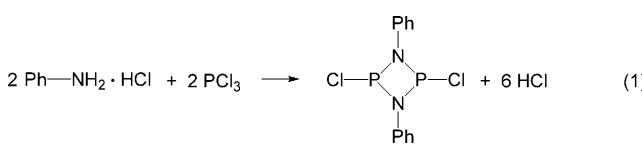


Ein Dichlorcyclodibismadiazan**

Dirk Michalik, Axel Schulz* und Alexander Villinger*

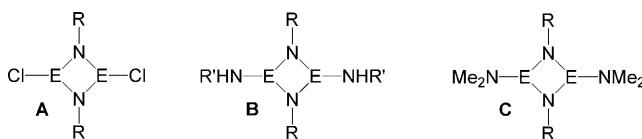
Unter den viergliedrigen Pniktogen-Stickstoff-Heterocyclen des Typs $[E(\mu\text{-NR})_2]$ ($E = \text{Element der Gruppe 15}$), die als 1,3-Dichlorcyclo-1,3-dipnikta(III)-2,4-diazane benannt werden,^[1] spielen besonders die Phosphorderivate eine bedeutende Rolle, z.B. für die Synthese von Makrocyclen, Polymeren, Hauptgruppenkomplexen, in Ringtransformationsreaktionen oder zur Synthese von cyclischen binären PN-Kationen.^[2-4]

Bereits im Jahr 1894 entdeckten Michaelis und Schroeter das erste Cyclo-1,3-diphospha(III)-2,4-diazan, als sie Anilinhydrochlorid mit PCl_3 im Überschuss zwei Tage unter Rückfluss kochten [Gl. (1)].^[5] Die Autoren dachten jedoch, dass sie



die monomere Verbindung, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{P}-\text{Cl}$, synthetisiert hätten. Heute wissen wir, dass das Dimer die stabile Form des phenylsubstituierten 1,3-Dichlorcyclo-1,3-diphospha(III)-2,4-diazans ist.^[2a,3,6,7]

Die Chemie der schweren Pniktogenanaloga (As, Sb, Bi) dieses klassischen anorganischen E_2N_2 -Ringsystems hat sich in den letzten 50 Jahren nur sehr langsam entwickelt.^[8-10] Die einfachsten Cyclodipnikta(III)-diazane sind die Dichlorderivate $[E(\mu\text{-NR})_2]$ (**A**, Schema 1), die nur für $E = \text{P, As}$ und

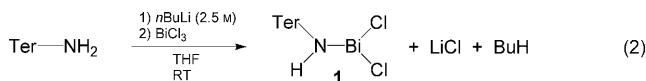


Schema 1. Bekannte Cyclodipnikta(III)-diazane: **A**: $E = \text{P, As, Sb}$; **B** und **C**: $E = \text{P, As, Sb, Bi}$; $R, R' = \text{Aryl, Alkyl}$.^[1]

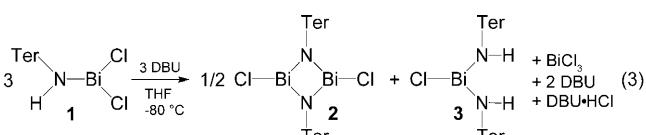
Sb bekannt sind, während die Bis(organooamino)derivate **B** und Bis(dimethylamino)derivate **C** für die ganze Reihe $E = \text{P-Bi}$ beobachtet wurden.^[1] Der langsame Fortschritt besonders in der Chemie des Bi_2N_2 -Ringsystems im Vergleich zur Vielfalt in der Chemie der analogen P_2N_2 -Ringe kann der Schwäche der Bi-N-Bindung zugeschrieben werden. Aus diesem Grund schlussfolgerten Chivers et al., dass „the discovery of a suitable synthesis of dichloro derivatives of type **A** for bismuth would be a significant step forward“.^[1] Im Folgenden berichten wir über die Synthese und vollständige Charakterisierung des ersten Dichlorcyclodibismadiazans.

Ein einfacher Weg zu Cyclodipniktadiazanen ist die HCl-Eliminierung, durch die primäre Amine und Trichlorpniktane zu Aminopniktanen verknüpft werden können. Allerdings ist die Isolierung der Aminierungsprodukte wegen der gleichzeitigen Bildung von Monoaminodichlor-, Diaminochlor- und Trisaminopniktanen kompliziert.^[11] Ebenso kann es zur Bildung von Iminopniktanen kommen. Es ist bekannt, dass die Bildung eines spezifischen Aminopniktans, Iminopniktans oder deren Dimere, der Cyclodipniktadiazane, durch die Anwesenheit spezifischer Substituenten (in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch) am Amin und durch die Verwendung von Lithiumamiden anstelle von Aminen beeinflusst werden kann.^[1] Daher interessierte uns der Einfluss von sperrigen Resten wie dem Terphenylrest (Ter; $= 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂)^[12] auf die Reaktionsprodukte.

