Synthese und Kristallstruktur von Tetramesityldibismutan

Synthesis and Crystal Structure of Tetramesityldibismuthane

Lucia Balázs, Hans Joachim Breunig und Enno Lork

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bremen,
D-28334 Bremen, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. J. Breunig. Fax: 0049 421 218 4042.
E-mail: breunig@chemie.uni-bremen.de

Z. Naturforsch. **60b,** 180 – 182 (2005); eingegangen am 16. September 2004

Tetramesityldibismuthane is obtained by the reaction of Mes_2BiCl (Mes = 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$) and $LiEH_4$ (E = B, Al) with intermediate formation of Mes_2BiH. Crystals of Mes_4Bi_2 consist of centrosymmetric tetramesityldibismuthane molecules in the *trans* conformation. The value of the Bi–Bi bond length is 3.087(3) Å.

Key words: Tetramesityldibismutane, Dimesitylbismutane

Einleitung

Tetramesityldibismutan, ein luftempfindlicher roter Feststoff der schon mit Spuren von Sauerstoff zum Monoxid $(Mes_2Bi)_2O$ reagiert, wird durch Reduktion von Mes_2BiBr mit Na in fl. NH_3 gebildet [1]. Frühere Kristallisationsversuche führten trotz der Verwendung von Argon als Schutzgas stets zur Bildung dieses Oxids. Es gelang uns nun durch Umsetzung von Mes_2BiCl mit $LiBH_4$ oder $LiAlH_4$ und Zersetzung des intermediär gebildeten Mes_2BiH Einkristalle von Mes_4Bi_2 zu erzeugen und eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Bisher wurden nur wenige Dibismutane kristallographisch charakterisiert. Dazu gehören die Beispiele R_4Bi_2 (R = Me [2], Ph [3], Me_3Si [4], $(Me_3Si)_2CH$ [5], R_2 = $(CMe{=}CH)_2$ [6]). Bismut-Hydride wie BiH_3 und fast alle bekannten primären und sekundären Bismutane sind sehr unbeständig [7]. Thermisch stabil ist nur das durch sperrige Arylreste geschützte Bismutan R_2BiH (R = 2,6-$Mes_2C_6H_3$) [8]. Es zerfällt bei 135 °C zu RH und RBi=BiR. Die Eliminierung von H_2 konnten wir unlängst am Beispiel von $[(Me_3Si)_2CH]_2BiH$ beobachten und zur Synthese des entsprechenden Dibismutans nutzen [5].

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von Mes_2BiCl mit $LiBH_4$ oder $LiAlH_4$ in Diethylether im Temperaturbereich −70 bis −30 °C führt zunächst zu einer farblosen Lösung von Dimesitylbismutan, die nur bei Temperaturen von −30 °C stabil ist. Durch Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck kann Mes_2BiH als hellgelber

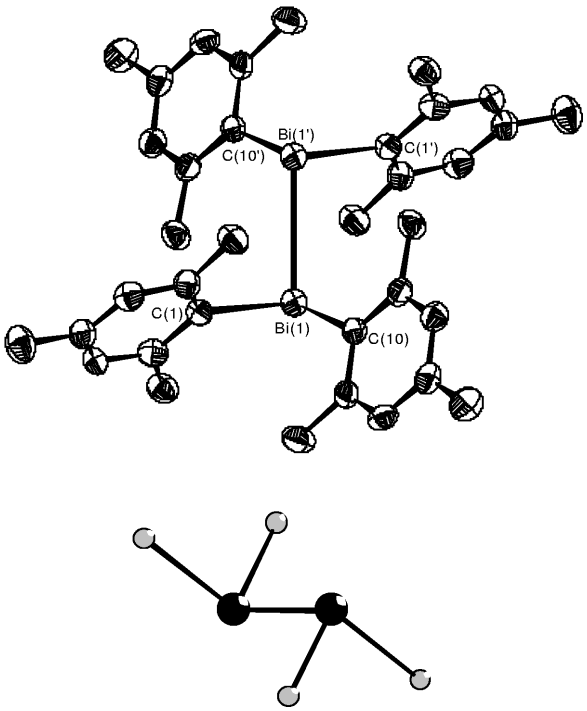

Abb. 1. Molekülstruktur und Konformation von Mes_4Bi_2. Die Schwingungsellipsoide sind mit 40 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Bi(1)–Bi(1') 3.087(3), Bi(1)–C(10) 2.29(7), Bi(1)–C(10) 2.299(2); C(1)–Bi(1)–C(10) 94.02(2), C(1)–Bi(1)–Bi(1') 96.46(1), C(10)–Bi(1)–Bi(10) 107.85(1).

