



# Kent Academic Repository

Ramler, Jacqueline, Fantuzzi, Felipe, Geist, Felix, Hanft, Anna, Braunschweig, Holger, Engels, Bernd and Lichtenberg, Crispin (2021) *Das Dimethylbismut-Kation: Zugang zu dativen Bi-Bi-Bindungen und unkonventionellem Methylaustausch*. *Angewandte Chemie*, 133 (46). pp. 24592-24598. ISSN 0044-8249.

## Downloaded from

<https://kar.kent.ac.uk/98606/> The University of Kent's Academic Repository KAR

## The version of record is available from

<https://doi.org/10.1002/ange.202109545>

## This document version

Publisher pdf

## DOI for this version

## Licence for this version

CC BY-NC-ND (Attribution-NonCommercial-NoDerivatives)

## Additional information

## Versions of research works

### Versions of Record

If this version is the version of record, it is the same as the published version available on the publisher's web site. Cite as the published version.

### Author Accepted Manuscripts

If this document is identified as the Author Accepted Manuscript it is the version after peer review but before type setting, copy editing or publisher branding. Cite as Surname, Initial. (Year) 'Title of article'. To be published in *Title of Journal*, Volume and issue numbers [peer-reviewed accepted version]. Available at: DOI or URL (Accessed: date).

## Enquiries

If you have questions about this document contact [ResearchSupport@kent.ac.uk](mailto:ResearchSupport@kent.ac.uk). Please include the URL of the record in KAR. If you believe that your, or a third party's rights have been compromised through this document please see our [Take Down policy](https://www.kent.ac.uk/guides/kar-the-kent-academic-repository#policies) (available from <https://www.kent.ac.uk/guides/kar-the-kent-academic-repository#policies>).

**Bismutchemie** Hot PaperZitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24388–24394

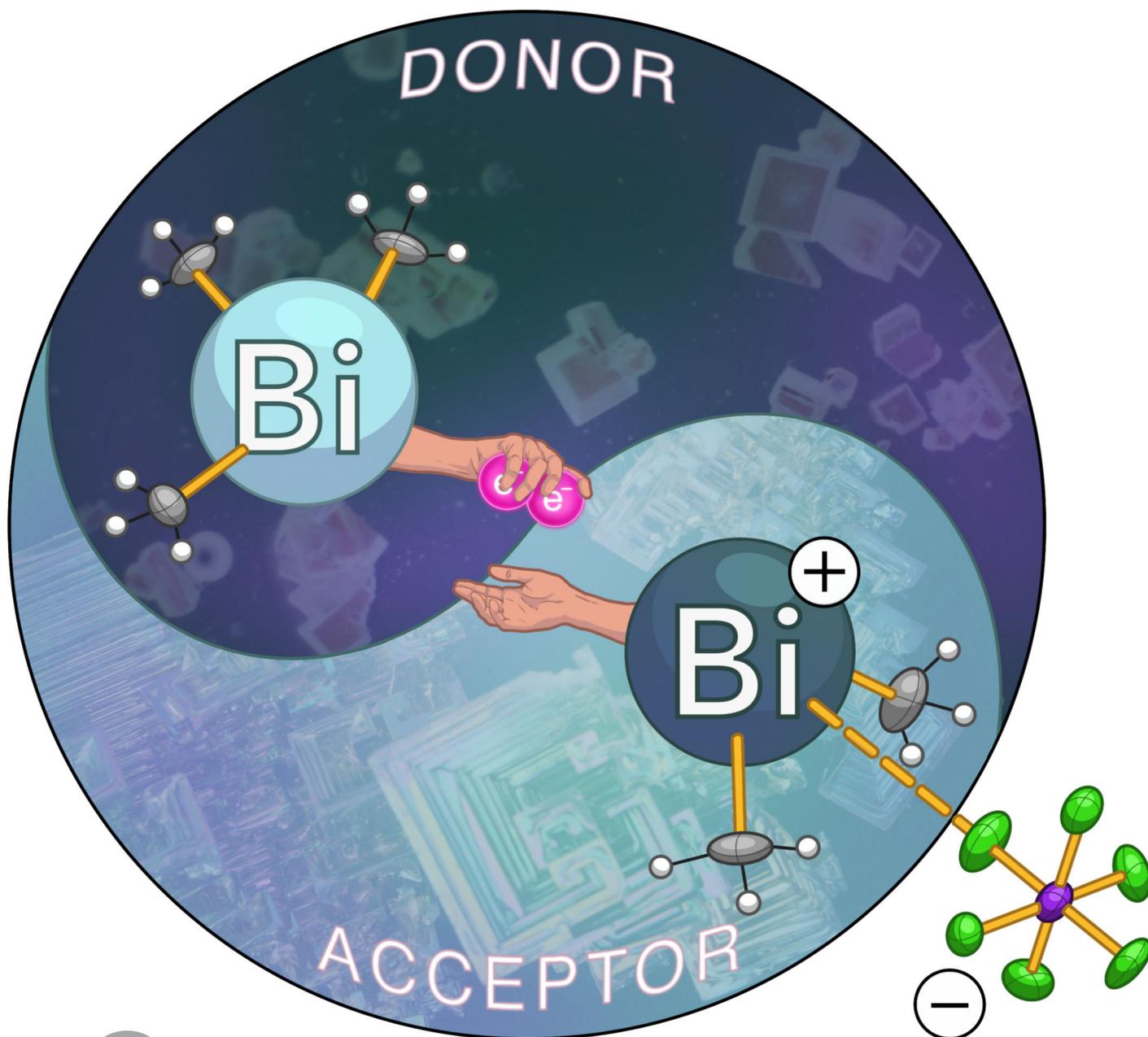
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202109545

