

Tabelle 1. Hemmung der p38-MAP-Kinase, der Cytokinfreisetzung aus Humanmonocyten und der P450-Isoenzyme durch ausgewählte Verbindungen.

Verb.	p38	$IC_{50} \pm SEM [\mu M]$ ^[a]		Hemmung der P450-Isoenzyme [%] ^[b]	
		TNF- α	IL-1 β	2D6	3A4
SB 203580	0.29 ± 0.03 (7)	0.59 ± 0.09 (21)	0.037 ± 0.006 (20)	73.1	76.6
ML 3163	4.0 ± 1.0	1.1 ± 0.4 (4)	0.38 ± 0.13 (4)	71.8	87.1
4b	2.2 (1)	2.2 ± 0.9	0.45 ± 0.03	7.8	28.3
4c	0.50 (1)	0.51 ± 0.24 (4)	0.11 ± 0.03 (4)	13.4	16.5
4d	2.2 (1)	1.1 ± 0.3	0.38 ± 0.04	0.7	28.8

[a] Ergebnisse aus Doppelbestimmungen, falls nicht anders (Werte in Klammern) angegeben. SEM = Standardfehler des Mittelwerts. [b] Einfachbestimmungen, die mit einer 10 μM Lösung (in Phosphatpuffer pH 7.4 mit 0.1% DMSO) der jeweiligen Testverbindung durchgeführt wurden.

dem nanomolaren Konzentrationsbereich liegen. Die vielversprechendsten Ergebnisse erhielten wir schließlich aus der Toxizitätsuntersuchung, in welcher die Verbindungen **4b–d** nur geringfügig mit denjenigen Isoenzymen von P450 wechselwirkten (Tabelle 1), die als besonders wichtig für den Wirkstoffmetabolismus angesehen werden.^[9] Somit haben die Imidazole **4b–d** ein vorteilhafteres toxikologisch-pharmakologisches Gesamtprofil als die Referenzverbindungen SB 203580 und ML 3163, was ihre Weiterentwicklung zu entzündungshemmenden Arzneistoffen nahe legt.

Eingegangen am 6. November 2001 [Z18173]

