

Neue Reagenzien, XXXII¹⁾**Alkyldiphenylbismutane: Synthese, Eigenschaften und Halogenolyse***Thomas Kauffmann* * und *Fritz Steinseifer*Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 6. März 1984

Erstmals konnten Alkyldiphenylbismutane **1** synthetisiert werden (61 – 92%). Es sind luftempfindliche, nicht selbstentzündliche Flüssigkeiten, die sich erst bei $\approx 170^\circ\text{C}$ zersetzen. Die Diphenylbismutino-Gruppe ist ein sehr gutes Äquivalent für aliphatisch gebundenes Chlor oder Brom, da die Halogenolyse der Bi – Alk-Bindung mit SO_2Cl_2 oder Br_2 bereits bei -40 bis 0°C abläuft (entsprechende Spaltungen von As – Alk- und Sb – Alk-Bindungen erfolgen bei ≈ 130 bzw. $\approx 220^\circ\text{C}$).

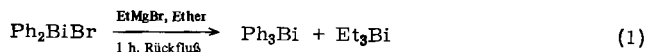
New Reagents, XXXII¹⁾**Alkyldiphenylbismutanes: Synthesis, Properties, and Halogenolysis**

Alkyldiphenylbismutanes **1** have been synthesized for the first time (61 – 92%). These compounds are air sensitive, not spontaneously inflammable liquids which decompose not below $\approx 170^\circ\text{C}$. The diphenylbismutino group is a very good equivalent for Cl- or Br-substituents at aliphatic residues since halogenolysis of the Bi – Alk bond with SO_2Cl_2 or Br_2 already occurs at -40 to 0°C (corresponding fissions of As – Alk and Sb – Alk bonds afford heating to ≈ 130 or $\approx 220^\circ\text{C}$).

A) Synthesen

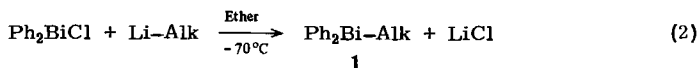
Bei Untersuchungen über Organoelement-Funktionsgruppen²⁾ fanden wir Interesse an der Diphenylbismutino-Gruppe als Halogenäquivalent. Es war zu erwarten (siehe Abschnitt C), daß eine solche Gruppe, wenn sie an einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff haftet, leicht und ohne Abspaltung der Phenylreste gegen Halogen austauschbar sein sollte, was sich bestätigte^{2,3,4)}. Alkyldiphenylbismutane sind in der Literatur nicht beschrieben.

Sowohl Trialkyl- wie auch Triarylbismutane sind schon lange bekannt und werden meist durch Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Bismuthalogeniden dargestellt⁵⁾. Versuche von *Challenger*⁶⁾, analog Ethyldiphenylbismutan in siedendem Ether zu synthetisieren, führten nach (1) nur zu Triphenyl- und Triethylbismutan.



In der Annahme, daß das gewünschte Produkt unter den Bedingungen von *Challenger* zwar entstand, aber in Gegenwart von nicht umgesetzter Grignard-Verbindung in

siedendem Ether disproportionierte (Mechanismus s. u.), versuchten wir, die Alkyldiphenylbismutane bei tiefer Temperatur herzustellen. Statt der Grignard-Verbindungen wurden die reaktiveren Lithiumalkyle eingesetzt und nach (2) die gewünschten Verbindungen **1** in hoher Ausbeute (Tab. 1) erhalten.



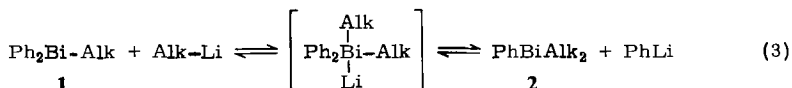
Tab. 1. Ausbeuten der nach (2) erhaltenen Alkyldiphenylbismutane **1**

	1a	b	c	d	e	f
Alkyl	Me	Et	Bu	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇
Ausb. (%)	89	70	91	92	91	61

