

Abstoßung der einsamen Elektronenpaare an den N-Atomen kompensiert wird. Aus einer Arbeit folgt, daß N₆ ohne Aktivierungsenergie zerfallen sollte^[12c]. Andere Rechnungen führen zu dem Schluß, daß N₆ geringfügig stabilisiert ist^[12b] und daher bei tiefen Temperaturen durchaus beständig sein kann.

Eingegangen am 7. November 1979 [Z 549]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] A. Vogler, A. Kern, J. Hüttermann, Angew. Chem. 90, 554 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 524 (1978); A. Vogler, A. Kern, B. Fußeder, Z. Naturforsch. B 33, 1352 (1978).
- [2] H. Kunkely, unveröffentlicht.
- [3] G. L. Geoffroy, R. Pierantozzi, J. Am. Chem. Soc. 98, 8054 (1976).
- [4] D. M. Blake, C. J. Nyman, J. Am. Chem. Soc. 92, 5359 (1970).
- [5] Alle photochemischen Untersuchungen wurden in sorgfältig getrockneten und O₂-freien Lösungsmitteln durchgeführt.
- [6] a) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, Chem. Ber. 100, 2335 (1967); b) P. H. Kreutzer, K. T. Schorpp, W. Beck, Z. Naturforsch. B 30, 544 (1975).
- [7] Langwellige Bestrahlung ($\lambda > 300$ nm) führt auch zu anderen Photoproducten.
- [8] R. F. Ziolo, S. Lipton, Z. Dori, Chem. Commun. 1970, 1124.
- [9] L. Abis, A. Sen, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc. 100, 2915 (1978), zit. Lit.
- [10] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, J. Am. Chem. Soc. 98, 5850 (1976).
- [11] G. Ferraudi, J. F. Endicott, Inorg. Chem. 12, 2389 (1973).
- [12] a) M. H. Palmer, A. J. Gaskell, R. H. Findlay, Tetrahedron Lett. 1973, 4659; J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1974, 778; b) J. S. Wright, J. Am. Chem. Soc. 96, 4753 (1974); Theor. Chim. Acta 36, 37 (1974); c) M. S. J. Dewar, Pure Appl. Chem. 44, 767 (1975).

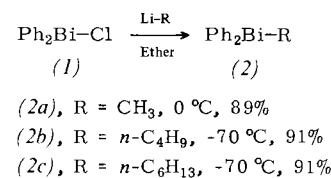
Die Diphenylbismutyl-Gruppe, eine neue potentielle Hilfsgruppe in der organischen Synthese^[**]

Von Fritz Steinseifer und Thomas Kauffmann^[*]

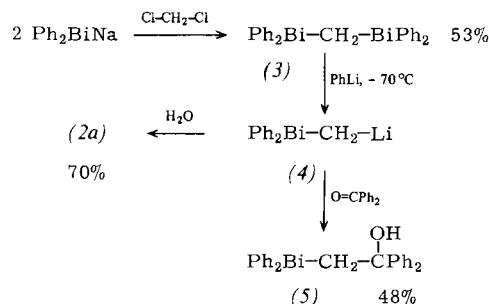
Elementorganische Gruppen haben als „mobile Funktionsgruppen“^[1] in der organischen Synthese erhebliche Bedeutung erlangt. Unsere folgenden Befunde legen nahe, daß auch die Diphenylbismutyl-Gruppe für diesen Zweck geeignet ist:

1. Alkyldiphenylbismutane (2), die unseres Wissens bisher nicht bekannt waren^[2], konnten wir in sehr guten Ausbeuten synthetisieren. Die Verbindungen (2) sind zwar luftempfindlich, aber thermisch überraschend stabil (Destillation bei 100–190 °C fast ohne Zersetzung) und im

Gegensatz zu Trialkylbismutanen nicht selbstentzündlich.



2. Die Einführung der Diphenylbismutyl-Gruppe in organische Verbindungen gelingt auch mit Ph₂BiNa sowie Ph₂Bi—CH₂Li (4). Der Ph₂Bi/Li-Austausch (3) → (4) läßt erkennen, daß die Diphenylbismutyl-Gruppe wie andere Organoschwermetallgruppen^[3] ein carbanionisches Zentrum stabilisieren kann.



