

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

BISMUTANE MIT O,O'-DIORGANODITHIOPHOSPHATOLIGANDEN

Markus Wieber^a; Markus Schropf^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg, Germany

To cite this Article Wieber, Markus and Schropf, Markus(1995) 'BISMUTANE MIT O,O'-DIORGANODITHIOPHOSPHATOLIGANDEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 102: 1, 265 — 277

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508042566

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042566>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

BISMUTANE MIT O,O'-DIORGANODITHIOPHOSPHATOLIGANDEN

MARKUS WIEBER* und MARKUS SCHRÖPF

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
D-97074 Würzburg, Germany*

(Received January 24, 1995)

Synthesis, properties and NMR spectra of organobismuthanes $\text{RBi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR}')_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me, Ph, pTol}$; $\text{R}' = \text{Me, Et, iPr, Ph}$) and $\text{R}_2\text{BiS}_2\text{P}(\text{OR}')_2$ ($\text{R} = \text{Ph, pTol}$; $\text{R}' = \text{Me, Et, iPr, Ph}$) are discussed. $\text{Tris}(\text{O,O'}\text{-diorganodithiophosphato})\text{bismuthanes } \text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr, Ph}$) are generated from R_3Bi ($\text{R} = \text{Me, Et}$) and the corresponding phosphorus compound $\text{HS}_2\text{P}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr, Ph}$) in yields of about 50%. Crystals of $\text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_3$ are monoclinic (space group $\text{P2}_1/\text{c}$) with the following cell parameters: $a = 1509.6(6)$, $b = 786.5(4)$, $c = 1909.5(1)$ pm, $\beta = 109.907(6)^\circ$, $V = 2133.21(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$. The compound appears to be dimeric in the solid state resulting in the formation of an eight membered ring system.

Es werden Synthese, Eigenschaften und NMR-Spektren von Organobismutanen des Typs $\text{RBi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR}')_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me, Ph, pTol}$; $\text{R}' = \text{Me, Et, iPr, Ph}$) und $\text{R}_2\text{BiS}_2\text{P}(\text{OR}')_2$ ($\text{R} = \text{Ph, pTol}$; $\text{R}' = \text{Me, Et, iPr, Ph}$) diskutiert. $\text{Tris}(\text{O,O'}\text{-diorganodithiophosphato})\text{bismutane}$ der Zusammensetzung $\text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr, Ph}$) sind durch Reaktion von Trialkylbismutanen R_3Bi ($\text{R} = \text{Me, Et}$) und den entsprechenden O,O'-Diorganodithiophosphorsäureestern $\text{HS}_2\text{P}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr, Ph}$) in Ausbeuten von ca. 50% zugänglich. Die Kristalle von $\text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_3$ sind monoklin (Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$) und besitzen folgende Zellkonstanten: $a = 1509.6(6)$, $b = 786.5(4)$, $c = 1909.5(1)$ pm, $\beta = 109.907(6)^\circ$, $V = 2133.21(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$. Die Verbindung liegt im festen Zustand dimer vor, wodurch ein Achtring gebildet wird.

Key words: Bis(O,O'-diorganodithiophosphato)organobismuthanes, (O,O'-Diorganodithiophosphato)-diorganobismuthanes, tris(O,O'-diorganodithiophosphato)bismuthanes, NMR spectra, crystal structure, secondary bonding, PS_2 -chelation.

EINLEITUNG

Organoantimonverbindungen der Zusammensetzungen $\text{PhSb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ ($\text{R} = \text{Et, nPr, iPr, Ph}$), $\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{P}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu}$) sowie $\text{Sb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr, nBu, iBu, sBu}$) sind literaturbekannt.^{1–4}

Kristallstrukturuntersuchungen von $\text{PhSb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OiPr})_2]_2$ zeigten eine verzerrt oktaedrische Anordnung der Liganden am Antimonatom, wobei die Chelatisierung des Zentralatoms durch den potentiell zweizähnigen Schwefelliganden unter Ausbildung zweier Sb-S-Bindungen mit einer Bindungslängendifferenz von 54.0 pm erfolgt.¹

Die auf mehreren Wegen in guten Ausbeuten darstellbaren (O,O'-Diorganodithiophosphato)-diorganostibane $\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{P}(\text{OR})_2$ liegen, wie aus osmometrischen Molmassenbestimmungen hervorgeht, in CCl_4 monomer vor.² Da keine Kristallstrukturdaten von Vertretern dieser Verbindungsklasse bekannt sind, stützen die Autoren ihre strukturellen Betrachtungen auf spektroskopische Untersuchungen. Aufgrund der chelatisierenden Natur des S-Donorliganden sowie der magnetischen

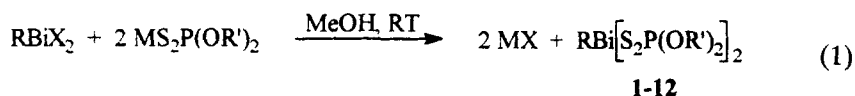
Äquivalenz der beiden antimongebundenen Phenylgruppen wird eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur vorgeschlagen.²

Aus Trichlorostiban und Ammonium-O,O'-diorganodithiophosphaten zugängliche Tris(O,O'-diorganodithiophosphato)stibane $\text{Sb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{iPr}$) weisen im festen Zustand eine unsymmetrische, anisobidentate Koordination des PS_2 -Liganden auf.³ Ein Vergleich mit strukturell ähnlichen Dithiocarbamato-Verbindungen zeigt, daß auch hier der Koordinationspolyeder am besten als verzerrt oktaedrisch beschrieben wird. Das von R. O. Day *et al.*⁴ untersuchte Tris(O,O'-diethyldithiophosphato)stiban weist ähnliche Strukturmerkmale auf.

Im Gegensatz zu den genannten Stibanen sind entsprechende bismuthaltige Verbindungen $\text{R}_n\text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_{3-n}$ ($n = 1, 2$) mit Ausnahme der Tris(O,O'-diorganodithiophosphato)bismutane $\text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{iPr}$)^{5,6} bislang unbekannt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Darstellung der Monoorgano-bis(O,O'-diorganodithiophosphato)bismutane **1–12** gelingt durch Umsetzung entsprechender Organobismuthalogenide RBiX_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{pTol}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Natrium- bzw. Ammoniumsalzen der jeweiligen Dithiophosphorsäureester (Gleichung (1)).