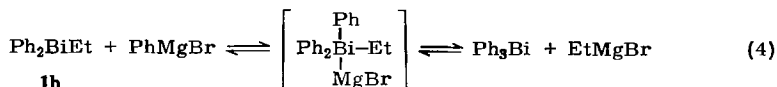
Das gut zugängliche Chlordiphenylbismutan⁷⁾ wurde dazu bei -70°C in Ether suspendiert und die Ether- oder Pentanlösung des Lithiumalkyls zugetropft (Molverhältnis 1:1). Der Fortgang der Reaktion konnte außer an der Wärmetönung auch an der Abscheidung von LiCl festgestellt werden. Beim langsamen Erwärmenlassen auf Raumtemperatur – Kontrollversuche zeigten, daß dies nicht zur Ausbeuteminderung führt – wurde neben dem LiCl-Niederschlag eine klare Lösung der jeweiligen Verbindung **1** erhalten. Die Reinigung dieser Bismutane erfolgte durch Kurzweg-Vakuumdestillation im Kugelrohr.

Wie aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte ersichtlich ist, hat sich außer **1** jeweils auch etwas Dialkylphenylbismutan **2** gebildet. Diese Verbindungen destillierten als Vorfraktion über. Die geringe Trennschärfe der Kurzweg-Destillation bringt es mit sich, daß in dieser Fraktion auch ein erheblicher Teil Produkt **1** enthalten ist, wenn die Hauptfraktion genügend Reinheit aufweisen soll. Die tatsächlichen Ausbeuten an **1** liegen daher etwas höher als in Tab. 1 angegeben.

Als Grund für das Auftreten der Dialkylphenylbismutane ist ein Phenyl-Alkyl-Austausch gemäß (3) anzunehmen, der, wie bei den Triaryl-bismutanen bewiesen⁸⁾, über einen at-Komplex abläuft.



Zu Gleichung (3) analoge Gleichgewichtsreaktionen dürften auch die Ursache der von Challenger⁶⁾ nach (1) beobachteten Disproportionierung sein. Bei der relativ hohen Reaktionstemperatur – bedingt durch die Verwendung der unreaktiveren Grignard-Verbindungen – stellen sich solche Gleichgewichte, die zu symmetrischen Triorganobismutanen (drei gleiche Reste an Bi) führen, offenbar rasch ein. Triebkraft dürfte dabei die Bildung des stabilen Triphenylbismutans nach (4) aus **1b** sein, nachdem sich analog (3) Phenylmagnesiumbromid gebildet hat.



B) Eigenschaften

Die Verbindungen **1** sind unangenehm riechende, vermutlich sehr giftige⁹⁾, klare, farblose Flüssigkeiten, die sich an der Luft sofort unter Gelbfärbung zersetzen, aber im Gegensatz zu den Trialkylbismutanen⁵⁾ und analog den Triaryl-bismutanen⁵⁾ nicht selbstentzündlich sind. Unter Licht- und Sauerstoffausschluß als Substanz oder in inerten Lösungsmitteln (z. B. Benzin [60–90°C]) aufbewahrt, sind sie bei Raumtemperatur unzersetzt haltbar. Die Lichtempfindlichkeit ist unterschiedlich: während **1a–e** nur bei längerer direkter Sonnenbestrahlung einen schwarzen Feststoff (vermutlich elementares Bi) ausscheiden, geschieht dies bei der Cyclopentyl-Verbindung **1f** bereits im diffusen Tageslicht. Die thermische Stabilität der Verbindungen **1** ist in Abwesenheit von Grignard- oder Organolithium-Verbindungen recht hoch, denn die Zersetzung erfolgt erst bei $\approx 170^\circ\text{C}$. Lediglich die Methylverbindung **1a** macht eine Ausnahme, da sie bei 190°C unzersetzt destillierbar ist. Sie ist auch hinsichtlich der Synthese ein Ausnahmefall: anders als **1b–f** läßt sie sich aus ungeklärten Gründen mit gleichem Erfolg sowohl bei -70°C als auch bei 0°C synthetisieren.