3. Während die Halogenolyse von Alkyldiphenylarsanen oder -stibananen oder Alkyldiphenylseleniden (Alkyl=CH₂R) relativ hohe Temperaturen erfordert (z. B. Bromolyse 130 °C^[4], 220 °C^[5] bzw. 80 °C^[6]), werden die Alkyldiphenylbismutane bereits unterhalb 0 °C durch Halogene zerlegt. Brom und besonders Chlor spalten selektiv die Bi-Alkyl-Bindung, wie es für Anwendungen in der organischen Synthese günstig ist^[7].

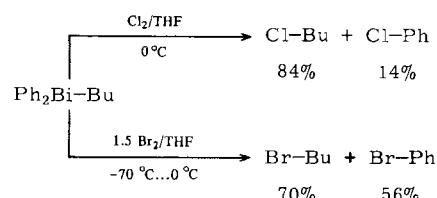


Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen.

Verb.	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR [b]	MS (m/e) [c]
(2a)	105–110/ 0.02	1.45 (s; 3H, CH ₃), 7.1–7.6 (m; 6H) und 7.6–8.0 (m; 4H, arom. H)	378 (M ⁺ , 0.1%), 363 (18), 316 (4), 301 (13), 286 (15), 224 (7), 209 (100), 154 (3), 77 (9)
(2b)	128–130/ 0.02	0.86 (t, J=7 Hz; 3H, CH ₃), 1.36 (sext, J=7 Hz; 2H, CH ₂ —CH ₃), 1.8–2.4 (m; 4H, Bi—CH ₂ —CH ₂), 7.1–7.6 (m; 6H) und 7.6–8.0 (m; 4H, aromat. H)	420 (M ⁺ , 0.3%), 364 (2), 363 (54), 343 (4), 287 (8), 286 (18), 266 (9), 209 (100), 78 (4)
(2c)	135–140/ 0.02	0.86 (t, J=6 Hz; 3H, CH ₃), 1.30 (m; 6H, (CH ₂) ₃ —CH ₃), 1.8–2.4 (m; 4H, Bi—CH ₂ —CH ₂), 7.1–7.6 (m; 6H) und 7.6–8.0 (m; 4H, aromat. H)	456 (0.06), 448 (M ⁺ , 0.3%), 371 (4), 364 (6), 363 (41), 294 (8), 287 (10), 286 (22), 209 (100), 154 (3), 85 (4)
(3)	91 [a]	2.70 (s; 2H, CH ₂), 7.1–7.6 (m; 12H) und 7.6–8.0 (m; 8H, aromat. H)	740 (M ⁺ , 0.003%), 649 (1), 495 (1), 363 (3), 286 (15), 209 (100), 154 (1)
(5)	118–120 [a]	2.2–2.5 (s; 1H, OH), 3.19 (s; 2H, CH ₂), 7.1–8.0 (m; 20H, aromat. H)	418 (16%), 406 (32), 380 (10), 364 (52), 363 (10), 303 (38), 287 (46), 286 (100), 225 (38), 209 (100)

[a] Aus Benzin (60–90 °C). [b] δ-Werte, in CDCl₃, TMS. [c] 70 eV.

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. F. Steinseifer
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Neue Reagentien, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
– 15. Mitteilung: A. Rensing, K.-J. Echsler, Th. Kauffmann, Tetrahedron Lett. 1980, 2807.

4. Wie die Reaktionen (3) → (4) → (2a) zeigen, kann die Diphenylbismutyl-Gruppe – sofern die entstehende Lithiumverbindung stabilisiert ist – unter milden Bedingungen gegen Lithium oder Wasserstoff ausgetauscht werden^[8]. In der Kombination dieser günstigen Eigenschaften ist die Diphenylbismutyl-Gruppe bisher einzigartig.

Die Struktur der neuen Verbindungen (Tabelle 1) ist durch Elementaranalysen, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren gesichert.

