

Ein Molekül mit Bismut-Tellur-Bindung: *p*-Tolyltelluro-di-*n*-propylbismutan

A Molecule with the Bismut-Tellurium Bond:
p-Tolyltellurodi-*n*-propylbismutane

Wolf-Walther du Mont und Tevfik Severengiz

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Hans Joachim Breunig* und Ditmar Müller

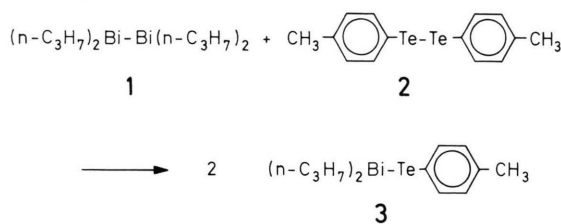
Fachbereich Chemie der Universität Bremen,
Leobener Straße, D-2800 Bremen

Z. Naturforsch. **40b**, 848–849 (1985);
eingegangen am 4. Februar 1985

^{125}Te NMR Spectra, Bismut-Tellurium Bond,
Mass Spectra

Tetra-*n*-propyldibismutane reacts with equimolar amounts of di-*p*-tolylditelluride to yield *p*-tolyltelluro-di-*n*-propylbismutane in high yield. This tellurobismutane is the first molecule with a Bi–Te bond. It has been characterised by elemental analysis and by NMR and mass spectra.

Einige Dibismutane [1, 2] und Ditelluride [3] zeigen ähnlich wie Iod in Lösung und in flüssiger Phase eine andere Farbe als in festem Zustand, was auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen („secondary bonding“) im Festkörper hindeutet. In diesem Zusammenhang interessierte uns das Verhalten von Molekülverbindungen, die eine Bi–Te-Bindung als Chromophor enthalten. Derartige Moleküle wurden unseres Wissens bisher nicht beschrieben. Als ersten Vertreter der Tellurobismutane stellten wir *p*-Tolyltelluro-di-*n*-propylbismutan (**3**) her, das sich rasch und vollständig bildet, wenn man Ditolylditellurid (**2**) mit äquimolaren Mengen an Tetra-*n*-propyldibismutan (**1**) in Substanz umsetzt.



3 ist bei R. T. eine rotbraune Flüssigkeit, die sich mit Benzol, Toluol oder Pentan gut mischen läßt. Die Farbe der Lösungen ist orangerot. Ein ausgeprägt thermochromer Effekt läßt sich an **3** durch Abkühlen der Substanz ebenso wenig beobachten wie im Fall der verwandten Antimon-Tellurverbindung [4].

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H. J. Breunig.

Bei -20°C ist **3** unter Schutzgas mehrere Monate haltbar, Lösungen von **3** zersetzen sich bei 25°C jedoch recht rasch. An Luft reagiert **3** rasch unter Rückbildung des Ditellurids **2**.

Die Identität von **3** ist durch Elementaranalyse und das EI-Massenspektrum gesichert, das eine intensive Signalschar für das Molekülion aufweist. Unter Abspaltung von Toly- und *n*-Propyleinheiten bilden sich Fragmentationen bis hin zum Nitrosylanalogon (BiTe^+); daneben führen Umlagerungen zum Fragmentation $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{TeC}_3\text{H}_7^+$. Der vollständige Verlauf der Bildungsreaktion von **3** aus **1** und **2** wird durch das Fehlen der Signale für **1** und **2** im Massenspektrum bestätigt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **3** zeigt die erwarteten Signale bzw. Signalgruppen, im ^{125}Te -NMR-Spektrum von **3** erscheint das Signal um 385 ppm hochfeldverschoben gegenüber dem Ditellurid **2**. Der Vergleich der ^{125}Te -Resonanzen von *p*-Tolyltelluro-dialkylelement(Vb)-Verbindungen $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Te-ER}_2$ ergibt vom Phosphor ($\text{E} = \text{P}$, $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$: $\delta^{125}\text{Te} = -190,8$ gegenüber **2**, $\text{E} = \text{P}$, $\text{R} = \text{i-C}_3\text{H}_7$: $\delta^{125}\text{Te} = -234,8$ ppm) über das Antimon ($\text{E} = \text{Sb}$, $\text{R} = \text{CH}_3$: $\delta^{125}\text{Te} = -295,0$ ppm) zum Bismut hin (**3**: $\delta^{125}\text{Te} = -385$ ppm) Hochfeldverschiebungen [4–6].

