

ÜBER BISMUT-HALTIGE HETEROCYCLLEN

I. METHYLIERTE UND PHENYLIERTE BISMOCANE, INTRA- UND INTERMOLEKULARE KOORDINATIONSERHÖHUNG AN BISMUT(III)

MARTIN DRÄGER* und BARBARA M. SCHMIDT

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität,
 Johann Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. Januar 1985)

Summary

Methyl and phenyl oxadithia and trithiabismocanes have been synthesized from methyl or phenyl diethoxybismutane and the respective dithiol. The light-sensitive compounds have been investigated by mass, vibrational and ^{13}C NMR spectra: $\nu(\text{Bi-Me})$ 470–460, $\nu(\text{BiS}_2)$ 300–240 cm^{-1} ; $\delta(^{13}\text{C-Me})$ –12 ppm. The crystal structure of 5-phenyl-1,4,6,5-oxadithiabismocane has been determined ($R = 0.056$). The eight-membered ring has the chair–chair conformation. Besides three direct bonds (Bi-Ph 225(2), Bi-S 256.0(2) and 260.2(3) pm) there are one transannular ($\text{Bi} \cdots \text{O}$ 297(1) and two intermolecular contacts ($\text{Bi} \cdots \text{S}$ 344.0(3) and 350.9(3) pm) to bismuth in resulting a ψ -monocapped octahedral sphere of coordination. These polyhedra are connected in sharing two different edges, and the crystal structure exhibits double chains of molecules.

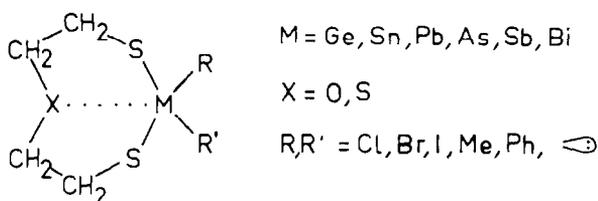
Zusammenfassung

Methyl- und Phenyl-oxadithia- und -trithiabismocan wurden aus Methyl-, bzw. Phenyl-diethoxybismutan und dem jeweiligen Dithiol synthetisiert. Die lichtempfindlichen Verbindungen wurden durch Massen-, Schwingungs- und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert: $\nu(\text{Bi-Me})$ 470–460, $\nu(\text{BiS}_2)$ 300–240 cm^{-1} ; $\delta(^{13}\text{C-Me})$ –12 ppm. Die Kristallstruktur von 5-Phenyl-1,4,6,5-oxadithiabismocan wurde bestimmt ($R = 0.056$). Der 8-gliedrige Heterocyclen hat Sessel–Sessel-Konformation. Neben drei direkten Bindungen (Bi-Ph 225(2), Bi-S 256.0(2) und 260.2(3) pm) hat das Bismutatatom einen transannularen ($\text{Bi} \cdots \text{O}$ 297(1) pm) und zwei intermolekulare Kontakte ($\text{Bi} \cdots \text{S}$ 344.0(3) und 350.9(3) pm): ψ -monocapped Oktaeder. Diese Koordinationspolyeder sind in der Kristallstruktur zweiseitig kantenverknüpft unter Ausbildung von Moleküldoppelketten.

Einleitung

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit 8-gliedrigen Heterocyclen des

Germaniums [1], Zinns [2], Bleis [3], Arsens [4] und Antimons [5], für die wir die Kurzbezeichnung MX₈RR' einführen [2].



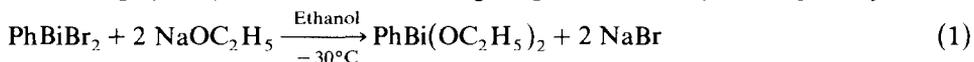
Kurzbezeichnung MX₈RR'

In diesen Verbindungen besteht die in der Formel skizzierte Akzeptor-Donor-Wechselwirkung M···X, wodurch die ursprünglich tetraedrische oder ψ -tetraedrische Koordination in trigonal-bipyramidale oder ψ -trigonal-bipyramidale Koordination übergeht.

Im Falle von M = Pb findet neben dieser Koordinationserweiterung von 4 zu 5 eine weitere zwischenmolekulare Koordinationserweiterung von 5 zu 6 statt. Da ähnliches für das analoge Schwererelement M = Bi in der V. Hauptgruppe zu erwarten ist, beschreiben wir in der vorliegenden Arbeit Synthese und strukturelle Untersuchungen an den Bismocanen 5-Methyl- und 5-Phenyl-1,4,6,5-oxadithiabismocan BiO₈Me und BiO₈Ph und 2-Methyl- und 2-Phenyl-1,3,6,2-trithiabismocan BiS₈Me und BiS₈Ph.

