

Reaktionen von Tetrapropyldibismutan mit Chalkogenen und Tetramethyldistiban

Reactions of Tetrapropyldibismuthane with Chalcogens and Tetramethyldistibane

Hans Joachim Breunig* und Ditmar Müller

Fachbereich 2 (Chemie) der Universität Bremen, Leobenerstraße, D-2800 Bremen 33

Z. Naturforsch. **41b**, 1129–1132 (1986); eingegangen am 30. Mai 1986

Bis(dipropylbismuth)oxide, Bis(dipropylbismuth)sulfide, Bis(dipropylbismuth)selenide, Bis(dipropylbismuth)telluride, (Dipropylbismuthino)dimethylstibane

Bis(dipropylbismuth)oxide, -sulfide, -selenide and -telluride are obtained by reactions of tetrapropyldibismuthane with elemental oxygen, sulfur, selenium or tellurium. Tetramethyldistibane and tetrapropyldibismuthane undergo an exchange reaction to give (dipropylbismuthino)-dimethylstibane.

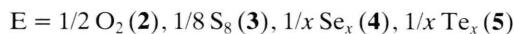
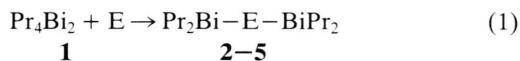
Einleitung

Nach der Synthese [1, 2] einer Reihe von Tetraalkyldibismutanen untersuchten wir das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen am Beispiel von Tetrapropyldibismutan (**1**), einer vergleichsweise stabilen Verbindung, die Reaktionen bei Raumtemperatur erlaubt. Über die vollständige Austauschreaktion von **1** mit Di-*p*-tolylditellurid haben wir bereits berichtet [3]. In der Folge interessierten wir uns für das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber den Chalkogenen und Tetramethyldistibane.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese der Bis(dipropylbismut)chalkogenide

Die Reaktionen von **1** mit Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur führen entsprechend der Gl. (1) zur Insertion von je einem Chalkogenatom in die Bismut–Bismut-Bindung und zur Bildung der Bis(dipropylbismut)chalkogenide **2–5**.



Ähnliche Ergebnisse liegen für die zu **2** und **3** analogen Methylverbindungen bereits vor [4], während **4** und **5** neue Strukturtypen repräsentieren.

Erste Hinweise auf die Existenz des Oxids **2** ergaben sich bereits bei der Synthese von **1**, denn **2** entsteht immer, wenn **1** mit der Luft in Kontakt kommt. Zur quantitativen Bildung von **2** wird ein Sauerstoff-

strom bei -30°C in eine Lösung von **1** in Petrolether eingeleitet. Dabei fällt **2** als farbloser Feststoff aus, der sich bei 25°C in C_6H_6 oder CHCl_3 gut löst. Im Massenspektrum von **2** erscheinen Signale für das Molekül-Ion und für Fragmentionen, die durch Abspaltung von C_3H_7 oder C_3H_6 entstehen. Alle diese Ionen bis hinab zum Bi_2OH^+ enthalten Sauerstoff. Die Bi_2O -Einheit in **2** ist also unter MS-Bedingungen so stabil, wie es für ein Oxid der Struktur $\text{R}_2\text{Bi}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Bi}}}\text{R}_2$ zu erwarten ist. Ein Isomeres vom

Typ $\text{R}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Bi}}}\text{BiR}_2$ sollte hingegen leicht ein Sauerstoffatom verlieren. Erwärmen von **2** führt bei ca. 40°C zur Bildung von Pr_3Bi und Bismutoxid.

Die Synthese des Sulfids **3** kann ähnlich wie die von **2** bei -30°C in Petrolether oder bei 25°C ohne Lösungsmittel aus **1** und S_8 erfolgen. **3** ist ein gelboranger Festkörper, der bei 25°C in Pr_3Bi und rotbraune Feststoffe zerfällt. Diese Zersetzung wird durch Licht beschleunigt. Die Identität von **3** ist durch das Massenspektrum bestätigt. Das Fragmentierungsverhalten ähnelt dem von **2**.

