

GERHARD BÄHR und GÜNTER ZOCHÉ
 ÜBER FARBIGE WISMUTTRIBENZYLE

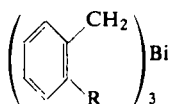
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald
 (Eingegangen am 30. April 1957)

Herrn Professor Helferich zum 70. Geburtstag

Darstellung und Eigenschaften von Wismuttribenzyl sowie einigen *o*-halogensubstituierten Wismuttribenzylen werden mitgeteilt. Die Verbindungen sind farbig (gelb bis orange) und sehr empfindlich gegen Sauerstoff, auch gegen Licht; sie sind im ganzen mit den entsprechenden Bleitetraabenzylen vergleichbar.

Anläßlich einer Untersuchung über Bleitetraabenzyle¹⁾ äußerten wir die Vermutung, daß die Wismuttribenzyle ähnliche Besonderheiten zeigen sollten, was sich durchaus bestätigte: wie jene, sind auch die Wismuttribenzyle farbig, gegen Sauerstoff, nicht aber gegen Wasser hochempfindliche Substanzen. Somit bietet das Wismut ein weiteres Beispiel dafür, daß innerhalb der mittleren Hauptgruppen des Periodensystems jeweils erst bei dem ausgeprägtest metallischen Element die Bindung an den Benzylrest auffallende Eigenschaften, vor allem Farbigkeit und gesteigerte Labilität, bewirkt. Farblos sind die einfachen Wismuttrialkyle und -triaryle (bis auf nitrierte Typen, deren gelbe Farbe aber nichts mit der Bindung Bi-C zu tun hat) — erst neuerdings wurde im Wismuttricyclopentadienyl ein farbiges Wismuttriorganyl beschrieben²⁾. Auch Antimontribenzyl ist farblos.

Kristallisiert erhielten wir die Wismuttribenzyle I—III³⁾:



- I: R=H Wismuttribenzyl, hellgelb (ganz schwach grünstichig), Schmp. 64.5—65.5°
 II: R=Cl Wismut-tris-*o*-chlorbenzyl, zitronengelb, Schmp. 54°
 III: R=Br Wismut-tris-*o*-brombenzyl, orangegelb, Schmp. 83—84°

Darstellung, Handhabung und Aufbewahrung der Wismuttribenzyle erfordern strengsten Ausschluß von Sauerstoff, auch Lichtschutz ist geboten. Besonders empfindlich sind Lösungen, die sich durch Spuren kolloid ausgeschiedenen Wismuts bald grünschwarz färben.

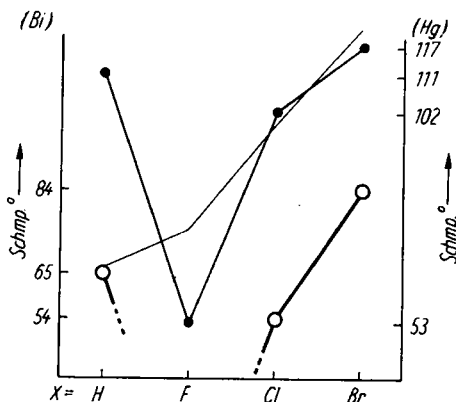
Die Wismuttribenzyle I bis III entstehen bei der Umsetzung von wasserfreiem Wismuttrichlorid mit den betreffenden Grignard-Verbindungen in Äther bei –20° unter Stickstoff; bei Raumtemperatur erhält man fast nur Wismutmetall neben den betreffenden Dibenzylen. Die (nicht ganz einfache) Reindarstellung von I—III erfordert einige Kunstgriffe, die im Versuchsteil ausgeführt sind. Am Beispiel der Verbindung II erwiesen kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ein-

¹⁾ G. BÄHR und G. ZOCHÉ, Chem. Ber. **88**, 542 [1955].

²⁾ E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Angew. Chem. **69**, 205 [1957].

³⁾ Wismut-tris-*o*-fluorbenzyl erhielten wir bisher nur als gelbes Öl im nicht analysenreinen Zustande, sein Schmp. dürfte aber unterhalb der Schmp. der übrigen Wismuttribenzyle liegen.

fache Molekulargröße. Die Abbild. zeigt die Ähnlichkeit im Gang der Schmelzpunkte von Wismut- und Quecksilberbenzyle⁴⁾ — zum Vergleich sind auch die Schmelzpunkte entsprechender Bleitetrabenzyle angedeutet; man sieht, daß in allen drei Verbindungsreihen die *o*-fluorierten Metallbenzyle am tiefsten schmelzen. — Die thermische Beständigkeit des Wismuttribenzyls ist nicht groß; schon bei 150° unter Stickstoff ist an der Abscheidung von schwarzem Wismut beginnende Zersetzung erkennbar.



Schmelzpunkte der Verbindungen: Bi $[\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X}(o)]_3$ —○—; Hg $[\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X}(o)]_2$ —●—; Pb $[\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X}(o)]_4$ —

Einige Beispiele mögen die Reaktionsfähigkeit des Wismuttribenzyls beleuchten: Mengen von einigen Gramm oxydieren sich an Luft unter Rauchentwicklung⁵⁾, gelöst reagiert es mit Jod in Benzol (geringer Überschuß) zu Wismut(III)-jodid, aus alkoholischer Silbernitratlösung scheidet es sofort Silber ab, zunächst kolloid, später als Spiegel. Schwefel, in Schwefelkohlenstoff gelöst, läßt einen glänzenden Spiegel von Wismutsulfid entstehen; Kaliumpermanganat in Aceton wird sogleich unter Bildung von Mangan(IV)-oxyd reduziert. Metallisches Natrium scheidet aus I-Lösung langsam schwarzes, metallisches Wismut aus.