Tab. 2. ^{13}C -NMR: Chemische Verschiebungen δ der aliphatischen C-Atome in den Alkyldiphenylbismutanen **1a–f** und in den analogen Alkanen sowie relative chemische Verschiebungen $\Delta\delta$ (= Inkremente^{a)}) in ppm (bezogen auf TMS)

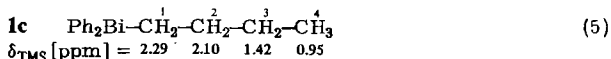
Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
1a	11.9					
CH ₄	–2.3					
$\Delta\delta$	14.2					
1b	25.9	12.6				
C ₂ H ₆	5.7	5.7				
$\Delta\delta$	20.2	6.9				
1c	34.1	30.1	28.1	13.6		
C ₄ H ₁₀	13.1	24.9	24.9	13.1		
$\Delta\delta$	21.0	5.2	3.2	0.5		
1d	34.5	27.6	37.2	22.0	13.9	
C ₅ H ₁₂	13.6	22.4	34.4	22.4	13.6	
$\Delta\delta$	20.9	5.2	2.8	–0.4	0.3	
1e	(34.7) ^{b)}	28.0	34.8	31.3	22.5	14.3
C ₆ H ₁₄	13.7	22.8	31.9	31.9	22.8	13.7
$\Delta\delta$	(21.0) ^{b)}	5.2	2.9	–0.6	–0.3	0.6
1f	47.2	32.2	27.2			
C ₅ H ₁₀	25.3	25.3	25.3			
$\Delta\delta$	21.9	6.9	1.9			

a) Die Berechnung nach Lit.¹³⁾ der Inkremente der chemischen Verschiebung, die die Diphenylbismutino-Gruppe bewirkt, ergibt Werte, die mit den experimentellen Daten sehr gut übereinstimmen³⁾. – Die Absorptionen der α -C-Atome sind infolge des Quadrupolmomentes des Bi-Atoms sehr breit und wenig intensiv, was lange Meßzeiten erfordert.

b) Die Werte in Klammern wurden nicht beobachtet, sondern berechnet^{a)}. Mit gleicher chemischer Verschiebung absorbiert C-3, das das Signal von C-1 vermutlich verdeckt.

In den ^1H -NMR-Spektren¹⁰⁾ der Verbindungen **1** fällt die starke Tieffeldverschiebung der β -Protonen-Signale der Alkylreste auf. Während z. B. im Bismutinobutan **1c** die chemische Verschiebung für 3- und 4-H in der üblichen Größenordnung liegt,

nähert sich der δ -Wert für das β -Proton 2-H stark dem Wert für das α -Proton 1-H, dessen Signal hauptsächlich wegen des induktiven Effekts der Bismutinogruppe stark tieffeldverschoben ist.



Für die starke Entschirmung (Tieffeldverschiebung der Signale) der β -H-Atome, die bei den analogen As- und Sb-Verbindungen nicht bzw. in deutlich geringerem Maße beobachtet wird, findet sich eine Analogie bei Bleialkylen, die dort mit dem magnetischen Einfluß der ausgedehnten Elektronenhülle des Pb-Atoms erklärt wurde¹¹). Entsprechend dieser Deutung ist anzunehmen, daß durch Anlegen eines äußeren Feldes H_0 in der Bi-C-Bindung ein Gegenfeld induziert wird, das für alle außerhalb dieser Bindung liegenden Atome eine Entschirmung bedeutet. Da die Bindungselektronen um die Bindungsachse rotationssymmetrisch verteilt sind, handelt es sich um einen Anisotropieeffekt.

Der große Einfluß dieses Effekts wird – wie bei Alkylphenyl-Pb-Verbindungen¹²) – naturgemäß auch in den ^{13}C -NMR-Spektren deutlich: Die Signale des β - und γ -Kohlenstoffatoms der Alkylkette sind auffällig tieffeldverschoben, was besonders die in Tab. 2 angegebenen Inkremente verdeutlichen.

C) Halogenolyse

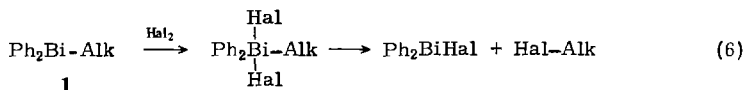
Die an aliphatischen Kohlenstoffatomen haftende Diphenylarsino-Gruppe ist ein günstiges Halogenäquivalent, da sie praktisch quantitativ durch Halogen ersetzt werden kann, ohne daß dabei die As-Phenyl-Bindungen gespalten werden. Allerdings ist die erforderliche Temperatur mit ca. 130°C relativ hoch²). Eine weit höhere Temperatur (ca. 220°C) benötigt der entsprechende Austausch der Diphenylstibino-Gruppe gegen Halogen²).