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202109545



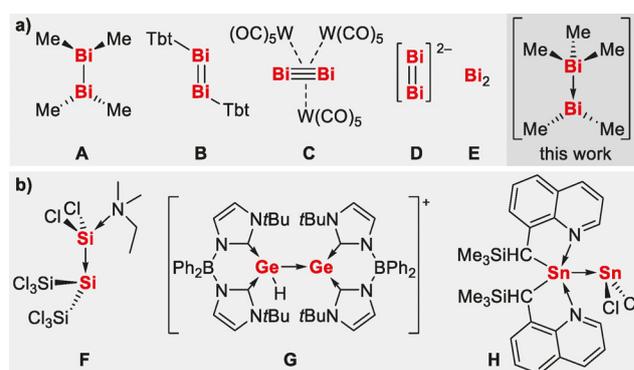
# Das Dimethylbismut-Kation: Zugang zu dativen Bi-Bi-Bindungen und unkonventionellem Methylaustausch

Jacqueline Ramler, Felipe Fantuzzi, Felix Geist, Anna Hanft,  
Holger Braunschweig, Bernd Engels und Crispin Lichtenberg\*



**Abstract:** Die Isolierung einfacher, hochreaktiver metallorganischer Verbindungen von grundlegendem Interesse gehört nach wie vor zu den schwierigsten Aufgaben in der Synthesechemie. Die detaillierte Charakterisierung solcher Verbindungen ist der Schlüssel zum Verständnis neuer Bindungsszenarien und Reaktivitäten. Das Dimethylbismut-Kation,  $[\text{BiMe}_2(\text{SbF}_6)]$  (**1**), wurde isoliert und charakterisiert. Seine Reaktion mit  $\text{BiMe}_3$  ermöglicht den Zugang zu einer bislang unbekannt dativen Bindung, der Bi→Bi-Donor/Akzeptor-Wechselwirkung. Der Austausch von Methylgruppen (der wohl einfachsten Kohlenwasserstoffeinheit) zwischen verschiedenen Metallatomen gehört zu den wichtigsten Reaktionsstypen in der metallorganischen Chemie. Die Reaktion von **1** mit  $\text{BiMe}_3$  ermöglicht einen Methylaustausch über eine Rückseiten- $\text{S}_{\text{E}}2$ -Reaktion, welche zum ersten Mal im Detail für isolierbare, (pseudo-)homoleptische Hauptgruppenverbindungen untersucht wird.

**B**eiträge zum detaillierten und tiefgreifenden Verständnis der Bindungswechselwirkungen zwischen schwereren p-Block-Elementen E haben das Gebiet der Hauptgruppenchemie in den letzten Jahrzehnten neu belebt.<sup>[1]</sup> E–E-Bindungen tendieren dazu mit steigender Hauptquantenzahl von E schwächer zu werden, da die relevanten Atomorbitale diffuser und größer werden. In dieser Hinsicht ist die Untersuchung von Spezies mit Bindungswechselwirkungen zwischen Bismut (dem schwersten Element ohne nennenswerte Radioaktivität) eine besondere Herausforderung. Während die erste Verbindung mit einer Bi–Bi-Einfachbindung,  $\text{Me}_2\text{Bi–BiMe}_2$  (**A**), bereits 1935 generiert werden konnte,<sup>[2]</sup> gelang ihre Isolierung und detaillierte Untersuchung erst etwa 50 Jahre später (Abbildung 1 a).<sup>[3,4]</sup> In Folge dieser Pionierbeiträge wurden in jüngerer Zeit verschiedene Arten von Verbindungen mit Bi–Bi-Mehrfachbindungen berichtet. Diese beinhalten Dibismutene, wie das wegweisende  $\text{TbtBi}=\text{BiTbt}$  (**B**) ( $\text{Tbt} = 2,4,6\text{-}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{-C}_6\text{H}_2$ ),<sup>[5]</sup>  $\text{Bi}_2$ -Einheiten in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen (wie in  $\text{Bi}_2(\text{W}(\text{CO})_5)_3$  (**C**)),<sup>[6]</sup>  $[\text{K}(222\text{-crypt})]_2[\text{Bi}_2]$  mit nackten  $[\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anionen (**D**),<sup>[7]</sup> und freies  $\text{Bi}_2$  (**E**), das in der Gasphase und in



**Abbildung 1.** Verbindungen mit a) verschiedenen Arten an Bismut-Bismut-Bindungen und b) unidirektionalen E→E-Donor-Akzeptor-Bindungen.

Edelgasmatrices erzeugt und analysiert wurde (Abbildung 1 a).<sup>[8]</sup>

Im Gegensatz dazu sind Verbindungen mit unidirektionalen Bi→Bi-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen bisher noch nicht beschrieben worden. E→E-Bindungen ohne Brückenliganden wurden kürzlich z. B. in den niedervalenten Silicium(II)-, Germanium(II)- und Zinn(II)-Verbindungen **F–H** dokumentiert, in denen die Zentralatome ein freies Elektronenpaar und ein unbesetztes p-Orbital tragen (Abbildung 1 b).<sup>[9,10]</sup>

