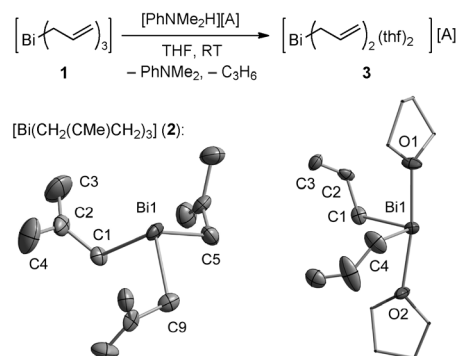


Das Bis(allyl)bismut-Kation: ein Reagens für direkte Allyl-Übertragung und kontrollierte radikalische Polymerisation**

Crispin Lichtenberg, Fangfang Pan, Thomas P. Spaniol, Ulli Englert und Jun Okuda*

Kationische metallorganische Komplexe der Elemente der Gruppen 3 (mit Lanthanoiden), 4 und 13 zeigen eine höhere Lewis-Acidität und Elektrophilie als die neutralen Stammverbindungen. Diese Verbindungen finden Verwendung als effiziente Polymerisationskatalysatoren und als Reagentien mit besonderen Reaktivitätsmustern in stöchiometrischen Reaktionen.^[1–3] Auch die Lewis-Acidität neutraler Bismut-(III)-Verbindungen ist bekannt und in bismutkatalysierten (Co)polymerisationen sowie organischen Transformationen genutzt worden.^[4] Dagegen ist die Zahl der isolierten und charakterisierten kationischen Organobismut(III)-Verbindungen begrenzt, und es wurde noch nicht über detaillierte Reaktivitätsstudien berichtet.^[5,6] Lediglich zwei Systeme mit chelatisierenden Di(aryl)liganden wurden als Lewis-Säure/Base-Katalysatoren bei organischen Reaktionen eingesetzt.^[6] Wir berichten hier über die Isolierung und Charakterisierung eines Salzes mit einem Bis(allyl)bismut-Kation und dessen Anwendung als Allylierungsreagens und Initiator für die kontrollierte, radikalische Styrolpolymerisation.

Tris(allyl)bismut (**1**) wurde erstmals vor ca. 50 Jahren synthetisiert und später als Bismutquelle bei der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung eingesetzt.^[7] Der Bindungsmodus der Allylliganden wurde noch nicht im Detail untersucht. **1** wurde nach einer vereinfachten Literaturmethode hergestellt. Die gelbe Flüssigkeit ist temperatur-, licht-, luft- und vakuumempfindlich und zersetzt sich langsam (über Monate) bei Aufbewahrung unter Argon bei -30°C unter Lichtausschluss. Die Zersetzung erfolgt hauptsächlich über radikalische Kupplung der Allylliganden unter Bildung eines Bismutspiegels.^[8] Versuche, **1** durch Abkühlen einer Probe in der abgeschmolzenen Kapillare auf dem Diffraktometer zu kristallisieren, blieben zunächst erfolglos. Stattdessen wurde das noch nicht beschriebene Tris(methallyl)bismut (**2**) als gelbe Flüssigkeit (Schmp. = 176 K) in geringer Ausbeute isoliert (siehe Hintergrundinformationen) und in situ kristallisiert (Schema 1).^[9,37] Die Methallyliliganden zeigen einen η^1 -Bindungsmodus und lokalisierte C-C-Bindungen. Die durchschnittliche Bi-C-Bindungslänge von 2.32(2) Å ist



Schema 1. Synthese von **3**; [A] = $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4]$. Molekülstrukturen von **2** und dem kationischen Teil von **3**. Auslenkungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, H-Atome sind weggelassen. Wegen ihrer Ähnlichkeit wird nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Kationen von **3** dargestellt und diskutiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: **2**: Bi1–C1 2.324(16), Bi1–C5 2.310(17), Bi1–C9 2.309(16), C1–C2 1.44(2), C2–C3 1.32(2), C2–C4 1.51(3); C1–Bi1–C5, 93.9(9); **3**: Bi1–C1 2.273(10), Bi1–C4 2.242(11), Bi1–O1 2.404(7), Bi1–O2 2.418(7), C1–C2 1.489(13), C2–C3 1.325(14); C1–Bi1–C4 92.2(4), C1–Bi1–O1 91.5(3), O1–Bi1–O2 171.9(3).