Tab. 3. Erforderliche Temperaturen bei der Reaktion $\text{R}_3\text{BiHal}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{BiHal} + \text{HalR}$ ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}$)

Verbindung	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Lit.
$\text{Alk}_3\text{BiCl}_2$	0	15)
$\text{Alk}_3\text{BiBr}_2$	0	15, 16)
$\text{Alk}_3\text{BiI}_2^{\text{a)}$	$-46 \rightarrow -26$	14)
Ph_3BiF_2	190–200	17)
Ph_3BiCl_2	150	17)
Ph_3BiBr_2	100	6, 17)
Ph_3BiI_2	-40	17, 18)

a) Spaltung von $\text{Alk}_2\text{Bi}(\text{CF}_3)_2$.

Aufgrund der Kenntnis der thermischen Zersetzung der Dihalogen-Addukte von Trialkyl- und Triphenylbismutanen (Tab. 3) war abzuschätzen, daß die in (6) formulierte Halogenolyse von (Diphenylbismutino)alkanen mit Cl_2 und Br_2 bereits bei 0°C und sehr selektiv (wenig Spaltung von Bi-Phenyl-Bindungen) ablaufen würde. Bei besonders tiefen Temperaturen sollte die Iodolyse erfolgen; in diesem Fall war aber mit geringer Selektivität zu rechnen, da *Bell et al.*¹⁴) bei der Iodolyse von Dialkyl(trifluormethyl)bismutanen Gemische erhielten.



Bei unseren Spaltungsversuchen mit SO_2Cl_2 oder Br_2 war Dichlormethan als Lösungsmittel günstiger als Ether, da die Reaktionen selektiver verliefen. Spezifische oder praktisch spezifische Spaltung der Bi – Alkyl-Bindung wurde mit der stöchiometrischen Menge *Sulfurylchlorid* (besser dosierbar als elementares Chlor; Chlorolyse: siehe exp. Teil) in Dichlormethan bei -70°C und Erwärmenlassen auf Raumtemperatur erzielt. Hierbei färbte sich die zunächst farblose Lösung sofort gelb und schied bei -30 bis 0°C festes Diphenylbismutchlorid aus, welches anhand des Schmelzpunktes identifiziert wurde. Die erhaltenen Alkylchlorid-Ausbeuten sind präparativ brauchbar, aber nicht quantitativ.

Im Gegensatz zu diesen Spaltungen wurden bei den Umsetzungen mit *elementarem Brom* (Tab. 4) in nicht zu vernachlässigendem Maße auch die Bi – Phenyl-Bindungen unter Bildung von Brombenzol gespalten. Diese Spaltungen erfolgen allerdings bereits unterhalb -10°C . Aufgrund der unbefriedigenden Selektivität bei der Bromolyse wurde auf Iodolyseversuche verzichtet.

Tab. 4. Ausbeuten bei der Spaltung von Verbindungen **1** in Dichlormethan mit SO_2Cl_2 bzw. Br_2 bei $-70 \rightarrow +20^\circ\text{C}$

Bismutan	Spaltungs- reagenz	Ausbeuten			
		Alkylhalogenid (%)		Halogenbenzol (%)	
1d	SO_2Cl_2	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-Cl}$	70	Chlorbenzol	—
1e	SO_2Cl_2	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-Cl}$	62	Chlorbenzol	—
1f	SO_2Cl_2	$c\text{-C}_5\text{H}_9\text{-Cl}$	43	Chlorbenzol	2
1d	Br_2	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-Br}$	86	Brombenzol	7
1e	Br_2	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-Br}$	62	Brombenzol	10
1f	Br_2	$c\text{-C}_5\text{H}_9\text{-Br}$	67	Brombenzol	19