Sollte es gelingen, Thalliumtribenzyle zu synthetisieren, so sind hier u. E. ähnliche Verhältnisse zu erwarten. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Wismuttribenzyl (I)*: Eine aus 64 g (0.5 Mol) *Benzylchlorid* und 15 g Magnesium in 300–400ccm Äther bereitete *Grignard-Lösung* wird gekühlt und zu der auf -20° vorgekühlten Lösung von 50 g (0.16 Mol) *Wismut(III)-chlorid* in 300ccm Äther unter kräftigem Rühren unter Stickstoff und Ausschluß direkten Lichtes langsam zugegeben. Danach läßt man auf Raumtemp. erwärmen, kocht 15 Min. unter Rückfluß (Wasserbad) und zerstört nach erneuter Kühlung im Eisbad durch Zutropfen von möglichst wenig Wasser überschüssige Grignard-Verbindung. Die gelbe äther. Lösung läßt sich vom zähen Schlamm des Ungelösten, das er-

⁴⁾ *o*-Halogensubstituierte Quecksilberbenzyle sind beschrieben in der Diplomarbeit G. ZOCHÉ, Greifswald 1955.

⁵⁾ Wismuttribenzyl scheint noch empfindlicher gegen Sauerstoff zu sein als Bleitetrabenzyl, es schließt sich hierin den Verbindungen BiR_3 mit aliphatischem R an.

schöpfend mit Äther ausgezogen wird, gut abhebern. Die vereinigten Ätherauszüge versetzt man mit 0.5 l Wasser und destilliert bei Stickstoff-Unterdruck (nicht über 30 Torr) etwa 250ccm Wasser, das wasserdampfflüchtige organische Beiprodukte mitnimmt, ab. Das rohe *I* liegt dann als gelbes Öl unter dem Restwasser, erstarrt bald, wird vorsichtig unter Wasser zerkleinert, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das trockene Produkt löst man in siedendem Äthanol, filtriert durch Papier (nicht Glasfritte) und erhält so 17 g (21% d. Th.) an Reinkristallisat⁶⁾, das man i. Vak. trocknet. Gelbe, schuppige Kristallaggregate mit ganz leichtem Stich ins Grünliche. Schmp. 64.5—65.5°, Zers.-P. 150°. *I* ist gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und wird unter Stickstoff im Dunkeln aufbewahrt.

$C_{21}H_{21}Bi$ (482.4) Ber. C 52.29 H 4.39 Bi 43.33
Gef. C 52.36, 52.48 H 4.36, 4.35 Bi 42.92, 42.85

2. *Wismut-tris-o-chlorbenzyl (II)*: Unter analogen Bedingungen wie bei *I* wird die *Grignard-Verbindung* aus 40 g *o*-Chlorbenzylbromid und 7 g Magnesium mit 19.5 g *Wismut(III)-chlorid* in 200ccm Äther umgesetzt (Mol.-Verhältnis $BiCl_3 : o-Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br = 1:3.2$). Nach der Zersetzung überschüssiger Grignard-Verbindung mit Wasser zieht man den Bodenschlamm mit warmem Benzol aus; nach Umkristallisieren aus Isopropylalkohol erhält man *II* in feinen, zitronengelben Kristallen vom Schmp. 54°. Ausb. 22 g (= 56% d. Th., bezogen auf *o*-Chlorbenzylbromid).

$C_{21}H_{18}Cl_3Bi$ (585.7) Ber. C 43.06 H 3.10 Cl 18.16 Bi 35.68
Gef. C 43.13, 43.06 H 3.12, 3.11 Cl 18.07, 18.10 Bi 35.50, 35.60
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol unter Stickstoff) 581, 583

3. *Wismut-tris-o-brombenzyl (III)*: Unter den gleichen Bedingungen wie bei *I* wird eine *Grignard-Lösung* aus 50 g *o*-Brombenzylbromid und 7 g Magnesium mit 19.5 g *Wismut(III)-chlorid* in Äther umgesetzt (Mol.-Verhältnis $BiCl_3 : o-Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br = 1:3.2$). Der graugrüne Sirup des Rohproduktes erstarrt erst beim 2-täg. Trocknen über konz. Schwefelsäure i. Vak. zu einer halbfesten Masse. Man kristallisiert aus 200ccm *n*-Butanol und impft mit einem kleinen Kristall, weil sonst zuerst ölige Abscheidung erfolgt und das spätere Kristallisat weniger rein anfällt. Fehlen Impfkristalle, so hilft folgender Kunstgriff: Beim ersten Auftreten der (Emulsions-)Trübung während des langsamen Abkühlens kühlt man die Gefäßwand in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels von außen mit einem Eisstückchen. Von der so gekühlten Stelle aus verbreitet sich das Wachstum reiner Kristalle. Die leuchtend orangegelben Kristalle befreit man nach dem Abfiltrieren und Waschen durch längeres Abpumpen bei 50° von anhaftendem Lösungsmittel. Schmp. 83—84°, Zers.-P. 170—180° (unter Stickstoff). Ausb. 21 g (= 55% d. Th., bezogen auf *o*-Brombenzylbromid).

$C_{21}H_{18}Br_3Bi$ (719.1) Ber. C 35.07 H 2.52 Br 33.34 Bi 29.06
Gef. C 35.16, 35.23 H 2.54, 2.50 Br 33.48, 33.23 Bi 28.98, 28.89

⁶⁾ Die an *I* noch reichen alkoholischen Mutterlaugen wurden nicht aufgearbeitet, da es zunächst auf Gewinnung möglichst reiner Fraktionen ankam.

© Verlag Chemie, GmbH. 1957

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 046381 chemieverl wnh.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.—; Einzelheft DM 16.—. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.