Synthese

Die Ringschlussreaktion zur Darstellung von 1,3,2-Dithiabismocanen stellt eine nucleophile Substitution einer Dithiolkomponente an einer difunktionellen Bismutverbindung dar. Schonend und schnell ist dieses nach Wieber und Baudis [6] durch Einsatz von Methyl-, bzw. Phenyldiethoxybismutan erreichbar. Das Reagens wird in situ erzeugt (Gl. 1) und ohne Abtrennung umgesetzt mit Bis(2-mercaptoethyl)-ether,



bzw. -sulfid (Gl. 2). MeBi(OC₂H₅)₂ ist thermisch stabiler, so dass bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann (Gl. 3).

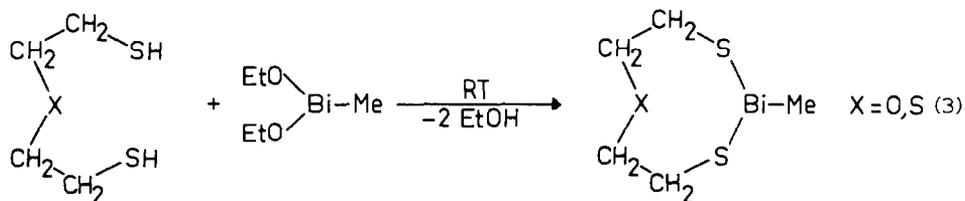
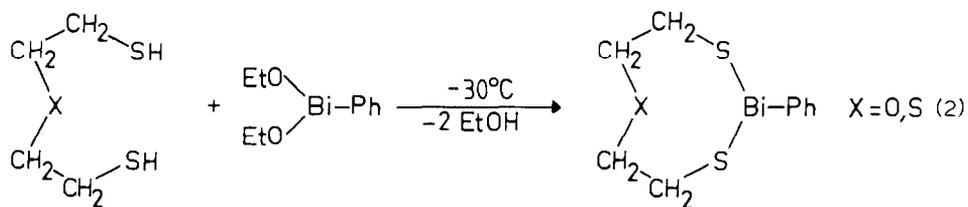


TABELLE 1

ZERSETZUNGSPUNKTE UND ANALYSEWERTE DER VERBINDUNGEN BiX8R

Verbindung	Zers. Pkt (°C)		Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))			
	Optisch ^a	Thermogravi- metrisch		C	H	S	Bi
BiO8Me	132	98 ^b	C ₅ H ₁₁ OS ₂ Bi (360.24)	17.18 (16.70)	3.25 (3.06)	17.48 (17.81)	56.70 (58.06)
BiO8Ph	150	160	C ₁₀ H ₁₃ OS ₂ Bi (422.31)	27.42 (28.44)	3.73 (3.08)	14.94 (15.17)	49.72 (49.49)
BiS8Me	141 ^c	145 ^b	C ₅ H ₁₁ S ₃ Bi (376.18)	13.18 (17.21)	2.54 (3.18)	23.11 (27.56)	55.02 (55.56)
BiS8Ph	125 ^d	149	C ₁₀ H ₁₃ S ₃ Bi (438.37)	25.69 (27.40)	2.62 (2.97)	21.92 (21.92)	46.02 (47.76)

^a Zersetzung innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 10–20°C; Zers. Pkt. optisch: Temperatur, bei der sich die gesamte Probe dunkelbraun verfärbt hat. ^b Zweite Zerfallsstufe bei 219°C. ^c Zusammensintern ab 60°C. ^d Schmelzen der gut kristallinen Anteile bei 103°C.

Die Reaktionen (2) und (3) können als Umesterung der bismutorganischen Komponente durch das Dithiol bezeichnet werden. Die entstandenen Bismocane sind gelbe, kristalline, lichtempfindliche Substanzen. Noch vor dem Schmelzen erfolgt Zersetzung. Tabelle 1 fasst optisch und thermogravimetrisch bestimmte Zersetzungstemperaturen und Elementaranalysen zusammen. BiS8Me ist die empfindlichste der vier Verbindungen mit dementsprechend schlechten Analysenwerten; am Licht zersetzt es sich innerhalb weniger Minuten unter Graufärbung.

Thermogravimetrisch wird bei den phenylierten Bismocanen eine einzige Zerfallsstufe mit grosser Massendifferenz (60%) beobachtet, bei den methylsubstituierten Verbindungen ein zweistufiger Prozess mit geringerer Massendifferenz (40–50%), der bei 219°C abgeschlossen ist. Die im Tiegel verbleibenden Zersetzungsprodukte sind schwer flüchtig und thermisch sehr stabil.

Spektroskopische Daten

Massenspektren

Tabelle 2 und 3 enthalten die in den Massenspektren der vier Bismocane beobachteten Bruchstückionen; in allen vier Fällen tritt ein Molekülpeak auf.

Besonders hohe Intensitäten zeigt stets das Achtring-Bruchstück ohne den Substituenten am Bismutatatom. Von ihm gehen weitere Fragmentierungsreaktionen aus. Die Hauptabbauwege sind im Formelschema (1) zusammengefasst.

Bei den BiS8R-Heterocyclen führt die Abspaltung von C₂H₄S vermutlich zur Bildung eines Fünfring-Radikalkations, das in einem weiteren Zerfallsschritt seinen Substituenten R abgibt (Reaktionsweg I).

