

Preliminary communication

DARSTELLUNG VON TRIS(*o*-DEUTEROPHENYL)BISMUT UND BIS(*o*-DEUTEROPHENYL)BISMUTBROMID. ZUORDNUNG DES PARAMAGNETISCH VERSCHOBENEN ^1H -NMR-SIGNALS

U. PRAECKEL und F. HUBER*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund, D-4600 Dortmund 50 (Deutschland)

(Eingegangen den 22. September 1982)

Summary

$(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D})_3\text{Bi}$ was prepared from BiCl_3 and the Grignard reagent obtained from $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClD}$ (gained by solvolysis of the Grignard reagent from $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$ by CH_3COOD). Redistribution of $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D})_3\text{Bi}$ and BiBr_3 afforded $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D})_2\text{BiBr}$. It is demonstrated, that the paramagnetically shifted ^1H NMR signal observed in phenyl derivatives of bismuth has to be assigned to *ortho*-protons.

In den ^1H -NMR-Spektren von Ph_3Bi [1] ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) und anderen phenylsubstituierten Bi-Verbindungen [vgl. z.B. 2,3] wird eine paramagnetische Verschiebung einzelner Signale von Phenylprotonen beobachtet, wobei das Ausmass der Verschiebung von Zahl und Elektronegativität der ausser den Phenylgruppen am Bi gebundenen Substituenten abhängt. Auf Grund von Anisotropieüberlegungen lassen sich die zu tieferem Feld verschobenen Signale, wie bei Phenylquecksilberverbindungen [4], den *ortho*-Protonen zuordnen [2].

Um den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Zuordnung zu führen, haben wir Tris(*o*-deuterophenyl)bismut hergestellt, um dessen ^1H -NMR-Spektrum mit dem des Triphenylbismuts zu vergleichen. Wie Fig. 1 zeigt, bleibt die Einführung eines D in *ortho*-Position am Phenylring ohne Einfluss auf die an Ph_3Bi beobachtete chemische Verschiebung (δ 7.71 ppm (*o*-H), δ 7.29 ppm (*m*-H + *p*-H); 0.5 molar in Aceton- d_6). Es ist allerdings deutlich zu erkennen, dass das Integrationsverhältnis *o*-H/(*m*-H + *p*-H) in Ph_3Bi 2/3, in $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D})_3\text{Bi}$ dagegen nur noch 1/3 beträgt. Im ^1H -NMR-Spektrum von $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D})_2\text{BiBr}$, das wir ebenfalls erstmals darstellen konnten, zeigt sich bei Lagekonstanz der Signale (δ 8.25 ppm (*o*-H), δ 6.95–7.70 ppm (*m*-H + *p*-H); 0.5 molar in DMSO- d_6) ein Protonenverhältnis von 1/3 (*o*-H/(*m*-H + *p*-H)). Es ist folglich richtig, die para-

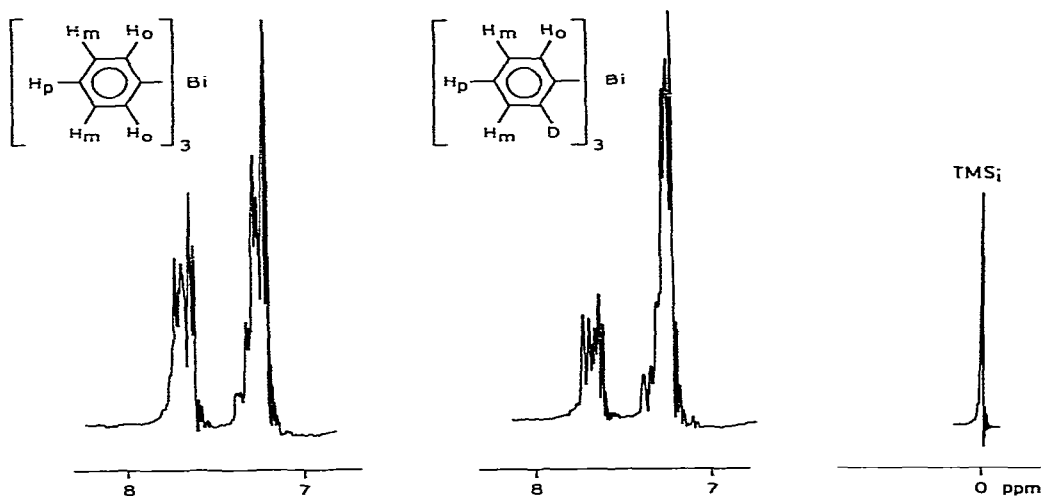


Fig. 1. ^1H -NMR Spektren von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$ und $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D})_3\text{Bi}$ in Aceton- d_6 ($c \approx 0.5$ mol/l; Messtemperatur 37°C).

magnetisch verschobenen Signale im ^1H -NMR-Spektrum von phenylsubstituierten Bismutverbindungen den *ortho*-Protonen zuzuordnen.