Die Synthese von 1,3-Dichlor-2,4-di(*m*-terphenyl)cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan, $[\text{TerN-BiCl}]_2$, gelang in einer Zweistufenreaktion: Zuerst wurde Dichlor(*m*-terphenylamino)bismutan (**1**) durch Umsetzung von Terphenylanilin, TerNH_2 , mit $n\text{BuLi}$ in Gegenwart von BiCl_3 bei Raumtemperatur hergestellt [Gl. (2)]; rotes, kristallines **1** (Schmp.



189°C (Zers.) wurde so in einer Ausbeute größer 80% isoliert. Der zweite Schritt schloss eine komplexe Reaktion von **1** in THF mit DBU (=1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) bei tiefen Temperaturen (-80°C) ein, die das terphenylsubstituierte 1,3-Dichlorcyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan **2** und Chlorbis(*m*-terphenylamino)bismutan (**3**) neben BiCl_3 und DBU·HCl lieferte [Gl. (3)].



[*] Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger

Universität Rostock, Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
alexander.villinger@uni-rostock.de
Homepage: www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz

Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

[**] Wir danken Johannes Thomas (Universität Rostock) für die Durchführung einiger Raman-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003860> zu finden.

Das Hauptproblem war die Isolierung von **2** und **3** aus dem Reaktionsgemisch. Die Extraktion mit Benzol und die anschließende fraktionierende Kristallisation aus Benzol und Dichlormethan führte zur getrennten Bildung von gelben (**3**) und roten Kristallen (**2**). Dieses Verfahren wurde mehrfach wiederholt und ergab schließlich reines **2** als roten, kristallinen Feststoff (Ausbeute 45 %) sowie **3** in Form orangefarbener Kristalle (Ausbeute 76 %).

Analoge Reaktionen von $\text{LiN}(\text{H})\text{Mes}^*$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-}tert\text{-butylphenyl}$) lieferten Amino(imino)pniktane $\text{Mes}^*\text{--N=E--N}(\text{H})\text{Mes}^*$ ($\text{E} = \text{P, As}$)^[13] und Trisamino-pniktane $\text{E}[(\text{N}(\text{H})\text{Mes}^*)_3]$ ($\text{E} = \text{Sb, Bi}$).^[14] Ein etwas weniger sperriger Rest wie Dipp (= 2,6-Diisopropylphenyl) ergab für alle schweren Pniktogene ($\text{E} = \text{P-Bi}$) die entsprechenden 1,3-Diaminocyclo-1,3-dipnikta-2,4-diazane **C** (siehe Schema 1).^[11,15]

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** sind thermisch erstaunlich stabil ($T_{\text{Zers.}}$ von **1**: 189, **2**: 205, **3**: 220 °C); sie sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in einer Argonatmosphäre bei Raumtemperatur sowohl in Substanz als auch gelöst in Benzol stabil. Alle drei Verbindungen lassen sich leicht in größeren Mengen synthetisieren und können, abgeschmolzen in einer Glasampulle, unbegrenzt aufbewahrt werden. Zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln macht dies alle drei Verbindungen zu guten Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen.

Die Molekülstrukturen der drei Bismutverbindungen sind in Abbildung 1 gezeigt; kristallographische Details finden sich in den Hintergrundinformationen. Für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur präpariert und bei 173(2) K vermessen.

Die Verbindungen **1** und **3** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$ bzw. Pn mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In beiden Verbindungen sind stark verzerrt trigonal-planar umgebene Stickstoffatome (Winkelsumme an N: **1**: 351.4°, **3**: 360.0°) mit trigonal-pyramidal umgebenen Bi-Atomen (Winkel an Bi nahe 90°, z.B. in **1** 86.19(9), 92.23(9) und 90.22(5)°) verknüpft. Die Bi-N-Bindungslängen betragen 2.123(3) in **1** sowie 2.027(3) und 2.186(3) Å in **3** (zum Vergleich: $d_{\text{kov}}(\text{Bi-N}) = 2.2$ Å).^[16] Die Bi-Cl-Bindungslängen sind mit 2.536(2) und 2.539(2) in **1** sowie 2.503(3) Å in **3** im erwarteten Bereich für eine typische Bi-Cl-Einfachbindung (zum Vergleich: $d_{\text{kov}}(\text{Bi-Cl}) = 2.49$ Å).^[16]