Die Abspaltung von C₂H₄S und R kann auch in umgekehrter Reihenfolge ablaufen. Der Achtring bleibt zunächst erhalten und verliert nur seinen Substituenten am Bi-Atom. Im zweiten Schritt tritt C₂H₄S unter Bildung eines Fünfring-Kations aus (Reaktionsfolge II). Dieser Zerfallsprozess lässt sich in beiden Typen von Bismocanen (BiO8R und BiS8R) beobachten, während am Bismutatatom substituierte Fünfringe in der Reihe BiO8R nicht auftreten.

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN BiOR, m/e (relative Intensität in % des höchsten Peaks) PROBENHEIZUNG 60°C (BiORMe) UND 80°C (BiORPh)

Fragmentkation	BiORPh	BiORMe
$C_4H_8BiOS_2R^+ (M^+)$	422 (18)	260 (22)
$C_4H_8BiOS_2^+$	345 (10)	345 (100)
$C_2H_4BiOS^+$	285 (14)	285 (58)
BiS_2^+	–	273 (2)
CH_2SBI^+	–	255 (6)
BiS^+	241 (15)	241 (57)
BiR^+	286 (98)	224 (3)
Bi^+	209 (100)	209 (95)
$R-R^+$	154 (5)	–
$C_4H_7OS^+$	103 (4)	103 (6)
$C_2H_4SR^+$	137 (89)	75 (2)
$C_4H_8OS_2^+$	136 (15)	136 (1)
RS^+	109 (8)	47 (2)
$C_4H_9S^+$	89 (4)	89 (1)
$C_4H_5S^+$	–	85 (3)
$CH_2S_2^+$	78 (4)	–
RH^+	78 (3)	–
R^+	77 (7)	–
S_2^+	64 (8)	–
$C_2H_5S^+$	61 (8)	61 (7)
$C_2H_4S^+$	60 (13)	60 (5)
$C_2H_3S^+$	59 (7)	59 (7)
$C_3H_6O^+$	58 (1)	58 (2)

Zerfallsweg III ist ein Beispiel für eine direkte Spaltung des Ringgerüsts unter Austritt von Bi–R. Der verbleibende Dithiol-Rest wird im Massenspektrometer zu zahlreichen kleineren Bruchstücken fragmentiert. Diese zeigen im Spektrum wegen ihrer guten Flüchtigkeit meist hohe relative Intensitäten.

Schwingungsspektren

Tabelle 4 enthält die Valenzschwingungen am Bi-Atom in den vier untersuchten Bismocanen. Die Bi–Me- und die sechs substituentenmassen-abhängigen Phenylgruppenschwingungen [7] stimmen mit den entsprechenden Werten im $BiMe_3$ (460 cm^{-1} [8]) und im $BiPh_3$ [9] gut überein.

Die BiS_2 -Valenzschwingungen liegen in den methylsubstituierten Verbindungen etwas tiefer als in den phenylierten Analoga. Im IR-Spektrum des BiS8Me sind die beiden Schwingungen nicht aufgetrennt; die Aufnahme eines Ramanspektrums war infolge sofortiger Zersetzung im Laserlicht nicht möglich.

^{13}C -NMR-Spektren

Tabelle 5 enthält die ^{13}C -NMR-Signale der Bismocane BiX8R und zum Vergleich von zwei chlorierten Stibocanen $SbX8Cl$ [4] in $CDCl_3$ -Lösung. Die Probe von BiORMe war schon nach kurzer Zeit so stark zersetzt, dass dem Spektrum keine eindeutigen Werte entnommen werden konnten.

Die drei unterschiedlichen Methylengruppensignale in den 8-gliedrigen Ringen stimmen in den Bismocanen und Stibocanen etwa überein und weichen auch nicht

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN BiS8R, m/e (relative Intensität in % des höchsten Peaks), PROBENHEIZUNG 60°C (BiS8Me) UND 120°C (BiS8Ph)

Fragmentkation	BiS8Ph	BiS8Me
$C_4H_8BiRS_3^+$ (M^+)	438 (2)	376 (4)
$C_4H_8BiS_3^+$	361 (59)	361 (98)
$C_2H_4BiRS_2^+$	378 (10)	316 (4)
$C_2H_4BiS_2^+$	301 (8)	301 (97)
BiS_2^+	–	273 (10)
BiR^+	286 (65)	224 (52)
BiS^+	241 (3)	241 (69)
Bi^+	209 (100)	209 (100)
$R-R^+$	154 (4)	–
$C_4H_8S_3^+$	152 (54)	152 (6)
$C_2H_4SR^+$	137 (12)	–
$C_2H_4S_3^+$	124 (11)	124 (2)
$C_4H_7S_2^+$	119 (2)	119 (2)
$C_3H_6S_2^+$	106 (8)	–
$C_3H_5S_2^+$	105 (2)	–
S_3^+	96 (4)	96 (2)
$C_2H_4S_2^+$	92 (9)	92 (4)
$C_4H_8S^+$	88 (1)	–
$C_4H_7S^+$	87 (21)	87 (6)
$CH_2S_2^+$	78 (3)	78 (2)
RH^+	78 (10)	–
R^+	77 (3)	–
$C_3H_7S^+$	73 (2)	73 (24)
S_2^+	64 (11)	64 (8)
$C_2H_5S^+$	61 (6)	61 (6)
$C_2H_4S^+$	60 (28)	60 (12)
$C_2H_3S^+$	59 (22)	59 (17)