- [1] J. C. Lee, A. M. Badger, D. E. Griswold, D. Dunnington, A. Truneh, B. Votta, J. R. White, P. R. Young, P. E. Bender, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1993**, *696*, 149–170; Übersicht zu Anti-TNF- α -Strategien: R. C. Newton, C. P. Decicco, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 2296–2314.
- [2] a) J. C. Lee, J. T. Laydon, P. C. McDonnell, T. F. Gallagher, S. Kumar, D. Green, D. McNulty, M. J. Blumenthal, J. R. Heys, S. W. Landvatter, J. E. Strickler, M. M. McLaughlin, I. R. Siemens, S. M. Fisher, G. P. Livi, J. R. White, J. L. Adams, P. R. Young, *Nature* **1994**, *372*, 739–746; b) L. Tong, S. Pav, D. M. White, S. Rogers, K. M. Crane, C. L. Cywin, M. L. Brown, C. A. Pargellis, *Nat. Struct. Biol.* **1997**, *4*, 311–316; c) A. M. Badger, J. N. Bradbeer, B. Votta, J. C. Lee, J. L. Adams, D. E. Griswold, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1996**, *279*, 1453–1461; d) J. L. Adams, J. C. Boehm, S. Kassis, P. D. Gorycki, E. F. Webb, R. Hall, M. Sorenson, J. C. Lee, A. Ayrton, D. E. Griswold, T. F. Gallagher, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 3111–3116; e) T. F. Gallagher, G. L. Seibel, S. Kassis, J. T. Laydon, M. J. Blumenthal, J. C. Lee, D. Lee, J. C. Boehm, S. M. Fier-Thompson, J. W. Abt, M. E. Sorenson, J. M. Smietana, R. F. Hall, R. S. Garigipati, P. E. Bender, K. F. Erhard, A. J. Krog, G. A. Hofmann, P. L. Sheldrake, P. C. McDonnell, S. Kumar, P. R. Young, J. L. Adams, *Bioorg. Med. Chem.* **1997**, *5*, 49–64; f) J. C. Boehm, J. M. Smietana, M. E. Sorenson, R. S. Garigipati, T. F. Gallagher, P. L. Sheldrake, J. Bradbeer, A. M. Badger, J. T. Laydon, J. C. Lee, L. M. Hillegass, D. E. Griswold, J. J. Breton, M. C. Chabot-Fletcher, J. L. Adams, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 3929–3937.
- [3] a) K. Ebel, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Vol. E8c, **1994**, S. 1–215; b) J. Kister, G. Assef, G. Mille, J. Metzger, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 813–821; c) P. M. Kochergin, *Russ. J. Gen. Chem.* **1961**, *31*, 1010–1012; d) N. J. Liverton, J. W. Butcher, C. F. Claiborne, D. A. Claremon, B. E. Libby, K. T. Nguyen, S. M. Pitzenberger, H. G. Selnick, G. R. Smith, A. Tebben, J. P. Vacca, S. L. Varga, L. Agarwal, K. Dancheck, A. J. Forsyth, D. S. Fletcher, B. Frantz, W. A. Hanlon, C. F. Harper, S. J. Hofsess, M. Kostura, J. Lin, S. Luell, E. A. O'Neill, C. J. Orevillo, M. Pang, J. Parsons, A. Rolando, Y. Sahly, D. M. Visco, S. J. O'Keefe, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 2180–2190.
- [4] a) G. Mloston, T. Gendek, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1585–1595; b) R. Bartnik, W. Hahn, G. Mloston, *Roczn. Chem.* **1977**, *51*, 1747.
- [5] S. Laufer, H.-G. Striegel, K. Neher (Merckle GmbH), DE 19842833 A1, **1998** (*Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 210154).
- [6] H. Lettau, *Z. Chem.* **1970**, *10*, 462.

[7] a) T. Ravindranathan, R. D. Wakharkar, A. B. Landge, *Org. Prep. Proced. Int.* **1986**, *18*, 95–98; b) L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis* **1983**, 751–755.

[8] a) G. Mloston, M. Celeda, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 728–738; b) I. J. Ferguson, K. Schofield, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1975**, 275–277; c) D. Wang, J. Haseltine, *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 1637–1639.

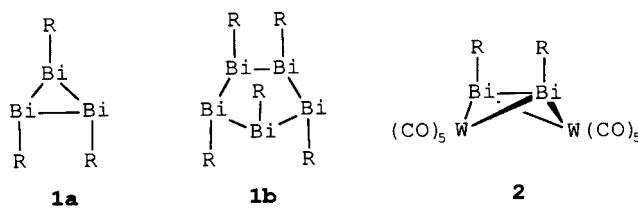
[9] M. Spatzenegger, W. Jaeger, *Drug Metab. Rev.* **1995**, *27*, 397–417.

Synthese des Dibismut-Komplexes [μ - η^2 -(*cis*-Me₃SiCH₂Bi)₂{W(CO)₅}₂] aus Cyclobismutanen und [W(CO)₅(thf)]

Lucia Balázs, Hans Joachim Breunig* und Enno Lork

Aufgrund relativistischer Effekte wird erwartet, dass beim Bismut zwei inerte Valenzelektronenpaare vorliegen.^[1, 2] Daher sollten Bi^I-Verbindungen vergleichsweise stabil sein und sich in ihrem Reaktionsverhalten von entsprechenden Verbindungen der leichteren Homologen deutlich unterscheiden. Bisher gibt es nicht viele Belege für diese Effekte, denn echte Bi^I-Verbindungen sind selten.^[2] Die ersten metallorganischen Beispiele sind *trans*-Dibismutene, RBi=BiR,^[3] und Cyclobismutane, (RBi)_n ($n = 3, 4$),^[4a] die mit sehr voluminösen Arylgruppen bzw. dem (Me₃Si)₂CH-Rest geschützt sind. Unlängst wurden auch die Ringverbindungen (RBi)₄ ($R = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$) und R₆Bi₈ ($R = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sn}$) beschrieben.^[4b]