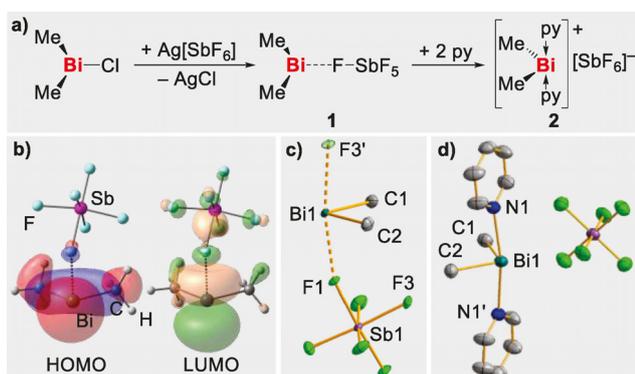
In der Chemie der Gruppe-15-Elemente können unidirektionale E→E-Bindungen durch Kombination eines kationischen Komplexfragments  $[\text{PnR}_2]^+$ , welches ein unbesetztes p-Orbital am Pn-Atom enthält, und einer trivalenten  $\text{PnR}_3$ -Spezies, welche ein freies Elektronenpaar an Pn trägt, realisiert werden ( $\text{Pn} = \text{P–Bi}$ ).<sup>[4e,11,12]</sup> Tatsächlich konnten E→E-Bindungen für alle Elemente der Gruppe 15 außer Bismut verwirklicht werden.<sup>[11e]</sup> Warum also ist die Erzeugung von dativen E→E-Bindungen besonders im Fall des schwersten Homologs schwierig? Einerseits ist die Zugänglichkeit von (z. B. Stickstoff- und Aryl-substituierten) Bismut-Kationen gut dokumentiert,<sup>[13,14]</sup> und sie wurden kürzlich als potente weiche Lewis-Säuren etabliert.<sup>[15]</sup> Andererseits bleiben  $[\text{BiR}_2]^+$ -Kationen ohne extreme sterische Stabilisierung oder signifikante Bi⋯Anion-Wechselwirkung schwer fassbar.<sup>[14]</sup> Zusätzlich sind Verbindungen des Typs  $\text{BiR}_3$  wegen des Inertpaareffekts und relativistischer Effekte nur schwache Donoren.<sup>[16]</sup> Weitere Komplikationen können durch Ligandaustauschreaktionen auftreten,<sup>[17]</sup> wenn Verbindungen des Typs  $[\text{R}_3\text{Bi} \rightarrow \text{BiR}'_2]^+$  adressiert werden. Wir berichten hier über das erste Beispiel eines einkernigen Alkylbismut-Kations,  $[\text{BiMe}_2(\text{SbF}_6)]$ , und seine Reaktivität gegenüber  $\text{BiMe}_3$ , die eine zuvor unbekannte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und einen unkonventionellen Methylaustausch enthüllt.

Die Reaktion von  $\text{BiMe}_2\text{Cl}$  mit  $\text{AgSbF}_6$  in Dichlormethan (DCM) ergab  $[\text{BiMe}_2(\text{SbF}_6)]$  (**1**), das als gelber, lichtempfindlicher kristalliner Feststoff in 75 % Ausbeute isoliert wurde (Abbildung 2 a). Seine NMR-spektroskopische Untersuchung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung lieferte jeweils ein Singulett im  $^1\text{H}$ - ( $\delta = 2.28$  ppm) und im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum ( $\delta = 64.4$  ppm). Im Vergleich zur neutralen Ausgangsverbindung  $\text{BiMe}_3$  weisen diese Resonanzen eine drastische Zunahme der

[\*] Dr. J. Ramler, Dr. F. Fantuzzi, F. Geist, Dr. A. Hanft, Prof. Dr. H. Braunschweig, Priv.-Doz. Dr. C. Lichtenberg  
Institut für Anorganische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-mail:  
E-Mail: crispin.lichtenberg@uni-wuerzburg.de  
Dr. F. Fantuzzi, Prof. Dr. B. Engels  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202109545> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



**Abbildung 2.** a) Synthese von **1** und **2**. b) Grenzorbitale (Kohn-Sham) von **1** bei Isoflächen von 0.04, wie durch DFT-Berechnungen ermittelt. c) Molekülstruktur von  $[\text{BiMe}_2(\text{SbF}_6)]$  (**1**) im Festkörper,  $\text{F}3'$  überschreitet eine Formeleinheit und ist als weißer Ellipsoid dargestellt.<sup>[31]</sup> Die Ellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): Bi1–C1, 2.215(5); Bi1–C2, 2.223(5); Bi1–F1, 2.451(3); Bi1–F3', 2.452(3); C1–Bi1–C2, 93.0(2); F1–Bi1–F3', 169.73(11). d) Molekülstruktur von  $[\text{BiMe}_2(\text{py})_2][\text{SbF}_6]$  (**2**) im Festkörper.<sup>[31]</sup> Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Bi1–C1, 2.235(12); Bi1–C2, 2.223(12); Bi1–N1, 2.519(7); C1–Bi1–C2, 92.3(5); N1–Bi1–N1', 169.1(3).