stark von den entsprechenden Signalen in Stannocanen [2] ab. Das Methylgruppensignal bei -12 ppm entspricht dem Wert von -5 ppm im $BiMe_3$ [10]. In den phenylierten Bismocanen konnte das C(1)-Signal nicht beobachtet werden (vgl. die kontroverse Diskussion bezüglich dieses Signals im $BiPh_3$ [10]).

Struktur des 5-Phenyl-1,4,6,5-oxadithiabismocan BiO8Ph

BiO8Ph kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pn2_1a$ (Nr. 33) mit den Kristalldaten (Mo- K_{α_1} -Strahlung, λ 70.926 pm): a 590.9(1), b 988.7(2), c 2083.1(4) pm, V 1217×10^6 pm³, Mol.-Masse 422.31 ($C_{10}H_{13}OS_2Bi$), $Z = 4$, $d_{\text{rönt}}$ 2.30, d_{exp} 2.27(3) g cm⁻³, μ (Mo- K_{α}) 147.1 cm⁻¹.

Die Struktur des BiO8Ph wurde bis $R = 0.056$ verfeinert, Tabelle 6 enthält die Lage- und Temperaturparameter. Figur 1 zeigt das gefundene BiO8Ph-Molekül. Tabelle 7 fasst die zur Beschreibung des Moleküls relevanten Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zusammen.

Molekülstruktur von BiO8Ph

Der achtgliedrige Heterocyclus BiO8Ph besitzt im festen Zustand eine Sessel-Ses-

(Fortsetzung s. S. 140)

TABELLE 5

^{13}C -NMR SIGNALE DER VERBINDUNGEN BiX8R^a UND SbX8Cl [4] IN CDCl_3 -LÖSUNG (δ (ppm) gegen TMS bei Raumtemperatur)

^{13}C -Stellung	BiS8Me	BiO8Ph	BiS8Ph	SbO8Cl	SbS8Cl
Me	-12.0				
Ph-C(1) <i>ipso</i>		<i>b</i>	<i>b</i>		
Ph-C(2,6) <i>ortho</i>		137.0	136.4		
Ph-C(3,5) <i>meta</i>		128.2	128.2		
Ph-C(4) <i>para</i>		132.1	131.9		
X- CH_2	39.0	73.9	40.7	74.1	42.0
S- CH_2	26.9	29.7	28.8	30.7	32.1

^a Schnelle Zersetzung des BiO8Me in CDCl_3 -Lösung. ^b Signal nicht beobachtet.

TABELLE 6

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON BiO8Ph MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>			
Bi	-0.11681(5)	-0.25000	-0.14972(2)				
S(1)	-0.5374(4)	-0.2453(8)	-0.1866(1)				
S(2)	-0.1393(8)	-0.2827(5)	-0.0279(2)				
O(1)	-0.3736(15)	-0.0270(12)	-0.0877(5)	0.038(2)			
C(1)	-0.5901(27)	-0.0619(17)	-0.1806(7)	0.037(3)			
C(2)	-0.5916(25)	-0.0147(17)	-0.1122(7)	0.037(3)			
C(3)	-0.3697(30)	-0.0390(22)	-0.0189(1)	0.051(4)			
C(4)	-0.1575(28)	-0.1079(19)	0.0007(8)	0.043(3)			
C(5)	-0.1122(20)	-0.4770(16)	-0.1581(6)	0.027(2)			
C(6)	0.0696(30)	-0.5435(16)	-0.1879(7)	0.037(3)			
C(7)	0.0823(29)	-0.6818(18)	-0.1866(7)	0.041(3)			
C(8)	-0.0896(33)	-0.7596(38)	-0.1579(8)	0.053(5)			
C(9)	-0.2690(37)	-0.6896(21)	-0.1267(10)	0.056(4)			
C(10)	-0.2796(29)	-0.5497(15)	-0.1299(7)	0.039(3)			
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
Bi	0.0178(2)	0.0347(2)	0.0327(3)	0.0003(3)	-0.0015(1)	-0.0007(5)	
S(1)	0.018(1)	0.047(1)	0.041(1)	-0.010(2)	-0.0077(9)	0.002(3)	
S(2)	0.065(2)	0.047(2)	0.032(1)	0.002(1)	-0.009(1)	-0.000(1)	