Auf der Suche nach sterisch weniger abgeschirmten Bi^I-Verbindungen, bei denen vielleicht die chemischen Besonderheiten deutlicher zu Tage treten könnten, untersuchten wir das Bismut-Ringsystem Trimethylsilylmethylbismut(I) **1**, dessen Hauptkomponenten die neuen Cyclobismutane **1a**, ein



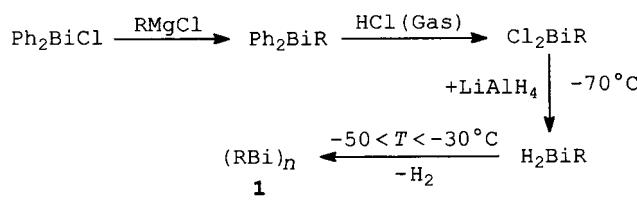
$R = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$

[*] Prof. Dr. H. J. Breunig, L. Balázs, Dr. E. Lork
Universität Bremen
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
28334 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-218-4042
E-mail: breunig@chemie.uni-bremen.de

Dreiring, und **1b**, der erste Bismut-Fünfring, sind. Drei- und Fünfringe sind in der Chemie von P, As und Sb gut bekannt.^[5]

Bei der Reaktion von **1** mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ entsteht $\{[\mu\text{-}\eta^2\text{-}(\text{cis-Me}_3\text{SiCH}_2\text{Bi})_2]\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ **2**, der erste Komplex mit einem Dibismut-Liganden. Besondere Merkmale von **2** sind die *cis*-Anordnung der Alkyreste und die verbrückende Side-on-Koordination des Dibismutens. Die Kombination dieser Motive ist nicht nur für Bismut, sondern auch in der vielfältigen Komplexchemie der leichteren Homologen E = N, P, As, Sb neu.^[6] Die mit **2** am nächsten verwandten Bismut-Verbindungen sind Komplexe mit verbrückenden RBI-Liganden^[6a] oder Dibismut-Komplexe.^[6a, 7] Versuche, die auf einem in der Chemie der leichteren Pnicogene bewährten Weg beruhten,^[6b] durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ mit $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ zu einem Dibismut-Komplex zu gelangen, führten zu anderen Produkten.^[7b]

Zur Synthese der Cyclobismutane **1** (Schema 1) wird zunächst Diphenylbismuthchlorid in einer Grignard-Reaktion zu $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{BiPh}_2$ umgesetzt. Durch Substitution mit Chlorwasserstoff bildet sich daraus $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{BiCl}_2$.^[8] Hydrierung mit LiAlH_4 in Diethylether führt bei -70°C zum farblosen Hydrid $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{BiH}_2$, das sich oberhalb von -50°C unter Rotfärbung der Reaktionslösung zu Wasserstoff und **1** zerstetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man **1** in 90% Ausbeute in Form eines tiefroten, an der Luft selbstentzündlichen Festkörpers, der sich in organischen Solventien



R = Me₃SiCH₂; **1a**: n = 3, **1b**: n = 5

Schema 1. Synthese der Cyclobismutane **1a** und **1b**.

gut löst. Lösungen von **1** sind unterhalb von -28°C lange Zeit stabil; bei Raumtemperatur findet innerhalb von 24 h vollständige Zersetzung zu R_3Bi , R_4Bi_2 und Bi statt. Die Analyse des Ringsystems in Lösung erfolgte mithilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen, Abbildung 1 zeigt ein bei 5°C in C_6D_6 aufgenommenes Spektrum von **1**.