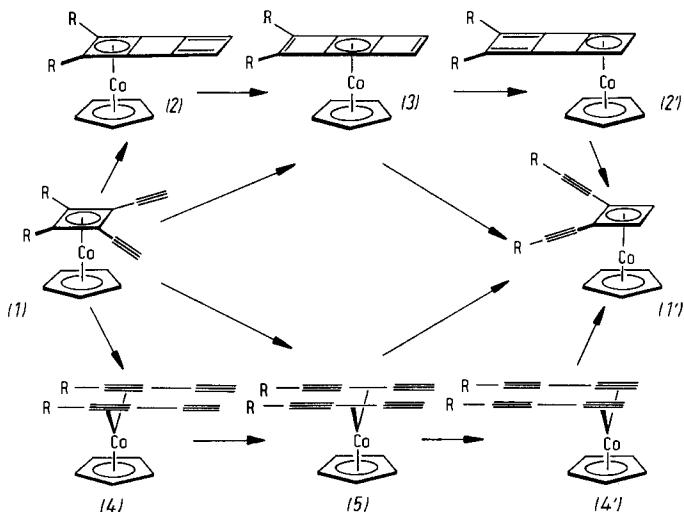
Eingegangen am 18. April 1980 [Z 554]

- [1] A. H. Davidson, P. K. G. Hodgson, D. Howells, S. Warren, Chem. Ind. (London) 1975, 455.
- [2] Frühere Syntheseversuche (F. Challenger, J. Chem. Soc. 105, 2210 (1914); 109, 250 (1916); F. Challenger, C. F. Allpress, ibid. 119, 913 (1921)) durch Umsetzung von Diphenylbismutylchlorid mit Alkylgrignard-Verbindungen scheiterten bei der relativ hohen Reaktionstemperatur wohl am Phenyl/Alkyl-Austausch.
- [3] Th. Kauffmann, B. Altepeter, K.-J. Echsler, J. Ennen, A. Hamsen, R. Joußen, Tetrahedron Lett. 1979, 501.
- [4] Th. Kauffmann, R. Joußen, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 759 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 709 (1977).
- [5] R. Joußen, Dissertation, Universität Münster 1979.
- [6] Th. Kauffmann, H. Ahlers, H.-J. Tilhard, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 760 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 710 (1977).
- [7] Die Gruppen $-\text{MPh}_3$ ($\text{M} = \text{Pb, Sn, Ge, Si}$) sind in dieser Beziehung sehr ungünstig.
- [8] Bi-C-Bindungen werden durch Thiole so gespalten, daß an das C-Atom ein H-Atom tritt: H. Gilman, J. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 59, 935 (1937).

Theoretische Untersuchung der Diethinylcyclobutadien(cyclopentadienyl)cobalt-Umlagerung^[**]

Von Peter Hofmann und Thomas A. Albright^[†]

Eine neue und faszinierende Entwicklung auf dem Gebiet der Alkin-Metathese war die Synthese und gegenseitige Umwandlung von η^4 -Dialkinylcyclobutadien- η^5 -cyclopentadienyl-cobaltkomplexen durch Vollhardt und Fritch^[1]. Unter Blitzpyrolyse-Bedingungen isomerisieren solche Verbindungen [(1)] in Schema 1, R = SiMe_3] zu (1'). Diese Umlagerung^[1b] soll nach Vorschlag ihrer Entdecker^[1a] über einen neuartigen Komplex (2) verlaufen, der sich über (3) unter haptotroper Verschiebung des CoCp-Fragments zuerst zu (2') und schließlich zum beobachteten Produkt (1') umlagern könnte.



Schema 1. Diskutierte Umlagerungsmöglichkeiten für η^4 -Diethinylcyclobutadien- η^5 -cyclopentadienyl-cobaltkomplexe (nach [1a]).

[†] Priv.-Doz. Dr. P. Hofmann
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. T. A. Albright
Department of Chemistry, University of Houston
Houston, Texas 77004 (USA)

