

Synthese, spektroskopische Charakterisierung und bakterizide Wirksamkeit neuer Organobis(thiophenolato)bismut(III)-Komplexe

Th. Klapötke

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (West)*

(Eingegangen den 13. Februar 1987)

Abstract

New organobis(thiophenolato)bismuth(III) derivatives $C_6H_5Bi(SC_6H_4Cl-p)_2$ (I), $CH_3Bi(SC_6H_4NH_2-p)_2$ (II) and $CH_3As(SC_6H_4NH_2-p)_2$ (III) can be prepared by the reaction of phenyldibromobismuth(III), methyldibromobismuth(III) and -arsenic(III), respectively, with stoichiometric amounts of lithium-*p*-chlorothiophenolate (for I), and lithium-*p*-aminothiophenolate. II reacts with an excess of iodomethane to form the bis(mercaptoanilinium) complex $[CH_3Bi(SC_6H_4NH_2CH_3-p)_2]^{2+} (I^-)_2$ (IV). Treating IV with adequate amounts of $AgNO_3$ or $TiNO_3$ yields the analogous nitrate derivative $[CH_3Bi(SC_6H_4NH_2CH_3-p)_2]^{2+} (NO_3^-)_2$ (V). The new compounds were characterized by elemental analysis, 1H NMR, IR and mass spectroscopy and some of the compounds were also characterized by vapour pressure molecular weight osmometry too.

The microbiological effect of the organometallic arsenic(III)- and bismuth(III)-bis(thiolates) I–IV was studied, the bismuth compounds generally inhibited bacterial growth more than the arsenic derivative. The aminothiophenolate complexes II and IV in particular were not inferior to the well-known organothiolatomercury(II) complexes with regard to their inhibition of bacterial growth. The hydrophilic mercaptoanilinium derivative IV has potential as a novel bactericide.

Zusammenfassung

Durch die Reaktion von Phenyldibromobismut(III) bzw. Methyldibromobismut(III) und -arsen(III) mit stöchiometrischen Mengen an Lithium-*p*-chlorothiophenolat bzw. Lithium-*p*-aminothiophenolat können die neuen Organobis(thiophenolat)bismut(III)-Derivate $C_6H_5Bi(SC_6H_4Cl-p)_2$ (I), $CH_3Bi(SC_6H_4NH_2-p)_2$ (II) und $CH_3As(SC_6H_4NH_2-p)_2$ (III) dargestellt werden. II reagiert mit überschüssigem Iodmethan unter Ausbildung eines Bis(mercaptoanilinium)-

Komplexes zu $[\text{CH}_3\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CH}_3\text{-}p)_2]^{2+} (\text{I}^-)_2$ (IV). IV kann wiederum durch Behandlung mit der stöchiometrischen Menge AgNO_3 bzw. TlNO_3 in das analoge Nitrat-Derivat $[\text{CH}_3\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CH}_3\text{-}p)_2]^{2+} (\text{NO}_3^-)_2$ (V) überführt werden. Die neuen Verbindungen wurden elementaranalytisch, durch $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektrometrie sowie in einzelnen Fällen durch dampfdruckosmetrische Molekularmassenbestimmung charakterisiert.

Die bakterizide Wirksamkeit der metallorganischen Arsen(III)- und Bismut-(III)bis(thiolate) I–IV wurde untersucht, wobei generell die Bismut-Verbindungen eine viel stärkere Hemmwirkung zeigen als das Arsen-Derivat. Speziell die Aminothiophenolat-Komplexe II und IV stehen den als starken Bakteriziden bekannten Organothiostatquecksilber(II)-Komplexen in ihrer Wirksamkeit keinesfalls nach, besonders das hydrophile Mercaptoanilinium-Derivat IV scheint von potentiellm Interesse als neuartiges Bakterizid zu sein.