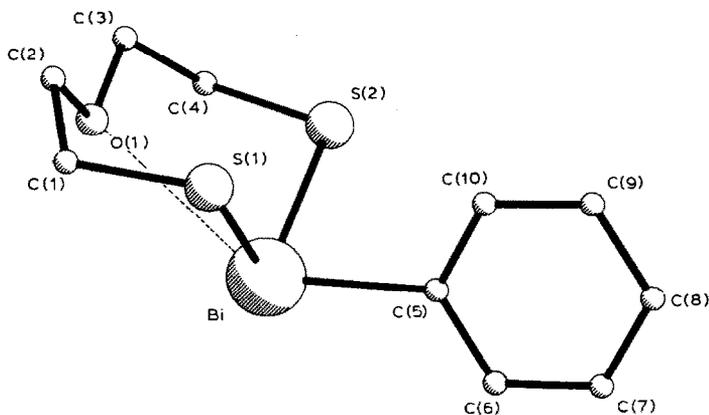


Fig. 1. Gefundenes BiO8Ph -Molekül.

TABELLE 7

BINDUNGSLÄNGEN, BINDUNGSWINKEL UND TORSIONSWINKEL IM BiO8Ph-MOLEKÜL MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (°)		Torsionswinkel (°)	
Bi-S(1)	256.0(2)	S(2)-Bi-S(1)	104.2(1)	S(2)Bi-S(1)C(1)	+ 91(1)
Bi-S(2)	260.2(3)	S(2)-Bi-C(5)	87.2(4)	BiS(1)-C(1)C(2)	- 69(1)
		S(1)-Bi-C(5)	90.3(4)	S(1)C(1)-C(2)O(1)	+ 68(1)
Bi-C(5)	225(2)			C(1)C(2)-O(1)C(3)	- 156(1)
		Bi-S(1)-C(1)	99(1)	C(2)O(1)-C(3)C(4)	+ 156(1)
Bi-O(1)	297(1)	S(1)-C(1)-C(2)	112(1)	O(1)C(3)-C(4)S(2)	- 65(2)
		C(1)-C(2)-O(1)	109(1)	C(3)C(4)-S(2)Bi	+ 66(1)
S(1)-C(1)	185(2)	C(2)-O(1)-C(3)	113(1)	C(4)S(2)-BiS(1)	- 88(1)
S(2)-C(4)	183(2)	O(1)-C(3)-C(4)	109(2)		
		C(3)-C(4)-S(2)	113(1)		
O(1)-C(2)	139(2)	C(4)-S(2)-Bi	101(1)		
O(1)-C(3)	144(3)				
C(1)-C(2)	150(2)				
C(3)-C(4)	149(3)				

sel-Konformation mit transannularer Bismut-Sauerstoff-Annäherung. Das Molekül kann man als System von zwei Fünfringen auffassen, die über eine gemeinsame Kante Bi...O miteinander verbunden sind. Im Falle des BiO8Ph sind diese Ringe spiegelsymmetrisch zur Ebene O(1),Bi,C(5) angeordnet und besitzen Briefumschlag-Konformation. Die Spitze dieses Umschlages wird vom Kohlenstoffatom C(1) (bzw. C(4) im anderen Fünfring) gebildet. Aus einer Ebene, die die Atome Bi, S(1), C(2) und O(1) enthält, ragt das C(1)-Atom um 86.5 pm nach unten. Das Kohlenstoffatom C(4) liegt 81.2 pm unterhalb der Ebene Bi, S(2), C(3), O(1).

Die transannulare Annäherung Bi...O führt zu einer Erweiterung der Koordinationssphäre um das Bismutatom. Der Koordinationspolyeder um das Bismutatom kann damit in erster Näherung als verzerrte ψ -trigonale Bipyramide beschrieben werden, in der die axialen Positionen von O(1) und C(5) besetzt sind und das freie Elektronenpaar eine äquatoriale Stellung einnimmt.

Der Bi-C-Abstand stimmt mit 225(2) pm mit dem mittleren Bi-C-Abstand im BiPh₃ (224 pm [11]) überein. Auch andere phenylierte Bi^{III}-Verbindungen zeigen Bindungslängen von 224–226 pm [12]. Zum Bi-S-Abstand siehe nächster Abschnitt.

Die Verdrillung der Phenylgruppe zur Ebene C(5), Bi, O(1) beträgt nur 7.5°. Das Gesamtmolekül besitzt so trotz der acentrischen Raumgruppe nahezu C_s-Symmetrie.

Kristallstruktur und Koordination um das Bi-Atom

Die Anordnung der BiO8Ph-Heterocyclen im Kristall lässt sich durch Molekülstapel in Richtung der kristallographischen *x*-Achse beschreiben. Jeweils zwei dieser Stapel liegen sich in der *yz*-Ebene gegenüber. Durch eine Gleitspiegellebene mit Translationskomponente in *x*-Richtung sind die Molekülebenen um $x = 0.5$ gegeneinander versetzt.