ähnlich wie der entsprechende Wert in der einzigen vollständig charakterisierten Allylbismutverbindung $[\text{Bi}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_3)[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2]$ (Bi–C^{Allyl}: 2.331(2) Å).^[5g] Das Zentralatom in **2** ist pyramidal koordiniert, mit kleinen C–Bi–C-Winkeln von ca. 94° .^[10] **2** ist ein typischer Molekülkristall ohne gerichtete Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen. Bi...H(Methyl)-Abstände von ca. 3.2 Å sind die kürzesten intermolekularen Kontakte und lassen sich auf eine Packung entlang der kristallographischen *b*-Achse zurückführen (siehe Hintergrundinformationen). Im Vergleich dazu zeigt $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ intermolekulare Bi...C-Wechselwirkungen im Festkörper.^[11] In Lösung wird ein η^1 -Bindungsmodus der Allylliganden von **1** und **2** ohne fluxionales Verhalten bei 23°C beobachtet, wogegen die Cyclopentadienylliganden in $[\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ fluxionales Verhalten zeigen.^[11]

Organobismutkationen wurden bisher durch Salzeliminierungsreaktionen hergestellt.^[5,12] Beim Einsatz von $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{X}]$ (X = Halogenid) war diese Herangehensweise jedoch wegen der geringen Stabilität der Verbindungen nicht praktikabel (siehe Hintergrundinformationen). Die Protonolyse von **1** mit der ausreichend aciden Brønsted-Säure $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4]$ ermöglichte die Isolierung des Bis(allyl)bismut-Salzes **3** in Form eines gelben Feststoffs (Schema 1). Unter Argon und Lichtausschluss kann **3** über Monate zersetzungsfrei aufbewahrt werden. Laut Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **3** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 16$ (Schema 1).^[37] Das Zentral-

[*] Dipl.-Chem. C. Lichtenberg, M. Sc. F. Pan, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. U. Englert, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung (Kekulé-Stipendium an C.L.) und Dr. Klaus Beckerle für hilfreiche Diskussionen zur Polymerisationschemie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206782> zu finden.

atom ist bisphenoidal koordiniert, wobei die THF-Liganden die axialen Positionen besetzen. Die Allylliganden in **3** koordinieren im η^1 -Modus an das Bismutatome. Folglich bleibt der Koordinationsmodus der Allylliganden in Bismutverbindungen bei einer Kationisierung erhalten (σ - gegenüber π -Koordination), wie auch für Allylkomplexe anderer Lewis-acider Metalle beobachtet wurde (La,^[13a] Nd,^[13a] Zn,^[13b] Al,^[3c] Ga^[3c]).^[14] Sterische Faktoren können als Grund für die nicht beobachtete π -Koordination ausgeschlossen werden, da Bismutkationen mit Koordinationszahlen von bis zu acht bekannt sind.^[15] Die Bi-C-Bindungen in **3** sind kürzer als jene in **2**, was auf die positive Ladung in **3** zurückgeführt wird. Zwar sind wegen der ähnlichen Verhältnisse von Ladung zu Radius Ähnlichkeiten in der Koordinationschemie von Bismut und den frühen Lanthanoiden zu erwarten, jedoch können die höhere Elektronegativität und das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar des Bismuts auch deutliche Unterschiede zwischen Verbindungen dieser Elemente hervorrufen.^[16] Im Fall der Allylkomplexe unterscheidet sich die Koordinationschemie von **3** klar von jener der Bis(allyl)lanthanoid-Kationen $[\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{thf})_4]^+$ (Ln = La, Nd; π -Koordination von $(\text{C}_3\text{H}_5)^-$, KZ(Ln) = 8).^[13a] Im Unterschied dazu treten große Strukturähnlichkeiten mit den Gruppe-13-Kationen $[\text{E}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{thf})_3]^+$ zu Tage, wenn der gleichwertige Beitrag von freien Elektronenpaaren und Donorliganden zur sterischen Zahl eines Moleküls berücksichtigt wird (E = Al, Ga; σ -Koordinations von $(\text{C}_3\text{H}_5)^-$, KZ(E) = 5).^[3c,e]