Experimenteller Teil

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Perkin–Elmer 90 MHz Gerät R32 aufgenommen.

***o*-Deuteriochlorbenzol.** Eine aus 0.428 mol Mg und 0.392 mol $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$ [5] (96.8%ig) in 150 ml Diethylether (abs.) hergestellte Grignard-Lösung wurde bei -12°C mit 0.75 mol CH_3COOD in 50 ml Diethylether (abs.) solvolysiert. Nach Abfiltrieren und Waschen des Rückstands wurde das Filtrat mit 10%iger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wurde fraktioniert destilliert. Ausbeute: 48.3%. Kp. $134\text{--}136^\circ\text{C}/760$ mmHg; $n_D^{25} = 1.5218$ (1.5210 [6]).

Tris(*o*-deuterophenyl)bismut. $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D})_3\text{Bi}$ wurde analog Ph_3Bi [7] aus 0.02 mol BiCl_3 , 0.067 mol $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClD}$ und 0.074 mol Mg in Diethylether (abs.) hergestellt. Ausbeute: 69.5%. Schmp. $73.5\text{--}74.0^\circ\text{C}$ (unkorr.) nach Umkristallisation aus Ethanol. Gef.: C, 48.9; H, 4.3; Bi, 47.3. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{D}_3\text{Bi}$ ber.: C, 48.8; H, 4.1; Bi, 47.2%.

Die im IR- (CsBr-Pressling) und Raman-Spektrum bei 2247 cm^{-1} auftretende neue Bande wird $\nu(\text{C}\text{--D})$ zugeordnet.

Massenspektrum (70 eV, 140°C ; rel. Häufigkeit in %): 365(2), $(\text{C}_6\text{H}_4\text{D})_2\text{Bi}^+$; 287(70), $\text{C}_6\text{H}_4\text{DBi}^+$; 209(100), Bi^+ ; 156(3), $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{D}_2^+$; 155(1), $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{D}_2^+$; 78(3), $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}^+$; 52(5), $\text{C}_4\text{H}_2\text{D}^+$.

Die Verbindung kristallisiert wie Ph_3Bi [8] in der Raumgruppe $C2/c$.

Elementarzelle: a 2781(1), b 578.9(1), c 2048.1(1) pm; β $114.51(4)^\circ$.

Bis(*o*-deuterophenyl)bismutbromid. $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D})_2\text{BiBr}$ wurde analog Ph_2BiBr [9] durch Umsetzung von 0.005 mol $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D})_3\text{Bi}$ mit 0.0025 mol BiBr_3 in Diethylether (abs.) hergestellt. Ausbeute: 85.3%. Schmp. $152\text{--}154^\circ\text{C}$ (unkorr.). Gef.: C, 32.3; H, 2.7; Bi, 46.9. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{D}_2\text{BiBr}$ ber.: C, 32.4; H, 2.7; Bi, 47.0%.

Dank. Den Herren Dr. H. Preut und Dipl.-Chem. K.-D. Fuhrmann danken wir für die Bestimmung der Elementarzelle und die Aufnahme der NMR Spektren, dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 L.N. Petrov, V.P. Sivkov, V.V. Avrorin and V.E. Zhuravlev, *Vestn. Leningr. Univ., Fiz., Khim.*, **26** (1971) 113.
- 2 B.C. Smith and C.B. Waller, *J. Organometal. Chem.*, **32** (1971) C11.
- 3 P. Bras, H. Herwijer and J. Wolters, *J. Organometal. Chem.*, **212** (1981) C7.
- 4 V.S. Petrosyan and O.A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, **76** (1974) 123.
- 5 J.L. Hartwell, *Org. Synth., Coll. Vol. III*, Wiley, New York, 1955, p. 185.
- 6 J.D. Roberts, D.A. Semenov, H.E. Simmons, jr. and L.A. Carlsmith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78** (1956) 601.
- 7 F.F. Blicke, U.O. Oakdale and F.D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53** (1931) 1025.
- 8 D.M. Hawley and G. Ferguson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2059.
- 9 H. Gilman and H.L. Yablunsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63** (1941) 207.