Innerhalb der Molekülstapel in *x*-Richtung werden auffällige intermolekulare Annäherungen von Schwefelatomen zum Bismut beobachtet. Ebenso weisen kurze Bi-S-Abstände auf Wechselwirkungen zwischen den beiden gegenüberliegenden Molekülketten hin (Fig. 2). Mit Atomabständen von 344 bzw. 351 pm sind diese

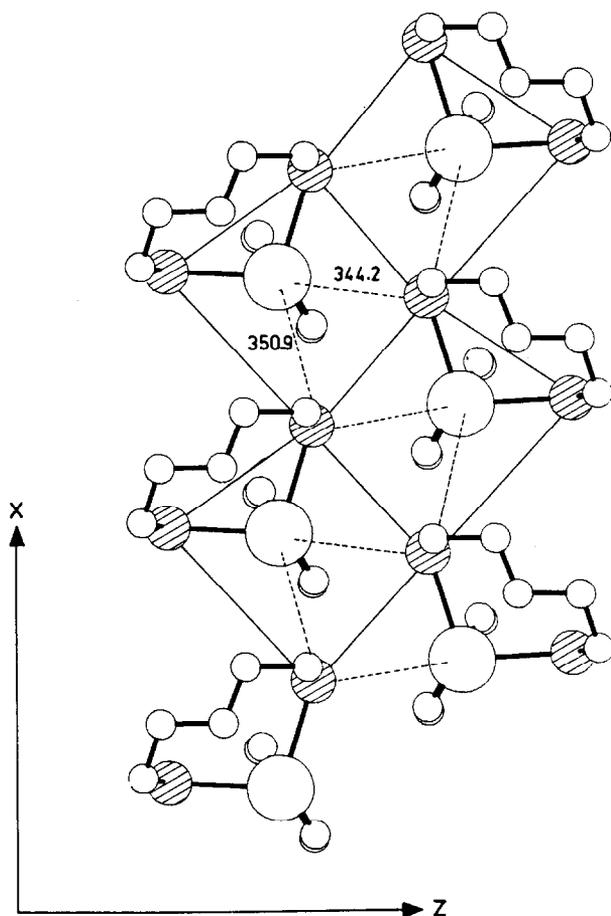


Fig. 2. Molekülketten von BiO8Ph: (-----) = intermolekulare Bi-S-Annäherungen, (—) = Basisflächen der Koordinationspolyeder um das Bismutatom.

intermolekulare Kontakte nur 84 bzw. 91 pm von einer Bi-S-Einfachbindungslänge mit 260 pm entfernt. Ein Bismutatom dient als Akzeptor für Wechselwirkungen zum S(1a)-Atom des in x -Richtung nächsttieferen BiO8Ph-Moleküls, ferner zum S(1b)-Atom eines gegenüberliegenden, um $x = 1/2$ nach unten versetzten, Achtringes der Nachbarkette.

Damit erweitert sich die Koordinationszahl für das Bismutatom von 4, beim isoliert betrachteten Molekül, auf 6. Die Koordinationssphäre geht von einer ψ -trigonale Bipyramide in einen ψ -monocapped-Oktaeder über, wobei das freie Elektronenpaar über der von den Atomen O(1), S(1a) und S(1b) aufgespannten Ebene liegt (Fig. 3).

Die Kristallstruktur von BiO8Ph kann somit durch Doppelstränge in x -Richtung beschrieben werden. Figur 2 zeigt deutlich die zweiseitige Kantenverknüpfung der Koordinationspolyeder zu unendlichen Molekülketten. Damit wird in dieser Verbindung ein Übergang von isolierten Molekülen zu Koordinationspolymeren angenähert.

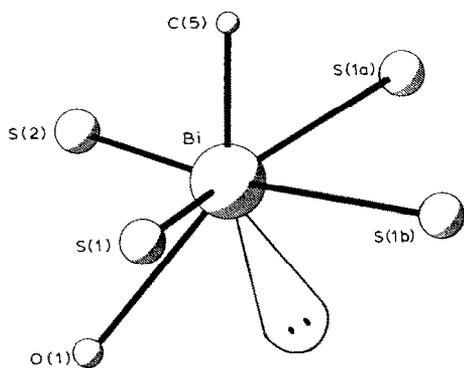


Fig. 3. Koordinationspolyeder um das Bismutatom. Das freie Elektronenpaar sitzt über einer Dreiecksfläche des verzerrten Oktaeders (ψ -monocapped-Oktaeder).