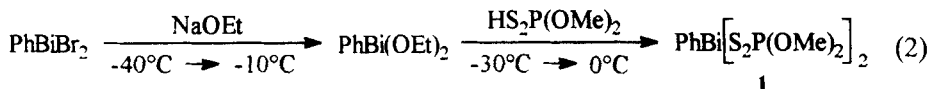


$\text{R} = \text{Ph}, \text{X} = \text{Cl}, \text{M} = \text{Na}, \text{R}' = \text{Me}$	1	$\text{R} = \text{pTol}, \text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{Na}, \text{R}' = \text{iPr}$	7
$\text{R} = \text{Ph}, \text{X} = \text{Cl}, \text{M} = \text{Na}, \text{R}' = \text{Et}$	2	$\text{R} = \text{pTol}, \text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{NH}_4, \text{R}' = \text{Ph}$	8
$\text{R} = \text{Ph}, \text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{Na}, \text{R}' = \text{iPr}$	3	$\text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{Na}, \text{R}' = \text{Me}$	9
$\text{R} = \text{Ph}, \text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{NH}_4, \text{R}' = \text{Ph}$	4	$\text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{Na}, \text{R}' = \text{Et}$	10
$\text{R} = \text{pTol}, \text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{Na}, \text{R}' = \text{Me}$	5	$\text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{Na}, \text{R}' = \text{iPr}$	11
$\text{R} = \text{pTol}, \text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{Na}, \text{R}' = \text{Et}$	6	$\text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{NH}_4, \text{R}' = \text{Ph}$	12

Im Gegensatz zu den Arylbismutverbindungen **1–8**, die in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur problemlos darstellbar sind, können die empfindlicheren methylsubstituierten Derivate **9–12** nur bei -50°C unter Lichtausschluß erhalten werden. Dabei fallen **9**, **10** und **12** als gelbe bzw. orangegelbe (**9**), oxidationsempfindliche Feststoffe an, während **11** in Form eines gelben, sauerstoffempfindlichen Öls isoliert werden konnte. Alle Komplexe der Zusammensetzung $\text{MeBi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ lösen sich gut in Aromaten, Aceton und Chlorkohlenwasserstoffen.

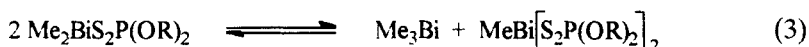
Die Monoarylverbindungen **1–8** zeichnen sich durch eine erhöhte Stabilität aus. Die Verbindungen fallen nach Aufarbeitung als gelbe bzw. orangegelbe Feststoffe

an, die in polaren Lösungsmitteln und Aromaten gut löslich sind. Molmassenbestimmungen ergaben, daß die Substanzen in CH_2Cl_2 monomer vorliegen. Daneben konnte **1** auch durch Umsetzung von in situ erzeugtem $\text{PhBi}(\text{OEt})_2$ mit $\text{HS}_2\text{P}(\text{OMe})_2$ bei tiefen Temperaturen erhalten werden (Gleichung (2)).



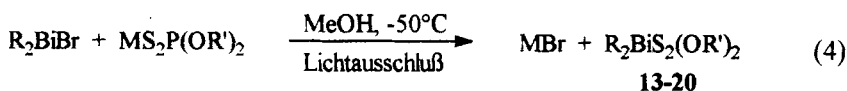
Der Vorteil einer derartigen Reaktionsführung liegt darin, daß die oft umständliche Abtrennung der Natrium- bzw. Ammoniumsalze entfällt.

Diorganobismutverbindungen des Typs $\text{R}_2\text{BiS}_2\text{P}(\text{OR}')_2$ sind nur bei Arylsubstitution des Bismutatoms in guten Ausbeuten erhältlich. Die Umsetzungen von Bromodimethylbismutan mit Natrium- bzw. Ammonium-(O,O')-diorganodithiophosphaten führen unter Dismutierung zu den bereits diskutierten Monorrganobismutverbindungen der Zusammensetzung $\text{MeBi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ (**9–12**), die spektroskopisch und elementaranalytisch eindeutig identifiziert werden konnten (Gleichung (3)).



R = Me **9**, Et **10**, iPr **11**, Ph **12**

Diarylbismutverbindungen der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{BiS}_2\text{P}(\text{OR}')_2$ (R = Ph, pTol; R' = Me, Et, iPr, Ph) fallen bei der Synthese nach Gleichung (4) als gelbe, hygroskopische und z.T. lichtempfindliche Feststoffe an, die in polaren Lösungsmitteln gut löslich sind.



R = Ph, M = Na, R' = Me **13**

R = pTol, M = Na, R' = Me **17**

R = Ph, M = Na, R' = Et **14**

R = pTol, M = Na, R' = Et **18**

R = Ph, M = Na, R' = iPr **15**

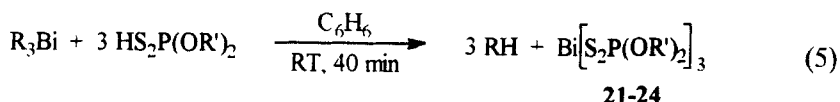
R = pTol, M = Na, R' = iPr **19**

R = Ph, M = NH_4 , R' = Ph **16**

R = pTol, M = NH_4 , R' = Ph **20**

Ihre Labilität in Lösung und in Substanz ist verglichen mit den entsprechenden Monoorganobismutverbindungen wesentlich schwächer ausgeprägt. Osmometrische Molmassenbestimmungen ergaben, daß die Substanzen in CH_2Cl_2 monomer vorliegen.

Tris(O,O'-diorganodithiophosphato)bismutane $\text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$ werden durch Alkaneliminierung aus Trialkylbismutanen und freien Dithiophosphorsäureestern gemäß Gleichung (5) erhalten.



R = Et, R' = Me **21**

R = Et, R' = Et **22**

R = Me, R' = iPr **23**

R = Et, R' = Ph **24**

22 und **23** sind literaturbekannte Verbindungen,^{5,6} die jedoch hier auf einem anderen Weg dargestellt wurden. Die Komplexe fallen in Form leuchtend gelber, übelriechender Feststoffe (**22** Öl) an. Sie sind in polaren Lösungsmitteln gut löslich. Bei -30°C unter Argonatmosphäre ist eine Lagerung der Verbindungen über mehrere Monate möglich.