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Ka 144/35-2) sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. — Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung ($\approx 2\text{M}$) eingesetzt, Phenyllithium als Benzol/Ether-Lösung ($\approx 2\text{M}$). — Gaschromatographie (GC): Gerät F 22 der Fa. Perkin-Elmer, Integrator 3380 A der Fa. Hewlett-Packard, Methode des internen Standards^{19,20}. Säule SE 30 = $450 \times 0.16\text{ cm}$, 10% SE 30 (Methylsiliconöl) auf Chromosorb Q. Temperatur des Einspritzblocks und des Flammenionisationsdetektors jeweils 30°C höher als die angegebenen Ofentemperaturen. — IR: Perkin-Elmer-Infracord. — $^1\text{H-NMR}$: Varian HA 100, Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (Lösungsmittel CDCl_3 ; interner Standard TMS, $\delta = 0.00\text{ ppm}$). — $^{13}\text{C-NMR}$: FT Bruker WH 90 (22.63 MHz) (Lösungsmittel CDCl_3 ; interner Standard TMS, $\delta = 0.00\text{ ppm}$). — MS: Varian MAT SM-1 B und CH-7 bei 70 eV. — Siedebereich: Benzin $60-90^\circ\text{C}$.

1. Synthese der Alkyldiphenylbismutane **1a** – **f**

1.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer intensiv gerührten Suspension von 9.97 g (25.00 mmol) Chlordiphenylbismutan⁷⁾ in 100 ml Ether werden 25.00 mmol Alkylolithium-Lösung in Ether bzw. Pentan³⁾ unter Außenkühlung so getropft, daß die Temp. zwischen –70 und –65°C bleibt (ca. 1 h). Die weiße Suspension wird noch 1/2 h bei –70°C gerührt, dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen, wobei eine farblose oder blaßgelbe Lösung und ein grauer Niederschlag entstehen. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 100 ml Benzin digeriert, wobei jeweils dekantiert wird. Die vereinigten Lösungen werden bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. vom Lösungsmittel befreit, und das zurückbleibende, ölige Alkyldiphenylbismutan wird im Kugelrohr bei 10^{-1} bis 10^{-2} Torr destilliert. Bei einem Vorlauf von 5–10% der Gesamtlänge, der aus Alkyldiphenylbismutan und Dialkylphenylbismutan besteht, destilliert das reine Alkyldiphenylbismutan als farblose, oxidationsempfindliche Flüssigkeit über.

1.2. Methyl-diphenylbismutan (1a): Ausb. 89%, Sdp. 105–110°C/0.02 Torr, $n_D^{20} = 1.6788$. – IR: 3130, 3050, 3040, 3010, 3000, 2980, 2910, 1570, 1470, 1425, 1390, 1325, 1295, 1185, 1155, 1055, 1015, 995, 905, 850, 725, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 1.45$ (s; 3H, CH_3), 7.1–7.6 (m; 6H, Aryl-3/4/5-H), 7.6–8.0 (m; 4H, Aryl-2/6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 11.94$ (CH_3), 127.17 (Aryl-C-4), 129.64 (Aryl-C-3/5), 136.66 (Aryl-C-2/6), 147.19 (Aryl-C-1). – MS: $m/e = 378$ (0.1%, M^+), 363 (18), 301 (13), 286 (15), 224 (7), 209 (100), 154 (3), 77 (9).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Bi}$ (378.2) Ber. C 41.28 H 3.46 Gef. C 41.47 H 3.49

Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift (1.1.) konnte **1a** auch durch Reaktion bei 0°C mit gleichem Erfolg dargestellt werden.

1.3. Ethyl-diphenylbismutan (1b): Ausb. 70%, Sdp. 155–160°C/0.7 Torr, $n_D^{20} = 1.6634$. – IR: 3130, 3055, 3045, 3010, 3000, 2980, 2970, 2940, 2920, 2890, 2860, 1570, 1475, 1455, 1430, 1375, 1325, 1295, 1185, 1150, 1055, 1015, 995, 955, 905, 845, 720, 695, 670 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.95$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 2.21 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2), 7.1–7.6 (m; 6H, Aryl-3/4/5-H), 7.6–8.0 (m; 4H, Aryl-2/6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 12.59$ (CH_3), 25.85 (CH_2), 127.23 (Aryl-C-4), 129.77 (Aryl-C-3/5), 136.92 (Aryl-C-2/6), 149.07 (Aryl-C-1). – MS: $m/e = 392$ (0.7%, M^+), 364 (10), 363 (56), 315 (7), 287 (6), 286 (11), 238 (2), 209 (100), 154 (3), 77 (3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Bi}$ (392.3) Ber. C 42.87 H 3.85 Gef. C 42.76 H 3.81