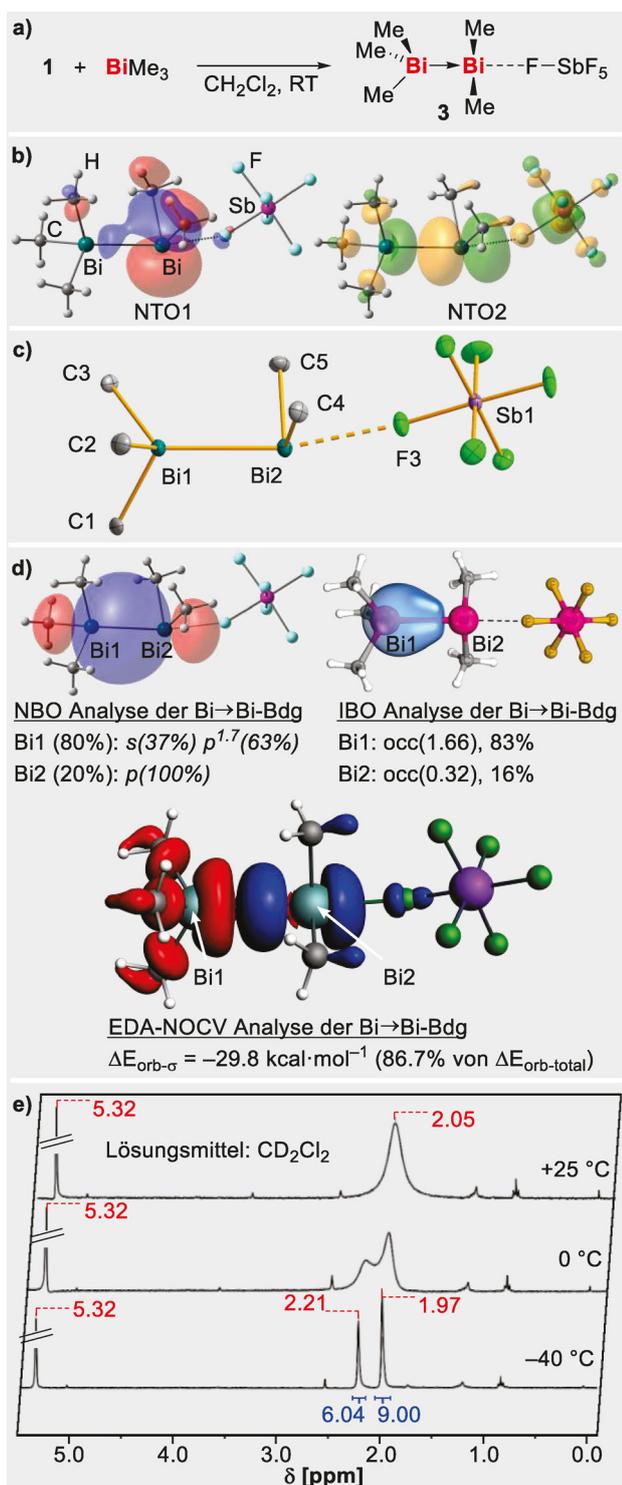
chemischen Verschiebung von  $\Delta\delta = +1.17$  ppm ( $^1\text{H}$ ) und  $\Delta\delta = +71.2$  ppm ( $^{13}\text{C}$ ) auf, was die elektronenarme Natur von **1** widerspiegelt.<sup>[18]</sup> Die Lichtempfindlichkeit von **1** veranlasste uns, UV/vis-spektroskopische Analysen durchzuführen. In DCM-Lösung wurde eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 321 nm beobachtet, die sich deutlich in den sichtbaren Bereich von  $\lambda > 400$  nm erstreckt (siehe Hintergrundinformationen). In guter Übereinstimmung mit diesen Daten zeigten CAM-B3LYP-basierte Berechnungen einen ersten elektronisch angeregten Zustand ( $\text{S}_1$ ) mit dominanten Beiträgen von einem HOMO  $\rightarrow$  LUMO Übergang (72%) bei  $\lambda_{\text{calc}} = 333$  nm. Das HOMO ist mit dem besetzten Bismut-p-Orbital in der Ebene assoziiert, das teilweise in die Bi–C- $\sigma$ -Bindungen delokalisiert ist, während das LUMO durch ein unbesetztes Bismut-zentriertes p-Orbital dargestellt wird (Abbildung 2b). Geometrieoptimierungen des  $\text{S}_1$ -Zustands führen zu einer Separierung der  $\text{BiMe}_2^+$  und  $\text{SbF}_6^-$ -Einheiten, welche aus der Besetzung des entlang der Bi–F-Bindungsachse ausgerichteten Bismut-p-Orbitals resultiert. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen blockiert die Koordination von Pyridin an  $[\text{BiMe}_2]^+$  diesen Übergang und führt zu einer farblosen Verbindung  $[\text{BiMe}_2(\text{py})_2][\text{SbF}_6]$  (**2**), die in 84% Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert wurde (Abbildung 2a, py = Pyridin).

Die Einkristallstrukturanalyse von **1** zeigt die Bildung eines Kontaktionpaares im Festkörper mit Bi...F Abständen von 2.45 Å – Wechselwirkungen, die stark genug für eine ausreichende Stabilisierung von **1**, aber schwach genug für die Aufrechterhaltung einer hohen Reaktivität gegenüber Lewis-Basen sind (Abbildung 2c, orthorhombische Raumgruppe  $Pbca$  mit  $Z = 8$ ). Jede  $[\text{BiMe}_2]^+$ -Einheit interagiert mit zwei Fluoratomen benachbarter  $[\text{SbF}_6^-]$ -Einheiten, woraus im Festkörper ein eindimensionales Koordinationspolymer entlang der kristallographischen  $b$ -Achse resultiert (siehe Hin-

tergrundinformationen). Das Bismutatatom nimmt eine bisphenoidale Koordinationsgeometrie mit den Fluoratomen in den axialen (F–Bi–F,  $169.7^\circ$ ) und den Kohlenstoffatomen in den äquatorialen Positionen (C–Bi–C,  $93.0^\circ$ ) ein. Die Bi–C-Bindungen (2.22 Å) sind im Durchschnitt und innerhalb einer Standardabweichung kürzer als die im neutralen  $\text{BiMe}_3$  (2.23–2.29 Å; durchschnittlich: 2.26 Å) oder im dreikernigen Komplex  $[(\text{BiMe}_2)_3(\text{Tm}^{\text{Bu}})_2]^+$  (2.24–2.27 Å; durchschnittlich: 2.25 Å  $\text{Tm}^{\text{Bu}} = \text{hydrotris}(2\text{-mercapto-1-tert-butylimidazolyl})\text{borat}$ )<sup>[19]</sup> und ähnlich zu denen in **2** (2.22–2.24 Å; durchschnittlich: 2.23 Å; Abbildung 2d). Die Verbindungen **1** und **2** sind die ersten Beispiele für wohldefinierte einkernige kationische Bismutalkylkomplexe.