Die charakteristischen Signale der Hauptkomponenten von **1**, nämlich des Dreirings **1a** und des Fünfrings **1b**, sind deutlich zu erkennen. Der Dreiring **1a** liegt in der üblichen Konfiguration mit einem *trans*- und zwei *cis*-ständigen Substituenten vor. Letztere sind an Bismut-Atome gebunden, die stereogene Zentren sind; ihre Methylen-Protonen sind nicht äquivalent. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen daher zwei Singulett-Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 für die Methyl-Gruppen und vier Signale eines AB-Spinsystems sowie ein Singulett-Signal für die Methylen-Protonen. Beim Fünfring **1b** nehmen die Substituenten eine maximale Zahl von *trans*-Positionen ein, von denen sich jeweils zwei paarweise entsprechen. Dementsprechend zeigt das Spektrum drei Singulett-Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:1 im Methyl- und neun Linien im Methylenbereich (zwei AB-Spinsysteme für die diastereotopen Methylen-Gruppen an den stereogenen Bismut-Atomen und ein Singulett für die Methylen-Protonen am nicht stereogenen Bismut-Atom). Außerdem den Signalen von **1a** und **1b** sind noch intensitätsschwache Signale einer Komponente mit äquivalenten Alkylgruppen zu erkennen.^[9] Dabei handelt es sich vermutlich um den Vierring *cyclo*-(Me₃SiCH₂Bi)₄ in der *all-trans*-Konfiguration, der zu maximal 1 % in der Mischung vorliegt. Bei Veränderungen der äußeren Bedingungen wandeln sich die Ringe schnell ineinander um. Es liegt ein Ring-Ring-Gleichgewicht vor [Gl. (1)], in dem nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs der

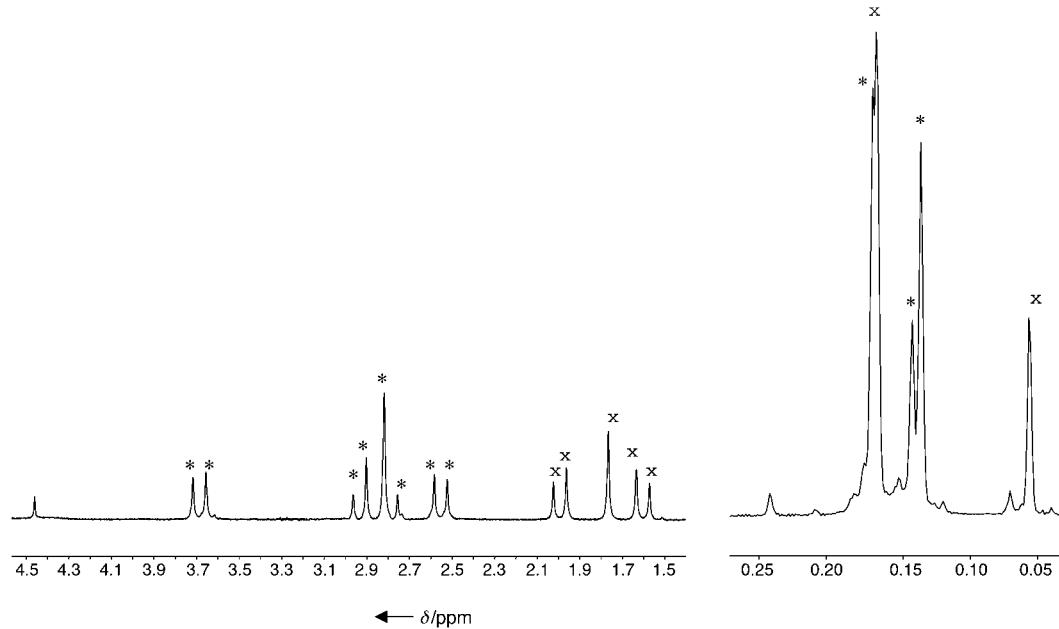


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von **1** in C_6D_6 bei 5 °C. Markierung \times für **1a** und $*$ für **1b**.