0932–0776 / 05 / 0200–0180 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

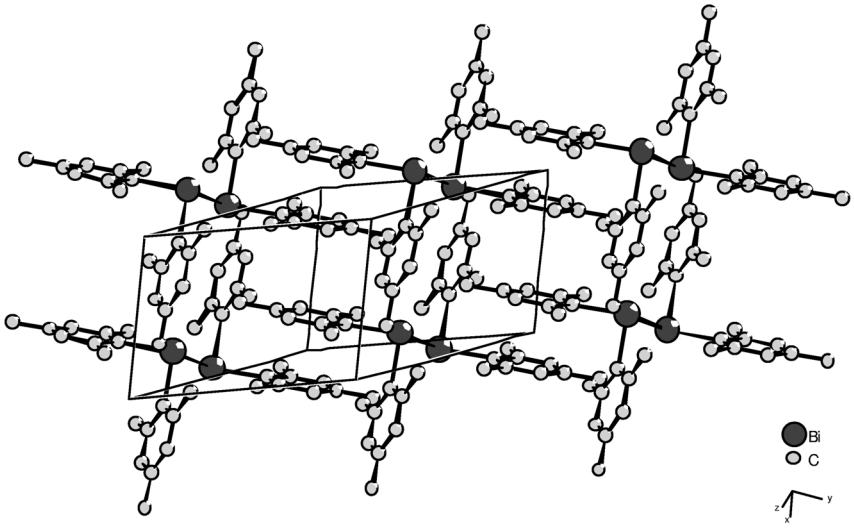

Abb. 2. Packung der Tetramesityldibismutan-Moleküle.

instabiler Feststoff erhalten werden. Zur Charakterisierung wurde ein ^{1}H NMR Spektrum in C_6D_6 aufgenommen. Es enthält neben den Signalen des Mesitylrestes (2.22, *o*-CH_3; 2.71, *p*-CH_3; 4.46, C_6H_4) auch ein breites Signal bei 4.46 ppm für die BiH-Gruppe. Die beobachteten Signalverbreiterungen sind auf Wechselwirkungen mit dem Quadrupolmoment des Bismutatoms zurückzuführen.

Der Zerfall von Mes_2BiH bei 0 °C führt zu Mes_4Bi_2 und Wasserstoff. Der Verlauf der Reaktion ist am Farbwechsel von fast farblos zu dunkelrot leicht zu erkennen. Tetramesityldibismutan wird in Form roter Kristallnadeln beim Abkühlen der Lösung auf −28 °C erhalten. Die Ausbeute beträgt 54 % bei der Verwendung von $LiBH_4$, 10 % mit $LiAlH_4$. Mes_4Bi_2 wurde durch den Vergleich der NMR-Daten mit den bekannten Werten [1] und durch die Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Weitere Zersetzungsprodukte sind Mesitylen und Trimesitylbismut. Der Vorteil der neuen Methode (Reaktionsschema 1) besteht darin dass während der Kristallisation des Dibismutans Bedingungen herrschen bei denen Sauerstoff vollständig ausgeschlossen ist.

$$Mes_2BiCl \xrightarrow{+LiBH_4} Mes_2BiH \xrightarrow{-H_2} Mes_2Bi - BiMes_2 \quad (1)$$

Mes_4Bi_2 kristallisiert im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$, mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 1 dargestellt.

Mes_4Bi_2 liegt in der *trans*-Konformation mit einem Torsionswinkel lp–Bi–Bi–lp (lp = angenommene Position des einsamen Elektronpaars am Bismut) von 180.0° vor. Die *trans*-Konformation wird auch von den leichteren Homologen von Mes_4Bi_2 eingenommen. Allerdings unterscheiden sich die Torsionswinkel. Die Winkel lp–E–E–lp (E = P, As, Sb) haben bei Mes_4P_2 [9], Mes_4As_2 [10] oder Mes_4Sb_2 [11], die Werte 157.82(1)°, 152.96(1)° bzw. 157.82(1)°. Die Bi–Bi-Bindungslänge von Mes_4Bi_2 liegt mit 3.087(3) Å im üblichen Bereich. Ähnliche Werte wurden auch bei Ph_4Bi_2 (Bi-Bi, 2.990(2) Å [3]) oder $[(Me_3Si)_2CH]_4Bi_2$ (Bi-Bi, 3.053(1) Å [5]) gefunden. Bedingt durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Mesitylgruppen sind die C–Bi–Bi-Winkel bei Mes_4Bi_2 unterschiedlich; der eine ist weiter, C(10)–Bi(1)–Bi(1') 107.89(1)° und der andere ist enger, C(1)–Bi(1)–Bi(1') 96.67(1)°. Die Packung der Tetramesityldibismutan-Moleküle im Kristall ist in der Abb. 2 dargestellt. Es liegen keine besonders engen zwischenmolekularen Kontakte vor.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Argonatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Tetramesityldibismutan

