+[\text{Bi}(\text{CH}_3)_3]^-$: $a = 1790.9(10)$, $b = 857.1(3)$, $c = 1265.9(7)$ pm, $\beta = 134.68(4)^\circ$, $V = 1382.7(2) \times 10^6$ pm³, C_2/m , $Z = 2$, $T = -143^{\circ}\text{C}$, 2047 gemessene Reflexe ergeben 1963 unabhängige Reflexe, davon 1711 mit $F \geq 3\sigma(F)$, 117 Parameter, $R = 0.061$, $R_w = 0.051$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57940 angefordert werden.
- [16] Berechnung unter der Annahme, daß die Wechselwirkungskonstanten zwischen Valenz- und Deformationschwingungen $g^I - g^{II} = 0$ ist. Dies gilt allgemein bei schwerem Zentralatom als eine gute Näherung.
- [17] Für die Pb-C-Valenzkraftkonstanten von $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ werden in der Literatur je nach verwendeten Näherungsverfahren Werte von 178–195 Nm⁻¹ angegeben: H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, 268, 177–190; *ibid.* **1952**, 271, 75; F. Watari, *Spectrochim. Acta Part A* **1978**, 34, 1239–1244; J. R. Durig, G. Nagarajan, *Monatsh. Chem.* **1969**, 100, 1948–1959; K. Shimizu, *Nippon Kagaku Zasshi* **1956**, 77, 1284–1287; N. K. Sanyal, D. N. Verma, L. Dixit, *Spectrosc. Lett.* **1976**, 9, 697–713.
- [18] G. Wittig, K. Clauß, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 577, 26–39.
- [19] L. Ahmed, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7911–7913.
- [20] P. G. Marx, G. S. Girolani, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4114–4116.
- [21] A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Holden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4547–4549.

Synthese ungesättigter Aminosäuren durch [3,3]-sigmatrope Umlagerung chelatverbrückter Glycinesterenolate**

Uli Kazmaier*

Professor Ulrich Schmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Synthese γ,δ -ungesättigter Aminosäuren wird seit geraumer Zeit großes Interesse entgegengebracht. So zeigen einige dieser auch natürlich vorkommenden Aminosäuren^[1] ausgeprägte antibiotische Aktivität und können als Enzyminhibitoren eingesetzt werden^[2]. Vom Synthesestandpunkt aus sind diese ungesättigten Aminosäuren ebenfalls hochinteressant, da durch Funktionalisierung der Doppelbindung leicht komplexere Verbindungen aufgebaut werden können^[3]. Bereits 1975 beschrieben Steglich et al. die thermische Claisen-Umlagerung von *N*-Benzoyl- α -aminoäureallylestern unter dehydratisierenden Bedingungen über ein intermediär gebildetes 5-Allyloxazol^[4]. Da die [3,3]-sigmatrope Umlagerung hoch diastereoselektiv erfolgt, fand diese elegante Methode zahlreiche Anwendungen, vor allem zur Synthese α -alkylierter Aminosäuren^[5]. 1982 untersuchten Bartlett et al. eingehend die Ireland-Claisen-Umlagerung^[6] *N*-acylierter Glycinalylester^[7]. Sie fanden bei der Umlagerung von Crotylestern teilweise sehr hohe Diastereoselektivitäten. Die beobachtete *syn*-Selektivität läßt sich durch eine bevorzugte Bildung des (*E*)-Lithiumenolats und dessen Chelatisierung durch die α -ständige anionische Acylamidgruppe erklären. Ähnliche chelatverbrückte Enolate wurden auch bei sigmatropen Umlagerungen α -Alkoxy-substituierter Allylester postuliert^[8]. Eine interessante asymmetrische Borenolat-Variante der Claisen-Umlagerung wurde 1991 von Corey und Lee beschrieben^[9].

Während sich die bisher beschriebenen Verfahren zur Esterenolat-Claisen-Umlagerung von α -Aminoäureallylestern der Ireland'schen Silylketenacetal-Variante bedienen^[10], möchten wir nun eine Umlagerung chelatverbrückter Metallenolate beschreiben. Versuche, lithiierte Glycinalylester direkt umzulagern, scheiterten, da die erwünschte Umlagerung erst bei Temperaturen einsetzt, bei denen sich die Lithiumenolate zersetzen. Durch Zugabe von Salzen chelatisierbarer Metalle zur Lösung des Lithiumenolats erhält man jedoch stabile Glycinenolat-Chelate, welche zersetzungsfrei auf Raumtemperatur erwärmt werden können^[11]. Zwar bilden Kupfer(II)- und Nickel(II)-Salze sehr stabile Chelate mit Aminosäuren und Peptiden^[12], die entsprechenden Enolate sind jedoch nicht reaktiv genug, um die Umlagerung einzugehen.

Wir haben nun den Einfluß einer Reihe von Metallsalzen auf die Ausbeute und die Diastereoselektivität der Umlagerung von *N*-Benzoyloxycarbonylglycincrotylester **1** in **2** untersucht und interessante Resultate erhalten (Tabelle 1). Die besten Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Ausbeute als auch hinsichtlich der Selektivität werden bei Zusatz von Zink(II)-chlorid erhalten. Erwärmt man eine Lösung des Zinkenolats (Nr. 1) von -78°C auf Raumtemperatur, so setzt die Umlagerung bei -20°C ein und ist nach 3 h bei Raumtemperatur beendet. Bei der Umsetzung mit Tetraisopropylorthotitanat (Nr. 5) wird der eingesetzte Crotylester teilweise gespalten oder auch Titan(IV)-katalysiert umgeestert^[13], was zu geringerer Ausbeute führt. Ansonsten sind

[*] Dr. U. Kazmaier
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/564205

[**] Reaktionen chelatisierter Enolate, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. G. Helmchen danke ich für die großzügige Unterstützung.