KRISTALLSTRUKTUR VON **21**

In Analogie zu den schon bekannten Bismut-Dithiophosphatokomplexen $\text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3$ und $\text{Bi}[\text{Si}_2\text{P}(\text{OiPr})_2]_3$ ^{5,6} sind auch bei der Methylverbindung **21** zwei der drei S-Donorliganden asymmetrisch zweizählig an das Zentralatom gebunden: Die Gründe für das Auftreten längerer (z.B. Bi1-S2 288.6(2) pm) und kürzerer (z.B. Bi1-S1 267.2(1) pm) Bi-S-Bindungen sind gegenwärtig noch nicht eindeutig geklärt. In der Literatur werden entweder die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares oder das Zusammenspiel verschiedener systemimmanenter Faktoren (wie z.B. Bindungswinkel, Raumanspruch des Liganden, Kernabstoßungsenergien, intramolekulare S-S-Abstände) als mögliche Ursachen angeführt.^{5,6}

Die Bindungsabstände Bi1-S3 (279.4(2) pm) und Bi1-S4 (276.3(2) pm) in der Verbindung **21** sind fast gleich lang, was einer nahezu symmetrischen Chelatisierung entspricht. Demnach liegt in diesem Komplex isobidentates (S3-Bi1-S4), anisobidentates (S1-Bi1-S2), monodentates (Bi1-S6) und verbrückendes (Bi1'-S5P3S6-Bi1) Koordinationsverhalten ein und derselben Ligandspezies nebeneinander vor (Abbildung 1). Die Atomkoordinaten, Bindungsabstände, Bindungswinkel und Kristalldaten von **21** sind in den Tabellen I–IV angegeben.

Diese Tatsache steht im Gegensatz zu der Struktur des nächsthöheren Homologen $\text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3$ ⁵ sowie der kürzlich von Edelmann *et al.*⁷ veröffentlichten Struktur des Phosphinatokomplexes $\text{Bi}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_3$. Man beobachtet hier lediglich eine unsymmetrische (anisobidentate) bzw. im Falle von $\text{Bi}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_3$ zusätzlich eine verbrückende Koordination des zweizähligen, schwefelhaltigen Liganden.

Bei **21** liegen die Bindungswinkel für S1-Bi1-S2 mit $72.17(5)^\circ$ und für S3-Bi1-S4 mit $72.46(5)^\circ$ im Bereich vergleichbarer literaturbekannter Werte viergliedriger PS_2M -Chelatringe. Besonders auffällig ist der verhältnismäßig kleine S5-Bi1-S6

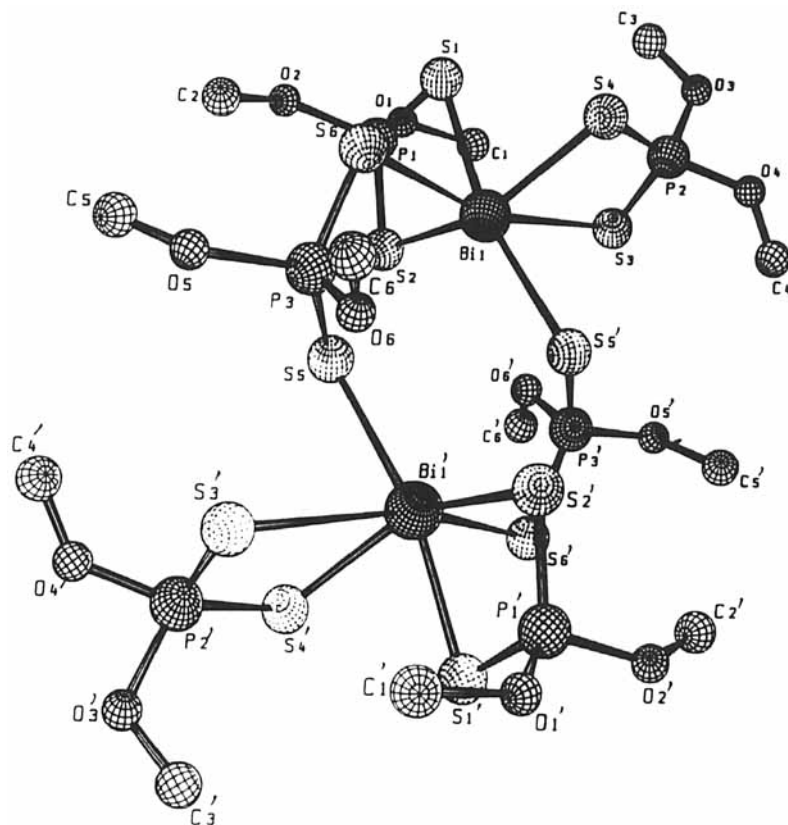


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von **21** (die Bindungsabstände Bi1-S5 bzw. Bi1'-S5' sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Bindungswinkel mit $63.53(4)^\circ$, sowie der recht kurze Bi1-S1-Abstand mit 267.2(1) pm. Die Bi1-S5-Bindung ist mit 347.3(2) pm deutlich länger als die für sekundäre Bi-S-Bindungsbeziehungen normalerweise beobachteten Bindungslängen.

In Übereinstimmung mit der molekularen Struktur von $\text{Bi}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_3$ führen die intermolekularen Wechselwirkungen Bi1'-S5 zur Bildung dimerer, aus Achtringen aufgebauter Einheiten innerhalb des Kristallverbands. Diese Dimerisierung wird durch einen tridentat wirkenden Dithiophosphatoliganden (S5-P3-S6) verursacht, der sowohl verbrückende als auch chelatisierende Eigenschaften aufweist. Ein literaturbekanntes Beispiel für diesen recht seltenen Koordinationstyp ist der Komplex $\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OPh})_2]_2$.⁸

Unter Berücksichtigung der intra- bzw. intermolekularen Bi1-S5- und Bi1'-S5'-Wechselwirkungen, deren Bindungslängen mit 347.3(2) bzw. 314.8(2) pm deutlich kürzer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien und deshalb als Bindungsbeziehungen betrachtet werden müssen, sind die Bismutatome verzerrt pentagonal bipyramidal von sieben Schwefelatomen umgeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Bi1-S5- bzw. Bi1'-S5'- Bindungen in Abbildung 1 nicht eingezeichnet.