Zu einer auf −70 °C gekühlten Lösung von 2.0 g (4.14 mmol) Mes_2BiCl in 60 ml Et_2O wird 0.09 g (4.14 mmol) $LiBH_4$ gegeben. Die Mischung wird unter starkem Rühren langsam auf −40 °C erwärmt und bei −40 °C durch eine gekühlte Fritte über Kieselgur filtriert. Rühren der Lösung bei 0 °C für 2 h führt zum Farbwechsel von hellgelb

nach dunkelrot. Danach wird ein Teil des Lösungsmittels bei vermindertem Druck entfernt und die so konzentrierte Lösung auf −28 °C gekühlt. Aus der Lösung kristallisieren 1.0 g (54 %) Mes_4Bi_2. ^{1}H NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.10$ (s, 3 H, *p*-CH_3), 2.37 (s, 6 H, *o*-CH_3), 6.83 (s, 2 H, C_6H_4).

Ein nadelförmiger Einkristall von Mes_4Bi_2 wurde mit Kel-F Öl auf einem Glasfaden fixiert und mit einem STOE IPDS Diffraktometer (Graphit-Monochromator, Mo-K_α, $\lambda = 0.71073$ Å) vermessen. Kristalldaten: $C_{36}H_{44}Bi_2$, $M_r = 894.67$, Kristallgröße $0.5 \times 0.3 \times 0.1$ mm^3, triklin, $a = 7.868(2)$, $b = 10.104(2)$, $c = 11.859(2)$ Å, $\alpha = 101.64(3)$, $\beta = 105.36(3)$, $\gamma = 111.88(3)°$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $V = 794.6(3)$, Berechnete Dichte 1.870 g/cm^3, $F(000) = 426$, $T = 173(2)$ K. Anzahl der gemessenen Reflexe 11340, unabhängige Reflexe 2904 [$R(\text{int}) = 0.0475$]. Eine Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm DIFABS durchgeführt. Absorptionskoeffizient 11.08 mm^{-1}. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 verfeinert. Lösung und Verfeinerung wurden mit dem SHELX-Programmpaket durchgeführt. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und mit einem Reitermodell verfeinert. Endgültige *R*-Werte [$I > 2\sigma(I)$]$R_1 = 0.0242$, $wR_2 = 0.0553$, *R*-Werte (alle Daten) $R_1 = 0.0324$, $wR_2 = 0.0575$. Restelektronendichte Maximum und Minimum 0.753 und −0.796 e^{-3}. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können als CIF-File beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-247981 angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

[1] H. J. Breunig, K. H. Ebert, R. E. Schulz, M. Wieber, I. Sauer, Z. Naturforsch. **50b**, 735 (1995).
[2] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, Z. Naturforsch. **43b**, 952 (1988).
[3] F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2365 (1984).
[4] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, Z. Anorg. Allg. Chem. **506**, 42 (1983).
[5] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, Organometallics **21**, 2584 (2002).
[6] A. J. Ashe, J. W. Kampf, D. B. Puranik, S. M. Al-Taweel, Organometallics **11**, 2743 (1992).
[7] W. Jerzembeck, H. Bürger, L. Constantin, L. Margulés, J. Demaison, J. Breidung, W. Thiel, Angew. Chem. **114**, 2659 (2002); Angew. Chem., Int. Ed. **41**, 2550 (2002).
[8] N. J. Hardman, B. Twamley, P. P. Power, Angew. Chem. **112**, 2884 (2000); Angew. Chem., Int. Ed. **39**, 2771 (2000).
[9] S. G. Baxter, A. H. Cowley, R. E. Davis, P. E. Riley, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1699 (1981).
[10] H. Chen, M. M. Olmstead, D. C. Pestana, P. P. Power, Inorg. Chem. **30**, 1783 (1991).
[11] A. H. Cowley, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, Acta Crystallogr. **C46**, 774 (1990).