Einleitung

Alkyl- und Arylbis(thiophenolato)bismut(III)-Komplexe sind in grösserer Zahl dargestellt worden, meist durch Ligandenaustauschreaktion aus den entsprechenden Organylbis(ethanolato)bismut(III)-Derivaten und dem freien Thiophenol unter Ethanol-Abspaltung [1,2]. Ebenso gelang die Synthese aus den Tris(organyl)-bismut(III)-Verbindungen mit der Ligand-Säure R-SH (R = Aryl) unter Alkan- bzw. Benzol-Eliminierung [3,4]. Wir berichteten kürzlich über die Synthese eines Bis(phenyl)-*o*-aminothiophenolatbismut(III)-Komplexes [5]. Rein anorganisch koordiniertes Bismut liegt im Tris(*o*-aminothiophenolat)bismut(III) vor, welches in Anwesenheit von HCl in das korrespondierende Tris(ammonium)-Salz überführt wird [6].

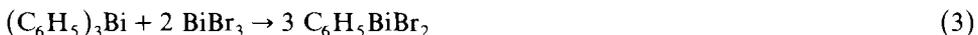
Im Gegensatz zu den anorganischen Bismut-Verbindungen [7,8] zeigen die metallorganischen Bismut-Vertreter generell starke biologische Aktivität, die Derivate des dreiwertigen Bismuts sind, was auch für die analogen Arsen-Verbindungen gilt, toxischer als die Bi^{V} -Verbindungen, und aromatische Verbindungen sind giftiger als aliphatische [9]. So wirkt Triphenylbismut in Konzentrationen von 0.1 bis 0.5% bakterizid [10] und stellt gleichzeitig ein potentielles Lues-Therapeutikum dar [11]. Die Diphenylbismuthalogenide andererseits zeigen starke sternutatorische Aktivität und übertreffen als Reizkampfstoffe bekannte Arsen-Verbindungen (Blaukreuz) in ihrer Wirksamkeit [12]. Fernerhin wurden wenige Arylbismutthiolate hinsichtlich ihrer bakteriziden Eigenschaften untersucht [13], jedoch ohne nähere Angaben.

In der vorliegenden Arbeit führen wir unsere Untersuchungen über metallorganische Bismut(III)-Chalkogenolate und deren Synthese über die Salzeliminierung fort. Das Interesse gilt weiterhin Studien über die bakterizide Wirksamkeit von Organylbis(thiophenolato)bismut(III)-Komplexen, wozu zum Vergleich eine analoge Arsen-Verbindung erstmals synthetisiert wurde. Besondere Aufmerksamkeit gilt der neuartigen Klasse der Organomercaptoaniliniumbismut(III)-Verbindungen aufgrund ihres hydrophilen Charakters als potentielle Bakterizide, zumal die Schwermetalltoxizität von Bi etwa dreimal geringer ist als diejenige von Hg [7] und Organoquecksilberthiolate bereits als Bakterizide eingesetzt werden [14].

Ergebnisse und Diskussion

Synthese

Die Synthese von CH_3BiBr_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BiBr}_2$ erfolgte gemäss Gl. 1 und 2 [15] bzw. Gl. 3 [16] nach Literaturvorschrift:



Durch äquimolare Reaktion mit n-Butyllithium werden die Thiophenole in die entsprechenden Li-Thiophenolate überführt (Gl. 4) und in 2/1 Stöchiometrie mit den Organylmetalldibromiden umgesetzt (Gl. 5):



(M = Bi, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$, R' = C_6H_5 : I;

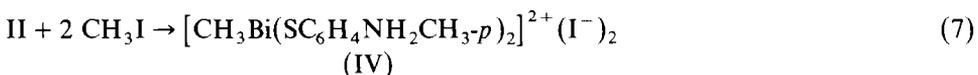
M = Bi, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p$, R' = CH_3 : II;

M = As, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p$, R' = CH_3 : III)

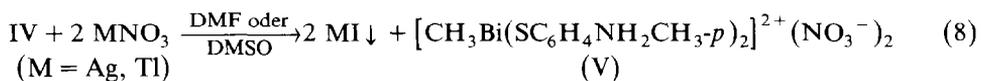
Bei Umsetzung von I mit Brom gemäss Gl. 6 konnte keine Oxidation des Bi^{III} zu Bi^{V} beobachtet werden, sondern Reduktion des Broms zu Bromid unter Oxidation des sulfidischen Schwefels zu Disulfid; ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei anderen Bi-Verbindungen beschrieben [17]:



