Darstellung von Diphenylbismutcarboxylaten

Preparation of Diphenylbismuth Carboxylates

Friedo Huber* und Sigrid Bock

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Universität Dortmund,
Postfach 500 500, D-4600 Dortmund 50

Z. Naturforsch. **37b**, 815–817 (1982); eingegangen am 4. März 1982

Diphenylbismuth Carboxylates, Monophenylbismuth Diacetate, Triphenylbismuth, Acidolysis

Diphenylbismuth carboxylates Ph_2BiX ($\text{X} = \text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}$, Me_2CHCOO , Me_3CCOO , $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, PhCOO ; $\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) have been prepared from Ph_2BiCl and NaX or from $\text{Ph}_2\text{BiOC}_2\text{H}_5$ and HX in anhydrous ethanol. Ph_2BiOAc and a compound of approximate composition $\text{PhBi}(\text{OAc})_2$ have been obtained in small yields from acidolysis of Ph_3Bi with HOAc (molar ratio 1:1 and 1:3, resp.) in acetone. A polymeric structure with bridging bidentate carboxylate groups is proposed for Ph_2BiX compounds.

In der Patentliteratur [1–3] finden sich wohl Angaben über antimikrobielle Eigenschaften und Anwendung von Ph_2BiOAc ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}$), nicht jedoch über die Darstellung dieser Verbindung. Abgesehen von Diphenylbismutmethacrylat [4] sind andere Diphenylbismutcarboxylate (wie auch andere Diorganobismutcarboxylate) nicht bekannt. Ein Grund dafür mag darin liegen, daß diese Verbindungen nicht ohne weiteres nach der sonst häufig angewendeten Methode der Acidolyse dargestellt werden können, da bei Umsetzungen von Ph_3Bi mit Carbonsäuren mindestens zwei, mit gesättigten Carbonsäuren im allgemeinen alle Bi–C-Bindungen gespalten werden [5]. Wir haben nun andere Möglichkeiten zur Darstellung von Diphenylbismutcarboxylaten untersucht und haben ferner – im Anschluß an erfolgreiche Versuche Monoorganobismutderivate von Mercaptocarbonsäuren durch Acidolyse unter geeigneten Bedingungen darzustellen [6] – auch erste orientierende Arbeiten zur Gewinnung von Ph_2BiOAc durch Acetolyse unternommen.

Ergebnisse und Diskussion

Essigsäure reagierte mit Ph_3Bi in Ethanol, Dioxan, Toluol oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln schon bei Raumtemperatur und nicht erst bei erhöhter Temperatur [7] unter Spaltung aller Bi–C-Bindungen. Das sich dabei langsam abscheidende

Produkt entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $\text{BiO}(\text{OAc})$.

Bei Durchführung der Acetolyse in Aceton konnten wir bei genügender Verdünnung im Molverhältnis 1:1 (0,08 molar an Ph_3Bi bzw. HOAc ; vgl. Tab. I) unter Inkaufnahme langer Reaktionszeiten neben $\text{BiO}(\text{OAc})$ in geringen Ausbeuten Ph_2BiOAc erhalten. Dieses Ergebnis bestätigt erneut, daß die Art des Lösungsmittels und das Arbeiten mit niedrigen Eduktkonzentrationen für den Erfolg einer partiellen Acidolyse von Ph_3Bi von erheblicher Bedeutung sind [6].

Bei Umsetzungen von Essigsäure und Ph_3Bi im Molverhältnis 1:3 in Aceton (0,08 bzw. 0,25 molar an Ph_3Bi bzw. HOAc) entstand ein in den gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlösliches, weißes Produkt, das der Zusammensetzung $\text{PhBi}(\text{OAc})_2$ nahekommt (Verfahren I, vgl. Experimentelles; Ausbeute 15%; Schmp. 236 °C [Zers.]; C.H: 27,05, 2,59%; ber. 29,70, 2,72%). Die niedrigen C.H-Analysenwerte lassen vermuten, daß in gewissem Umfang Kondensation eingetreten war. Die Möglichkeit, daß ein Gemisch von Ph_2BiOAc und $\text{BiO}(\text{OAc})$ vorlag, schließen wir wegen der Unterschiedlichkeiten der IR-Spektren aus. Die IR-Banden der bisher noch nicht beschriebenen Verbindung bei 1545 und 1430 cm^{-1} lassen sich $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ bzw. $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ zuordnen. Diese Bandenlage schließt ebenso wie der Wert von $\Delta\nu$ von 115 cm^{-1} [8] Einzähnigkeit der Carboxylatgruppe aus; sie deuten vielmehr auf zweizähnige, verbrückende Carboxylatgruppen hin.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Friedo Huber.