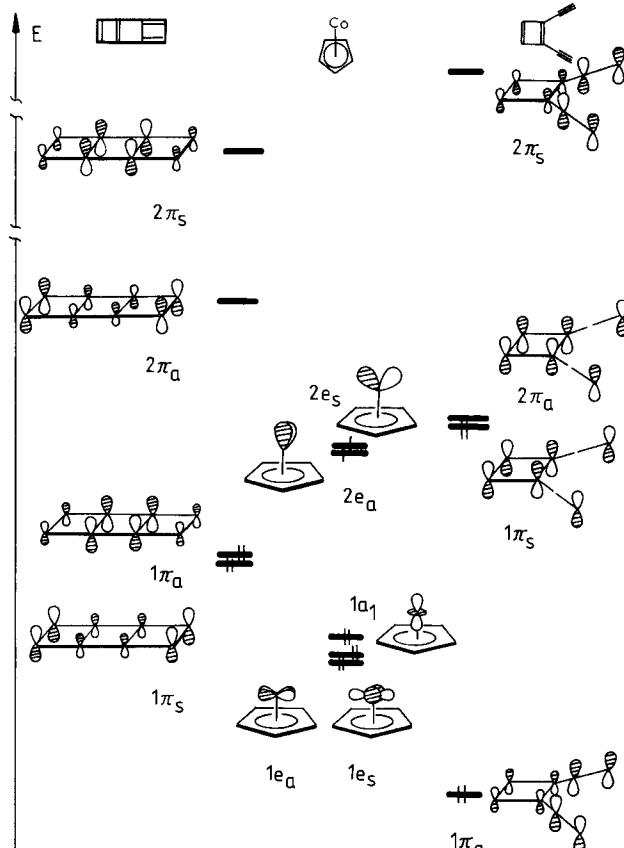
[**] Haptotrope Umlagerungen von ML_n -Polyenkomplexen, 1. Mitteilung. Die Zusammenarbeit wurde durch ein NATO Scientific Affairs-Stipendium ermöglicht. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (P. H.), der Robert A. Welch Foundation und der Petroleum Research Foundation (T. A. A.) unterstützt. T. A. A. ist Camille and Henry Dreyfus Scholar-Teacher (1979–1984).

Ein alternativer Weg (siehe Schema 1, unten) bestünde in der Retrocycloaddition von (1) zum Bis(alkadiin)-Komplex (4) und einer Verschiebung des CoCp-Bruchstücks von einem Dreifachbindungssystem zum anderen, d. h. über (5) zu (4'); anschließende Cycloaddition ergäbe wiederum (1'). Wir zeigen hier, daß aufgrund theoretischer Ergebnisse beide mechanistischen Alternativen unwahrscheinlich sind, wobei dieser Beitrag Teil einer umfassenden theoretischen Analyse der Fähigkeit von ML_n -Einheiten ist, in Polyen- ML_n -Komplexen zu wandern^[3]. Neben derartigen haptotropen Umlagerungen interessieren die elektronischen Voraussetzungen der Retrocycloaddition (1) \rightarrow (4) sowie der Cycloadditionen (1) \rightarrow (2) und (4') \rightarrow (1'), die in enger Beziehung zum Mechanismus der Alkin-Metathese und der Übergangsmetall-katalysierten Alkin-Oligomerisierung stehen. Unsere MO-Rechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ^[4].

Schema 2 zeigt die relevanten Orbitale für Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-1(6),2,4,7-tetraen (Bicyclobutadienylen), das CoCp-Fragment^[5] und Diethinylcyclobutadien.

Für Struktur (2) kommt den Grenzorbitalen $2e_s$ und $2e_a$ der CoCp-Einheit die dominierende Rolle bei der Bindung des Polyen-Liganden zu. Passende Symmetrie und Energie lassen $2e_s$ stark mit dem besetzten π -Niveau $1\pi_s$ des Tricyclooctatetraens wechselwirken. Die Situation für $2e_a$ erweist sich als etwas komplizierter: $1\pi_a$ wird durch bindendes Einmischen von $2e_a$ stabilisiert, die antibindende Linearkombination dieser beiden MOs mischt aber $2\pi_a$, das LUMO des Tricyclooctatetraens, in bindender Weise ein, so daß (6) als besetztes, aber praktisch nichtbindendes Orbital resultiert. Die Orbitale $1a_1$, $1e_s$ und $1e_a$ des CoCp-Fragments sind quasi am Cobalt lokalisierte, ebenfalls nichtbindende Elektronenpaare.

Ein Verschiebungsprozeß [(2) \rightarrow (3)] der CoCp-Einheit als a priori plausibler Teilschritt der Umwandlung (1) \rightarrow (1') führt zu einem „orbital crossing“ zwischen dem HOMO (6)



Schema 2. Relevante Valenzorbitale von Tricyclooctatetraen (links), CoCp (Mitte) und Diethinylcyclobutadien (rechts).