Das orangefarbene, flüssige Selenid **4** wird durch Umsetzung von **1** mit grauem Selen gebildet. Wegen der Lichtempfindlichkeit von **1** sollte im Dunkeln gearbeitet werden. **4** löst sich in CHCl_3 oder C_6H_6 mit gelber Farbe, zerfällt darin aber bei 25°C zu Pr_3Bi und schwarzen Feststoffen. Im Massenspektrum von **4** erscheint neben dem Signal des Molekül-Ions und den üblichen Abbauprodukten ein Ion der Zusammensetzung $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{BiSe}^+$. Um zu überprüfen, ob es sich dabei um ein Bismutinselenid der Struktur R_3BiSe , das in einer Nebenreaktion aus Pr_3Bi und Selen entstanden sein könnte, handelt, untersuchten wir das Verhalten von Pr_3Bi und Selen bei 25°C in Benzol. Wir fanden jedoch keine Reaktion und neh-

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

men daher an, daß das im MS erscheinende Ion als Umlagerungsprodukt der Struktur R_2BiSeR anzusehen ist. Ein weiteres Indiz für Umlagerungen ist das Auftreten der Ionen $(C_3H_7)_2Se^+$ und $C_3H_7SeH^+$.

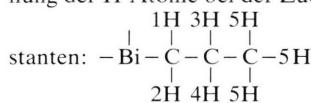
Das Tellurid **5** wird ebenfalls durch eine Reaktion im Gemisch der Edukte unter Lichtausschluß gebildet. Es ist eine rote Flüssigkeit, die sich in organischen Lösungsmitteln gut löst. Unter dem Einfluß von Licht und Wärme findet rasch die Zersetzung zu Pr_3Bi und schwarzen Feststoffen statt. Die MS-Daten von **5** entsprechen denen von **4**.

Spektroskopische Untersuchungen an **1–5** und Pr_3Bi

Die 1H -NMR-Daten von **1–5** und Pr_3Bi sind in Tab. I zusammengestellt. Die Spektren zeigen, daß in allen Fällen die Propylsubstituenten äquivalent sind. Bei **2–5** spricht dies für den Strukturvorschlag $R_2Bi-E-BiR_2$. Die chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster sind jedoch vor allem im Bereich der α -CH₂-Protonen recht unterschiedlich.

Tab. I. 1H -NMR-Daten von Pr_3Bi , **1–5**^a.

Pr_3Bi ^b 360 MHz: $\delta = 0,93$ (T) [3H] –CH₃; $\delta = 1,80$ [2H] Bi–CH₂–; $\delta = 1,90$ [2H] –CH₂–; 2J (1H, 2H) = –13,0 Hz; 3J (1H, 3H) = 7,7 Hz; 3J (1H, 4H) = 7,1 Hz; 3J (2H, 3H) = 8,3 Hz; 3J (2H, 4H) = 7,1 Hz; 2J (3H, 4H) = –13,6 Hz; 3J (3H, 5H) = 3J (4H, 5H) = 7,1 Hz. Benennung der H-Atome bei der Zuordnung der Kopplungskon-



Pr_4Bi_2 (**1**) 360 MHz: $\delta = 0,98$ (T) $^3J = 7,5$ Hz [3H] –CH₃; $\delta = 2,01$ –2,21 (M) [2H] –CH₂–; $\delta = 2,64$, 2J = –10,7 Hz, $^3J = 8,9$ Hz, 6,7 Hz [1H]; $\delta = 2,46$, $^3J = 8,5$ Hz, 7,0 Hz [1H] Bi–CH₂–.