Anteil des stärker gespannten Dreirings beim Verdünnen und beim Erwärmen zunimmt. Wie die Abbildung 1 zeigt, liegen Drei- und Fünfring bei 5 °C ungefähr im Molverhältnis 1:1 vor. Bei tieferen Temperaturen und im Festkörper überwiegt der Fünfring.^[10]

Das Gleichgewicht zwischen **1a** und **1b** ist ungewöhnlich, denn beim Bis(trimethylsilyl)methylbismut-System wurden in Lösung Drei- und Vierringe beobachtet, und Trimethylsilylmethylantimon ebenso wie viele andere Alkylnicogen-Ringsysteme mit „schlanken“ Substituenten bestehen im Kristall und in Lösung fast ausschließlich aus Fünfringen.^[5c] Zur Stabilisierung von Pnicogen-Dreiringen sind in der Regel sperrige Substituenten erforderlich; in Ring-Ring-Gleichgewichten bilden sie sich erst bei hohen Temperaturen.^[5a]

Die Ausnahmestellung des Bismut-Ringsystems **1** wird auch bei der Umsetzung mit [W(CO)₅(thf)] deutlich. Dabei entsteht der Dibismut-Komplex **2**, eine rote, kristalline Verbindung, die sich in Kohlenwasserstoffen gut löst und bei 95 °C schmilzt. Die Struktur von **2** wurde durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall bestimmt.^[11] Es liegt der Komplex eines *cis*-Dibismutens vor, das über die zentrale Bi-Bi-Bindung side-on-verbrückend an zwei W(CO)₅-Einheiten koordiniert ist. So ergibt sich eine bicyclische Schmetterlings-Struktur (Abbildung 2). Die Bi-Bi-Bindung in **2**

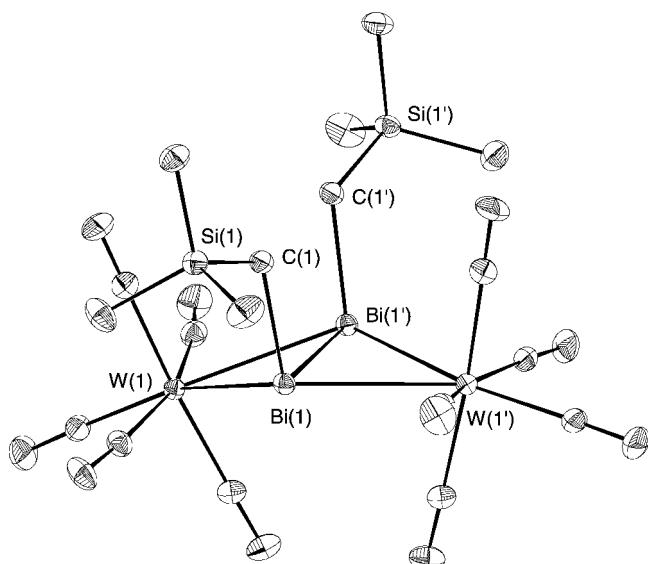


Abbildung 2. Struktur von **2** im Kristall. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Bi(1)-Bi(1') 3.0024(7), Bi(1)-C(1) 2.303(6), Bi(1)-W(1') 3.118(1), Bi(1)-W(1) 3.124(1); C(1)-Bi(1)-Bi(1') 96.2(2), C(1)-Bi(1)-W(1') 103.2(1), Bi(1')-Bi(1)-W(1') 61.34(2), C(1)-Bi(1)-W(1) 104.3(2), Bi(1')-Bi(1)-W(1) 61.15(2), W(1')-Bi(1)-W(1) 117.88(3).

(3.0024(7) Å) ist länger als bei den freien Dibismutenen RBi=BiR mit *trans*-ständigen Arylsubstituenten (R = [(Me₃Si)₂CH]₃C₆H₂: 2.8206(8),^[3a] R = (Me₃C₆H₂)₂C₆H₃: 2.832(1) Å^[3c]) oder bei den Dibismut-Komplexen [Bi₂{W(CO)₅}₃] (2.818(3) Å^[7a]) und [Bi₂[Sm(C₅Me₅)₂]₂] (2.851(1) Å^[7d]). Sie liegt im Bereich der Bi-Bi-Einfachbindungsängen von (Ph₂Bi)₂ (2.990(2) Å^[12a]), [Et₄Bi]₂[Al₂Bu₃] (2.9831(1) Å^[12b]) und [(Me₃Si)₂CHBi]₄] (2.972(5) –