TABELLE I
Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von 21

Atom	x	y	z	B [10^4 pm^2]
Bi1	0.19275(2)	0.00404(6)	0.03546(2)	2.646(7)
S1	0.3494(2)	0.0312(4)	0.0010(2)	3.90(6)
S2	0.2134(2)	-0.3055(4)	-0.0386(2)	5.03(8)
S3	0.3027(2)	-0.1295(4)	0.1732(2)	4.25(7)
S4	0.2777(2)	0.2739(4)	0.1261(2)	4.67(8)
S5	-0.0269(2)	-0.0847(4)	-0.0950(1)	3.27(6)
S6	0.1205(2)	0.2434(4)	-0.0782(2)	4.06(7)
P1	0.3272(2)	-0.2000(4)	-0.0463(2)	3.69(6)
P2	0.3373(2)	0.1073(5)	0.2066(2)	4.67(8)
P3	-0.0105(2)	0.1536(4)	-0.1171(1)	2.70(5)
O1	0.4180(5)	-0.314(1)	-0.0156(5)	5.7(2)
O2	0.3260(5)	-0.189(1)	-0.1292(4)	5.1(2)
O3	0.4466(6)	0.134(1)	0.2408(5)	6.6(3)
O4	0.3147(8)	0.154(2)	0.2785(5)	10.6(3)
O5	-0.0521(5)	0.196(1)	-0.2037(4)	3.7(2)
O6	-0.0783(5)	0.264(1)	-0.0878(4)	3.5(2)
C1	0.451(1)	-0.369(3)	0.0586(9)	10.1(5)
C2	0.254(1)	-0.089(2)	-0.1835(7)	6.5(4)
C3	0.508(1)	0.104(3)	0.202(1)	9.2(6)
C4	0.253(1)	0.102(3)	0.3022(9)	11.3(5)
C5	-0.015(1)	0.115(2)	-0.2558(6)	5.4(3)
C6	-0.085(1)	0.446(2)	-0.0969(7)	5.4(3)

^1H -NMR-SPEKTREN

Bei den phenylsubstituierten Verbindungen erhält man im ^1H -NMR-Spektrum für die Aromatenprotonen zwei Multipletts, wobei das weiter tieffeldverschobene den ortho-Protonen zugeordnet wird. Bismutgebundene pTol-Protonen sind bei 400 MHz in Form zweier Dubletts beobachtbar (AA',XX'-System).

Alle anderen Komplexe zeigen die für die jeweiligen Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-Protonen charakteristischen Signale, deren Lage und Multiplizität entsprechen den Erwartungen. Ferner tritt für die H-Atome einer P-O-C-Einheit erwartungsgemäß eine Kopplung mit dem ^{31}P -Kern auf, was zu einer zusätzlichen Aufspaltung der ^1H -Resonanzen führt.

TABELLE II
Bindungsabstände von **21**

Atome	d [pm]	Atome	d [pm]
Bi1-S1	267.2(1)	P1-O1	157.6(5)
Bi1-S2	288.6(2)	P1-O2	157.9(4)
Bi1-S3	279.4(2)	P2-O3	156.8(5)
Bi1-S4	276.3(2)	P2-O4	156.8(5)
Bi1-S5	347.3(2)	P3-O5	159.3(4)
Bi1-S5'	314.8(2)	P3-O6	158.4(4)
Bi1-S6	280.0(2)	O1-C1	140.(1)
S1-P1	200.7(3)	O2-C2	145.0(9)
S2-P1	196.0(3)	O3-C3	138.9(9)
S3-P2	198.1(2)	O4-C4	123.(1)
S4-P2	198.8(2)	O5-C5	144.(1)
S5-P3	195.6(2)	O6-C6	144.(1)
S6-P3	199.1(2)	S1...S2	327.8(2)
S3...S4	328.5(3)	S5...S6	335.2(2)

TABELLE III
Bindungswinkel von **21**

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
S1-Bi1-S2	72.17(5)	S2-Bi1-S4	148.30(5)
S3-Bi1-S4	72.46(5)	S2-Bi1-S5	73.42(5)
S5-Bi1-S6	63.53(4)	S5'-Bi1-S6	89.83(4)
S1-Bi1-S3	88.32(5)	S4-Bi1-S6	86.82(5)
S1-Bi1-S4	80.35(5)	S1-P1-S2	111.5(1)
S1-Bi1-S5	123.24(4)	S3-P2-S4	111.7(1)
S1-Bi1-S5'	162.42(5)	S5-P3-S6	116.3(1)
S1-Bi1-S6	84.17(5)	O1-P1-O2	96.7(3)
S2-Bi1-S3	90.91(6)	O3-P2-O4	96.7(3)
O5-P3-O6	100.2(2)		

TABELLE IV
Meßparameter und Kristalldaten von 21

Kristallabmessungen [mm]	0.3 * 0.5 * 0.5
Farbe	gelb
Kristallsystem	monoklin. $P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1509.6(6)$, $b = 786.5(4)$, $c = 1909.5(1)$
[°]	$\beta = 109.907(6)$
Zellvolumen [pm ³]	$2133.21(5) * 10^6$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet) [mg/mm ³]	2.119(3)
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenbest.	25
Meßbereich	$2 < \Theta < 24$
h, k, l	0 - 17; 0 - 9; -21 - 21
Zahl der gemessenen Reflexe	3755
Zahl der unabhängigen Reflexe	3325
Zahl der beobachteten Reflexe	2509 [$I_e > 3\sigma(I_e)$]
Korrektur:	empirische Absorptionskorrektur $\mu = 90.4 \text{ cm}^{-1}$
Zahl der verfeinerten Parameter	199
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.033
R_w (gewichteter R-Wert)	0.039

¹³C-NMR-SPEKTREN

Die Signale der ipso-C-Atome bismutgebundener Arylfunktionen zeigen bei Verbindungen des Typs $\text{ArylBi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ 1–8 wie die Signale der ortho-Protonen in ¹H-NMR-Spektrum eine starke Tieffeldverschiebung um bis zu 40 ppm im Vergleich zu den Triarylverbindungen Ph_3Bi ($\delta = 155.3 \text{ ppm}$) bzw. $p\text{Tol}_3\text{Bi}$ ($\delta = 151.7 \text{ ppm}$). Das Signal der bismutgebundenen Methylgruppe ist bei 9–12 sogar um mehr als 50 ppm (Me_3Bi : $\delta = -6.7 \text{ ppm}$) nach tieferem Feld verschoben. Ähnliche Beobachtungen wurden von K. Rudolph⁹ bei der spektroskopischen Untersuchung der Organo-bis(dithiocarbamate)bismutane $\text{MeBi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ und $\text{PhBi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ gemacht. Eine Erklärung für diese ausgeprägte Tieffeldverschiebung liegt in der chelatisierenden Wirkung des S-Donorliganden. Dadurch erreicht das Bismutatome eine fünffache bzw. durch intermolekulare Wechselwirkung sechsfache Koordination, was eine starke Entschirmung der ipso-C-Atome zur Folge hat. Diese Annahmen werden durch röntgengraphische Befunde gestützt.^{10,11}

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter sauerstofffreiem, getrocknetem Argon als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Die Elementaranalysen für Kohlenstoff und Wasserstoff wurden verbrennungsanalytisch, für Bismut mittels Atomab-

sorbtionsspektroskopie (Perkin-Elmer-AAS-Spektrometer 1100) und für Schwefel nach der Methode von Schöniger¹² durchgeführt. Molmassen wurden osmometrisch in Dichlormethan (Knauer Vapour Pressure Osmometer) ermittelt. Die Bestimmung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte erfolgte mittels Differentialthermoanalyse (DuPont Thermal Analyzer 9000). Zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung: Jeol PMX 60 und Bruker AMX 400. ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren wurden an den Multikerngeräten Jeol FX 90 Q und Bruker AMX 400 vermessen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in der δ -Skala.

