

**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  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  with K in tetrahydrofuran gives  $\text{Ph}_2\text{BiK}$  and  $\text{PhK}$ .  $\text{Ph}_2\text{BiK}$  reacts with  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  to form  $\text{Ph}_2\text{BiBiPh}_2$ .  $\text{Ph}_2\text{BiEt}$  is obtained from  $\text{Ph}_2\text{BiK}$  and  $\text{EtBr}$ .

---

Trialkylbismutane reagieren mit Na in flüssigen  $\text{NH}_3$  zu Dialkylbismutiden, die durch Umsetzung mit 1,2-Dihalogenethanen zu Tetraalkyldibismutanen verknüpft werden [1—3]. Die entsprechende Reaktionsfolge ist im Fall von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  dadurch erschwert, dass mit Na in flüssigen  $\text{NH}_3$  alle Phenylgruppen abgespalten werden können [4].

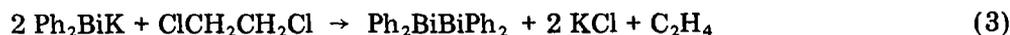
Wird jedoch  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  mit K in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt, so entsteht eine intensiv rotorange Lösung von Kaliumdiphenylbismutid und Phenylkalium (Gl. 1).



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



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



$\text{Ph}_4\text{Bi}_2$  löst sich gut in Toluol und ist, besonders in Lösung, luftempfindlich; Beim Abkühlen auf  $-196^\circ\text{C}$  wird  $\text{Ph}_4\text{Bi}_2$ , ebenso wie  $\text{Me}_4\text{Bi}_2$  und  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  [1], gelb. Über die Darstellung von  $\text{Ph}_4\text{Bi}_2$  aus  $\text{Ph}_2\text{BiCl}$  und Na wurde erst in jüngster Zeit berichtet [5].

Orientierende Versuche zeigten bereits, dass  $\text{Ph}_4\text{Bi}_2$  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  $\text{Ph}_4\text{Bi}_2$  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  $\text{cm}^{-1}$ ). 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)  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  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 ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 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.)  $\text{Ph}_2\text{BiEt}$  als farblose Flüssigkeit, die durch Destillation im Kugelrohr bei 130°C gereinigt wurde. ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)  $\text{Ph}_2\text{Bi}$ , 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  $\text{Ph}_2\text{BiEt}$  lassen sich im MS auch geringe Mengen an  $\text{PhBiEt}_2$  ( $m/z$  344  $M^+$ , 315  $M^+ - \text{Et}$ ) identifizieren.

*Tetraphenyldibismutan.* Zu einer, wie oben beschrieben, aus  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  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  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Nach Entfernung des THF im Vakuum wurde erst mit n-Pentan zur Abtrennung von überschüssigem  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  und dann mit Toluol ausgewaschen. Im Rückstand verblieben KBr und Bi. Einengen der gelb-orange gefärbten Toluollösung ergab 0.36 g (40% d.Th.)  $\text{Ph}_4\text{Bi}_2$  ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)  $\text{Ph}_3\text{Bi}_2^+$ , 648 (5), 440 (1)  $\text{Ph}_3\text{Bi}$ , 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  $\text{Ph}_4\text{Bi}_2$  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.