TABELLE 8

ATOMABSTÄNDE UND BINDUNGSWINKEL IM ψ -MONOCAPPED-OKTAEDER UM BISMUT IN BiO8Ph

Bindungspartner	Bindungslänge (pm)	Δ (pm) ^a	Winkelbezeichnung	Bindungswinkel (°)
Bi-S(1)	260.3(3)		S(1)-Bi-S(2)	104.2(1)
Bi-S(2)	256.0(5)		S(1)-Bi-O(1)	68.1(2)
Bi-C(5)	225.2(20)		S(1)-Bi-C(5)	90.3(4)
Bi-O(1)	297.2(10)	87	S(1)-Bi-S(1a)	150.1(1)
Bi-S(1a)	350.9(3)	91	S(1)-Bi-S(1b)	80.6(1)
Bi-S(1b)	344.0(3)	84	S(2)-Bi-O(1)	68.7(3)
			S(2)-Bi-C(5)	87.2(4)
			S(2)-Bi-S(1a)	105.7(1)
			S(2)-Bi-S(1b)	171.9(2)
			O(1)-Bi-C(5)	141.2(4)
			O(1)-Bi-S(1a)	125.7(2)
			O(1)-Bi-S(1b)	119.4(3)
			C(5)-Bi-S(1a)	89.1(3)
			C(5)-Bi-S(1b)	86.2(4)
			S(1a)-Bi-S(1b)	69.5(1)

^a Differenz Atomabstand/Einfachbindungslänge (Bi-O 210, Bi-S 260 pm).

Tabelle 8 enthält Bindungswinkel und Atomabstände im ψ -monocapped Oktaeder um das Bismutatom. Aus den Differenzen Atomabstand/Einfachbindungslänge ist ersichtlich, dass die intra- und intermolekularen Koordinationsweiterungen einander in etwa äquivalent sind. Derartige Koordinationserweiterungen in Bi^{III}-S-Verbindungen sind nicht selten, sondern eher die Regel. Tabelle 9 gibt einen Überblick über Koordinationspolyeder und Bi-S-Bindungen in 33 röntgenographisch charakterisierten Bismut(III)-Verbindungen [12]. Die Koordinationszahlen schwanken von 4 bis 7; nur in 13 Fällen ist das freie Elektronenpaar stereochemisch aktiv. Die Mehrzahl der Bi-S-Abstände liegt im Bereich 260 bis 280 pm. Kürzere Bi-S-Abstände als die beiden formalen Einfachbindungen mit 256 und 260 pm im BiO8Ph treten nicht auf.

TABELLE 9

ÜBERSICHT ÜBER KOORDINATIONSPOLYEDER UND Bi-S-BINDUNGEN IN 33 RÖNTGENOGRAPHISCH CHARAKTERISIERTEN BISMUT(III)-VERBINDUNGEN [12]

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder ^b	Anzahl Fälle	Bi-S-Abstände (pm) ^a	
			Intramolekular	Intermolekular
4	ψ-trigonale Bipyramide	1	266(1)	323(1)
5	ψ-Oktaeder	2	263–271(4) 296–308(2)	
6	Oktaeder	15	260–268(9), 270–279(18), 281–288(9), 299(1)	
6	ψ-monocapped Oktaeder	6	260–269(19), 270–279(14), 280–289(9)	353–360(4)
6	ψ-pentagonale Bipyramide	3	261–269(4), 270–274(4), 284(1), 298–302(4)	318–330(3), 340–363(3)
7	pentagonale Bipyramide	5	269–279(10)	
7	ψ-Dodekaeder	1	260(1) 263(1), 278(1), 291(1), 296(2)	321(1)

^a In Klammern: Anzahl der Bi-S-Bindungen. ^b Zuordnung nach der Originalliteratur.

Experimenteller Teil

Ausgangskemikalien: BiCl₃ (Merck), BiBr₃ (Ventron), Bis(2-mercaptoethyl)-ether und -sulfid (EGA-Chemie); BiMe₃ und BiPh₃ durch Grignard-Reaktion [13,14]; MeBiBr₂ und PhBiBr₂ durch Komproportionierung aus BiBr₃ und BiMe₃, bzw. BiPh₃ [15,16]. C/H/S-Analyse: mikroanalyt. Labor des Inst. f. Org. Chemie der Univ. Mainz. Bi-Analyse: komplexometrisch nach Aufschluss mit HNO₃/Perhydrol. Zers. Pkt. optisch: Kofler-Block. Thermogravimetrie: Thermowaage TG 750 der Fa. Stanton Redcroft, Einwaagen 2 bis 2.5 mg, Heizrate 10°C/min, N₂-Strom. Massenspektrum: Spektrometer CH7 der Fa. Varian-MAT, Elektronenstossionisation 70 eV. Schwingungsspektren: FIR, Proben als Polyethylenpresslinge (4 mg/70 mg), Gerät Bruker IFS 113; Raman, Proben mikrokristallin in Drehküvette, Gerät Coderg T 800, Anregung Ar-Laser 514.5 nm; trotz der Drehküvette erfolgte im Verlaufe der Messungen deutliche Zersetzung der lichtempfindlichen Substanzen. NMR-Spektren: Spektrometer WP 80 DS der Fa. Bruker. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius; Rechnungen im Rechenzentrum der Univ. Mainz (HB 66/80) mit SHELX-76 [17] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung: Schwebemethode in Dibromethan/Bromoform.

