

Alkylxanthogenato-diphenylbismutine

Von M. WIEBER, H. G. RÜDLING und CH. BURSCHKA

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Alkylxanthogenato-diphenylbismutine der allgemeinen Formel $(C_6H_5)_2BiS-C-OR$ wurden durch Austauschreaktionen aus Diphenylbismutbromid und Natrium-

||
S

alkylxanthogenaten synthetisiert. Eigenschaften und 1H -NMR-Spektren der Verbindungen werden beschrieben sowie die Kristallstruktur von Isopropylxanthogenato-diphenylbismutin angegeben.

Synthesis of Some Alkylxanthogenato-diphenylbismutines

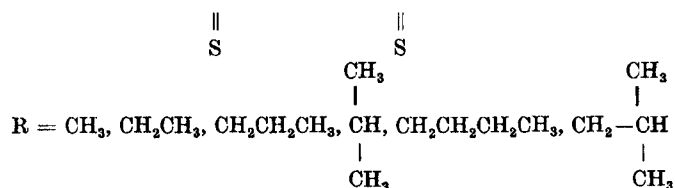
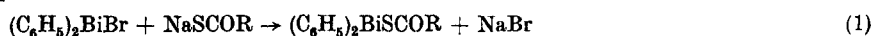
Abstract. Some Alkylxanthogenato-diphenylbismutines of the general formula $(C_6H_5)_2BiS-C-OR$ were synthesized by metathesis reactions from diphenylbismutbromide and

||
S

sodium alkylxanthogenates. Some properties and 1H -NMR spectra of these compounds are described. The crystal structure of Isopropylxanthogenato-diphenylbismutine was solved.

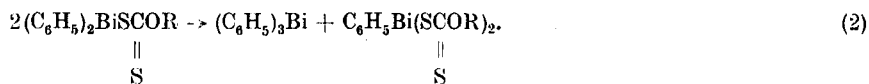
Allgemeiner Teil

Monoorganobismutine des Typs $RBi[S-C(S)-X]_2$ $R = CH_3, C_6H_5$; $X = NR_2', OR'$; $R' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ sind bereits bekannt. KUPCHICK und THEISEN [1] berichten über die Synthese von $C_6H_5Bi(SCSNMe_2)_2$ und $C_6H_5Bi(SCSNET_2)_2$. WIEBER und BASEL [2] gelang durch einfache Austauschreaktionen die Darstellung einiger Bis(diorganodithiocarbamato)organobismutine der allgemeinen Zusammensetzung $CH_3Bi(SCSNR_2)_2$ und $C_6H_5Bi(SCSNR_2)_2$ $R = CH_3, C_2H_5, (CH_2)_5$. Im Gegensatz dazu konnten entsprechende Diorganocarbamato- bzw. -xanthogenato-bismutine $R_2BiSC(S)R'$ bisher nicht erhalten werden [1]. Es bildeten sich vielmehr bei der Umsetzung von $(C_6H_5)_2BiCl$ mit Natriumdiethyldithiocarbamat in Chloroform die Disproportionierungsprodukte $(C_6H_5)_3Bi$ und $(C_6H_5)Bi[SC(S)N(CH_3)_2]_2$. Unter schonenden Reaktionsbedingungen sind aber in dem entsprechenden Alkohol nach



die gewünschten Diphenylxanthogenatobismutine mit guten Ausbeuten zugänglich.

Bemerkenswert erscheint, daß sich die Alkylxanthogenato-diphenylbismutine beim längeren Stehenlassen in Lösung bei Raumtemperatur gemäß folgender Gleichung zersetzen:



Dabei lagern sich die Alkylxanthogenatodiphenylbismutine in die stabileren Bis-(alkylxanthogenato)phenylbismutine und Triphenylbismutin um. Dies konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden.

Eigenschaften und Spektren

Die Verbindungen sind alle gelb und in vielen organischen Lösungsmitteln löslich. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Signal der ortho-Protonen der C_6H_5 -Bi-Gruppen gegenüber dem der meta- und para-Protonen um etwa 0,8 ppm zu tieferem Feld verschoben. Während die meta- und para-Protonen als Multiplett auftreten, erscheinen die ortho-Protonen als verzerrtes Dublett vom Dublett. Das Signal ist also in erster Ordnung interpretierbar, eine Erscheinung, die auch bei anderen Phenylwismutverbindungen beobachtet wurde. Die Signale für die Alkylgruppen entsprechen den Erwartungen [3].