Während in **3** keine wesentlichen intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet werden, findet man bei **1** starke symmetrische intermolekulare Wechselwirkungen ($\text{Bi}\cdots\text{Cl}1' = 3.370(2)$ Å, zum Vergleich: die Summe der Van-der-Waals-Radien von Bi und Cl ist 4.2 Å^[16]), die zur Bildung eines zentrosymmetrischen $[\text{TerN}(\text{H})-\text{BiCl}_2]_2$ -Dimers führen (Abbildung 1, rechts oben). Diese Bi···Cl-Kontakte können als Erklärung dafür genommen werden, dass bei der Reaktion entsprechend Gleichung (3) auch BiCl_2 und die Bisaminoverbindung **3** entstehen, wodurch die Ausbeute an **2** deutlich verringert wird. Des Weiteren findet man in **1** eine Reihe von intramolekularen Bi···C_{Aryl}-Wechselwirkungen, die zur Folge haben, dass die Terphenylreste stark

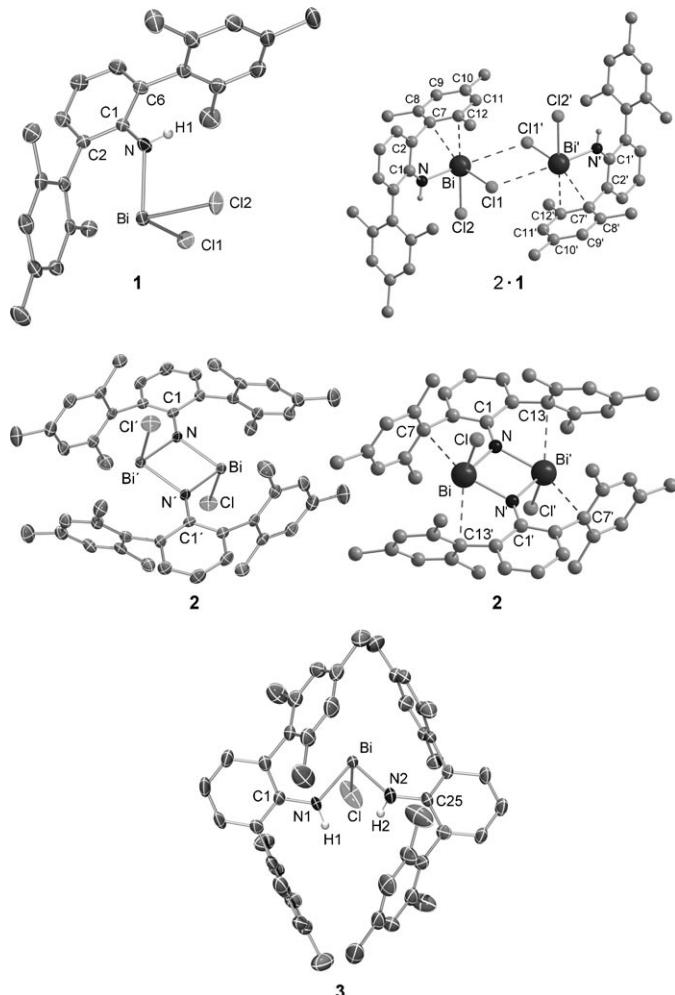


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **1–3** im Kristall (die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K) sowie der Molekülstruktur von **1** mit intermolekularen Bi···Cl- und intramolekularen Bi···C-Wechselwirkungen (Symmetriecode ('): $2-x, -y, -z$) und der Molekülstruktur von **2** mit intramolekularen Bi···C-Wechselwirkungen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **1**: Bi-N 2.123(3), Bi-Cl2 2.536(2), Bi-Cl1 2.539(2), N-Cl 1.387(4), N-H1 0.79(3); N-Bi-Cl2 86.19(9), N-Bi-Cl1 92.23(9), Cl2-Bi-Cl1 90.22(5), C1-N-Bi 126.9(2), C1-N-H1 112(3). – **2**: Bi-N 2.151(2), Bi-N' 2.169(3), Bi-Cl 2.537(2), Bi···Bi' 3.389(2), N-Cl 1.393(3); N-Bi-N' 76.7(1), N-Bi-Cl 96.10(9), N'-Bi-Cl 92.93(7), Cl-Bi-Bi' 95.75(6), C1-N-Bi 130.3(2), C1-N-Bi' 124.9(2), Bi-N-Bi' 103.4(1); Symmetriecode ('): $-x, 1-y, -z$. – **3**: Bi1-N2 2.027(3), Bi1-N1 2.186(3), Bi1-Cl1 2.503(3), N1-C1 1.389(4), N2-C25 1.390(4); N2-Bi1-N1 82.4(1), N2-Bi1-Cl1 95.7(2), N1-Bi1-Cl1 91.32(1), C1-N1-Bi1 122.9(2), C25-N2-Bi1 137.9(3).