Durch die Reaktion von II mit Iodmethan im Überschuss gelang es gemäss Gl. 7, beide Aminogruppen zu methylieren und das entsprechende neuartige Mercaptoanilinium-Derivat IV zu isolieren:



IV tauscht bei Behandlung mit AgNO_3 bzw. TlNO_3 (Gl. 8) das Iodid-Anion gegen Nitrat aus, wobei AgNO_3 keinesfalls im Überschuss eingesetzt werden darf, da sonst unter Ag-Abscheidung Oxidation des Bi^{III} zu Bi^{V} , gefolgt von anschliessender Zersetzung, eintritt:



Die erstmals dargestellten Bi-Neutralkomplexe I und II zeigen mässige bis gute Löslichkeit in DMF, DMSO und Aceton, sind aber in aromatischen Solvenzien, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Wasser nur schwer bis sehr schwer löslich. Hingegen zeigen beide salzartigen Mercaptoanilinium-Derivate IV und V sehr gute Löslichkeit in Aceton und sind selbst im Aceton-Alkohol- bzw. Aceton-Wasser-Gemisch löslich. Während sich das der Bi-Verbindung II analoge As-Derivat III in den untersuchten Solvenzien stets besser löst, ist es deutlich oxidations- bzw. hydrolyseempfindlicher und zersetzt sich

Tabelle 1

Analytische und präparative Daten

Verbindung	<i>M</i> (g/mol) (ber.)	Analysen (Gef. (ber.) (%))			Farbe	Fp. (°C)	Ausbeute (g (%))
		C	H	N			
(C ₆ H ₅)Bi(SC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>) ₂ (I)	564 ^b (573.32)	37.10 (37.71)	2.26 (2.29)		gelb	165 (Zers.)	4.75 (75.1)
(CH ₃)Bi(SC ₆ H ₄ NH ₂ - <i>p</i>) ₂ (II)	468 ^b (472.39)	33.43 (33.05)	3.26 (3.20)	5.41 (5.93)	orange	220 (Zers.)	3.05 (86.1)
(CH ₃)As(SC ₆ H ₄ NH ₂ - <i>p</i>) ₂ (III)	338 ^a (338.33)	46.45 (46.15)	4.68 (4.47)		weiss	95	2.57 (37.9)
[(CH ₃)Bi(SC ₆ H ₄ NH ₂ CH ₃) ₂] ²⁺ (I ⁻) ₂ (IV)	(756.26)	24.04 (23.82)	2.79 (2.80)	3.49 (3.70)	rot	~ 40 ^c	0.94 (97.9)
[(CH ₃)Bi(SC ₆ H ₄ NH ₂ CH ₃) ₂] ²⁺ (NO ₃ ⁻) ₂ (V)	(626.46)	28.98 (28.76)	3.62 (3.38)		rot	~ 45 ^c	0.26 (51.2)

^a MS. ^b Dampfdruckosmometrisch in *N,N*-DMF. ^c Zerfließen.

an Luft und Feuchtigkeit unter typischem, knoblauchartigen Geruch. Sämtliche Bismutthiolate (I, II, IV und V) sind in Substanz wochenlang an trockener Luft stabil und stellen farbige, vollkommen geruchlose Feststoffe dar (Tab. 1); alle neuen Komplexe wurden elementaranalytisch charakterisiert (Tab. 1).

Spektroskopische Charakterisierung

Während das IR-Spektrum von II die erwarteten Absorptionen der Methylgruppe, des *p*-disubstituierten Aromaten und der primären aromatischen Aminogruppe aufweist, zeigt IV die für aromatische Ammoniumsalze typischen Signale. Im IR-Spektrum von I sind im Bereich der CH-Deformationsschwingung (out of plane) die intensiven Banden des metallorganisch gebundenen Phenylliganden sichtbar (Exp. Teil).