Die Kristallstruktur von Isopropylxanthogenato-diphenylbismutin

Nadelförmige, gelbe Kristalle ließen sich durch kurzes Erwärmen in i-Propanol auf etwa 60°C und Kristallisation im Kühlschrank gewinnen. Ein Exemplar mit den Abmessungen von etwa 0,15 · 0,15 · 0,35 mm wurde auf einem Syntex-P₂₁-Diffraktometer vermessen (MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). An Hand von Polaroid-Drehkristallaufnahmen wurde eine rhombische Elementarzelle gefunden, für deren Abmessungen eine least-squares-Rechnung mit 20 zentrierten Reflexen im Bereich $24^\circ < 2\theta < 28^\circ$ folgende Werte ergab: $a = 9,546(2) \text{ \AA}$, $b = 10,867(1) \text{ \AA}$, $c = 16,629(2) \text{ \AA}$. Röntgenographische und experimentell ermittelte Dichte stimmen gut unter der Annahme überein, daß die Zelle 4 Moleküle enthält ($\rho_{\text{calc}} = 1,92$, $\rho_{\text{exp}} = 1,95 \text{ g/cm}^3$). Die systematische Auslösung von Reflexen $h00$, $0k0$, $00l$ mit h , k oder $l = 2n+1$ führte zu der Raumgruppe P₂₁2₁2₁ (Nr. 19). Der Datensatz (ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$) umfaßt im Bereich $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 1750 symmetrieunabhängige Reflexe (1584 mit $10 > 2,95 \sigma(I_0)$). Nachdem die Positionen der Bi-Atome einer Pattersonsynthese entnommen werden konnten, lieferten Fourier- und Differenzfouriersynthesen die Lageparameter der übrigen Atome (mit Ausnahme des Wasserstoffs). Die Verfeinerung der Strukturparameter über least-squares-Methoden konvergierte bei einem R-Wert von $R = 0,026$ ($R_w = 0,031$) (1584 Reflexe); eine abschließende Differenzfouriersynthese enthielt nur Maxima $\leq 0,6 \text{ e/\AA}^3$. Sämtliche Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmsystems Syntex-XTL durchgeführt.

Tab. 1 zeigt die bei diesem Stand berechneten Ortsparameter und Temperaturfaktoren. Tab. 2 enthält eine Auswahl der resultierenden interatomaren Abstände und Winkel.

Tabelle 1 Strukturparameter für $(C_6H_5)_2Bi-S-C-O-C_3H_7$
 $\begin{array}{c} \parallel \\ S \end{array}$

Atom	x	y	z	B [Å ²]
Bi	0,07638 (3)	0,00326 (3)	0,22698 (3)	
S1	-0,32318 (25)	-0,29461 (21)	0,28310 (17)	
S2	-0,09586 (28)	-0,18085 (21)	0,18060 (16)	
O	-0,21037 (58)	-0,07408 (52)	0,31087 (39)	3,8 (1)
C1	-0,2160 (9)	-0,1783 (8)	0,2669 (5)	3,4 (2)
C2	-0,3047 (10)	-0,0586 (9)	0,3308 (6)	4,5 (2)
C3	-0,4389 (10)	-0,0015 (10)	0,3518 (7)	6,3 (2)
C4	-0,2230 (12)	0,0252 (11)	0,4371 (8)	6,5 (3)
C11	0,2127 (8)	-0,0725 (8)	0,1275 (5)	3,3 (2)
C12	0,1641 (9)	-0,0907 (8)	0,0501 (5)	3,8 (2)
C13	0,2533 (10)	-0,1384 (10)	-0,0100 (6)	4,5 (2)
C14	0,3954 (12)	-0,1625 (9)	0,0086 (7)	5,1 (2)
C15	0,4407 (12)	-0,1403 (10)	0,0843 (7)	5,5 (2)
C16	0,3538 (12)	-0,0980 (10)	0,1463 (7)	5,4 (2)
C21	-0,0473 (9)	0,1334 (8)	0,1498 (5)	3,6 (2)
C22	0,0096 (11)	0,1940 (9)	0,0864 (6)	5,0 (2)
C23	-0,0720 (14)	0,2834 (11)	0,0452 (7)	6,1 (3)
C24	-0,2149 (14)	0,3051 (12)	0,0704 (8)	6,8 (3)
C25	-0,2687 (14)	0,2406 (12)	0,1317 (8)	7,4 (3)
C26	-0,1889 (13)	0,1526 (10)	0,1724 (8)	6,0 (3)