verzerrt werden und jeweils ein Phenylring in die Nähe der Bi-Zentren rückt. Die kürzesten Bi···C_{Aryl}-Kontakte ($\text{Bi}\cdots\text{C7} = 2.941(4)$ und $\text{Bi}\cdots\text{C12} = 3.053(4)$ Å, zum Vergleich: die Summe der Van-der-Waals-Radien von Bi und C ist 4.1 Å^[16]) sind in Abbildung 1 (rechts oben) gekennzeichnet; darüber hinaus gibt es noch sechs weitere Bi···C_{Aryl}-Kontakte mit Bi-Cl-Abständen kleiner 4.1 Å ($\text{C8-C11}: 3.22\text{--}3.53$ Å, $\text{C1-C2}: 3.16\text{--}3.51$ Å). Ähnliche intramolekulare Bi···C_{Aryl}-Wechselwirkungen findet man auch bei **3**.

Verbindung **2** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem TerN-BiCl-Fragment, das auf einer zweizähligem Drehachse liegt. Das zentrosymmetrische Dimer wird durch Anwendung der Symmetrieroberung ($-x, 1-y, -z$) gebildet (Abbildung 1, Mitte). Die beiden Chlorsubstituenten am N_2Bi_2 -Ring sind *trans* angeordnet, und der Ring ist sandwichartig von den beiden sperrigen Terphenylresten umgeben. Bis heute gibt es nur zwei Strukturstudien zum Bi_2N_2 -Ringmotiv, was auf die Schwierigkeiten bei der Synthese von solchen Bismutheterocyclen hinweist. Sowohl $[\text{DippN(H)Bi}(\mu\text{-NDipp})]_2$ ^[7b,15] als auch $[\text{PhBi}(\mu\text{-NtBu})]_2$ ^[17] existieren als *trans*-Isomere mit planaren Bi_2N_2 -Ringen, die jedoch – anders als bei **2** – durch Amino- bzw. Phenylreste an den Bi-Atomen stabilisiert werden. Wie erwartet sind beide Stickstoffatome des Bi_2N_2 -Ringes in **2** nahezu trigonal-planar und die Bismutatome trigonal-pyramidal umgeben. Hiermit in Einklang sind die Summen der Bindungswinkel an beiden N-Atomen, die sich zu annähernd 360° addieren (358.6°), weshalb eine formale sp^2 -Hybridisierung angenommen werden kann. Die Molekülstruktur von **2** weist einen rhomboiden N_2Bi_2 -Ring mit zwei leicht unterschiedlich großen Bi-N-Abständen auf (2.151(2) und 2.169(3) Å), die beide im typischen Bereich für eine Bi-N-Einfachbindung liegen ($d_{\text{cov}}(\text{Bi-N}) = 2.2 \text{ \AA}$,^[16] 2.158(4) und 2.174(5) Å in $[\text{DippN(H)Bi}(\mu\text{-NDipp})]_2$). Zusätzlich wird ein Bi···Bi'-Kontakt mit einem Abstand von 3.389(2) Å beobachtet, der deutlich kleiner ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien mit 4.8 Å^[16] (3.355 Å in $[\text{DippN(H)Bi}(\mu\text{-NDipp})]_2$). Beide Chloratome sind nahezu senkrecht zum N_2Bi_2 -Ring angeordnet (96.10(9) bzw. 92.93 (7)°). Die Differenz zwischen dem N-Bi-N' und dem Bi-N-Bi'-Winkel beträgt ca. 27° , was in Einklang ist mit der Differenz, die man z. B. in $[\text{DippN(H)Bi}(\mu\text{-NDipp})]_2$ (78.5° und 101.5°) findet.

Wie bereits für die Verbindungen **1** und **3** diskutiert, lassen sich auch in **2** stabilisierende intramolekulare Bi···C_{Aryl}-Wechselwirkungen mit Abständen zwischen 3.0 und 4.1 Å finden. Die beiden kürzesten Kontakte sind die zu C7 (3.020(3) Å) und C13 (3.024(3) Å, Abbildung 1, rechts Mitte).