Die ¹H-NMR-Spektren der neu dargestellten Komplexverbindungen I bis V zeigen die erwarteten Resonanzen im richtigen Intensitätsverhältnis (Tab. 2). Um einen Vergleich der chemischen Verschiebungen zu gewährleisten, wurden die Proben, soweit möglich, in Hexadeuteroacetone bzw. -dimethylsulfoxid vermessen: Edukt und Ligandenspektren finden sich ebenfalls in Tab. 2. Während die Methylresonanz der CH₃Bi-Einheit bei Substitution beider Bromo-Liganden in CH₃BiBr₂ zu II aufgrund des starken +I-Effektes des *p*-Aminothiophenols deutlich zu hohem Feld hin verschoben wird, zeigt sich beim Übergang zum Ammoniumsalz eine signifikante Tieffeldverschiebung. Im stark polaren DMSO-*d*₆ fehlen in den Kernresonanzspektren der Mercaptoanilinderivate IV und V, bedingt durch Austauscheffekte, die NH-Signale der Methylammoniumgruppe.

In den Massenspektren der Bi-Neutralkomplexe I und II tritt, wie häufig bei Organobismut-Derivaten beobachtet [1], kein dem Molekülion zuzuordnendes Signal auf, da sich die Verbindungen unter den im Massenspektrometer vorliegenden Bedingungen schon bei niedrigeren Temperaturen zersetzen (Exp. Teil). Andererseits konnten alle Ionen als Molekülfragmente oder Umlagerungsprodukte identifiziert werden. Typisch ist das intensive Auftreten des Bi⁺- und bei höherer Temperatur auch des Bi₂⁺-Ions. Ein intensives Signal im Spektrum von I bei *m/z* = 286 kann

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten

Verbindung	Solvens	δ (ppm) ^a				
		M-CH ₃	M-C ₆ H ₅	SC ₆ H ₄ X-p	R-NH ₂	R-NH ₂ CH ₃ ⁺
(C ₆ H ₅) ₃ Bi	CDCl ₃		7.90–7.65 m(2) 7.52–7.29 m(3)			
(CH ₃) ₃ Bi	C ₆ D ₆	1.15 s				
(C ₆ H ₅) ₂ BiBr	DMSO- <i>d</i> ₆		8.60–8.27 m(2) 7.87–7.19 m(3)			
(CH ₃)BiBr ₂	DMSO- <i>d</i> ₆	1.77 s				
HSC ₆ H ₄ NH ₂ - <i>p</i>	DMSO- <i>d</i> ₆			7.05 d(2) 6.50 d(2); <i>J</i> 8.6 Hz	4.94 s(2)	
HSC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	DMSO- <i>d</i> ₆			7.54 s(2) 7.37 s(2)		
I	DMSO- <i>d</i> ₆		8.89–7.34 m(5)	7.17 s(8)		
II	DMSO- <i>d</i> ₆	1.05 s(3)		6.91 d(4) 6.36 d(4); <i>J</i> 8.3 Hz	4.94 s(4)	
III	Aceton- <i>d</i> ₆	1.34 s(3)		7.54–7.00 m(8)		
IV	DMSO- <i>d</i> ₆	2.17 s(3)		7.59–7.29 m(8)	fehlt	2.09 s(6)
V	DMSO- <i>d</i> ₆	1.47 s(3)		7.62–7.19 m(8)	fehlt	2.07 s(6)

^a Interner Standard: δ (CHCl₃) 7.27 ppm; δ (C₆D₅H) 7.25 ppm; δ (DMSO-*d*₅) = 2.49 ppm; δ (Aceton-*d*₅) 2.04 ppm.