3.042(3) Å^[6]). Auch bei den Diphosphen-Komplexen mit Side-on-Koordination sind die P-P-Bindungen gegenüber denen freier Diphosphene deutlich verlängert.^[6b] Die Bi-W-Abstände in **2** (3.118(1), 3.124(1) Å) sind ähnlich wie bei [Bi₂{W(CO)₅}₃] (3.083(3)–3.134(3) Å^[7a]). Sie sind größer als die Bi-W-Abstände in [Ph₃BiW(CO)₅] (2.829 Å^[13a]), [(Ph₃P)₂N][Ph₂Bi{W(CO)₅}₂] (2.882–2.885 Å^[13b]) und [(Bi₂)W₂(CO)₈[MeBiW(CO)₅]] (2.851–3.001 Å^[7b]). Die Bi-Bi-C-Bindungswinkel und die Bi₂W-Diederwinkel in **2** betragen 96.4(4) bzw. 155.5°. Die Flügel der Schmetterlingsstruktur sind also weit ausgebreitet.

Da wir vor kurzem auch die Reaktion von (RSb)_n (n = 4, 5; R = Me₃SiCH₂) mit [W(CO)₅(thf)] studiert haben, ist ein direkter Vergleich der Reaktivität analoger Antimon(I)- und Bismut(I)-Verbindungen möglich. Im Fall der Reaktion des Cyclostibans entsteht kein zu **2** analoger Distiben-Komplex, vielmehr werden zwei Sb-Atome des Fünfrings terminal komplexiert und es bildet sich *cyclo*-[1,3-[W(CO)₅]₂(RSb)₅.^[14]

Mit **1** und [(Me₃Si)₂CHBi]_n (n = 3, 4) sind nun zwei cyclische Alkylbismut(I)-Systeme bekannt, anhand derer spezifische Merkmale erkennbar werden. Besonders auffällig ist die ungewöhnliche Präferenz für Dreiringe in Ring-Ring-Gleichgewichten. Monomere Alkylbismut(I)-Spezies konnten nicht nachgewiesen werden. Sie sind jedoch mögliche Intermediate bei Ring-Ring-Umwandlungen oder bei der Bildung von **2**.

Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter Luftausschluss in einer Argonatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

1: Eine Grignard-Lösung, bereitet aus 10.0 g (81.6 mmol) Me₃SiCH₂Cl und 2.42 g (100.9 mmol) Magnesium in 110 mL THF, wird zu einer Suspension aus 32.2 g (80.8 mmol) Ph₂BiCl in 100 mL THF tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 h bei 0 °C und weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Petrolether extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleiben 30.8 g (85 %) Me₃SiCH₂BiPh₂ als schwach gelbes Öl zurück, welches bei Raumtemperatur zu Kristallnadeln erstarrt. Anschließend wird in eine Lösung von 28.0 g (62.2 mmol) Me₃SiCH₂BiCl₂ in 130 mL CHCl₃ 2 h bei 0 °C HCl-Gas eingeleitet, 30 min gerührt und das Lösungsmittel entfernt. Es verbleiben 17.5 g (77 %) Me₃SiCH₂BiCl₂ als hellgelber Festkörper. MS (70 eV): m/z (%): 351 (78) [M⁺ – Me], 336 (38) [M⁺ – 2Me], 279 (25) [M⁺ – R], 244 (17) [BiCl], 209 (100) [Bi]. Zu einer auf –70 °C gekühlten Lösung aus 12.8 g (34.9 mmol) Me₃SiCH₂BiCl₂ in 200 mL Et₂O werden 2.8 g (73.0 mmol) LiAlH₄ portionsweise zugegeben und die Mischung unter starkem Rühren langsam auf –30 °C erwärmt und bei –30 °C durch eine abgekühlte Fritte mit Kieselgur filtriert. Bei der Zugabe von LiAlH₄ wird die Lösung dunkelrot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben 9.3 g (90 %) **1** als roter Feststoff. Schmp. 38–40 °C. Elementaranalyse (%): ber. für C₂₀H₅₅Bi₅Si₅: C 16.22, H 3.74; gef.: C 15.87, H 3.89; ¹H-NMR von **1a** (200 MHz, C₆D₆, 5 °C, TMS): δ = 0.059 (s, 9H; CH₃), 0.17 (s, 18H; CH₃), AB-Spinsystem mit A: 1.602, B: 1.991 (²J(H,H) = 12.1 Hz, 4H; CH₂), 1.765 ppm (s, 2H; CH₂);