Die weiche Natur der Lewis-Acidität von Verbindung **1**, die Abwesenheit neutraler Donor-Liganden und das Fehlen einer extremen sterischen Abschirmung veranlassten uns, ihr Verhalten gegenüber der weichen Lewis-Base  $\text{BiMe}_3$  zu untersuchen, mit dem Ziel eine bislang unbekannte Bi  $\rightarrow$  Bi Donor/Akzeptor-Bindung zu generieren. Die Reaktion von **1** mit  $\text{BiMe}_3$  in DCM ergab eine blassgelbe Lösung, aus der hellgelbe Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{BiMe}_2(\text{BiMe}_3)(\text{SbF}_6)]$  (**3**) in 88% Ausbeute isoliert wurden (Abbildung 3a). Eine UV/vis-spektroskopische Analyse lieferte eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 302 nm, welche leicht in den Bereich von  $\lambda > 400$  nm reicht (siehe Hintergrundinformationen). Basierend auf TD-DFT-Rechnungen und der Analyse der natürlichen Übergangsortitalen (NTO) mittels CAM-B3LYP wurde die  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Anregung ( $\lambda_{\text{calc}} = 289$  nm) einem  $n(\text{Bi}2) \rightarrow \sigma^*(\text{Bi}1-\text{Bi}2)$ -Übergang mit zusätzlichen  $\sigma(\text{Bi}2-\text{Me}) \rightarrow \sigma^*(\text{Bi}1-\text{Bi}2)$ -Beiträgen zugeschrieben (Abbildung 3b und Hintergrundinformationen). In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen führt die Geometrieoptimierung des  $\text{S}_1$ -Zustands zur Dissoziation der Bi–Bi-Bindung als Folge der Besetzung des  $\sigma^*(\text{Bi}1-\text{Bi}2)$ -Orbitals.

Eine Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **3** bestätigte zweifelsfrei die Bildung eines Addukts zwischen  $\text{BiMe}_3$  und  $[\text{BiMe}_2(\text{SbF}_6)]$  (Abbildung 3c, monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ). Die Bi  $\rightarrow$  Bi-Bindungslänge beläuft sich auf den bemerkenswert kleinen Wert von nur 3.00 Å. Dies liegt im Bereich von Bi–Bi-Bindungslängen, die für Dibismutane mit kovalenten Bi–Bi-Einfachbindungen und ohne Brückenliganden berichtet wurden, wie etwa  $\text{Bi}_2\text{Et}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  und  $\text{Bi}_2\text{Mes}_4$  (2.98–3.09 Å).<sup>[20,21]</sup> Alle Bi–C-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.21–2.24 Å und damit zwischen denen, die für die einzelnen Komponenten dieser Verbindung (d. h. **1** und  $\text{BiMe}_3$ ) ermittelt wurden. Beide Bismutatome in **3** zeigen eine Koordinationszahl von vier. Bi1 zeigt eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie. Dies ist ungewöhnlich für vierfach-koordinierte Bismut<sup>III</sup>-Verbindungen,<sup>[22]</sup> bei denen das Bismutzentrum in der Regel als Lewis-Säure fungiert, woraus bisphenoidale Koordinationsgeometrien resultieren.  $\text{BiMe}_3$  im Speziellen wurde bisher nur in  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{BiMe}_3)]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) als Donor an Übergangsmetallkomplexfragmente koordiniert.<sup>[16c]</sup> Die Winkelsummen der C–Bi–C-Winkel in diesen Verbindungen ( $297.0$ – $298.7^\circ$ ) sind größer als in unkoordiniertem  $\text{BiMe}_3$  ( $276.6^\circ$ ), aber noch größer in Verbindung **3** ( $302.4^\circ$ ), was auf einen bemerkenswert hohen Hybridisierungsgrad zwischen 6s und 6p-Bismut-Atomorbitalen in der  $\text{BiMe}_3$ -Einheit von **3** hinweist. Das Bi2-



Atom in **3** zeigt die erwartete bisphenoidale Koordinationsgeometrie mit  $[\text{SbF}_6]^-$  (Bi-F, 2.809 Å) und  $\text{BiMe}_3$  in den axialen Positionen. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen zeigen Analysen der natürlichen Bindungorbitale (NBO) von **3** eine ungewöhnlich große Hybridisierung zwischen den 6s und 6p-Orbitalen von Bi1, die zu einem Hybridorbital mit 37% s- und 63% p-Charakter führt (Atomkennzeichnung wie in Abbildung 3).<sup>[23]</sup> Dieses besetzte Hy-

**Abbildung 3.** a) Darstellung von  $[\text{BiMe}_2(\text{BiMe}_3)(\text{SbF}_6)]$  (**3**). b) Natürliche Übergangorbitale der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregung von **3**, bestimmt durch (TD-)DFT-Rechnungen (Isofläche: 0.04). c) Molekülstruktur von **3** im Festkörper.<sup>[31]</sup> Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): Bi1–C1, 2.219(18); Bi1–C2, 2.21(2); Bi1–C3, 2.223(18); Bi2–C4, 2.24(2); Bi2–C5, 2.24(2); Bi1–Bi2, 3.0005(11); Bi2...F3, 2.809; C1–Bi1–C2, 97.7(7); C2–Bi1–C3, 103.1(8); C1–Bi1–C3, 101.6(7); C4–Bi2–C5, 94.2(8). d) Untersuchung der Bi→Bi-Bindung in **3** mit NBO-, IBO- und EDA-NOCV-Analysen (Ladungsflüsse von rot nach blau, Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen). e)  $^1\text{H}$  VT-NMR-Spektren von **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; rote (blaue) Nummern geben die chemische Verschiebung (Integrale) der jeweiligen Resonanzen an.