Pr_4Bi_2O (**2**) 360 MHz: $\delta = 1,1$ (T) $^3J = 7,5$ Hz [3H] –CH₃; $\delta = 1,78$ –1,85 (M) [2H] –CH₂–; $\delta = 2,45$ (H) $^3J = 7,5$ Hz [2H] –CH₂–.

Pr_4Bi_2S (**3**) 360 MHz: $\delta = 1,04$ (T) $^3J = 7$ Hz [3H] –CH₃; $\delta = 2,08$ –2,16 [2H] (M) Bi–CH₂–; $\delta = 2,41$ (H) $^3J = 7$ Hz –CH₂–.

Pr_4Bi_2Se (**4**) 60 MHz: $\delta = 1,05$ (T) $^3J = 7$ Hz [3H] –CH₃; $\delta = 2,2$ –2,8 (M) –CH₂–CH₂–.

Pr_4Bi_2Te (**5**) 60 MHz: $\delta = 1,05$ (T) $^3J = 7$ Hz [3H] –CH₃; $\delta = 2,1$ –2,7 (M) –CH₂–CH₂–.

^a 5-proz. Lösung in C₆D₆ gegen TMS intern; ^b Beschreibung als AA'BB'M₃-System aufgrund der Übereinstimmung des experimentellen Spektrums und eines iterativ angepaßten, mit dem Programm Panic des NMR-Gerätes WH 360 der Fa. Bruker simulierten Spektrums.

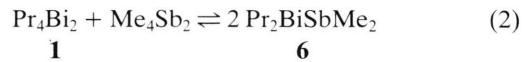
Dies zeigt sich besonders deutlich in den Spektren von Pr_3Bi und **1**. Das Spektrum von Pr_3Bi läßt sich mit Hilfe einer Computersimulation als AA'BB'X₃-Spinsystem deuten, wobei die chemische Verschiebung der α -CH₂-Gruppe bei höherem Feld liegt als die der β -CH₂-Gruppe. Umgekehrt ist die relative Signallage beim Dibismutan **1**. Dort erscheinen die Signale für die α -Methylen-Protonen bei tieferem Feld und wegen der Diastereotopie tritt für jedes dieser Protonen eine getrennte Signalgruppe auf. Diese Signale können nach den Regeln erster Ordnung interpretiert werden. Ihr Erscheinen belegt die Inversionsstabilität von **1** an den Bi-Atomen.

Beim Übergang von **1** zu **2** erfahren die Signale der α -CH₂-Gruppen eine deutliche Hochfeldverschiebung, so daß die relative Signallage der α - und β -CH₂-Protonen im Fall von **2** wieder der von Pr_3Bi entspricht. Ein ähnlicher Gang der chemischen Verschiebungen wurde auch bei den analogen Methylverbindungen beobachtet [4].

Von **1** wurde auch ein Ramanspektrum aufgenommen. Bei 110 cm^{–1} tritt eine intensive Streuung auf für die Bi–Bi-Valenzschwingung. Im Falle von Me₄Bi₂ erscheint ν (Bi–Bi) bei 109 cm^{–1} [5].

Reaktionen von Pr_4Bi_2 (**1**) und Me₄Bi₂ mit Me₄Sb₂

Sowohl in benzolischer Lösung als auch im Gemisch der Flüssigkeiten reagieren **1** und Me₄Sb₂ im Sinne einer Gleichgewichtsdismutation nach Gl. (2) unter Bildung von (Dipropylbismutino)dimethylstibian (**6**).