sowohl dem Fragmention C₆H₅Bi⁺, wie auch dem Ion (ClC₆H₄S)₂⁺ zugeordnet werden. Durch Berechnung der Signalmuster, basierend auf der natürlichen Isotopenverteilung, konnten die relativen Intensitäten beider Bruchstücke ermittelt und zusätzlich die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeigt werden (Exp. Teil); die Intensität des Peaks der metallorganischen C₆H₅Bi-Einheit nimmt dabei deutlich mit steigender Temperatur ab. IV liefert erst bei hoher Temperatur ein Massenspektrum mit Bi-haltigen Fragmentionen, was mit dem salzartigen Charakter in Einklang steht. Im Gegensatz zu I und II zeigt IV bevorzugt Umlagerung unter gleichzeitiger Zersetzung, wobei neben Bi₂⁺ Fragmentionen des Typs BiI_{*n*}⁺ (*n* = 0, 1, 2, 3) auftreten.

Lediglich für das Arsen-Derivat III gelang es, die Molekularmasse massenspektrometrisch zu bestimmen (Tab. 1); für I und II wurden daher dampfdruckosmometrische Molekularmassenbestimmungen vorgenommen (Tab. 1).

Mikrobiologische Untersuchungen

Die erstmals dargestellten metallorganischen Komplexverbindungen I–IV wurden hinsichtlich ihrer bakteriziden Aktivität untersucht. Als Test-Mikroorganismen dienten aus der Familie der Enterobacteriaceae, die zweifellos die bedeutendste Gruppe der verunreinigenden Mikroorganismen darstellt, und zwar sowohl im Hinblick auf pathogene Formen als auch auf Verderbniserreger, die allgemein als Fäkalindikatoren anerkannten Stämme *Escherichia coli* und *Streptococcus faecalis* [14]. Ferner wurde *Bacillus subtilis*, der der Familie der Bacillaceae zugeordnet wird, in die Untersuchung einbezogen, dessen wesentliche Merkmale hohe Temperatur-, Austrocknungs- und vor allem Chemikalienresistenz sind [18]. *Lactobacillus plantarum* hingegen stellt zum Vergleich einen zwar natürlich sehr verbreiteten, jedoch eher als empfindlich zu klassifizierenden Keim dar [18]. Die bakteriolo-

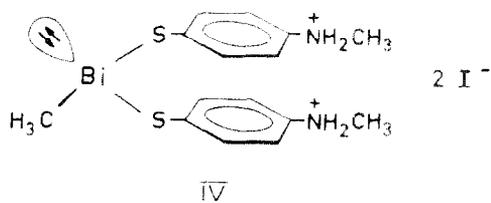
Tabelle 3

Antimikrobielles Wirkungsspektrum

Mikroorganismus	Minimale bakterizide Konzentration (MBK) (g/g) ^a			
	I	II	III	IV
<i>Bacillus subtilis</i>	<10 ^{-5 b}	5·10 ⁻⁶	<10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶
<i>Escherichia coli</i>	<10 ^{-5 b}	5·10 ⁻⁶	<10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶
<i>Streptococcus faecalis</i>	<10 ^{-5 b}	5·10 ⁻⁶	<10 ^{-5 c}	5·10 ⁻⁶
<i>Lactobacillus plantarum</i>	<10 ^{-5 b}	5·10 ⁻⁷	<10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁶

^a T 32°C. Bebrütungsdauer 72 h. ^b Sporadisches Schimmelwachstum. ^c Sporadisches Wachstum.

gischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die bismutorganischen Thiolate I, II und IV der Arsen-Verbindung III deutlich überlegen sind, da bereits das sporadische Bakterienwachstum bei nur einem der untersuchten Bakterienstämme als für starke Bakterizide unzureichend betrachtet werden kann (Tab. 3). Ein sporadisches Schimmelwachstum bei I (die Testsubstanzen wurden bewusst nicht autoklaviert) zeigt wiederum die grössere Wirkungsbreite (vielleicht als Biozide allgemein) der Organobis(aminothiophenolat)bismut-Derivate II und IV. In ihrer bakteriziden Aktivität zeigen der neutrale Aminothiophenolat-Komplex II und das kationische Mercaptoanilinium-Derivat IV keinen signifikanten Unterschied, jedoch ist IV aufgrund des hydrophileren Charakters und der in polaren Solvenzien wesentlich besseren Löslichkeit von grösserem praktischen Interesse. II und IV besitzen MBK-Werte im ppm-Bereich und wirken darüberhinaus in noch geringerer Konzentration zumindest wachstumsverzögernd. Dies bedeutet, II und IV übertreffen in ihrer bakteriziden Aktivität viele Organozinnverbindungen wie auch anorganische Kupfer- und Zink-Derivate und stehen den Organylquecksilberthiolaten in ihrer Wirksamkeit in keiner Weise nach. Im Vergleich zu früher publizierten, rein organisch koordinierten Bi^{III}-Verbindungen [10], "unterbieten" II und IV deren minimale Hemmkonzentration um drei (!) Zehnerpotenzen. Die relativ geringe Schwermetalltoxizität des Bismuts im Vergleich zum Quecksilber lässt einen Einsatz der hier beschriebenen Derivate interessant erscheinen, jedoch muss die hohe biologische Aktivität von Bi-Organyl-Einheiten gegenüber der Summe der Hg-Schwermetalltoxizität und der biologischen Aktivität von Organo-Hg-Verbindungen abgewogen werden.



Experimenteller Teil

Alle chemischen Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung absolutierter, argongesättigter Lösungsmittel und getrockneter Apparaturen durchgeführt. Die Darstellung von CH₃BiBr₂ [15] und C₆H₅BiBr₂ [16]

erfolgte nach Literaturvorschriften. CH_3I (Merck) wurde jeweils frisch destilliert, CH_3AsBr_2 (Alfa), $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$ (Alfa) und $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p$ (Fluka) gelangten in handelsüblicher Reinheit zum Einsatz.

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren (Bruker WP 80) erfolgte bei oxidations- und hydrolyseempfindlichen Zwischenprodukten mit i. Vak. eingeschmolzenen Proben, die der Infrarotspektren (Perkin-Elmer 580 B) an KBr-Presslingen (1.5 mg/300 mg). Die Massenspektren (Varian MAT 311 A) wurden nach der EI-Methode (70 eV) aufgenommen, die angegebenen m/z -Werte entsprechen den Isotopen ^{32}S , ^{35}Cl , ^{75}As und ^{209}Bi ; aufgeführt sind nur Signale mit $m/z \geq 100$ und einer relativen Intensität (I_r) $\geq 0.5\%$. Zur Elementaranalyse diente der C,H,N-Analysator 185 der Firma Hewlett-Packard. Präparative, analytische und $^1\text{H-NMR}$ -Daten finden sich in Tabelle 1 und 2.

Die bakterizide Wirksamkeit der Thiolat-Komplexe wurde mit Hilfe der folgenden Bakterienstämme untersucht: *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Streptococcus faecalis* und *Lactobacillus plantarum*.

Ausgehend von der Stammkultur wurden die Bakterien auf APT-Bouillon (Merck) überimpft und zwei Tage bei 32°C bebrütet. Davon wurden Verdünnungsreihen angelegt und im Gussplattenverfahren mit dem mit verschiedenen Thiolat-Konzentrationen versetzten APT-Agar ausgeplattet (10 ml/Petrischale, max. 10^8 Keime/Schale). Nach 72 h Bebrüten bei 32°C wurden die Kolonien ausgezählt.

Phenylbis(p-chlorothiophenolato)bismut(III) (I)

Eine Suspension von 4.92 g (11.03 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{BiBr}_2$ in 50 ml Diethylether wird unter Rühren langsam in eine Suspension von 3.32 g (22.06 mmol) $\text{LiSC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$, dargestellt aus 3.19 g (22.06 mmol) $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ und 13.79 ml (22.06 mmol) einer n-Butyllithium-Lösung (1.6 mol/l), in 100 ml Benzol einfließen gelassen und 14 h bei 25°C nachgeführt. Nach Einengen der Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne wird der Rückstand mehrfach mit je 30 ml Methanol aufgerührt und dekantierend filtriert, wodurch das LiBr entfernt wird. Das Produkt wird anschliessend mit CS_2 und Ether gewaschen und i. Vak. 24 h zur Analyse getrocknet (Tab. 1 und 2).