3 ist löslich in THF, Dichlormethan und Pyridin, aber schwerlöslich in Diethylether und Kohlenwasserstoffen. Auch in Lösung ist **3** stabiler als **1**. Die Zersetzung erfolgt radikalisch, wie am Auftreten von 1,5-Hexadien als Zersetzungsprodukt zu erkennen ist.^[17] Im ¹H-NMR-Spektrum von **3** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 23 °C rufen die Allylliganden ein A_2X -Kopplungsmuster hervor, was fluktuierendes Verhalten anzeigt (Abbildung 1, oben). Abkühlen der Probe auf -95 °C führt zu einem A_2MX -Kopplungsmuster, was auf einen η^1 -Bindungsmodus als Grundzustand der Allylkoordination für **3** in Lösung schließen lässt (Abbildung 1, unten). Der Allylaustausch wurde mithilfe einer Linienformanalyse untersucht (siehe Hintergrundinformationen). Es wurden $\Delta G^{\ddagger, 298\text{K}} = (40.9 \pm 5.0) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger} = (42.4 \pm 2.2) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^{\ddagger} = (5.0 \pm 9.3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und eine Allylaustauschrate von $k = 4.3 \times 10^5 \text{ Hz}$ bei 298 K ermittelt. Der Allylaustausch in THF wurde nur für wenige Allylmetallverbindungen anhand von

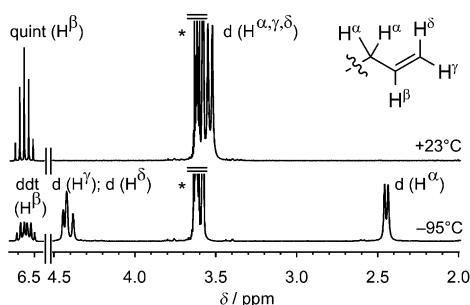


Abbildung 1. Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren von **3** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 23 °C (oben) und -95 °C (unten); *: Signal von THF-Liganden und $[\text{D}_8]\text{THF}$.

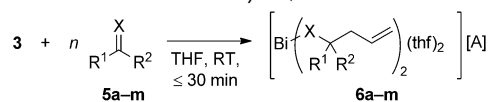
Linienformanalysen untersucht. Für $[\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Hal}]$ (Hal = Cl, Br), $[\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5)([18]\text{Krone-6})][\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ und $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ wurden Austauschraten von 1.0×10^4 bis $2.8 \times 10^7 \text{ Hz}$ bei 298 K gefunden.^[18] Insbesondere sind die für diese Verbindungen bestimmten ΔS^{\ddagger} -Werte von -16 bis -43 $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ deutlich kleiner als jener für **3**. Für $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ wurde gezeigt, dass die negative Aktivierungsentropie mit einem intermolekularen Allylaustauschmechanismus einhergeht.^[18a,19,20] Umgekehrt lässt der positive ΔS^{\ddagger} -Wert von **3** auf einen intramolekularen Allylaustauschmechanismus für diese Verbindung schließen.

Die THF-Liganden in **3** sind labil und können gegen stärkere Donoren substituiert werden, wie die Synthese von $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{hmpa})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2)_4]$ (**4**; HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid) demonstriert. Die Einkristallstrukturanalyse von **4** offenbarte eine der Verbindung **3** ähnliche Molekülstruktur (siehe Hintergrundinformationen).

Bismuth(III)-Katalysatoren werden für die Allylierung von Aldehyden eingesetzt.^[21,22] Dabei wird eine zweite Komponente wie eine Allylzinnverbindung, ein Allylsilan (Sakurai-Reaktion) oder die Kombination eines Allylhalogenids mit Fe^0 , Zn^0 oder Sn^0 benötigt.^[23] Die direkte Carbometallierung eines Carbonylsubstrats allein durch eine wohldefinierte Organobismut(III)-Verbindung (wie $[\text{BiMe}_3]$ oder $[\text{BiPh}_3]$) wurde noch nicht beobachtet.^[24-26] In Übereinstimmung mit diesen früheren Arbeiten reagierte Tris(allyl)bismut (**1**) bei 23 °C in THF nicht mit Benzaldehyd. In Gegenwart der Lewis-Säure $[\text{BPh}_3]$ jedoch reagierte **1** unerwarteterweise langsam unter Carbometallierung mit Benzaldehyd, wie NMR-spektroskopische Studien zeigten (26 h, 23 °C, 81 % Ausbeute).^[27] Diese Befunde veranlassten uns, das Lewis-acide Bis(allyl)bismut-Kation von **3** als direktes Allyltransferreagens zu testen. In der Tat reagierte **3** quantitativ und augenblicklich mit zwei Äquivalenten Benzaldehyd in THF bei 23 °C zum Carbometallierungsprodukt (Tabelle 1, Nr. 1). Bemerkenswerterweise ist die Koordination von Aldehyden an Organobismutkationen mit chelatisierenden Diarylliganden ohne darauf folgende Insertion beschrieben.^[5d] Daher liegt es nahe, dass nicht nur die Lewis-Acidität des Bismutkations, sondern auch die Labilität der Allylliganden entscheidend für das Eintreten der Carbometallierung ist. Aus mechanistischer Sichtweise sind zwei Rollen für Bismutzentren bei der Allylierung von Aldehyden diskutiert worden: 1) Lewis-Säure-Aktivierung des Substrats^[6c] und 2) Transfer der Allylliganden auf das Substrat (mit möglicher simultaner Lewis-Säure-Aktivierung des Substrats).^[21i] Unsere Befunde belegen erstmals die direkte Carbometallierung eines Carbonylsubstrats mit einer wohldefinierten Organobismutverbindung.^[26] Zudem zeigen sie die essenzielle Bedeutung der Lewis-Säure-Aktivierung des Substrats durch eine kationische Bismutspezies.