bridorbital von Bi1 und ein unbesetztes („nicht-hybridisiert“) p-Orbital von Bi2 bilden die Bi→Bi-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, die stark in Richtung Bi1 polarisiert ist (Lokalisierung an Bi1: 79%). Dieser Bi→Bi-Wechselwirkung wurde ein Wiberg-Bindungsindex (WBI) von 0.52 zugeordnet, was im Vergleich zu den WBIs von 0.24, die für die dativen N→Bi-Wechselwirkungen in **2** gefunden wurden, relativ groß ist (ein WBI von 0.95 wird für die kovalente Bi–Bi-Einfachbindung in  $\text{Me}_2\text{Bi-BiMe}_2$  erhalten).

Die Beschreibung der Bi–Bi-Wechselwirkung in **3** als eine dative Bi→Bi-Bindung wird weiterhin bestätigt durch eine intrinsische Bindungsbonding-Orbital-(IBO)-Analyse und eine Energiepartitionsanalyse in Kombination mit der Methode der natürlichen Orbitale für die chemische Valenz (EDA-NOCV). Letztere schließt das Szenario der Elektronenpaarbindung aus, da die Orbitalwechselwirkungskomponente ( $\Delta E_{\text{orb}}$ ) bei homolytischer Bindungsspaltung größer (d.h. stärker negativ) ist als bei heterolytischer Bindungsspaltung (Abbildung 3d und Hintergrundinformationen). Darüber hinaus zeigt die Betrachtung der NOCV-Deformationsdichten, dass  $\Delta E_{\text{orb}}$  von der  $\sigma$ -Donation von Bi1 zu Bi2 dominiert wird ( $\Delta E_{\text{orb-}\sigma} = -29.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 87% von  $\Delta E_{\text{orb}}$ ) und für ca. 50% aller stabilisierenden Beiträge zwischen den  $\text{BiMe}_3$  und  $[\text{BiMe}_2][\text{SbF}_6]$ -Fragmenten in **3** verantwortlich ist.

Eine  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopische Analyse von **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 25 °C lieferte eine breite Resonanz (FWHM = 42 Hz) für alle fünf Methylgruppen der Verbindung (Abbildung 3e (oben)). Eine Koaleszenztemperatur von 16 °C wurde bestimmt, und das Aufspalten der breiten Resonanz in zwei scharfe Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 2:3 bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 1.97$  (9H) und 2.21 (6H) ppm wurde bei –40 °C beobachtet. In Übereinstimmung mit den  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei –40 °C zwei Resonanzen bei  $\delta = 26.1$  ppm ( $\text{BiMe}_3$ ) und 73.5 ppm ( $\text{BiMe}_2$ ). Damit erfahren die Resonanzen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3** im Fall der  $\text{BiMe}_2$ -Gruppe ( $\Delta\delta = 9.1$  ppm) und der  $\text{BiMe}_3$ -Einheit ( $\Delta\delta = 32.9$  ppm) im Vergleich zu den entsprechenden Signalen in Verbindungen **1** und im freien  $\text{BiMe}_3$  eine erhebliche bis starke Verschiebung zu höheren Frequenzen. Diese Ergebnisse zeigen, dass **3** bei niedriger Temperatur in Lösung eine quasi-statische Bindungssituation aufweist, wie sie die Lewis-Formel in Abbildung 3a mit einer Bi→Bi-Bindungswechselwirkung zeigt. Auf der Zeitskala des NMR-spektroskopischen Experiments bei Raumtemperatur in Lösung tauschen



anions ( $1.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[27]</sup> überein und zeigen seine praktische Relevanz bei Methylanionen-Austauschreaktionen von metallorganischen p-Block-Spezies. Die Methylaustausch-Reaktion [Gl. (1)]:



entspricht einer bimolekularen elektrophilen rückseitigen Substitutionsreaktion ( $S_{\text{E}2}$  (Rückseite)), d. h. dem elektrophilen Analogon der aus der organischen Chemie bekannten nukleophilen  $S_{\text{N}2}$ -Substitutionsreaktion. Der Methylaustausch entlang dieses Reaktionspfads wurde bisher kaum diskutiert, aber für heterobimetallische Systeme von späten Übergangsmetallverbindungen<sup>[28]</sup> und für hypothetische Systeme wie  $[\text{Li}_2\text{Me}]^+$  vorgeschlagen bzw. nachgewiesen.<sup>[29]</sup> Nach bestem Wissen der Autoren wird die Relevanz des Rückseiten- $S_{\text{E}2}$ -Methylaustausch nun zum ersten Mal für eine einfache, isolierbare, (pseudo-)homoleptische und homometallische Verbindung nachgewiesen. Die Isolierung von Verbindungen mit  $\text{Al}-(\mu_2\text{-sp}^2\text{-CH}_3)\text{-Al}$ -Strukturmotiven deutet darauf hin, dass es sich hierbei um ein allgemeineres Phänomen handeln könnte.<sup>[30]</sup>