Das Produkt **6** wird neben den Edukten im Massenspektrum qualitativ nachgewiesen. Es erscheinen Molekül-Ionen von **6** ebenso wie Fragment-Ionen mit intakter Sb–Bi-Einheit. Die Gleichgewichtslage kann quantitativ durch Aufnahme des 1H -NMR-Spektrums in C₆H₆ bei 25 °C bestimmt werden, da für die Methylgruppen von Me₄Sb₂ und **6** deutlich abgegrenzte Singulett-Signale erscheinen. Aus den Signalintensitäten ergibt sich $K = \frac{[Me_2SbBiPr_2]^2}{[Me_4Sb_2] \cdot [Pr_4Bi_2]}$ zu $K = 0,7$. Zur Berechnung wurde $[Me_4Sb_2] = [Pr_4Bi_2]$ gesetzt, da durch Signalüberlagerungen die Bestimmung von $[Pr_4Bi_2]$ erschwert ist. Versuche, **6** zu isolieren, blieben wegen der raschen Gleichgewichtseinstellung bisher ohne Erfolg.

Zur Absicherung der Befunde führten wir die analoge Austauschreaktion auch zwischen Me_4Bi_2 und Me_4Sb_2 durch. Diese Reaktion wurde unabhängig auch von Ashe studiert [6]. Er fand für $K = \frac{[\text{Me}_2\text{SbBiMe}_2]^2}{[\text{Me}_4\text{Sb}_2] \cdot [\text{Me}_4\text{Bi}_2]}$ den Wert $K = 1,2$.

Die Lage von Austauschgleichgewichten wie (2) entspricht nach Pauling [7] den Elektronegativitätsunterschieden der Atome, die eine heteronukleare Bindung eingehen. Diese sind zwischen Sb (2,05) und Bi (2,02) sehr gering [8], so daß die Ausbildung eines Gleichgewichts an Stelle einer vollständigen Dismutation verständlich wird.

Experimentelles

Bis(dipropylbismut)oxid (2)

In eine Lösung von 590 mg (1 mmol) **1** [2] in 40 ml Petrolether wird bei -30°C so lange O_2 eingeleitet, bis die Reaktionslösung entfärbt ist und sich quantitativ **2** als farbloser Festkörper gebildet hat. Das Lösungsmittel wird durch Dekantieren und Abpumpen i. Vak. entfernt.

MS (25 eV, 80 °C): m/z (rel. Int. %) 606 (10) M^+ , 568 (80) $\text{Pr}_3\text{Bi}_2\text{O}$, 521 (70) $\text{Pr}_2\text{HBi}_2\text{O}$, 477 (80) PrBi_2O , 435 (20) HBi_2O , 338 (40) Pr_3Bi , 295 (80) Pr_2Bi , 253 (60) PrBi , 209 (80) Bi , 43 (100) C_3H_7 .



Ber. C 23,76 H 4,66,
Gef. C 23,50 H 4,57.

Bis(dipropylbismut)sulfid (3)

Zu 590 mg (1 mmol) **1** werden 32 mg (1 mmol) 1/8 S_8 gegeben. Die Mischung wird bei R.T. im Dunkeln 40 min gerührt, bis sich vollständig **3** gebildet hat.

MS (28 eV, 60 °C): m/z (rel. Int. %) 622 (12) M^+ , 580 (15) $\text{Pr}_3\text{HBi}_2\text{S}$, 529 (26) $\text{Pr}_3\text{Bi}_2\text{S}$, 537 (13) Pr_2HBi_2 , 338 (19), 295 (30), 253 (14), 209 (18), 43 (100).



Ber. C 23,16 H 4,53 S 5,15,
Gef. C 23,20 H 4,46 S 4,74.

Bis(dipropylbismut)selenid (4)

Zu 590 mg (1 mmol) **1** werden 79 mg (1 mmol) schwarzes Selenpulver gegeben und die Mischung wird bei R.T. im Dunkeln 1,5 h lang gerührt. Die Bildung von **4** ist quantitativ.

MS (25 eV, 70 °C): m/z (rel. Int. %) 670 (10) M^+ , 627 (50) $\text{Pr}_3\text{Bi}_2\text{Se}$, 585 (6) $\text{Pr}_2\text{HBi}_2\text{Se}$, 541 (10) PrBi_2Se , 499 (8) Bi_2SeH , 418 (10) Pr_3BiSe , 375 (80) Pr_2BiSe , 333 (50) PrBiSeH , 295 (80), 253 (80), 209 (80), 166 (70) Pr_2Se , 124 (80) PrSeH , 43 (100); Werte nur für ^{80}Se angegeben.