MS, 70°C : m/z (I_r) 286 (56.1; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Bi}^+$), 286 (49.7; $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S}]_2^+$), 209 (93.0; Bi^+), 185 (17.2; $\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5^+$), 143 (100; $\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$), 108 (52.8; SC_6H_4^+). 300°C : m/z (I_r) 418 (3.8; Bi_2^+), 286 (11.7; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Bi}^+$); 286 (29.2; $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S}]_2^+$), 222 (6.7; $[\text{ClC}_6\text{H}_4]_2^+$), 209 (100; Bi^+), 143 (57.0; $\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$), 108 (48.8; SC_6H_4).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3060m,br ($\nu(\text{CH})$, C_6H_4 und C_6H_5); 1470vs ($\nu(\text{CC})$, C_6H_4 und C_6H_5); 1430s, 1385s ($\nu(\text{CC})$, C_6H_4 und C_6H_5); 1328m, 1285w, 1170m; 1085vs, 1008s; 820sh, 810vs, 795sh ($\gamma(\text{CH})$, C_6H_4); 720vs, 685s ($\gamma(\text{CH})$, C_6H_5).

Methylbis(p-aminothiophenolato)bismut(III) (II)

Die Synthese erfolgt, ausgehend von 2.88 g (7.50 mmol) CH_3BiBr_2 und 1.88 g (15.0 mmol) $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, in vollständiger Analogie zu derjenigen von I, präparative, analytische, und $^1\text{H-NMR}$ -Daten finden sich in Tabelle 1 bzw. 2.

MS, 60°C : m/z (I_r) 363 (13.4; $(\text{CH}_3)_2\text{BiSC}_6\text{H}_4\text{NH}_2^+$), 348 (17.4; $\text{CH}_3\text{BiSC}_6\text{H}_4\text{NH}_2^+$), 333 (16.7; $\text{BiSC}_6\text{H}_4\text{NH}_2^+$), 224 (16.1; CH_3Bi^+), 209 (100; Bi^+), 185 (24.6; $\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5^+$), 124 (72.1; $\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2^+$), 108 (66.3; SC_6H_4^+).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3380m, 3300m ($\nu(\text{NH})$, NH_2); 3020m ($\nu(\text{CH})$, C_6H_4); 2920w ($\nu(\text{CH})$, CH_3); 1630m, 1590s ($\delta(\text{NH})$, NH_2); 1485s ($\nu(\text{CC})$, C_6H_4); 1280s ($\nu(\text{CN})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$); 1170m, 1008w, 830sh, 812s ($\gamma(\text{CH})$, C_6H_4); 638m ($\nu(\text{CS})$, SC_6H_4).

Methylbis(p-aminothiophenolato)arsen(III) (III)

Die Synthese erfolgt in Analogie zu der von I bzw. II, es werden 5.00 g (20.05 mmol) CH_3AsBr_2 eingesetzt, allerdings fällt das Produkt in relativ schlechter Ausbeute (Tab. 1) als schwer zu kristallisierendes Öl an; präparative, analytische und $^1\text{H-NMR}$ -Daten finden sich in Tabelle 1 bzw. 2.

MS, 70°C : siehe Tabelle 1.

Methylbis(p-methylammoniumthiophenolato)bismut(III)diodid (IV)

0.60 g (1.27 mmol) II werden in 50 ml Aceton gelöst, mit 1.80 g (12.7 mmol) Iodmethan versetzt und 3 h am Rückfluss gekocht. Anschliessend wird noch 2 h bei 25°C nachgerührt, i. Vak. zur Trockne eingeengt und das Produkt 48 h i. Vak. getrocknet (Tab. 1 und 2). MS, 190°C : m/z (I_r) 590 (20.8; BiI_3^+), 463 (17.3; BiI_2^+), 418 (3.0; Bi_2^+), 336 (34.2; BiI^+), 209 (18.5; Bi^+), 167 (66.7; $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CH}_3^+$), 152 (100; $\text{C}_{12}\text{H}_8^+$), 127 (72.6; I^+), 108 (17.3; SC_6H_4^+).