¹H-NMR von **1b** (200 MHz, C₆D₆, 5 °C, TMS): δ = 0.138 (s, 18H; CH₃), 0.144 (s, 9H; CH₃), 0.173 (s, 18H; CH₃), AB-Spinsystem mit A: 2.5515, B: 3.684 (²J(H,H) = 12.2 Hz, 4H; CH₂), AB-Spinsystem mit A: 2.786, B: 2.933 (²J(H,H) = 12.3 Hz, 4H; CH₂); 2.818 ppm (s, 2H; CH₂); MS (CI, NH₃): m/z (%): 975 (3) [R₂Bi₃⁺], 888 (2) [R₃Bi₃⁺], 854 (82) [R₃Bi₃⁺ – 2Me], 766 (6) [R₄Bi₂⁺], 400 (100) [R₂Bi⁺+NH₃], 383 (35) [R₂Bi⁺].

2: Bei 0 °C wird zu einer Lösung von 1.0 g (1.13 mmol) **1** in 30 mL THF eine Lösung von 0.44 g (1.11 mmol) [W(CO)₅(thf)] in 100 mL THF gegeben und 3 h bei 0 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rück-

stand mit 60 mL Petrolether aufgenommen und durch eine Fritte mit Kieselgur filtriert. Aus der eingeengten Lösung wachsen bei -28°C 0.7 g (52 %) rote Kristalle von **2**. Schmp. 95–96 °C. Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{W}_2\text{Bi}_2$: C 17.43, H 1.79; gef.: C 18.01, H 1.86; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.17$ (s, 9H; CH_3), 1.94 ppm (s, 2H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.26$ (s; CH_3), 191.10, 192.02, 200.04 ppm (s; CO). IR (Petrolether): $\tilde{\nu} = 2054$, 1956 cm $^{-1}$ (C=O). MS (Cl, NH $_3$): m/z (%): 1239 (8) [M^+], 1152 (25) [$M^+ - \text{R}$], 943 (18) [$\text{RBiW}_2(\text{CO})_{10}^+$], 707 (100) [$\text{R}_2\text{BiW}(\text{CO})_5^+$], 324 (29) [$\text{W}(\text{CO})_5^+$].

Eingegangen am 21. Dezember 2001 [Z 18424]