Darstellung von BiO8Me und BiS8Me

Zu 3.84 g (10 mmol) MeBiBr₂ in 20 ml abs. Ethanol wird langsam die stöchiometrische Menge (20 mmol) Natriumethylat, hergestellt aus 0.46 g Natrium in 10 ml Ethanol, zugetropft. Danach wird noch etwa 2 h unter Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt. Ohne von ausgefallenem NaBr abzutrennen werden 10 mmol Dithiol (1.38 g Bis-(2-mercaptoethyl)-ether bzw. 1.54 g Bis-(2-mercaptoethyl)-sulfid), in wenig Ethanol gelöst, zugetropft. Dabei ist darauf zu achten, dass der Kolben vor Lichteinwirkung geschützt wird. Man rührt ca. 1 h bei Raumtemperatur und saugt dann das Produkt über eine Glasfritte ab. Das Bismocan wird durch

mehrfaches Waschen mit abs. Ethanol von ausgefallenem NaBr gereinigt. Ausbeuten: BiO8Me 2.49 g (6.9 mmol), 69%; BiS8Me 2.79 g (8 mmol), 80%.

Darstellung von BiO8Ph und BiS8Ph

2.23 g (5 mmol) PhBiBr₂ werden in etwa 12 ml Ethanol gelöst und auf –50°C abgekühlt. Dazu tropft man unter Rühren 0.23 g (10 mmol) Natrium in etwa 5 ml abs. Ethanol. Danach lässt man die Reaktionsmischung auf –10°C erwärmen, bis ein dichter, weisser Niederschlag erkennbar wird. Ohne von ausgefallenem NaBr abzutrennen, wird das PhBi(OEt)₂ sofort weiter umgesetzt. Man kühlt wieder auf –40°C ab und tropft unter Rühren 5 mmol Dithiol zu (0.69 g Bis-(2-mercaptoethyl)-ether bzw. 0.77 g Bis-(2-mercaptoethyl)-sulfid). Die einsetzende Reaktion wird an einer Gelbfärbung der Mischung sichtbar. Nachdem noch einige Zeit bei –50°C, später dann bei –10°C gerührt worden ist, wird der Kristallbrei über eine Glasfritte abgesaugt und in Ethanol aufgenommen. Es muss genügend Ethanol verwendet werden, um alles bei der Reaktion entstandene NaBr zu lösen. Ausbeuten: BiO8Ph 1.67 g (3.96 mmol), 79%; BiS8Ph 0.40 g (0.91 mmol), 18%. Einkristalle von BiO8Ph wurden aus verdünnter, ethanolischer Lösung durch langsames Eindunsten der Lösungsmittels im Exsikkator erhalten.

Röntgenmessung an BiO8Ph

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente eine Nadel (0.45 × 0.55 × 3.0 mm), die in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde im $\omega/2\theta$ -Modus mit monochromatisierter Mo-Strahlung. Ein Intensitätsverlust während der Messung trat nicht auf (Messinstabilität des Diffraktometers 0.01). Nach den üblichen Korrekturen resultierten 1873 unabhängige $|F^2|$ -Werte (bis $\sin\theta/\lambda = 0.00704 \text{ pm}^{-1}$); 334 davon hatten $I < 3\sigma(I)$ und wurden nicht weiter verwendet.

Kristallstrukturbestimmung von BiO8Ph

Die Lösung der Struktur erfolgte durch eine Patterson-, eine Fourier- und nach Verfeinerung durch eine Differenz-Fourier-Synthese. Verfeinert (Vollmatrix) wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren für Bi und S und isotropen für O und C. Hierbei konvergierte der Bi–C-Abstand zunächst nach 233 pm; erst eine Invertierung des Koordinatensatzes (acentrische Raumgruppe $Pn2_1a$) führte zum sinnvollen Wert 225 pm. Im letzten Verfeinerungszyklus waren alle Parameteränderungen unter 0.1σ (73 Parameter bei 1539 Observablen): Konvergenz bei $R = 0.056$ (gewichtetes $R = 0.074$, Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + gF^2)$ mit $g = 0.011$). Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden können angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Dr 109/7-3) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., 423 (1976) 53.
- 2 M. Dräger und H.-J. Guttmann, J. Organomet. Chem., 212 (1981) 171.

- 3 M. Dräger und N. Kleiner, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 923.
- 4 M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 482 (1981) 7.
- 5 M. Dräger, W. Hafner und H.M. Hoffmann, *Z. Krist.*, 159 (1982) 33.
- 6 M. Wieber und U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 423 (1976) 40 und 47.
- 7 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 8 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 339.
- 9 F.W. Parrett, *Spectrochim. Acta*, A26 (1970) 1271.
- 10 G.M. Bodner, C. Gagnon und G.N. Whittern, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 305.
- 11 D.M. Hawley und G. Ferguson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2059.
- 12 Cambridge Crystallographic Data Base, Cambridge, update Sept. 1984.
- 13 O. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 259.
- 14 F.F. Blicke, U.O. Oakdale und F.D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931) 1025.
- 15 A. Marquardt, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 20 (1887) 1516.
- 16 F. Challenger und C.F. Allpress, *J. Chem. Soc.*, 119 (1921) 913.
- 17 G. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.