1.4. Butyl-diphenylbismutan (1c): Ausb. 91%, Sdp. 128–130°C/0.02 Torr, $n_D^{20} = 1.6387$. – IR: 3130, 3040, 3010, 2940, 2900, 2860, 2845, 1570, 1475, 1460, 1455, 1430, 1375, 1355, 1340, 1325, 1295, 1255, 1240, 1185, 1150, 1125, 1055, 1015, 995, 965, 905, 870, 845, 720, 690, 670 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 0.95$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 1.42 (sext, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2CH_3), 2.10 (quint, $J = 7$ Hz; 2H, BiCH_2CH_2), 2.29 (t, $J = 7$ Hz; 2H, BiCH_2), 7.1–7.6 (m; 6H, Aryl-3/4/5-H), 7.6–8.0 (m; 4H, Aryl-2/6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.63$ (CH_3), 28.12 (Alkyl-C-3), 30.14 (Alkyl-C-2), 34.10 (Alkyl-C-1), 127.17 (Aryl-C-4), 129.77 (Aryl-C-3/5), 136.98 (Aryl-C-2/6), 148.29 (Aryl-C-1). – MS: $m/e = 420$ (0.3%, M^+), 364 (2), 363 (54), 343 (4), 287 (8), 286 (18), 266 (9), 209 (100), 78 (4).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Bi}$ (420.3) Ber. C 45.72 H 4.56 Gef. C 45.54 H 4.58

1.5. Pentyl-diphenylbismutan (1d): Ausb. 92%, Sdp. 150–155°C/0.07 Torr, $n_D^{20} = 1.6247$. – IR: 3130, 3055, 3045, 3010, 2950, 2910, 2870, 2850, 1570, 1475, 1465, 1455, 1430, 1375, 1325, 1295, 1255, 1220, 1185, 1155, 1130, 1055, 1015, 995, 905, 845, 720, 690, 675 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 0.90$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 1.36 (mc; 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.13 (quint, $J = 7$ Hz; 2H, BiCH_2CH_2), 2.26 (t, $J = 7$ Hz; 2H, BiCH_2), 7.2–7.5 (m; 6H, Aryl-3/4/5-H), 7.7–7.9 (m; 4H, Aryl-2/6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.95$ (Alkyl-C-2), 34.49 (Alkyl-C-1), 37.22

(Alkyl-C-3), 127.30 (Aryl-C-4), 129.83 (Aryl-C-3/5), 137.05 (Aryl-C-2/6), 148.35 (Aryl-C-1). – MS: m/e = 434 (0.4%, M^+), 364 (7), 363 (51), 357 (3), 287 (6), 286 (26), 280 (9), 209 (100), 154 (5), 77 (3).

$C_{17}H_{21}Bi$ (434.3) Ber. C 47.01 H 4.87 Gef. C 47.15 H 4.82

1.6. *Hexyldiphenylbismutan* (**1e**): Ausb. 91%, Sdp. 135–140°C/0.02 Torr, n_D^{20} = 1.6132. – IR: 3130, 3055, 3045, 3010, 3000, 2980, 2950, 2910, 2870, 2850, 1570, 1475, 1465, 1455, 1430, 1375, 1325, 1295, 1210, 1185, 1155, 1130, 1055, 1015, 995, 905, 845, 720, 695, 670 cm^{-1} . – 1H -NMR (100 MHz): δ = 0.86 (t, J = 6 Hz; 3 H, CH_3), 1.30 (mc; 6 H, $[CH_2]_3CH_3$), 1.8–2.4 (m; 4 H, $BiCH_2CH_2$), 7.1–7.6 (m; 6 H, Aryl-3/4/5-H), 7.6–8.0 (m; 4 H, Aryl-2/6-H). – ^{13}C -NMR: δ = 14.29 (CH_3), 22.47 (Alkyl-C-5), 28.00 (Alkyl-C-2), 31.25 (Alkyl-C-4), 34.76 (Alkyl-C-3), 127.24 (Aryl-C-4), 129.77 (Aryl-C-3/5), 137.05 (Aryl-C-2/6), 148.23 (Aryl-C-1). – MS: m/e = 448 (0.3%, M^+), 371 (4), 363 (41), 294 (8), 287 (10), 286 (22), 209 (100), 154 (3), 85 (4).