- [1] Als Folge der Spin-Bahn-Kopplung spalten die 6p-Orbitale in ein p(1/2)- und zwei p(3/2)-Orbitale auf. Das erste ist kugelsymmetrisch und wird ebenso wie das 6s-Orbital durch relativistische Effekte energetisch abgesenkt. Es sollte daher neben dem inertem s-Elektronenpaar auch ein inertes p-Elektronenpaar vorliegen und Bi 1 in der Konfiguration $6s^2$, $6p(1/2)^2$, $6p(3/2)^0$ stabil sein: P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594.
- [2] *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth* (Hrsg.: N. C. Norman), Blackie Academic, London, **1998**.
- [3] a) N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1977**, 277, 78–80; b) N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 217–227; c) B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3357–3367.
- [4] a) H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3361–3363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3175–3177; b) G. Linti, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 63–66.
- [5] a) *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Haiduc, D. Sowerby), Academic Press, London, **1987**; b) H. J. Breunig, R. Rösler, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 403–410; c) A. Silvestru, H. J. Breunig, K. H. Ebert, R. Kaller, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 117–121.
- [6] a) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 1–145; b) J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 977; c) H. Lang, O. Obama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 293–309; d) K. B. Dillon, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, L. J. Sequeira, J. W. Yao, *Polyhedron* **1996**, 15, 4173–4177; e) D. Fenske, H. Schottmüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 443–451.
- [7] a) G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 707–710; b) A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1062–1063; c) A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4836–4840; d) W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9880–9882; e) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fischer, N. C. Norman, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2887–2895.
- [8] R. E. Schulz, Dissertation, Universität Bremen, Shaker Verlag, Aachen, **1996**.
- [9] a) $\delta = 4.45$ ppm (CH_2); für die CH_3 -Gruppen kommen mehrere Signale im Bereich $\delta = 0.07$ –0.24 ppm in Frage.
- [10] c(**1a**):c(**1b**)=0.3 im Bereich von -15 bis -80°C , 0.95 bei 5°C , 2 bei 25°C . Der Wert 0.3 wird auch an einer bei -60°C hergestellten und untersuchten Lösung des Festkörpers gefunden. Die Gleichgewichtseinstellung findet nur oberhalb von -15°C statt.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2** ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{W}_2$): $M_r = 1240.20$, Kristallgröße $0.5 \times 0.4 \times 0.35$ mm 3 , monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 22.809(5)$, $b = 8.622(2)$, $c = 18.381(4)$ Å, $\beta = 124.20(3)$ °, $V = 2.9897(12)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.755$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 19.529$ mm $^{-1}$. Ein Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer bei -100°C gemessen. Mit Graphit-monochromatisierter $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (0.71073 Å) wurden 20417 Reflexe aufgenommen ($2.16 < \theta < 26.06$ °). Nach dem Mitteln verblieben 2863 Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0732$), und die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungen konvergierten nach einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS) bei $wR_2 = 0.0550$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 20417 Reflexe und 160 Variablen ($R_1 = 0.0218$ für 2863 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Schweratome wurden anisotrop und H-Atome nach einem Reitermodell mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Max./min. Restelektronen-

dichte: $1.317 / -0.842$ e Å $^{-3}$. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit dem SHELLX-97-Programmpaket^[15] durchgeführt und die graphische Darstellung mit dem Diamond-Programm erhalten.^[16] CCDC-175881 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [12] a) F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzetti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369; b) A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 41, 4351–4353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4222–4225.
- [13] a) N. J. Holmes, W. Levason, M. Webster, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545–546, 111–115; b) R. E. Bachman, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1542–1551.
- [14] G. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2666–2668.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELLX-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, 53002 Bonn.

Bifunktionelle Cp \cap N-Komplexe: ungewöhnliche Strukturen und elektronische Kommunikation in hochgradig präorganisierten Zweikernkomplexen**

Jens C. Röder, Franc Meyer* und Elisabeth Kaifer

Professor Lutz F. Tietze zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexe von Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden mit funktionellen Amino- oder Amidoseitenarmen wird in der Organometallchemie derzeit große Aufmerksamkeit geschenkt.^[1, 2] Während der mit der Cp-Einheit verbundene Donorsubstituent in Systemen vom Typ **A** meistens die Aufgabe einer hemilabilen Chelatfunktion übernimmt, berichteten wir kürzlich über ein neues Konzept, bei dem ein Pyrazolat-Heterocyclus in bimetallischen Verbindungen vom Typ **B** zwei Cp-Einheiten verknüpft und somit zum einen als intramolekularer N-Donor, zum anderen als Brücke zwischen den beiden Metallionen fungiert.^[3] Diese Strategie der formalen Verknüpfung zweier N-Donor-Ligandenkompartimente über eine verbrückende Pyrazolatgruppe wurde bereits erfolgreich beim Studium kooperativer Effekte in biomimetischen Koo-

[*] Prof. Dr. F. Meyer

Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3063
E-mail: franc.meyer@chemie.uni-goettingen.de

Dr. J. C. Röder, Dr. E. Kaifer
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

[**] Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die großzügige Förderung unserer Arbeiten sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247; Graduiertenkolleg-Stipendium für J.C.R.) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.