Um die Rolle des Pniktogens bei  $S_{\text{E}2}$ -Methylaustauschreaktionen zu beleuchten, wurden Modellverbindungen  $[\text{Pn}_2\text{Me}_5]^+$  (**7-Pn**) mittels DFT-Berechnungen untersucht ( $\text{Pn} = \text{N-Bi}$ ). Diese Berechnungen zeigen, dass solche Transformationen für das schwerste Homolog Bismut am günstigsten sind, was seine einzigartige Kombination aus weicher Lewis-Acidität und relativ schwacher  $\text{Pn-Me}$ -Bindung unterstreicht, die eine reversible  $\text{Bi-C}$ -Bindungsspaltung ermöglicht (siehe Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das erste Beispiel für ein einkerniges Dialkylbismut-Kation in Form von  $[\text{BiMe}_2(\text{SbF}_6)]$  (**1**) synthetisiert, isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Die Reaktion von **1** mit  $\text{BiMe}_3$  liefert  $[\text{BiMe}_2(\text{BiMe}_3)(\text{SbF}_6)]$  (**3**) mit dem beispiellosen Strukturmotiv einer  $\text{Bi}^{\text{III}} \rightarrow \text{Bi}^{\text{III}}$ -Wechselwirkung. Der Methylaustausch in **3** verläuft bei Raumtemperatur in Lösung schnell, und es wird angenommen, dass er über eine anfängliche Dissoziation der  $\text{Bi} \rightarrow \text{Bi}$ -Bindung erfolgt, gefolgt von der Bildung eines Zwischenprodukts mit einem trigonal planaren ( $\text{sp}^2$ -hybridisierten) Methylanion. Dies entspricht einem Mechanismus über eine Rückseiten- $S_{\text{E}2}$ -Reaktion, der für heterobimetallische späte Übergangsmetallkomplexe beschrieben wurde, aber bislang für den Methylaustausch in der Hauptgruppenchemie kaum in Betracht gezogen oder gar als Konzept identifiziert wurde und möglicherweise häufiger vorkommt als bisher angenommen. Diese Ergebnisse unterstreichen die ungewöhnlichen Eigenschaften von kationischen Bismut-Spezies als Lewis-Säuren mit der Fähigkeit zur reversiblen  $\text{Bi-C}$ -Bindungsspaltung, die wir in zukünftigen synthetischen und katalytischen Anwendungen nutzen wollen.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Bismut · elektrophile Substitution · kationische Spezies · Lewis-Acidität · Methylaustausch

- [1] a) P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177; b) C. Weetman, S. Inoue, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4213–4228.
- [2] F. A. Paneth, H. Loleit, *J. Chem. Soc.* **1935**, 366–371.
- [3] a) A. J. Ashe, E. G. Ludwig, *Organometallics* **1982**, *1*, 1408; b) A. J. Ashe, E. G. Ludwig, J. Oleksyszyn, *Organometallics* **1983**, *2*, 1859–1866.
- [4] Einen Übersichtsartikel (a) und Beispiele neuerer Arbeiten über Dibismutane (b–f) finden Sie unter: a) H. J. Breunig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 621–631; b) C. Knispel, C. Limberg, C. Tschersich, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10794–10796; c) L. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, A. Soran, C. Silvestru, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2341–2346; d) M.-G. Zhao, T.-T. Hao, X. Zhang, J.-P. Ma, J.-H. Su, W. Zheng, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12678–12681; e) J. Ramler, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14551–14555; f) T. Dunaj, K. Dollberg, C. Ritter, F. Dankert, C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 870–878.
- [5] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78–80.
- [6] a) G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 707–710; b) K. H. Whitmire, K. S. Raghuvier, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, R. F. See, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2778–2780; c) K. H. Whitmire, M. Shieh, C. B. Lagrone, B. H. Robinson, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, R. F. See, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2798–2807; d) C. Esterhuysen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3518–3529.
- [7] a) L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1838–1839; b) D. Dai, M.-H. Whangbo, A. Ugrinov, S. C. Sevov, F. Wang, L. Li, A. Villesuzanne, A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Bueker, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1675–1683; c) H.-T. Sun, T. Yonezawa, M. M. Gillett-Kunnath, Y. Sakka, N. Shirahata, S. C. Rong Gui, M. Fujii, S. C. Sevov, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20175–20178.
- [8] a) B. Eberle, H. Sontag, R. Weber, *Chem. Phys.* **1985**, *92*, 417–422; b) B. Eberle, H. Sontag, R. Weber, *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 751–755; c) K. Balasubramanian, D. W. Liao, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3064–3073; d) D. P. Mukhopadhyay, D. Schleier, S. Wirsing, J. Ramler, D. Kaiser, E. Reusch, P. Hemberger, T. Preitschopf, I. Krummenacher, B. Engels, I. Fischer, C. Lichtenberg, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7562–7568.
- [9] a) J. I. Schweizer, M. G. Scheibel, M. Diefenbach, F. Neumeyer, C. Würtele, N. Kulminskaya, R. Linser, N. Auner, S. Schneider, M. C. Holthausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1782–1786; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1814–1818; b) W.-P. Leung, W.-H. Kwok, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1145–1146; c) Y. Xiong, T. Szilvási, S. Yao, G. Tan, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11300–11303.
- [10] a) S. S. Chitnis, A. P. M. Robertson, N. Burford, B. O. Patrick, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6545–6555; b) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4231–4235; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4303–4307.
- [11] a) J. J. Weigand, S. D. Riegel, N. Burford, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7969–7976; b) S. S. Chitnis, E. MacDonald, N. Burford, U. Werner-Zwanziger, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7359–7361; c) H. Althaus, H. J. Breunig, E. Lork, *Chem. Commun.* **1999**, 1971–1972; d) N. L. Kilah, M. L. Weir, S. B. Wild, *Dalton Trans.* **2008**, 2480–2486; e) A. P. M. Robertson, P. A. Gray, N. Burford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6050–6069; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6162–6182.
- [12] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5066–5067.