$C_{18}H_{23}Bi$ (448.4) Ber. C 48.21 H 5.17 Gef. C 48.18 H 5.19

1.7. *Cyclopentylidiphenylbismutan* (**1f**): Ausb. 61%, Sdp. 165–170°C/0.05 Torr, n_D^{20} = 1.6534. – IR: 3130, 3055, 3045, 3010, 3000, 2980, 2940, 2910, 2860, 2850, 1570, 1475, 1445, 1430, 1325, 1310, 1295, 1185, 1155, 1055, 1015, 995, 900, 890, 850, 725, 695, 675 cm^{-1} . – 1H -NMR (300 MHz): δ = 1.4–1.8 (m; 4 H, CH_2), 2.0–2.2 (m; 2 H) und 2.3–2.5 (m; 2 H, CH_2CHCH_2), 3.05 (quint, J = 8 Hz; 1 H, CH), 7.2–7.5 (m; 6 H, Aryl-3/4/5-H), 7.7–7.9 (m; 4 H, Aryl-2/6-H). – ^{13}C -NMR: δ = 27.21 (Alkyl-C-3/4), 32.02 (Alkyl-C-2/5), 47.23 (Alkyl-C-1), 127.23 (Aryl-C-4), 129.96 (Aryl-C-3/5), 137.31 (Aryl-C-2/6), 151.47 (Aryl-C-1). – MS: m/e = 432 (3%, M^+), 364 (8), 363 (52), 355 (4), 287 (13), 286 (75), 278 (3), 209 (100), 154 (6), 153 (3), 152 (3), 78 (4), 77 (3).

$C_{17}H_{19}Bi$ (432.3) Ber. C 47.23 H 4.43 Gef. C 47.37 H 4.56

2. Halogenspaltung von Alkyldiphenylbismutanen

2.1. *Spaltung mit Chlor*: Über eine Lösung von 3.02 g (7.19 mmol) **1e** in 50 ml Ether wurde unter Rühren bei 0°C so lange Chlor geleitet, bis diese keinen gelben Feststoff mehr ausschied und eine gelbe Farbe (unverbrauchtes Chlor) annahm. Es wurde vom Feststoff dekantiert und dieser einmal mit 30 ml Ether ausgezogen. Die vereinigten Etherphasen wurden durch GC auf 1-Chlorbutan (Ofentemp. 40°C) und Chlorbenzol (Ofentemp. 60°C) untersucht (interner Standard Toluol): 0.56 g (84%) 1-Chlorbutan, 0.11 g (14%) Chlorbenzol.

2.2. *Spaltung mit Sulfurylchlorid*: Zu einer Lösung von 3.00 mmol **1** in 10 ml absol. Dichlormethan wurden bei –70°C 0.40 g (0.24 ml, 3.00 mmol) Sulfurylchlorid gegeben. Anschließend wurde die klare, farblose Lösung auf Raumtemp. erwärmt. Ab ca. –10°C begann dabei die Abscheidung eines farblosen Feststoffs. Dieser wurde nach Abfiltrieren des Lösungsmittels zweimal mit je 5 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten, organischen Phasen wurden durch GC (**1d**, **1e**: Standard C_2Cl_4 , Ofentemp. 65°C; **1f**: Standard Decan, Ofentemp. 75°C) auf Chloralkan und Chlorbenzol untersucht. Ergebnisse: Tab. 4.

2.3. *Spaltung mit Br_2* : In eine Lösung von 10.00 mmol **1** in 30 ml Dichlormethan wurde bei –70°C innerhalb von ca. 20 min die Lösung von 1.69 g (10.01 mmol) Brom in 20 ml Dichlormethan getropft. Die Lösung nahm gegen Ende der Zugabe eine schwach gelbe Färbung an, und es schied sich beim anschließenden Aufwärmen auf Raumtemp. gelbes Diphenylbismutbromid ab, das nach Umkristallisieren aus Chloroform anhand des Schmp. 156–157°C (Lit.²¹) 157–158°C) identifiziert wurde. Die Lösung wurde dekantiert und der Rückstand zweimal mit 20 ml Dichlormethan ausgezogen. Die vereinigten Lösungen wurden gaschromatographisch (Ofentemp. 70°C; **1d**: Standard Toluol; **1f**: Decan) auf Bromalkan und Brombenzol untersucht. Da bei den aus **1e** erhaltenen Produkten gaschromatographisch keine Trennung erreicht werden konnte, wurde destilliert und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Ergebnisse: Tab. 4.