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₁₄
Bi	3,7 (0)	3,4 (0)	3,2 (0)	0,4 (0)	0,3 (0)	0,2 (0)
S1	4,1 (1)	3,7 (1)	6,3 (1)	-1,0 (1)	0,6 (1)	-0,5 (1)
S2	5,2 (1)	3,8 (1)	3,9 (1)	-0,3 (1)	1,0 (1)	-0,6 (1)

Tabelle 2 Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von $(C_6H_5)_2BiSCSOC_3H_7$

Bi—C11	2,26 (1)	C11—Bi—C21	96,5 (3)	C21—Bi—O	88,0 (3)
Bi—C21	2,24 (1)	C11—Bi—S2	84,9 (2)	Bi—S'1—C1	93,4 (3)
Bi—S2	2,66 (1)	C21—Bi—S2	90,9 (1)	S1—C1—S2	121,5 (5)
Bi—O	3,19 (1)	S2—Bi—S'1	161,9 (1)	S1—C1—O	125,4 (6)
Bi—S1'	3,23 (1)	S'1—Bi—O	146,1 (1)	S2—C1—O	113,1 (6)
C1—S1	1,65 (1)	S2—Bi—O	51,2 (1)	C1—O—C2	119,8 (7)
C1—S2	1,72 (1)	C11—Bi—S'1	77,9 (2)	O—C2—C3	108,2 (8)
C1—O	1,35 (1)	C11—Bi—O	136,0 (2)	O—C2—C4	103,9 (8)
O—C2	1,48 (1)	C21—Bi—S'1	85,7 (2)	C3—C2—C4	112,8 (9)

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Unter Berücksichtigung der auftretenden intramolekularen Abstände und Winkel (vgl. Tab. 2) weist Bismut in der vorliegenden Verbindung pyramidale Koordination auf. Bemerkenswert erscheint zusätzlich der Abstand von 3,23 Å zu dem Atom S1' des Nachbarmoleküls, der eine intermolekulare Wechselwirkung im Kristallverband nahelegt (Abb. 1). Während einerseits die Anordnung der 3 nächsten Liganden mit Winkeln um 90° am Bismutatatom ähnlich wie bei Triphenylbismut [4] auf das Fehlen einer 6s—6p-Hybridisierung hinweist, läßt sich andererseits die um das Atom S1' erweiterte Koordinationssphäre unter Einbe-

ziehung des freien Elektronenpaares als gestörte trigonale Bipyramide beschreiben, in der die Atome S2 und S1' die apikalen, die Atome C11 und C21 zwei der äquatorialen Positionen besetzen. Beide Interpretationen machen die in der Bi-Koordinations-sphäre auftretende Lücke plausibel.