- [13] a) C. J. Carmalt, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, C22–C24; b) J. Ramler, K. Hofmann, C. Lichtenberg, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3367–3376; c) J. Ramler, K. Radacki, J. Abbenseth, C. Lichtenberg, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 9024–9034; d) J. Ramler, J. Poater, F. Hirsch, B. Ritschel, I. Fischer, F. M. Bickelhaupt, C. Lichtenberg, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4169–4176; e) B. Ritschel, C. Lichtenberg, *Synlett* **2018**, *29*, 2213–2217; f) B. Ritschel, J. Poater, H. Dengel, F. M. Bickelhaupt, C. Lichtenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3825–3829; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3887–3891; g) H. Dengel, C. Lichtenberg, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18465–18475; h) C. J. Carmalt, D. Walsh, A. H. Cowley, N. C. Norman, *Organometallics* **1997**, *16*, 3597–3600; i) M. Bao, T. Hayashi, S. Shimada, *Organometallics* **2007**, *26*, 1816–1822; j) R. Kannan, S. Kumar, A. P. Andrews, E. D. Jemmis, A. Venugopal, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9391–9395; k) S. S. Chitnis, N. Burford, A. Decken, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7242–7248; l) M. Olaru, D. Duvinage, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10080–10084; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10237–10241; m) R. J. Schwamm, B. M. Day, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3778–3787.
- [14] C. Lichtenberg, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4483–4495.
- [15] J. Ramler, C. Lichtenberg, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10250–10258.
- [16] a) A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4222–4225; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4351–4353; b) N. J. Holmes, W. Levason, M. Webster, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 111–115; c) H. J. Breunig, T. Borrmann, E. Lork, O. Moldovan, C. I. Raț, R. P. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 427–432; d) J. Ramler, C. Lichtenberg, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7120–7138.
- [17] T. Louis-Goff, A. L. Rheingold, J. Hyvl, *Organometallics* **2020**, *39*, 778–782.
- [18] Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen chemischen Verschiebungen von **1** sind ebenfalls deutlich höher als die des Ausgangsmaterials  $\text{BiMe}_2\text{Cl}$  ( $\Delta\delta(^1\text{H}) = +0.48$  ppm;  $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = +29.7$  ppm). Eine Verschiebung zu einer deutlich höheren Frequenz wurde auch für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Resonanz der bismutgebundenen Methylgruppe in  $[\text{BiMe}(\text{CMe}_2\text{O})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]$  im Vergleich zu  $\text{BiMe}_3$  festgestellt: S. Shimada, M. L. N. Rao, M. Tanaka, *Organometallics* **2000**, *19*, 931–936.
- [19] a) M. Bao, T. Hayashi, S. Shimada, *Dalton Trans.* **2004**, 2055–2056; b) S. Schulz, A. Kuczkowski, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, R. Haack, *Organometallics* **2013**, *32*, 5445–5450.
- [20] a) F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 507–508; b) L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 180–182; c) A. Kuczkowski, S. Heimann, A. Weber, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Organometallics* **2011**, *30*, 4730–4735; d) siehe außerdem Ref. [4].
- [21] Eine große Bi–Bi-Bindungslänge von 3.18 Å wurde für ein Dibismutan mit sperrigen Liganden berichtet, welches eine Homolyse der Bi–Bi-Bindung in Lösung in einer Gleichgewichtsreaktion zeigt: S. Ishida, F. Hirakawa, K. Furukawa, K. Yoza, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11172–11176; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11354–11358.
- [22] a) A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2004**, *23*, 3615–3621; b) A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2605–2611; c) A. Kuczkowski, F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2000**, *19*, 5758–5762.
- [23] Laut NBO-Analyse von  $\text{BiMe}_3$  tragen die Bismut-Atomorbitale (AOs) zu den Bi–C-Bindungen mit Anteilen von 6.6% (6s(Bi) AO) und 93.4% (6p(Bi) AOs) bei.
- [24] H. J. Breunig, M. Denker, E. Lork, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1005–1006; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1081–1082.
- [25] C. Hering, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villingner, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8212–8224.
- [26] a) N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 248–249; b) A. W. Laubengayer, W. F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 477–479; c) C. P. Poole, H. E. Swift, J. F. Itzel, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2576–2580; d) K. C. Williams, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5460–5465; e) M. B. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 211–217; f) T. L. Brown, L. L. Murrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 378–384; g) R. L. Kieft, T. L. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 289–298.
- [27] C. E. Dykstra, M. Hereld, R. R. Lucchese, H. F. Schaefer, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 4071–4075.
- [28] a) A. Adin, J. H. Espenson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 653–654; b) H. L. Fritz, J. H. Espenson, D. A. Williams, G. A. Molunder, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2378–2381; c) G. Köbrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 382–393; *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 453–465; d) D. Serra, M.-E. Moret, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8914–8926; e) M.-E. Moret, D. Serra, A. Bach, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2873–2877; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2935–2939.
- [29] a) E. D. Jemmis, J. Chundrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 527–533; b) I. Fernández, E. Uggerud, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8620–8626.
- [30] a) E. Ihara, V. G. Young, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8277–8278; b) C. Stuhl, C. Maichle-Mössner, R. Anwunder, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14254–14268; c) E. Y. X. Chen, K. A. Abboud, *Organometallics* **2000**, *19*, 5541–5543.
- [31] Die Hinterlegungsnummern 2080851, 2080852, and 2080853 erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

Manuskript erhalten: 16. Juli 2021

Veränderte Fassung erhalten: 9. August 2021

Akzeptierte Fassung online: 11. August 2021

Endgültige Fassung online: 6. September 2021