Die Vermessung des Einkristalls von **21** erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius (MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm, ω/θ -Scan). Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden (Programm SHELXS-86¹³). Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen (C—H-Abstand 95 pm) in die Rechnung einbezogen. Die Verfeinerung erfolgte durch Least-Squares-Zyklen mit den Programmen des Enraf-Nonius-Structure Determination Package SDP.¹⁴ Weitere Meßparameter und Kristalldaten sind in Tabelle IV zusammengefaßt. Die Erstellung des Molekülstrukturplots erfolgte mit dem Programm SCHAKAL.¹⁵

Alle Ausgangssubstanzen wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert: PhBiBr₂,¹⁶ Ph₂BiBr,¹⁷ pTolBiBr₂,¹⁶ pTol₂BiBr,¹⁷ MeBiBr₂,¹⁸ Me₂BiBr,¹⁹ Me₃Bi,²⁰ Et₃Bi,²¹ HS₂P(OR)₂ (R = Me, Et, iPr),²² NH₄S₂P(OPh)₂.²³

Bis(O,O'-dimethyldithiophosphato)phenylbismutan, 1 (Darstellung nach Gleichung (2)). Zu einer auf -40°C gekühlten Suspension von Dibromophenylbismutan in Ethanol tropft man die stöchiometrische Menge einer frisch hergestellten Natriummethanolat-Lösung, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dabei läßt man die Temperatur langsam auf -10°C ansteigen. Nach 1 h Rühren kühlt man auf -30°C ab und versetzt tropfenweise mit der Lösung des Phosphorsäureesters in Ethanol. Man läßt auf 0°C erwärmen und rührt noch 30 min nach. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gelbe, schmierige Rückstand in Benzol aufgenommen und ungelöste Bestandteile abgetrennt. Aus dem Filtrat isoliert man einen leuchtend gelben Feststoff, der mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 52% d. Th. C₁₀H₁₇BiO₄P₂S₄ (600.43). Molmassenbestimmung (CH₂Cl₂): Ber.: 600.43, Gef.: 592.0. Die elementaranalytischen und spektroskopischen Daten sind dem nachfolgenden Versuch zu entnehmen.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Bismutane 1–4 bzw. 5–8 nach Gleichung (1)

a. Reaktion mit NaS₂P(OR)₂ (1–3 bzw. 5–7): Man legt den jeweiligen Phosphorsäureester in Methanol vor und versetzt unter Rühren tropfenweise mit der stöchiometrischen Menge einer frisch hergestellten Natriummethanolat-Lösung. Danach wird 1 h bei RT gerührt und anschließend die in einen Tropftrichter überführte Lösung zu einer Suspension von Dichloroaryl-bismutan in Methanol getropft. Nach 3 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand in eiskaltem Dichlormethan aufgenommen. Man zentrifugiert von Ungelöstem ab, entfernt das Lösungsmittel bis zur einsetzenden Trübung und fällt 1–3 bzw. 5–7 unter Zugabe von Petrolether bei -30°C aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

b. Reaktion mit NH₄S₂P(OPh)₂ (4 u. 8): Zu einer Suspension des Bismutans in Methanol tropft man bei RT die methanolische Lösung des Ammonium-(O,O')-diphenyldithiophosphats. Nach 12 h Rührzeit zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in Aceton/Petrolether (5:1) auf. Nach Abtrennung ungelöster Bestandteile wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man überschießt mit Petrolether und läßt 4 bzw. 8 bei -30°C auskristallisieren.

Bis(O,O'-dimethyldithiophosphato)bismutan, 1. Man führt die Reaktion bei einer Temperatur von -50°C durch und läßt die Reaktionslösung nach beendeter Zugabe langsam auf RT erwärmen. Schmp. 89°C , 132°C (Zers.). Ausbeute 54% d. Th. C₁₀H₁₇BiO₄P₂S₄ (600.43): Ber.: C, 20.0; H, 2.85; Bi, 34.8; S, 21.4; gef.: C, 20.2; H, 2.81; Bi, 35.8; S, 20.2. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = 3.55 (d, 12 H, CH₃, ³J_{PH} = 16.0 Hz), 7.25–8.09 (m, 3 H, m/p-H), 8.85–9.20 (m, 2 H, o-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 53.67 (d, CH₃, ²J_{PC} = 5.1 Hz), 128.14 (s, p-C), 132.24 (s, m-C), 140.18 (s, o-C), 196.95 (s, i-C). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 101.53 (s).

Bis(O,O'-diethyldithiophosphato)phenylbismutan, 2. Man führt die Reaktion bei einer Temperatur von -50°C durch und läßt die Reaktionslösung nach beendeter Zugabe langsam auf RT erwärmen. Ausbeute 45% d. Th. C₁₄H₂₅BiO₄P₂S₄ (656.53): Ber.: C, 25.6; H, 3.84; Bi, 31.8; S, 19.5; gef.: C, 26.2; H, 4.10; Bi, 33.8; S, 19.0. ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.13 (t, 12 H, CH₃, ³J_{HH} = 8.0 Hz), 3.90 (dq, 8 H, CH₂, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{PH} = 8.0 Hz), 7.10–7.93 (m, 3 H, m/p-H), 8.80–9.07 (m, 2 H, o-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 14.91 (d, CH₃, ²J_{PC} = 9.5 Hz), 63.12 (d, CH₂, ²J_{PC} = 5.0 Hz), 126.99 (s, p-C), 130.81 (s, m-C), 139.33 (s, o-C), 193.89 (s, i-C). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 96.37 (s).

Bis(O,O'-diisopropyldithiophosphato)phenylbismutan, 3. Man führt die Reaktion bei einer Temperatur von -50°C durch und läßt die Reaktionslösung nach beendeter Zugabe langsam auf RT erwärmen. Ausbeute 37% d. Th. $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (712.64). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 712.64, gef.: 663.0. Analyse: Ber.: C, 30.3; H, 4.67; Bi, 29.3; S, 18.0; gef.: C, 31.1; H, 4.72; Bi, 29.3; S, 18.3. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 1.20$ (d, 24 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 4.63 (sep, 4 H, CH), 7.16–7.96 (m, 3 H, m/p-H), 8.86–9.09 (m, 2 H, o-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 23.89$ (d, CH_3 , $^3J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz), 73.33 (d, CH , $^2J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz), 127.97 (s, p-C), 132.00 (s, m-C), 140.53 (s, o-C), 194.25 (s, i-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 92.66$ (s).