In der Folge wurden der Elektronenbedarf und die Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen bei der Carbometallierung von Aldehyden durch **3** untersucht. Elektronenarme Aldehyde **5b-i** wurden quantitativ in die Carbometallierungsprodukte **6b-i** überführt (Tabelle 1, Nr. 2-9). Beim Einsatz elektronreicher Substrate dagegen wurden nur Spuren der Carbometallierungsprodukte detektiert, wobei die Polymerisation des Substrats und des Lösungsmittels die

Tabelle 1: Reaktion von **3** mit Aldehyden, Iminen und Ketonen.



Nr.	<i>n</i>	R ¹	R ²	X	Produkt	Ausb. ^[a]
1	2	Ph	H	O	6a	> 99
2	2	4-FC ₆ H ₄	H	O	6b	> 99
3	2	4-ClC ₆ H ₄	H	O	6c	> 99
4	2	4-BrC ₆ H ₄	H	O	6d	> 99
5	2	4-CF ₃ C ₆ H ₄	H	O	6e	> 99
6	2	4-PhC ₆ H ₄	H	O	6f	> 99
7	2	1-Naphthyl	H	O	6g	> 99
8	2	4-CNC ₆ H ₄	H	O	6h	> 99
9	2	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	O	6i	> 99
10	2	4-Me/4-MeOC ₆ H ₄	H	O	6j/k	Spuren
11 ^[b]	2	Ph	H	NTos	6l	54
12	2	Ph	Ph	O	6m	29 ^[c]
13	10	Ph	Ph	O	6m	64 ^[c]
14	50	Ph	Ph	O	6m	97 ^[c]

[a] NMR-spektroskopisch bestimmt. [b] Reaktionszeit: 3 h. [c] Ausbeute in Bezug auf Monoinsertionsprodukt **6m** (siehe Haupttext).

wichtigsten Nebenreaktionen waren (Tabelle 1, Nr. 10).^[28] Die Reaktionen von **3** mit Aldehyden sind für elektronenarme Substrate hervorragend mit funktionellen Gruppen verträglich, wie die Kompatibilität mit Halogeniden, Nitrilen und sogar Nitrosubstituenten zeigt (Tabelle 1, Nr. 2–4, 8, 9). Substituenten in *ortho*- und *meta*-Position der aromatischen Substrate führen nicht zu sterischer Inhibition der Reaktion (Tabelle 1, Nr. 7). Bei allen Reaktionen wurden zwei Signalsätze mit einer relativen Intensität von 1:1 für das Produkt erhalten und den *R,R/S,S* Enantiomeren sowie der *R,S-meso*-Verbindung zugeordnet. Nichtaldehydische Substrate wurden ebenfalls untersucht. Das N-geschützte Aldimin **5l** wurde in moderaten Ausbeuten in das Carbometallierungsprodukt **6l** überführt (Tabelle 1, Nr. 11).^[29] Bei Reaktionen von **3** mit Benzophenon wurde selektiv das Monoinsertionsprodukt [Bi(C₃H₅)(OCPh₂(C₃H₅))(thf)₂][A] (**6m**) erhalten (Tabelle 1, Nr. 12). Dabei wurde zunächst eine spektroskopische Ausbeute von 29% beobachtet, die sich bei verlängerten Reaktionszeiten nicht änderte, obwohl nicht umgesetzte Reaktanten unverändert vorlagen; dies deutete auf eine Gleichgewichtsreaktion hin. Entsprechend verschob ein Überschuss an Benzophenon das Gleichgewicht unter Bildung von bis zu 97% des Monoinsertionsproduktes **6m** auf die Produktseite (Tabelle 1, Nr. 13 und 14).^[30]