Die Untersuchung des Konformationsraumes auf dem B3LYP-Niveau^[18] ergab zwei verschiedene Strukturen für die $\text{Bi}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ -Einheit: eine *cis*- und eine *trans*-Anordnung der beiden Chlorsubstituenten. In Übereinstimmung mit dem Experiment folgt aus der Rechnung, dass das *trans*-Isomer das stabilere von beiden ist ($\Delta E^{\text{tot}}(\text{cis-trans}) = 4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G^{298}(\text{cis-trans}) = 4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Rechnungen für die gesamte Reihe $[\text{TerN-ECl}]_2$ (E=N, P, As, Sb und Bi) verdeutlichen, dass die *cis/trans*-Energielücke in der Reihe N-Bi größer wird (von -0.57 über 1.68 , 3.54 und 3.74 zu $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Nach unseren MO- und NBO-Rechnungen^[19] sind sowohl die Bi-N- als auch die Bi-Cl-Bindungen stark polarisiert. Die berechneten NAO-Ladungen q (NAO = natural atomic orbital population) betragen +1.68 (Bi), -1.20 (N) und -0.59 e (Cl).

Das UV-Vis-Spektrum der roten Dichlormethanlösung von **2** zeigt (neben sehr starken $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen unterhalb 350 nm) einen schwachen Übergang bei 461 nm, der auf der

Basis von TD-B3LYP-Rechnungen zugeordnet werden konnte (448 nm).^[18] Die rote Farbe in **2** ist auf einen schwachen $\pi_{\text{Aryl}} + \text{n}_\text{N} \rightarrow \sigma^*(\text{Bi-Cl})$ -HOMO-LUMO-Übergang zurückzuführen. Das HOMO entspricht einem delokalisierten π_{Aryl} -Molekülorbital mit großen Koeffizienten an den Stickstoffatomen, während das LUMO eine antibindende Bi-Cl-Bindung beschreibt (Abbildung 2).

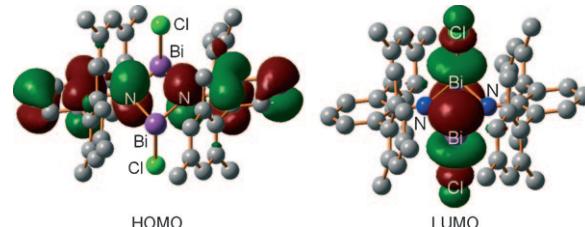


Abbildung 2. HOMO und LUMO in **2**.^[18]

Wir haben das erste Beispiel eines Dichlorcyclodibismiazans vorgestellt, das als Stickstoff-Bismut-Vorstufe für die bislang unbekannten Polybismazane oder aber Cyclo-dibismadiazenium-Kationen dienen könnte.

Eingegangen am 24. Juni 2010
Online veröffentlicht am 2. September 2010

Stichwörter: Bismut · Dichlorcyclodibismiazane · Heterocyclen · Stickstoff · Strukturaufklärung

- [1] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664, zit. Lit.
- [2] a) R. Keat, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 89–116; b) M. S. Balakrishna, V. S. Reddy, S. S. Krishnamurthy, J. F. Nixon, J. C. T. R. B. S. Laurent, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 1–90.
- [3] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [4] a) D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468; b) R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304–9311.
- [5] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 490–497.
- [6] A. R. Davies, A. T. Dronsfield, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, *Perkin Trans. 1* **1973**, *44*, 5897–5902.
- [7] a) H.-J. Chen, R. C. Haltiwanger, T. G. Hill, M. L. Thompson, D. E. Coons, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4725–4730; b) N. Burford, T. S. Cameron, K.-C. Lam, D. J. LeBlanc, C. L. B. Macdonald, A. D. Phillips, A. L. Rheingold, L. Stark, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 342–348.
- [8] G. A. Olah, A. A. Oswald, *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 1428–1431.
- [9] M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 373–402.
- [10] E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279–3289.
- [11] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, C. L. B. Macdonald, R. Ovans, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1404–1409.
- [12] a) B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1–65; b) J. A. C. Clyburne, N. McMullen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73–99; c) R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939–1946.

- [13] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1633–1634.
- [14] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064.
- [15] U. Warringa, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4607–4608.
- [16] Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [17] G. G. Briand, T. Chivers, M. Parvez, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 169–175.
- [18] Theorieniveau: B3LYP, Basissätze: H, C, N, Cl: 6-31G(d), Bi: (4s4p1d)/[2s2p1d] und ein quasirelativistisches Pseudopotential (ECP78MWB). Die Details zu den Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [19] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.