Bis(O,O'-diphenyldithiophosphato)phenylbismutan, 4. Schmp. 113°C . Ausbeute 60% d. Th. $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (848.71): Ber.: C, 42.5; H, 2.97; Bi, 24.6; S, 15.1; gef.: C, 43.2; H, 3.13; Bi, 25.0; S, 14.9. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 6.91$ –7.75 (m, 23 H, Ph-H), 8.57–8.63 (m, 2 H, o-H, (Bi)Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 121.01$ (d, m-C, OPh, $^4J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz), 124.94 (d, p-C, OPh, $^5J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz), 127.24 (s, p-C, BiPh), 129.65 (d, o-C, OPh, $^3J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz), 136.70 (s, m-C, BiPh), 139.82 (s, o-C, BiPh), 149.45 (s, i-C, OPh), 196.52 (s, i-C, BiPh). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 94.86$ (s).

Bis(O,O'-dimethyldithiophosphato)p-tolylbismutan, 5. Schmp. 99°C . Ausbeute 90% d. Th. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (614.45). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 614.45, gef.: 639.0. Analyse: Ber.: C, 21.5; H, 3.12; Bi, 34.0; S, 20.9; gef.: C, 22.6; H, 3.08; Bi, 32.8; S, 19.3. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.29$ (s, 3 H, CH_3), 3.55 (d, 12 H, OCH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 16.2$ Hz), 7.49 (d, 2 H, m-H), 8.73 (d, 2 H, o-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 20.78$ (s, CH_3), 52.72 (d, OCH_3 , $^3J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz), 131.70 (s, m-C), 136.51 (s, p-C), 139.20 (s, o-H), 191.75 (s, i-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 101.70$ (s).

Bis(O,O'-diethyldithiophosphato)p-tolylbismutan, 6. Schmp. 53°C . Ausbeute 64% d. Th. $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{BiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (670.56). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 670.56, gef.: 675.0. Analyse: Ber.: C, 26.9; H, 4.06; Bi, 31.2; S, 19.1; gef.: C, 28.0; H, 4.04; Bi, 30.7; S, 18.5. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 1.14$ (t, 12 H, $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 2.12 (s, 3 H, CH_3), 3.85 (dq, 8 H, OCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 8.9$ Hz), 7.48 (d, 2 H, m-H), 8.72 (d, 2 H, o-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 14.85$ (d, $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $^3J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz), 20.47 (s, CH_3), 62.61 (d, OCH_2 , $^2J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz), 131.91 (s, m-C), 136.50 (s, p-C), 139.31 (s, o-C), 191.05 (s, i-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 96.44$ (s).

Bis(O,O'-diisopropyldithiophosphato)p-tolylbismutan, 7. Man führt die Reaktion bei einer Temperatur von -50°C durch und läßt die Reaktionslösung nach beendeter Zugabe langsam auf RT erwärmen. Schmp. 72°C . Ausbeute 20% d. Th. $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (726.67). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 726.67, gef.: 737.0. Analyse: Ber.: C, 31.4; H, 4.86; Bi, 28.8; S, 17.7; gef.: C, 32.0; H, 4.86; Bi, 27.4; S, 16.2. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 1.18$ (d, 24 H, $(\text{CH})\text{CH}_3$), 2.25 (s, 3 H, CH_3), 4.54 (m, 4 H, CH), 7.49 (d, 2 H, m-H), 8.74 (d, 2 H, o-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 20.71$ (s, CH_3), 22.65 (d, $(\text{CH})\text{CH}_3$, $^3J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz), 72.09 (d, CH , $^2J_{\text{PC}} = 7.7$ Hz), 131.81 (s, m-C), 136.51 (s, p-C), 139.31 (s, o-C), C1 nicht aufgelöst.

Bis(O,O'-diphenyldithiophosphato)p-tolylbismutan, 8. Ausbeute 53% d. Th. $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{BiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (862.74): Ber.: C, 43.2; H, 3.15; Bi, 24.2; S, 14.9; gef.: C, 42.8; H, 3.40; Bi, 23.1; S, 15.3. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 1.12$ (s, 3 H, CH_3), 6.94–7.18 (m, 20 H, Ph-H), 7.32 (d, 2 H, m-H), 8.60 (d, 2 H, o-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 22.20$ (s, CH_3), 11 Signale im Bereich von 121.81–196.10 ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 95.22$ (s).

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Bismutane 9–12, 13–16 und 17–20

a. *Reaktion mit $\text{NaS}_2\text{P(OR)}_2$ (9–11, 13–15 u. 17–19)*: Die Lösung des Dithiophosphorsäureesters in Methanol wird mit der stöchiometrischen Menge Natriummethanolat-Lösung versetzt und 1 h bei RT gerührt. Man überführt in einen Tropftrichter und tropft unter *Lichtausschluß* bei -50°C zu einer Suspension des Bismutans in Methanol. Anschließend wird 2 h gerührt, wobei sich der Reaktionsansatz auf RT erwärmen soll. Nach weiteren 2 h Rührzeit zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in Aceton/Petrolether (5:1) auf, trennt ungelöste Bestandteile ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Petrolether (5:1) versetzt, Ungelöstes abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

b. *Reaktion mit $\text{NH}_4\text{S}_2\text{P(OPh)}_2$ (12, 16 u. 20)*: Zu einer Suspension des Bismutans in Methanol tropft man bei RT die methanolische Lösung des Ammonium-(O,O')-diphenyldithiophosphats. Nach 12 h Rührzeit zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in Aceton/Petrolether (5:1) auf. Nach Abtrennung ungelöster Bestandteile wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man überschichtet mit Petrolether und läßt 12, 16 und 20 bei -30°C auskristallisieren.

Bis(O,O'-dimethyldithiophosphato)methylbismutan, 9. Schmp. 54°C , 134°C (Zers.). Ausbeute 77% d. Th. $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (538.35): Ber.: Bi, 38.8; S, 23.8; gef.: Bi, 37.5; S, 22.9. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta[\text{ppm}] = 2.25$ (s, 3 H, BiCH_3), 3.66 (d, 12 H, OCH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 16.1$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 51.94$ (s, BiCH_3), 52.94 (d, OCH_3 , $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 103.80$ (s).