Neutrale Organobismutverbindungen sind als neuartige Initiatoren für die kontrollierte radikalische Polymerisation aktivierter Olefine wie Styrol vorgestellt worden.^[31] Die neutralen und kationischen Verbindungen **1** und **3** wurden angesichts ihrer Tendenz zur homolytischen Bi-C-Bindungsspaltung (siehe oben) als Polymerisationsinitiatoren getestet. **1** war aktiv als Initiator bei der Polymerisation von Styrol in Substanz und ergab ataktisches Polymer mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung (Polydispersitätsindex (PDI) = 4.62; Tabelle 2, Nr. 1). Im Unterschied dazu führte der Einsatz von **3** als Initiator zu ataktischem Polystyrol (PS) mit einem geringeren PDI von 1.62 (Tabelle 2, Nr. 2). Unter op-

Tabelle 2: Polymerisation von Styrol in Substanz.^[a]

Nr.	Initiator	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]	M _n [g mol ⁻¹]	M _w /M _n
1	1	100	4.5	58	8400	4.62
2	3	100	4.5	67	9400	1.62
3	3	120	2	90	14900	1.38

[a] Monomer/Initiator = 100:1 (molares Verhältnis).

timierten Reaktionsbedingungen wurden hohe Ausbeuten von PS mit gleichbleibend niedrigen PDI-Werten von 1.3 bis 1.4 erhalten (Tabelle 2, Nr. 3; Abbildung 2).^[32] Eine Endgruppenanalyse zeigte eine kovalent an das Polymer gebundene Allylgruppe. Bei der Reaktion von **3** mit [Sn(*n*Bu)₃H]

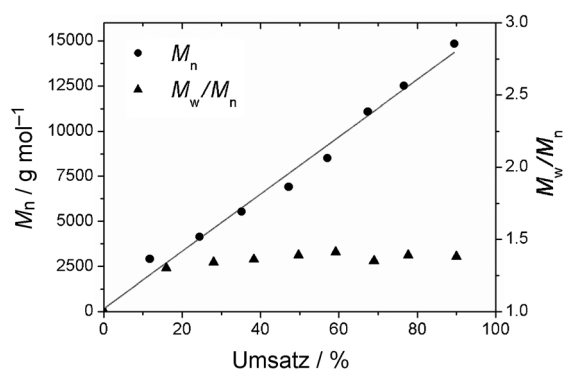


Abbildung 2. Auftragung von M_n und M_w/M_n gegen den Umsatz für die In-Substanz-Polymerisation von Styrol bei 120°C mit **3** als Initiator.

bei Raumtemperatur in C₆D₆ wurde Propen als Hauptprodukt nachgewiesen, was die Tendenz zur Abspaltung der Allylgruppen von **3** unter Homolyse untermauert. Folglich verläuft die Polymerisation von Styrol mit **3** als Initiator vermutlich über einen kontrollierten radikalischen Mechanismus. Eine lineare Korrelation der Polymerausbeute und des zahlungemittelten Molekulargewichts belegt den lebenden Charakter der Polymerisation (Abbildung 2). Die durch **3** initiierte Polymerisation von Styrol in Substanz folgt im Bereich von 80 bis 120°C einer Kinetik erster Ordnung. Geschwindigkeitskonstanten von $(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-5}$ bis $(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ wurden bestimmt.^[33] Nach einer Eyring-Auftragung im gleichen Temperaturbereich betragen die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = (-64.9 \pm 0.8) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = (150 \pm 18) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (siehe Hintergrundinformationen).^[34] Ähnliche Trends wie für Styrol wurden auch bei der Polymerisation anderer aktivierter Olefine wie Methylmethacrylat bei Testreaktionen mit **1** und **3** als Initiatoren beobachtet (siehe Hintergrundinformationen). Diese Befunde sind der erste Beleg für den Einsatz einer kationischen metallorganischen Hauptgruppenverbindung als Initiator für die kontrollierte radikalische Polymerisation.^[35,36]

Wir haben hier gezeigt, dass das strukturell charakterisierte Bis(allyl)bismut-Kation in [Bi(C₃H₅)₂(thf)₂] [B-(C₆H₃Cl₂)₄] (**3**) als direktes Allyltransferreagens bei stöchiometrischen Reaktionen und als Initiator der kontrollierten radikalischen Polymerisation fungieren kann.