Ber. C 21,53 H 4,22,
Gef. C 22,09 H 4,28.

Bis(dipropylbismut)tellurid (5)

Zu 590 mg (1 mmol) **1** werden 128 mg (1 mmol) Tellurpulver gegeben, und die Mischung wird im Dunkeln bei R.T. 60 min gerührt. Dabei entsteht quantitativ **4**.

MS (30 eV, 60 °C): m/z (rel. Int. %) 720 (6) M^+ , 677 (12) $\text{Pr}_3\text{Bi}_2\text{Te}$, 634 (7) $\text{Pr}_2\text{HBi}_2\text{Te}$, 591 (12) PrBi_2Te , 549 (8) Bi_2TeH , 548 (2) Bi_2Te , 468 (5) Pr_3BiTe , 425 (8) Pr_2BiTe , 382 (10) PrBiTe , 338 (20), 295 (50), 253 (60), 209 (80), 43 (100); Werte nur für ^{130}Se angegeben.



Ber. C 20,08 H 3,93,
Gef. C 20,78 H 3,92.

(Dipropylbismutino)dimethylstiban (6)

Je 1 mmol **1** und Me_4Sb_2 [9] werden bei R.T. zusammen gerührt. Der Austausch unter Bildung von **6** im Gleichgewicht mit den Edukten erfolgt sofort.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz) (C_6H_6) (rel. Int. %); Me_4Sb_2 : $\delta = 0,84$ (100) (S); **1**: $\delta = 0,98$ (T), 2,08–2,20 (M), 2,42–2,50 (M), 2,60–2,68 (M); **6**: $\delta = 0,98$ (T)^a, 2,03–2,10 (M)^a, 2,26–2,31 (M)^a, $\text{Pr}_2\text{Bi}-$; 1,28 (42) (S), $\text{Me}_2\text{Sb}-$. $K = \frac{[\text{Me}_2\text{SbBiPr}_2]^2}{[\text{Me}_4\text{Sb}_2] \cdot [\text{Pr}_4\text{Bi}_2]} = \frac{42^2}{50^2} = 0,7056$.

MS (30 eV, 20 °C): m/z (rel. Int. %) **1**: 590 (18) M^+ , 547 (9), 505 (10), 461 (30). **6**: 446 (9) M^+ , 403 (14) M^+-Pr , 361 (9) Me_2SbBiH , 360 (34) Me_2SbBi , 345 (3) MeSbBi . Me_4Sb_2 : 302 (47) M^+ .

Wir danken Frau I. Erxleben für Massenspektren, Herrn J. Stelten für NMR-Spektren und Herrn W. Offermann für die Simulation des NMR-Spektrums von Pr_3Bi . Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

^a Überlagerung mit den Signalen von **1**.

- [1] H. J. Breunig und D. Müller, *Angew. Chem.* **94**, 448 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 439 (1982).
- [2] H. J. Breunig und D. Müller, *Z. Naturforsch.* **38b**, 125 (1983).
- [3] W.-W. du Mont, T. Severengiz, H. J. Breunig und D. Müller, *Z. Naturforsch.* **40b**, 848 (1985).
- [4] M. Wieber und I. Sauer, *Z. Naturforsch.* **39b**, 887 (1984).
- [5] A. J. Ashe III und E. G. Ludwig, *Organometallics* **1**, 1408 (1982).
- [6] A. J. Ashe III und E. G. Ludwig, *J. Organomet. Chem.* **303**, 197 (1986).
- [7] L. Pauling und D. M. Yost, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **18**, 414 (1932); L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570 (1932).
- [8] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961).
- [9] H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T. P. Knobloch, *Chem.-Ztg.* **101**, 399 (1977).