Bis(O,O'-diethyldithiophosphato)methylbismutan, 10. Ausbeute 60% d. Th. $\text{C}_6\text{H}_{23}\text{BiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (594.46): Ber.: Bi, 35.2; S, 21.6; gef.: Bi, 36.5; S, 21.4. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta[\text{ppm}] = 1.03$ (t, 12 H, $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 2.40 (s, 3 H, BiCH_3), 4.00 (dq, 8 H, $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $^3J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 16.27$ (d, $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz), 53.29 (s, BiCH_3), 63.52 (d, $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 99.17$ (s).

Bis(O,O'-diisopropyldithiophosphato)methylbismutan, 11. Ausbeute 40% d. Th. $\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{BiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (650.57): Ber.: Bi, 32.1; S, 19.7; gef.: Bi, 32.5; S, 20.1. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta[\text{ppm}] = 1.10$ (d, 24 H, $(\text{CH})\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 2.36 (s, 3 H, BiCH_3), 4.73 (sep, 4 H, $(\text{CH})\text{CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 24.20$ (d, $(\text{CH})\text{CH}_3$, $^2J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz), 49.80 (s, BiCH_3), 73.28 (d, CH , $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 94.55$ (s).

Bis(O,O'-diphenyldithiophosphato)methylbismutan, 12. Schmp. 87°C . Ausbeute 52% d. Th. $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{BiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (786.64): Ber.: C, 38.2; H, 2.95; Bi, 26.6; S, 16.3; gef.: C, 37.8; H, 3.06; Bi, 27.5; S, 17.4. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.53$ (s, 3 H, BiCH_3), 7.05–7.38 (m, 20 H, Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 52.80$ (s, BiCH_3), 121.16 (d, m-C, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz), 124.92 (d, p-C, $^2J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz), 128.44 (d, o-C, $^2J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz), 149.16 (d, i-C, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 95.82$ (s).

(O,O'-Dimethyldithiophosphato)diphenylbismutan, 13. Schmp. 56°C . Ausbeute 77 d. Th. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BiO}_2\text{PS}_2$ (520.36): Ber.: C, 520.36, gef.: 508.0. Analyse: Ber.: C, 32.3; H, 3.10; Bi, 40.2; S, 12.3; gef.: C, 33.7; H, 3.21; Bi, 40.9; S, 11.7. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 3.49$ (d, 6 H, CH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz), 7.17–7.35 (m, 5 H, Ph-H), 7.60–7.75 (m, 4 H, Ph-H), 8.79–8.88 (m, 1 H, Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 53.93$ (d, CH_3 , $^2J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz), 128.00 (s, p-C, 13), 128.47 (s, p-C, 1), 130.70 (s, m-C, 13), 132.58 (s, m-C, 1), 137.80 (s, o-C, 13), 140.53 (s, o-C, 1), 155.44 (s, i-C, 13), 195.81 (s, i-C, 1). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 101.75$ (s).

(O,O'-Diethyldithiophosphato)diphenylbismutan, 14. Schmp. 44°C . Ausbeute 62% d. Th. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BiO}_2\text{PS}_2$ (548.42). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 548.42, gef.: 519.0. Analyse: Ber.: C, 35.0; H, 3.68; Bi, 38.1; S, 11.7; gef.: C, 36.0; H, 3.78; Bi, 38.1; S, 11.3. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 1.17$ (t, 6 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 3.90 (dq, 4 H, CH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz), 7.07–7.80 (m, 9 H, Ph-H), 8.67–8.94 (m, 1 H, Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 17.00$ (d, CH_3 , $^2J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz), 64.68 (d, CH_2 , $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz), 129.17 (s, p-C), 131.62 (s, m-C), 138.70 (s, o-C), 156.35 (s, i-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 96.69$ (s).

(O,O'-Diisopropyldithiophosphato)diphenylbismutan, 15. Schmp. 133°C . Ausbeute 61% d. Th. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{BiO}_2\text{PS}_2$ (576.47). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 576.47, gef.: 617.0. Analyse: Ber.: C, 37.5; H, 4.20; Bi, 36.3; S, 11.1; gef.: C, 38.8; H, 4.12; Bi, 34.7; S, 11.0. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 1.20$ (d, 12 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz), 4.60 (sep, 2 H, CH), 7.10–7.97 (m, 9 H, Ph-H), 8.90–9.17 (m, 1 H, Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 22.65$ (d, CH_3 , $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz), 71.87 (d, CH , $^2J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz), 126.69 (s, p-C), 129.67 (s, m-C), 137.44 (s, o-C), 154.14 (s, i-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 93.21$.

(O,O'-Diphenyldithiophosphato)diphenylbismutan, 16. Ausbeute 43% d. Th. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BiO}_2\text{PS}_2$ (644.50). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 644.50, gef.: 581.0. Analyse: Ber.: C, 44.7; H, 3.13; Bi, 32.4; S, 9.95; gef.: C, 43.8; H, 3.05; Bi, 31.7; S, 9.26. $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta[\text{ppm}] = 6.95$ –8.08 (m, 19 H, Ph-H), 8.68–8.98 (m, 1 H, Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 12$ Signale im Bereich von 121.93–155.74 ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 95.63$ (s).

(O,O'-Dimethyldithiophosphato)di(p-tolyl)bismutan, 17. Schmp. 81°C . Ausbeute 81% d. Th. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BiO}_2\text{PS}_2$ (548.42). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 548.42, gef.: 555.0. Analyse: Ber.: C, 35.0; H, 3.68; Bi, 38.1; gef.: C, 34.3; H, 3.48; Bi, 37.5. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.21$ (s, 6 H, CH_3), 3.51 (d, 6 H, OCH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 14.5$ Hz), 7.08 (d, 4 H, m-H), 7.54 (d, 4 H, o-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 21.93$ (s, CH_3), 53.97 (d, OCH_3 , $^2J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz), 131.52 (s, m-C), 137.78 (s, p-C), 138.06 (s, o-C), 151.38 (s, i-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 101.72$ (s).

(O,O'-Diethyldithiophosphato)di(p-tolyl)bismutan, 18. Ausbeute 69% d. Th. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{BiO}_2\text{PS}_2$ (576.47). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 576.47, gef.: 501.0. Analyse: Ber.: Bi, 36.3; S, 11.1; gef.: Bi, 35.9; S, 11.6. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 1.21$ (t, 6 H, $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz), 2.20 (s, 6 H, CH_3), 3.89 (dq, 4 H, $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $^3J_{\text{PH}} = 10.8$ Hz), 7.11 (d, 4 H, m-H), 7.55 (d, 4 H, o-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 14.84$ (d, $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz), 20.66 (s, CH_3), 62.60 (d, $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $^2J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz), 130.23 (s, m-C), 136.27 (s, p-C), 137.08 (s, o-C), 150.11 (s, i-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 96.49$ (s).