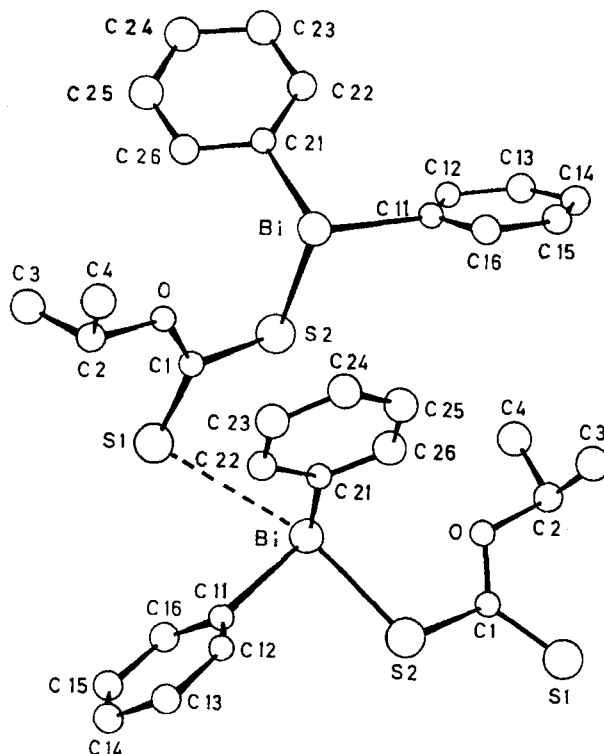


Abb. 1 Isopropylxanthogenato-diphenylbismutin

Die Xanthogenatgruppe fungiert im Kristall als zweizähliger Ligand. Das S_2COC -Fragment ist mit guter Näherung planar. Zusätzliche Koordination des Sauerstoffatoms erscheint uns bei einem $Bi-O$ -Abstand von 3,19 Å zweifelhaft. Da Strukturen anderer Diorganomonoxanthogenato-Verbindungen der schweren Hauptgruppenelemente bisher nicht untersucht wurden, steht nur die Verbindung $(CH_3)_2Ti(S_2COCH_3)$ [5] für einen Vergleich zur Verfügung. Hier ergeben sich jedoch auf Grund der Elektronenlücke am Ti -Atom wesentlich andere Koordinationsverhältnisse.

Experimenteller Teil

Die 1H -NMR-Spektren wurden bei 60 MHz und Raumtemperatur mit TMS als internem Standard aufgenommen (Varian T 60). Die Signale liegen bei tieferem Feld und sind in δ -Werten angegeben. Auf die Angabe der Integrationswerte wird verzichtet, da die Integration der Signale in allen Fällen sehr gut der Zahl der jeweiligen Protonenspezies entsprach. Schmelz- und Zersetzungspunkte bestimmten wir thermoanalytisch (Thermal Analyser Mod 990 DuPont). Diphenylbismutbromid wurde

nach bekannter Methode [6] aus Triphenylbismut [7] und Bismutbromid [8] synthetisiert. Die Natrium-O-Alkylxanthogenate [9] wurden durch Umsetzung äquimolarer Mengen Natriumalkoholat der entsprechenden Alkohole mit gereinigtem CS₂ in dem jeweils wasserfreien Alkohol gewonnen und ohne Isolierung bei der Reaktion vorgelegt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 250 ml Kolben legt man eine Lösung des Natrium-O-alkylxanthogenats im entsprechenden Alkohol vor und tropft unter Rühren und Kühlung auf -10°C die stöchiometrische Menge des Diphenylwismutbromids im entsprechenden Alkohol zu. Nach kurzem Rühren bei -10°C wird der auszufallene Niederschlag abgetrennt und aus geeignetem Lösungsmittel umkristallisiert.

1. Methylxanthogenato-diphenylbismutin. Aus 4,43 g (10 mMol) Diphenylwismutbromid und 10 mMol Natrium-O-methylxanthogenat in Methanol. Hellgelbe Kristalle; Ausb.: 3,37 g (70%), Schmp. 96°C (bei 101°C endotherme Zersetzung); umkristallisierbar aus Acetonitril. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,12 ppm O-CH₃ (s); 7,32–7,78 ppm Bi-C₆H₅, meta/para-H (m); 8,12 ppm BiC₆H₅ ortho-H (d, J = 7 Hz). C₁₄H₁₃BiS₂O (470,4): C: 35,2 (ber. 35,7); H: 2,70 (2,76); Bi: 43,9 (44,4)%.

2. Äthylxanthogenato-diphenylbismutin. Aus 4,43 g (10 mMol) Diphenylwismutbromid und 10 mMol Natrium-O-äthylxanthogenat in Äthanol. Hellgelbe Kristalle; Ausb.: 3,17 g (66%); Schmp. 77°C, umkristallisierbar aus Äthanol. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,40 ppm C-CH₃ (t); 4,60 ppm O-CH₂ (q); 7,33–7,82 ppm BiC₆H₅ meta/para-H (m); 8,13 ppm BiC₆H₅ ortho-H (d, J = 7 Hz). C₁₃H₁₃BiS₂O (484,4): C: 36,7 (37,2); H: 3,14 (3,10); Bi: 43,9 (43,9)%.