Eingegangen am 21. August 2012,
 veränderte Fassung am 21. September 2012
 Online veröffentlicht am 14. November 2012

Stichwörter: Allylierungen · Bismut · Kationen · Polymerisation · Radikale

- [1] a) M. B. Harney, R. J. Keaton, J. C. Fettinger, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3420–3432; b) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325–387; c) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; d) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252; e) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–315.
- [2] a) P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404–2433; b) M. U. Kramer, D. Robert, S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9265–9278; c) A. Yahia, M. U. Kramer, J. Okuda, L. Maron, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2789–2793.
- [3] a) D. A. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 407–430; b) S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4037–4071; c) C. Lichtenberg, D. Robert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2010**, *29*, 5714–5721; d) T. Klis, D. R. Powell, L. Wojtas, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **2011**, *30*, 2563–2570; e) C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2254–2262.
- [4] Übersichtsartikel: a) J. M. Bothwell, S. W. Krabbe, R. S. Mohan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4649–4707; b) N. M. Leonard, L. C. Wieland, R. S. Mohan, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8373–8397; c) H. R. Kricheldorf, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5579–5594.
- [5] a) C. J. Carmalt, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, C22–C24; b) C. J. Carmalt, L. J. Farrugia, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 443–454; c) C. J. Carmalt, D. Walsh, A. H. Cowley, N. C. Norman, *Organometallics* **1997**, *16*, 3597–3600; d) M. Bao, T. Hayashi, S. Shimada, *Organometallics* **2007**, *26*, 1816–1822; e) N. L. Kilah, S. Petrie, R. Stranger, J. W. Wieland, A. C. Willis, S. B. Wild, *Organometallics* **2007**, *26*, 6106–6113; f) H. J. Breunig, M. G. Nema, C. Silvestru, A. P. Soran, R. A. Varga, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11277–11284; g) I. J. Casely, J. W. Ziller, B. J. Mincher, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1513–1520; h) M. G. Nema, H. J. Breunig, A. Soran, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *705*, 23–29.
- [6] a) R. Qiu, S. Yin, X. Zhang, J. Xia, X. Xu, S. Luo, *Chem. Commun.* **2009**, 4759–4761; b) X. Zhang, S. Yin, R. Qiu, J. Xia, W. Dai, Z. Yu, C.-T. Au, W.-Y. Wong, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3559–3564; c) X. Zhang, R. Qiu, N. Tan, S. Yin, J. Xia, S. Luo, C.-T. Au, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 153–156; d) R. Qiu, Y. Qiu, S. Yin, X. Xu, S. Luo, C.-T. Au, W.-Y. Wong, S. Shimada, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 153–162; e) R. Qiu, Y. Qiu, S. Yin, X. Song, Z. Meng, X. Xu, X. Zhang, S. Luo, C.-T. Au, W.-Y. Wong, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1767–1771; f) R. Qiu, S. Yin, X. Song, Z. Meng, Y. Qiu, N. Tan, X. Xu, S. Liu, F.-R. Dai, C.-T. Au, W.-Y. Wong, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9482–9489; g) N. Tan, S. Yin, Y. Li, R. Qiu, Z. Meng, X. Song, S. Liu, C.-T. Au, W.-Y. Wong, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1579–1583.
- [7] a) A. E. Borisov, M. A. Osipova, A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1963**, 1507–1509 [*Chem. Abstr.* **1963**, *59*, 14021]; b) J.-Y. Hyeon, M. Lisker, M. Silinskas, E. Burte, F. T. Edelmann, *Chem. Vap. Deposition* **2005**, *11*, 213–218.
- [8] Die Bildung niedervalenter Allylbismutspezies kann nicht ausgeschlossen werden (siehe Lit. [11]). 1,5-Hexadien ist das einzige in THF lösliche Zersetzungsprodukt. Nach 25 h bei 23 °C in THF wurden 12 % Zersetzung beobachtet.
- [9] Die Festkörperstruktur des Dibismutans [Bi₂Et₄] wurde kürzlich mithilfe einer ähnlichen Methode ermittelt: A. Kuczkowski, S. Heimann, A. Weber, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Organometallics* **2011**, *30*, 4730–4735.