Tab. I. Produkte der Umsetzungen von Ph_2BiCl mit Essigsäure, Propionsäure, *n*-Buttersäure, *iso*-Buttersäure, Lävulinsäure, Pivalinsäure und Benzoesäure. Analytische Daten.

Verbindung	Verfahren	Ausbeute (% d.Th.)	Schmp. [°C]	C [%] gef. (ber.)	H [%] gef. (ber.)	Bi [%] gef. (ber.)
$\text{Ph}_2\text{BiOOCCH}_3$	I/II/III	13/59/77	149	39,88 (39,81)	3,24 (3,08)	49,06 (49,53)
$\text{Ph}_2\text{BiOOCCH}_2\text{CH}_3$	III	90	122	41,37 (41,28)	3,20 (3,44)	47,33 (47,94)
$\text{Ph}_2\text{BiOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	II/III	64/76	99	42,56 (42,67)	3,86 (3,78)	46,21 (46,44)
$\text{Ph}_2\text{BiOOCCH}(\text{CH}_3)_2$	II/III	51/78	119	42,60 (42,67)	3,64 (3,78)	46,35 (46,44)
$\text{Ph}_2\text{BiOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	III	67	104	40,41 (39,65)	3,77 (3,74)	45,71 (46,04)
$\text{Ph}_2\text{BiOOC}(\text{CH}_3)_3$	II/III	71/69	230	43,44 (43,97)	3,90 (4,09)	44,54 (45,04)
$\text{Ph}_2\text{BiOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	II/III	59/79	129	47,34 (47,11)	3,26 (3,10)	42,88 (43,18)

Bei Umsetzung im Molverhältnis 1:2 entstand nach den C,H-analytischen und IR-Daten ein Gemisch von Ph_2BiOAc und $\text{PhBi}(\text{OAc})_2$. Die Schwerlöslichkeit der isolierten Produkte verhinderte eine Trennung.

Diphenylbismutacetat sowie weitere Diphenylbismutcarboxylate (vgl. Tab. I) konnten wir in höheren Ausbeuten aus Ph_2BiCl und Natriumcarboxylaten (Verfahren II) gemäß (1) bzw. aus $\text{Ph}_2\text{BiOC}_2\text{H}_5$ und Carbonsäuren (Verfahren III) gemäß (2) darstellen:

Die Kontrolle der nach Gl. (1) zu erwartenden Menge an NaCl zeigte, daß die Umsetzung (R = CH_3)

praktisch quantitativ abgelaufen war. Die Verbindungen blieben nach Abdestillieren des Lösungsmittels als weiße Pulver zurück, die sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln nicht wieder lösten. Sie schieden sich aber auch schon teilweise während der Reaktionszeit aus. Die Ausbeuten (nicht optimiert) wurden einerseits dadurch gemindert, daß diese vorzeitig ausgefallenen Anteile beim Abtrennen von NaCl verloren gingen und andererseits die Produkte hartnäckig an der Gefäßwand haften.

Diphenylbismutpropionat und -lävulinat ließen sich auch nach Verfahren II, jedoch nur mit unbefriedigenden Analysenwerten gewinnen.

Die Lagen von $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ im IR-Spektrum der Diphenylbismutcarboxylate (Tab. II) schließen das Vorliegen einzähniger Carboxylatgruppen aus. Entsprechendes läßt sich aus den Werten von $\Delta\nu$ folgern, die im Bereich von 113 bis 150 cm^{-1} liegen und damit auf verbrückende Carboxylatgruppen hinweisen [8]. Wir nehmen daher unter Berücksichtigung der Schwerlöslichkeit der Verbindungen an, daß sie über zweizähnige Carboxylatgruppen verbrückt und damit polymer sind.