3. n-Propylxanthogenato-diphenylbismutin. Aus 4,43 g (10 mMol) Diphenylwismutbromid und 10 mMol Natrium-O-n-propylxanthogenat in n-Propanol. Hellgelbe Kristalle; Ausb.: 3,39 g (68%); Schmp. 86°C, umkristallisierbar aus n-Propanol bei 60°C. ¹H-NMR: (CDCl₃) δ = 0,93 ppm C-CH₃ (t); 1,78 ppm C-CH₂ (se); 4,43 ppm O-CH₂ (t); 7,23–7,73 ppm BiC₆H₅ meta/para-H (m); 8,25 ppm BiC₆H₅ ortho-H (d, J = 7 Hz). C₁₆H₁₇BiS₂O (498,4): C: 38,5 (38,6); H: 3,47 (3,44); Bi: 41,2 (41,9)%.

4. i-Propylxanthogenato-diphenylbismutin. Aus 4,43 g (10 mMol) Diphenylwismutbromid und 10 mMol Natrium-O-i-propylxanthogenat in i-Propanol. Hellgelbe Kristalle; Ausb.: 3,59 g (72%); Schmp. 135°C, umkristallisierbar aus i-Propanol bis 60°C. ¹H-NMR: (CDCl₃) δ = 1,43 ppm C-CH₃ (d); 5,67 ppm O-CH (sp); 7,33–7,90 ppm BiC₆H₅ meta/para-H (m); 8,17 ppm BiC₆H₅ ortho-H (d, J = 7 Hz). C₁₆H₁₇BiS₂O (498,4): C: 38,5 (38,6); H: 3,62 (3,44); Bi: 41,4 (41,9)%.

5. n-Butylxanthogenato-diphenylbismutin. Aus 4,43 g (10 mMol) Diphenylwismutbromid und 10 mMol Natrium-O-n-butylxanthogenat in n-Butanol. Hellgelbe Kristalle; Ausb.: 3,28 g (64%); Schmp. 72°C, umkristallisierbar aus n-Butanol bei 60°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,73 ppm C-CH₂-CH₂-CH₃ (m); 4,43 ppm O-CH₂ (t); 7,15–7,80 ppm BiC₆H₅ meta/para-H (m); 8,10 ppm BiC₆H₅ ortho-H (d, J = 7 Hz). C₁₇H₁₉BiS₂O (512,4): C: 39,8 (39,8); H: 3,77 (3,74); Bi: 40,4 (40,8)%.

6. i-Butylxanthogenato-diphenylbismutin. Aus 4,43 g (10 mMol) Diphenylwismutbromid und 10 mMol Natrium-O-i-butylxanthogenat in Butanol. Hellgelbe Kristalle; Ausb.: 3,12 g (61%); Schmp. 90°C, umkristallisierbar aus i-Butanol bei 60°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,93 ppm C-CH₃ (d); 2,15 ppm C-CH (m); 4,37 ppm O-CH₂ (d); 7,00–7,63 ppm BiC₆H₅ meta/para-H (m); 8,12 ppm BiC₆H₅ ortho-H (d, J = 7 Hz). C₁₇H₁₉BiS₂O (512,4): C: 39,7 (39,8); H: 3,64 (3,71); Bi: 39,9 (40,8)%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- [1] E. J. KUPCHIK u. C. T. THEISEN, J. Organomet. Chem. 11, 627 (1968).
- [2] M. WIEBER u. A. BASEL, Z. anorg. allg. Chem. 448, 89 (1978).

- [3] B. C. SMITH u. C. B. WALTER, *J. Organomet. Chem.* **32**, C11–C12 (1971).
- [4] D. M. HAWLEY u. G. FERGUSON, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2059.
- [5] W. SCHWARZ, G. MANN u. J. WEIDLEIN, *J. Organomet. Chem.* **122**, 303 (1976).
- [6] H. GILMAN u. H. L. YALE, *Chem. Rev.* **30**, 301 (1942).
- [7] P. PFEIFFER u. H. PIETSCH, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **37**, 4620 (1904).
- [8] G. BRAUER, *Präparative Anorganische Chemie* Bd. I, Verlag Enke, Stuttgart 1960.
- [9] M. RAGG, *Chemiker-Ztg.* **34**, 83 (1910).

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1980.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. M. WIEBER, H. G. RÜDLING und Dr. CH. BURSCHKA, Inst. f. Anorg.
Chemie der Univ., Am Hubland, D-8700 Würzburg