Bemerkenswert ist die vollständige Bildung des Tellurobismutans **3** wie auch des verwandten Tellurostibans [4], während *n*-Alkyldiphosphane mit kleinen Substituenten mit Dimethylditellurid nur Gleichgewichtsgemische liefern [7]. Die Bildungstendenz von Bi–Te-Bindungen in **3** aus Bi–Bi- und Te–Te-Bindungen in **1** und **2** findet im binären System Bi/Te ihre Entsprechung durch die Bildung wohldefinierter Gitterstrukturen wie Bi_2Te_3 , während vom System Phosphor/Tellur bisher keine binäre Verbindungsstruktur charakterisiert wurde [8].

Die Synthese von **3** gehört zu den ersten Reaktionen von Tetraorganodibismutanen, die gezielt über eine Öffnung der Bi–Bi-Bindung verlaufen. Bei den formal vergleichbaren Umsetzungen von Dibismutanen mit Br_2 und I_2 werden zusätzlich Bismut-Kohlenstoff-Bindungen angegriffen und es entstehen Bismuttrihalogenide [1, 9]. Ohne derartige Nebenreaktionen verläuft außer der Bildung von **3** nur die Dismutation von Tetraphenyldibismutan mit Dicobaltoctacarbonyl, über die Calderazzo *et al.* kürzlich berichtet haben [10].

Experimentelles

Darstellung von *p*-Tolyltelluro-di-*n*-propylbismutan (**3**)

Zu 0,19 g (0,43 mmol) Ditolylditellurid **2** [11] gibt man unter Argonatmosphäre 0,25 g (0,43 mmol) Te-

tra-*n*-propyldibismutan **1** [12], wobei Licht weitestgehend ausgeschlossen wird. Nach kurzer Zeit bildet sich quantitativ **3** als braunrote zähe Flüssigkeit.

^1H -NMR (60 MHz, in CDCl_3) $\delta(\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4\text{Bi})$ 1,0 ppm (t, $J = 7$ Hz), 6H, $\delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Bi})$ 1,7–3,0 (m) 8H, $\delta(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)$ 2,3 (s) 3H, $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 6,9–7,2 und 7,6–7,8 (m) 4H. ^{125}Te -NMR (25,27 MHz, in C_6D_6) $\delta -385$ ppm (**2** als Standard). MS (30 eV, 60 °C) m/z (rel. Intens.), bezogen auf ^{130}Te : 516(10) M^+ , 473(10) $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 430(15) $\text{M}^+ - 2\text{C}_3\text{H}_7$, 339(10) BiTe^+ , 312(20) $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Te}^+$,

264(20) $\text{C}_3\text{H}_7\text{TeC}_7\text{H}_7^+$, 221(20) $\text{C}_7\text{H}_7\text{Te}^+$, 182(60) $(\text{C}_7\text{H}_7)_2^+$, 91(100) C_7H_7^+ , 43(20) C_3H_7 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BiTe}$ (513,8)

Ber. C 30,5 H 4,14,

Gef. C 30,5 H 4,21.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit, Herrn Dr. B. Meyer und Frau Marlis Rundshagen für die Aufnahme des ^{125}Te -NMR-Spektrums.

-
- [1] A. J. Ashe III, E. G. Ludwig und J. Oleksyszyn, *Organometallics* **2**, 1859 (1983); G. Becker und M. Rößler, *Z. Naturforsch.* **37b**, 91 (1982).
- [2] H. J. Breunig und D. Müller, *Angew. Chem.* **94**, 448 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 439 (1982).
- [3] D. J. Sandman, J. C. Stark und B. M. Foxman, *Organometallics* **1**, 739 (1982).
- [4] W.-W. du Mont, T. Severengiz und H. J. Breunig, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1306 (1983).
- [5] Die ^{125}Te -Verschiebungen gegenüber **2** in [6] bedürfen der Berichtigung: W.-W. du Mont, R. Hensel, B. Meyer, T. Severengiz, K.-H. Köhrich, M. Magerstädt und H. Schumann, in Vorbereitung.
- [6] W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch.* **36b**, 332 (1981).
- [7] P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildebrandt und D. Le Van, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1646 (1979).
- [8] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford 1984.
- [9] M. Wieber und I. Sauer, *Z. Naturforsch.* **39b**, 887 (1984).
- [10] F. Calderazzo, R. Poli und G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2535.
- [11] K. J. Irgolic und W. S. Haller, *J. Organomet. Chem.* **38**, 97 (1972).
- [12] H. J. Breunig und D. Müller, *Z. Naturforsch.* **38b**, 125 (1983).