Bei gleichem Vorgehen, jedoch mit Ether als Lösungsmittel und wechselnden Mengen Br₂, wurden die in Tab. 5 genannten Ergebnisse erzielt.

Tab. 5. Bromolyse in Ether

Bi-Verbindung	Äquivalente Br ₂	1-Brombutan (%)	Brombenzol (%)	int. Standard
1c	1.0	45	28	Toluol
1c	1.5	70	56	Toluol

- ¹⁾ XXXI. Mitteil.: *Th. Kauffmann, G. Ilchmann, R. König und M. Wensing*, Chem. Ber. **118**, 391 (1985).
- ²⁾ *Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **94**, 401 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 410 (1982).
- ³⁾ *F. Steinseifer*, Dissertation, Univ. Münster 1981.
- ⁴⁾ *F. Steinseifer und Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **92**, 746 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 723 (1980).
- ⁵⁾ *G. O. Doak und L. D. Freedman*, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, S. 419, Wiley, New York 1970.
- ⁶⁾ *F. Challenger*, J. Chem. Soc. **105**, 2210 (1914).
- ⁷⁾ *M & T Chemicals Inc.* (Erf. *J. J. Ventura*), US-Pat. 3,347,892 (17. Okt. 1967) [Chem. Abstr. **68**, P 69129v (1968)].
- ⁸⁾ *G. Wittig und A. Maercker*, J. Organomet. Chem. **8**, 491 (1967).
- ⁹⁾ Zur Giftigkeit der Organobismut-Verbindungen: *H. McCombie und B. C. Saunders*, Nature (London) **159**, 491 (1947).
- ¹⁰⁾ ¹H-NMR: Untersucht in dieser Hinsicht sind unseres Wissens nur Methylverbindungen sowie ein Tris(1,1-dimethylethyl)bismutan (*P. Krommes und J. Lorberth*, J. Organomet. Chem. **93**, 339 (1975)). Ein Bi^{IV}-Salz (*R. G. Goel und H. S. Prasad*, J. Chem. Soc. A **1971**, 562) und Tri(cyclopentadienyl)bismutan (*B. Deubzer, M. Elian, E. O. Fischer und H. P. Fritz*, Chem. Ber. **103**, 799 (1970)). ¹³C-NMR: Unseres Wissens gemessen nur bei einer einzigen Alkylbismut-Verbindung (*Krommes und Lorberth*, l. c.).
- ¹¹⁾ *H. Spiesecke und W. G. Schneider*, J. Chem. Phys. **35**, 722 (1961).
- ¹²⁾ *D. C. Van Beelen, A. E. J. Van Kampen und J. Wolters*, J. Organomet. Chem. **187**, 43 (1980).
- ¹³⁾ *E. Breitmaier und G. Bauer*, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 52, Thieme, Stuttgart 1977.
- ¹⁴⁾ *T. N. Bell, B. J. Pullman und B. O. West*, Aust. J. Chem. **16**, 636 (1963).
- ¹⁵⁾ *A. Marquardt*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1516 (1887).
- ¹⁶⁾ *O. Scheerer, P. Hornig und M. Schmidt*, J. Organomet. Chem. **6**, 259 (1966).
- ¹⁷⁾ *F. Challenger und J. F. Wilkinson*, J. Chem. Soc. **121**, 91 (1922).
- ¹⁸⁾ *A. D. Beveridge, G. S. Harris und F. Inglis*, J. Chem. Soc. A **1966**, 520.
- ¹⁹⁾ *R. Kaiser*, Gaschromatographie in der Gasphase, Bd. 1, S. 209, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.
- ²⁰⁾ *G. Schomburg*, Gaschromatographie, Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- ²¹⁾ *F. Challenger und C. F. Allpress*, J. Chem. Soc. **107**, 16 (1915).

[80/84]