- [10] C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3277–3327.
- [11] J. Lorberth, W. Massa, S. Wocadlo, I. Sarraje, S.-H. Shin, X.-W. Li, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 149–152.
- [12] Ein Versuch der Synthese einer kationischen Organobismutverbindung durch Protolyse ist dokumentiert: Eine Mischung der Zielverbindung und der Reaktanten wurde isoliert (Lit. [5g]).
- [13] a) D. Robert, E. Abinet, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11937–11947; b) C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8225–8229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8101–8105.
- [14] Dagegen ändert sich der Koordinationsmodus des Allylliganden bei der Kationisierung einer Calciumverbindung von η^3 zu μ_2 - η^1 : η^1 : C. Lichtenberg, P. Jochmann, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5872–5875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5753–5756.
- [15] a) N. W. Alcock, M. Ravindran, G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Commun.* **1989**, 1063–1064; b) R. D. Rogers, A. H. Bond, S. Aguinaga, A. Reyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2967–2977.
- [16] a) M. Mehring, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 974–1006; b) D. Mansfeld, M. Mehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2429–2432.
- [17] 6 % Zersetzung wurden nach 36 h bei 23 °C in THF beobachtet. Während des Zersetzungsprozesses, der unter Lichtausschluss langsamer verläuft, fielen geringe Mengen eines schwarzen Feststoffs aus (Bi⁰ und/oder niedervalente Bismutspezies). 1,5-Hexadien ist das einzige in THF lösliche Zersetzungsprodukt.
- [18] a) E. G. Hoffmann, H. Nehl, H. Lehmkuhl, K. Seevogel, W. Stempfle, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1364–1377; b) A. E. Hill, W. A. Boyd, H. Desai, A. Darki, L. Bivens, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 1–11; c) siehe Lit. [14], zit. Lit.
- [19] C. Lichtenberg, J. Engel, T. P. Spaniol, U. Englert, G. Raabe, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9805–9811.
- [20] In nicht koordinierenden Lösungsmitteln oder in Substanz (nicht spezifiziert) wurde ein ΔS^\ddagger -Wert von $-42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für den Allylaustausch in [B(C₂H₅)₃] berichtet und ein intramolekularer Mechanismus vorgeschlagen (die Reaktionsordnung wurde nicht bestimmt): Y. N. Bubnov, M. E. Gurskii, I. D. Gridnev, A. V. Ignatenko, Y. A. Ustynyuk, V. I. Mstislavsky, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 127–132.
- [21] Einige dieser Reaktionen wurden auch mit stöchiometrischen Mengen an Bismutverbindungen durchgeführt. In einigen Fällen wurden auch Ketone als Substrate verwendet: a) M. Wada, H. Ohki, K. Akiba, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4771–4774; b) Z. Li, B. Plancq, T. Ollevier, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3144–3147; c) B. Leroy, I. E. Markó, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8685–8688; d) S. Donnelly, E. J. Thomas, M. Fielding, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6779–6782; e) P. Sreekanth, J. K. Park, J. W. Kim, T. Hyeon, B. M. Kim, *Catal. Lett.* **2004**, *96*, 201–204; f) P. W. Anzalone, A. R. Baru, E. M. Danielson, P. D. Hayes, M. P. Nguyen, A. F. Panico, R. C. Smith, R. S. Mohan, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2091–2096; g) T. Ollevier, Z. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5665–5668; h) G. Sabitha, M. Bhikshapathi, S. Nayak, J. S. Yadav, R. Ravi, A. C. Kunwar, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5727–5731; i) S. Donnelly, E. J. Thomas, E. A. Arnott, *Chem. Commun.* **2003**, 1460–1461; j) B. Alcaide, P. Almendros, R. Rodríguez-Acebes, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2713–2719; k) N. Bazar, S. Donnelly, H. Liu, E. J. Thomas, *Synlett* **2010**, 575–578; l) L. Zhao, D. J. Burnell, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3291–3294; m) M. Wada, M. Honna, Y. Kuramoto, N. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2265–2267; n) siehe auch Lit. [4a,b,6c].