IR ($\bar{\nu}$ in cm^{-1}): 3185m.br, 2920s, 2710w ($\nu(\text{NH})$, NH_2CH_3^+); 3020w ($\nu(\text{CH})$, C_6H_4); 2950sh, 2850m ($\nu(\text{CH})$, CH_3); 1650s, 1590m ($\delta(\text{NH})$, NH_2CH_3^+); 1485vs, 1430w ($\nu(\text{CC})$, C_6H_4); 1360m ($\nu(\text{CN})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CH}_3^+$); 1130w, 1095s, 1012m, 950m; 820s, 795s ($\gamma(\text{CH})$, C_6H_4).

Methylbis(p-methylammoniumthiophenolato)bismut(III)dinitrat (V)

0.61 g (0.81 mmol) IV werden in 15 ml DMF gelöst und durch Zutropfen mit einer Lösung von 0.43 g (1.62 mmol) TlNO_3 in 15 ml DMF versetzt. Nach 30 min Nachrühren wird absetzen gelassen, von ausgefallenem TII durch Filtration getrennt, der Rückstand mit wenig kaltem DMF und Aceton gewaschen und die vereinigten Lösungen i. Vak. zur Trockne eingeengt und 48 h bei 25°C i. Vak. getrocknet. Präparative, analytische und $^1\text{H-NMR}$ -Daten finden sich in Tabelle 1 bzw. 2.

Dank

Besonderer Dank gilt Herrn M. Bunzeit für die mikrobiologischen Untersuchungen, ohne dessen Mithilfe ein Zustandekommen dieser Arbeit in der vorliegenden Form nicht denkbar wäre. Ferner gilt Frau A. Stöckel Dank für die Aufnahme der Massenspektren, Frau D. Bernhardt für die Durchführung von Elementaranalysen, Frau R. Hillarius für die Aufnahme der Infrarotspektren und Herrn M. Dettlaff für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

Literatur

- 1 M. Wieber und U. Baudis, Z. Anorg. Allg. Chem., 423 (1976) 40.
- 2 M. Wieber und U. Baudis, Z. Anorg. Allg. Chem., 423 (1976) 47.
- 3 A.G. Davies und S.C.W. Hook, J. Chem. Soc. B, (1970) 735.
- 4 H. Gilman und H.L. Yale, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 2880.
- 5 Th. Klapötke, Polyhedron, im Druck.
- 6 E. Casassas und T. Visa, Polyhedron, Vol. 5, No. 10, (1986) 1513.
- 7 Nouveau Traité de Chimie minerale, Bd. 11, 714, Paris (1958).
- 8 Gifte und Vergiftungen, Lehrbuch der Toxikologie, 5. Aufl., 211, Ulm (1962).
- 9 E. Walker, Biochem. J., 22 (1928) 292.
- 10 American Cyanamid Co, U.S.P. 3395212 (1964/68); C.A. 69, Nr. 78 425 (1968).
- 11 Giemsa, Angew. Chem., 37 (1924) 765.
- 12 H. McCombie und B.C. Saunders, Nature, 159 (1947) 491.

- 13 M&T Chemicals Inc., Neth. Appl. 64-05308 (1964); C.A. 63, Nr. 1897 (1965).
- 14 K.H. Wallhäuser, Praxis der Sterilisation – Desinfektion – Konservierung, 3. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, New York, 1984.
- 15 A. Marquardt, Ber. Deut. Chem. Ges., 20 (1887) 1516.
- 16 A. Michaelis und A. Polis, Ber. Deut. Chem. Ges., 20 (1887) 55.
- 17 M. Wieber, Gmelin Handbuch, 8. Aufl., Bd. 47, (1977) 42.
- 18 U. Schumann, Dissertation, TU-Berlin, 1979.