Experimentelles

Die Umsetzungen wurden bei Raumtemperatur sowie (außer bei Verfahren I) in absoluten Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt. Bi wurde komplexometrisch, C und H wurden verbrennungsanalytisch (Mikro-Monar C, H, N; Heraeus) bestimmt. Zur Aufnahme der IR-Spektren (CsBr -

Tab. II. Charakteristische IR-Banden der Diphenylbismutcarboxylate (cm^{-1}).

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{Bi}-\text{C})$
$\text{Ph}_2\text{BiOOCCH}_3$	1565 vs	1430 vs	450 m
$\text{Ph}_2\text{BiOOCCH}_2\text{CH}_3$	1555 vs	1430 vs	450 m
$\text{Ph}_2\text{BiOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1568 vs	1430 vs	450 m
$\text{Ph}_2\text{BiOOCCH}(\text{CH}_3)_2$	1538 m	1425 vs	450 m
$\text{Ph}_2\text{BiOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	1570 m	1430 vs	450 m
$\text{Ph}_2\text{BiOOC}(\text{CH}_3)_3$	1555 s	1428 vs	450 m
$\text{Ph}_2\text{BiOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1550 s	1400 vs	450 m

vs = sehr stark, s = stark, m = mittlere Intensität.

Preßlinge) diente das IR-Spektrometer 580 B (Perkin-Elmer), zur Ermittlung der Schmelzpunkte das Gerät Smp 20 (Büchi).

Die in Tab. I aufgelisteten Verbindungen wurden nach einem der folgenden Verfahren gewonnen:

Verfahren I: Zu einer Lösung von 10 mmol Ph_3Bi in 100 ml Aceton wurde eine Lösung von 10 mmol (bzw. 20 und 30 mmol) HOAc in 20 ml Aceton zuge tropft. Anschließend wurde 30 d gerührt. Der entstandene Niederschlag $[\text{BiO}(\text{OAc})]$ wurde abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 20 ml Aceton digeriert und im Vakuum getrocknet.

Verfahren II: Zu einer Suspension von 5 mmol Ph_2BiCl in 50 ml Ethanol wurde eine Lösung von 5 mmol Natriumcarboxylat in 20 ml Ethanol ge-

geben. Das Reaktionsgemisch wurde *ca.* 20–30 h gerührt. Dann wurde filtriert, das Filtrat bis zur Trockene eingengt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Verfahren III: Zu einer Suspension von 5 mmol Ph_2BiCl in 50 ml Ethanol wurde Natriumethanolat (aus 5 mmol Natrium und 15 ml Ethanol hergestellt) gegeben. NaCl wurde nach 3–5 min. Erhitzen abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde eine Lösung von 5 mmol Carbonsäure in 20 ml Ethanol zugetropft. Nach 80 min Rühren wurde eingengt. Der pulverförmige Rückstand wurde im Vakuum getrocknet.

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] J. R. Leebrick, US-Pat. 3239411 (1962/65); C. A. **64**, 20554 (1966).
[2] J. D. Curry, US-Pat. 3753990 (1970/73); C. A. **79**, 105412 (1973).
[3] J. A. Kooistra, US-Pat. 3852441 (1970/74); C. A. **83**, 2236 (1975).
[4] M. & T. Chemicals, Inc., Niederl. Pat. Anm. 64-05309 (1964); C. A. **62**, 16300 (1965).
[5] M. Wieber, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Band 47 „Bismut-organische Verbindungen“, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg 1977.
[6] U. Praeekel und F. Huber, Z. Naturforsch. **36b**, 70 (1981).
[7] M. M. Koton, Zh. Obshch. Khim. **9**, 2283 (1939).
[8] G. B. Deacon und R. J. Philips, Coord. Chem. Rev. **33**, 227 (1980).