- [22] Die Kombination von [BiR₃] und einem zweiten metallorganischen Reagens ist auch für die Carbometallierung von Benzaldehyd verwendet worden: a) E. Kayahara, H. Yamada, S. Yamago, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5272–5280; b) I. Sato, Y. Toyota, N. Asakura, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2608–2610; c) I. Sato, N. Asakura, T. Iwashita, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 2638–2642.
- [23] Besonders im Fall toxischer Allylzinnverbindungen stellt die Notwendigkeit von Coreagentien in stöchiometrischen Mengen den möglichen Nutzen von Bismutkatalysatoren für die Umwelt infrage.
- [24] Bi⁰ wurde für die Allylierung von Aldehyden, Aldiminen und Ketonen bei Grignard-ähnlichen Reaktionen genutzt, bei denen die aktive Spezies nicht identifiziert wurde: a) M. Wada, K. Akiba, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4211–4212; b) P. J. Bhuyan, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7975–7976; c) M. Wada, H. Ohki, K. Akiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1738–1747; d) X. Xu, Z. Zha, Q. Miao, Z. Wang, *Synlett* **2004**, 1171–1174.
- [25] Pentakis(organyl)bismut(V)-Verbindungen reagieren nicht unter Carbometallierung mit Carbonylverbindungen. [BiPh₅] reagiert mit enolisierbaren Carbonylverbindungen in einer zweistufigen Reaktionssequenz aus Deprotonierung und elektrophiler Arylierung des α-C-Atoms (Koppelprodukte: Benzol und [BiPh₅]), z. B.: D. H. R. Barton, J.-C. Blazejewski, B. Charpiot, J.-P. Finet, W. B. Motherwell, M. T. B. Papoula, S. P. Stanforth, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 2667–2675.
- [26] Das Bismutamid [1,8-C₁₀H₆(NSiMe₃)₂BiNMe₂] addiert eine NMe₂-Gruppe an Alkene, Alkine, Aldehyde und Ketone: B. Nekoueishahraki, S. P. Sarish, H. W. Roesky, D. Stern, C. Schulzke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4587–4590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4517–4520.
- [27] NMR-spektroskopische Messungen belegten, dass zwischen **1** und [BPh₃] (molares Verhältnis 1:3) bei Raumtemperatur in THF keine Reaktion (wie etwa Abstraktion eines Allylliganden von **1**) eintrat.
- [28] Die Polymerisation aromatischer Aldehyde, induziert durch Licht oder Lewis-Säuren wie [SbCl₅], ist literaturbekannt: a) G. R. De Maré, J. R. Fox, *J. Photochem.* **1986**, *32*, 293–301; b) P. Kovacic, A. K. Sparks, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2541–2542; c) R. Raff, J. L. Cook, B. V. Ettl, *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, *3*, 3511–3517.
- [29] Ca. 60 % Umsatz von **3** wurden beobachtet; Nebenprodukte sind vermutlich auf die Reaktion von **3** mit der Tosylgruppe zurückzuführen. Bei längeren Reaktionszeiten von *t* > 6 h trat Zersetzung von **61** auf und ging mit beginnender Polymerisation des Lösungsmittels einher.
- [30] **1** reagiert nicht mit Benzophenon (3 Äquiv.), unabhängig von der Gegenwart von [BPh₃] (3 Äquiv.).
- [31] a) S. Yamago, E. Kayahara, M. Kotani, B. Ray, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1326–1328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1304–1306; b) E. Kayahara, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2508–2513.
- [32] Bei einem Kontrollexperiment (Styrol, 120 °C, 2 h, kein Katalysator) wurden 7 % Polystyrol erhalten (*M*_n = 1.9 × 10⁵ g mol⁻¹; *M*_w/*M*_n = 2.56).
- [33] a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten *k*_{app} von 1 × 10⁻⁵ bis 4 × 10⁻⁵ s⁻¹ bei 90 bzw. 120 °C und eine Aktivierungsenergie *E*_A von 55 kJ mol⁻¹ wurden für die nitroxidkatalysierte Styrolpolymerisation berichtet: C. R. Becer, R. M. Paulus, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 6202–6213; b) höhere Umsätze bei geringfügig kürzeren Reaktionszeiten wurden für die Polymerisation von Styrol mit [BiMe₂(CMe₂CO₂Me)] berichtet, ohne dass die effektive Geschwindigkeitskonstante explizit Erwähnung fand: Lit. [31a].
- [34] Eine Aktivierungsenergie von *E*_A = 67.9 kJ mol⁻¹ wurde aus einer Arrhenius-Auftragung ermittelt; siehe Lit. [33a].
- [35] Neutrale metallorganische Komplexe der Hauptgruppenelemente und metallfreie Reagentien sind als Initiatoren oder Mediatoren bei kontrollierten radikalischen Polymerisationen literaturbekannt, z. B.: a) *Handbook of Radical Polymerization* (Hrsg.: K. Matyjaszewski, T. P. Davis), Wiley-Interscience, New York, **2002**; b) G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier, Amsterdam, **2006**; c) S. Yamago, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **2005**, *81*, 117–128; d) G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936–3962; e) A. Goto, Y. Kwak, T. Fukuda, S. Yamago, K. Iida, M. Nakajima, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8720–8721; f) S. Yamago, K. Iida, J.-I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2874–2875; g) siehe auch Lit. [31].
- [36] Kationische Spezies, z. B. [Cu(bipy)₂][CF₃SO₃] (bipy = Bipyridyl), sind bei Übergangsmetallkatalysierten kontrollierten lebenden radikalischen Polymerisationen etabliert; z. B.: T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Top. Organomet. Chem.* **2009**, *26*, 221–251.
- [37] CCDC 897779 (**2**) und 897780 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.