

Preliminary communication

SPALTUNG VON TRIPHENYLBISMUTAN MIT KALIUM. BILDUNG VON TETRAPHENYLDIBISMUTAN UND DIPHENYL(ETHYL)BISMUTAN

HANS JOACHIM BREUNIG* und DITMAR MÜLLER

Universität Bremen, FB 02 (Chemie), Postfach 330 440, D 2800 Bremen 33 (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. Juni 1983)

Summary

Cleavage of Ph_3Bi with K in tetrahydrofuran gives Ph_2BiK and PhK . Ph_2BiK reacts with $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ to form $\text{Ph}_2\text{BiBiPh}_2$. Ph_2BiEt is obtained from Ph_2BiK and EtBr .

Trialkylbismutane reagieren mit Na in flüssigen NH_3 zu Dialkylbismutiden, die durch Umsetzung mit 1,2-Dihalogenethanen zu Tetraalkyldibismutanen verknüpft werden [1–3]. Die entsprechende Reaktionsfolge ist im Fall von Ph_3Bi dadurch erschwert, dass mit Na in flüssigen NH_3 alle Phenylgruppen abgespalten werden können [4].

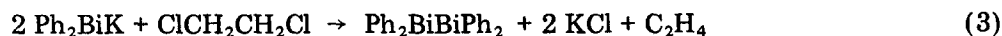
Wird jedoch Ph_3Bi mit K in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt, so entsteht eine intensiv rotorange Lösung von Kaliumdiphenylbismutid und Phenylkalium (Gl. 1).



Die Identifizierung dieser Produkte gelingt durch Zugabe von EtBr . Unter Entfärbung werden Ethylbenzol und Diphenylethylbismutan, eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit gebildet (Gl. 2).



Durch Reaktion von Ph_2BiK mit $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ im Molverhältnis 2/1 entsteht Tetraphenyldibismutan als orange gefärbter, bei Raumtemperatur stabiler Feststoff (Gl. 3).



Ph_4Bi_2 löst sich gut in Toluol und ist, besonders in Lösung, luftempfindlich; Beim Abkühlen auf -196°C wird Ph_4Bi_2 , ebenso wie Me_4Bi_2 und Et_4Bi_2 [1], gelb. Über die Darstellung von Ph_4Bi_2 aus Ph_2BiCl und Na wurde erst in jüngster Zeit berichtet [5].

Orientierende Versuche zeigten bereits, dass Ph_4Bi_2 auch als Komplexligand fungieren kann. Bei der Umsetzung einer Lösung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$, die durch Bestrahlen von $\text{W}(\text{CO})_6$ in THF hergestellt wurde, mit der halbmolaren Menge an Ph_4Bi_2 entsteht ein farbloser, in n-Pentan schwerlöslicher Feststoff, dessen IR-Spektrum die für PhBi - und $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten typischen Muster aufweist ($\nu(\text{CO})$ 2080m, 1980s, 1930st cm^{-1}). Dies ist ein Indiz für die Bildung von $(\text{CO})_5\text{WBiPh}_2\text{-BiPh}_2\text{W}(\text{CO})_5$. Weitere Untersuchungen zur Struktur dieses Komplexes werden gegenwärtig durchgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Feuchtigkeitsausschluss unter Argon durchgeführt.

Diphenyl(ethyl)bismutan. 1.1 g (2.5 mmol) Ph_3Bi wurden in 80 ml THF mit 0.2 g (5 mmol) Kalium in Form kleiner Stücke versetzt und mehrere Stunden bei 25°C gerührt; Bei -40°C wurden langsam 545 mg (5 mmol) EtBr zugegeben. Dabei entfärbte sich die rote Reaktionslösung. Nach der Entfernung von Ethylbenzol ($^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) 1.25 ppm T, 3.65 ppm Q, 8.1 ppm S; Lit. [6], ident. Werte) und THF im Vakuum wurde der Rückstand mit n-Pentan/Toluol extrahiert. Erneutes Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum ergab 0.38 g (39% d.Th.) Ph_2BiEt als farblose Flüssigkeit, die durch Destillation im Kugelrohr bei 130°C gereinigt wurde. ($^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) 1.8–2.1 M, 7.2–7.4, 7.5–7.9 ppm M; MS (30 eV, 30°C) m/z (rel. Intensität %): 392 (3) M^+ , 364 (4) $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 363 (40) Ph_2Bi , 286 (60) PhBi , 209 (100) Bi; Gef.: C, 42.55; H, 3.73; Bi, 53.0. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Bi}$ ber.: C, 42.87; H, 3.83; Bi, 53.3%). Neben Ph_2BiEt lassen sich im MS auch geringe Mengen an PhBiEt_2 (m/z 344 M^+ , 315 $M^+ - \text{Et}$) identifizieren.

Tetraphenyldibismutan. Zu einer, wie oben beschrieben, aus Ph_3Bi und Kalium hergestellten Reaktionslösung wurden bei -40°C langsam 0.5 g (5 mmol) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ gegeben. Dabei entfärbte sich die Reaktionslösung und es entwickelte sich C_2H_4 . Nach Entfernung des THF im Vakuum wurde erst mit n-Pentan zur Abtrennung von überschüssigem Ph_3Bi und dann mit Toluol ausgewaschen. Im Rückstand verblieben KBr und Bi. Einengen der gelb-orange gefärbten Toluollösung ergab 0.36 g (40% d.Th.) Ph_4Bi_2 ($^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) 7.1–7.4 M, 7.45–7.75 ppm M; MS (25 eV, 160°C) m/z (rel. Intensität %): 726 (1) M^+ , 725 (1), 649 (1) Ph_3Bi_2^+ , 648 (5), 440 (1) Ph_3Bi , 439 (3), 363 (6), 286 (100) PhBi , 209 (20); Gef.: C, 40.01; H, 2.83; Bi, 57.0. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Bi}_2$ ber.: C, 39.69; H, 2.78; Bi, 57.5%).

Dank. Wir danken Frau I. Erxleben für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 H.J. Breunig und D. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 439.
- 2 A.J. Ashe und E.G. Ludwig, *Organometallics*, **1** (1982) 1408.
- 3 H.J. Breunig und D. Müller, *Z. Naturforsch. B*, **38** (1983) 125.
- 4 R.A. Rossi und J.F. Bunnett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 112.
- 5 (a) F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi und R. Poli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 507;
(b) vgl. zu Ph_4Bi_2 auch E.O. Fischer und R. Reitmeier, *Z. Naturforsch. B*, **38** (1983) 582.
- 6 C.J. Pouchert und J.R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Vol. IV, Milwaukee, 1974.