(*O,O'*-Diisopropyldithiophosphato)di(*p*-tolyl)bismutan, **19**. Schmp. 68°C. Ausbeute 62% d. Th. $C_{20}H_{28}BiO_2PS_2$ (604.52). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 604.52, gef.: 618.0. Analyse: Ber.: C, 39.7; H, 4.67; Bi, 34.6; S, 10.6; gef.: C, 38.0; H, 4.51; Bi, 33.8; S, 11.3. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 1.18 (d, 12 H, (CH)CH₃, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz), 2.22 (s, 6 H, CH₃), 4.54 (sep, 2 H, (CH)CH₃), 7.09 (d, 4 H, m-H), 7.52 (d, 4 H, o-H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 21.92 (s, CH₃), 23.94 (d, (CH)CH₃, $^3J_{PC}$ = 6.0 Hz), 73.38 (d, (CH)CH₃, $^2J_{PC}$ = 6.0 Hz), 131.51 (s, m-C), 137.56 (s, p-C), 138.16 (s, o-C), 151.37 (s, i-C). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 93.02 (s).

(*O,O'*-Diphenyldithiophosphato)di(*p*-tolyl)bismutan, **20**. Ausbeute 48% d. Th. $C_{26}H_{24}BiO_2PS_2$ (672.56): Ber.: C, 46.4; H, 3.60; Bi, 31.1; S, 9.53; gef.: C, 45.9; H, 3.47; Bi, 30.1; S, 9.28. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 6.93–7.55 (m, Ph-H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 20.68 (s, CH₃), 12 Signale in Bereich von 120.52–150.14 ppm ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 94.78 (s).

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Bismutane **21–24**

Zu einer benzolischen Lösung des Trialkylbismutans wird bei RT die Lösung des Phosphorsäureesters in Benzol getropft. Man beobachtet starke Gas- und Wärmeentwicklung, wobei sich die Reaktionslösung leuchtend gelb färbt. Nach 40 min Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Petrolether gewaschen.

Tris(*O,O'*-dimethyldithiophosphato)bismutan, **21**. Schmp. 42°C. Ausbeute 42% d. Th. $C_6H_{18}BiO_6P_3S_6$ (680.49). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 680.49, gef.: 689.0. Analyse: Ber.: C, 10.6; H, 2.67; Bi, 30.7; S, 28.3; gef.: C, 11.2; H, 2.74; Bi, 30.0; S, 26.9. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 3.78 (d, CH₃, $^3J_{PH}$ = 16.5 Hz). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 53.26 (d, CH₃, $^2J_{PC}$ = 5.3 Hz). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 102.15 (s). IR in CH_2Cl_2 [cm^{-1}]: 505 m, 645 s, 1012 s, 1150 vs. (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit). Die Kristallisation erfolgte durch Diffusion von Petrolether in eine konzentrierte Lösung von **21** in Dichlormethan bei 6°C über einen Zeitraum von zwei Tagen.

Tris(*O,O'*-diethyldithiophosphato)bismutan, **22**. Ausbeute 52% d. Th. $C_{12}H_{30}BiO_6P_3S_6$ (764.65). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 764.65, gef.: 729.0. Analyse: Ber.: C, 18.9; H, 3.95; Bi, 27.3; S, 25.2; gef.: C, 19.3; H, 4.02; Bi, 28.1; S, 24.3. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 1.20 (dt, 18 H, CH₃, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^4J_{PH}$ = 0.9 Hz), 4.15 (dq, 12 H, $^3J_{PH}$ = 9.2 Hz). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 14.31 (d, CH₃, $^3J_{PC}$ = 8.7 Hz), 62.39 (d, CH₂, $^2J_{PC}$ = 5.2 Hz). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 95.93 (s). IR in CH_2Cl_2 [cm^{-1}]: 517 m, 632 s, 1025 s, 1160 vs.

Tris(*O,O'*-diisopropyldithiophosphato)bismutan, **23**. Schmp. 66°C. Ausbeute 51% d. Th. $C_{18}H_{42}BiO_6P_3S_6$ (848.81). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 848.81, gef.: 905.0. Analyse: Ber.: C, 25.5; H, 4.99; Bi, 24.6; S, 22.7; gef.: C, 25.7; H, 4.91; Bi, 25.0; S, 21.4. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 1.30 (d, 36 H, CH₃), 4.82 (sep, 6 H, CH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 22.06 (d, CH₃, $^3J_{PC}$ = 5.1 Hz), 71.89 (d, CH, $^2J_{PC}$ = 7.4 Hz). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 93.18 (s). IR in CH_2Cl_2 [cm^{-1}]: 522 m, 640 s, 993 s, 1150 vs.

Tris(*O,O'*-diphenyldithiophosphato)bismutan, **24**. Schmp. 101°C. Ausbeute 48% d. Th. $C_{36}H_{30}BiO_6P_3S_6$ (1053.0). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 1053.0, gef.: 1047.0. Analyse: Ber.: C, 41.1; H, 2.87; Bi, 19.9; S, 18.3; gef.: C, 41.5; H, 2.86; Bi, 18.9; S, 17.3. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 7.05–7.41 (m, Ph-H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 122.18 (s, m-C), 126.23 (s, p-C), 129.75 (s, o-C), 150.50 (s, i-C). IR in CH_2Cl_2 [cm^{-1}]: 520 m, 635 s, 1220 s, 1130 vs.

LITERATUR

1. R. K. Gupta, A. K. Rai, R. C. Mehrotra, V. K. Jain, B. F. Hoskins und E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.*, **24**, 3280 (1985).
2. D. B. Sowerby, I. Haiduc, A. Barbul-Rusu und M. Salajan, *Inorg. Chim. Acta*, **68**, 87 (1983).
3. R. Karra, Y. P. Singh und A. K. Rai, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **45**, 145 (1989).
4. R. O. Day, M. M. Chauvin und W. E. McEwen, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 121 (1980).
5. M. Iglesias, C. Del Pino und S. Martinez-Carrera, *Polyhedron*, **8**, 483 (1989).
6. S. L. Lawton, C. J. Fuhrmeister, R. G. Haas, C. S. Jarman und F. G. Lohmeyer, *Inorg. Chem.*, **13**, 135 (1974).
7. F. T. Edelman, M. Noltemeyer, I. Haiduc, C. Silvestru und R. Cea-Olivares, *Polyhedron*, **13**, 547 (1994).
8. J. L. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **21**, 1410 (1982).
9. K. Rudolph, Dissertation, Universität Würzburg, 1990.

10. C. Burschka und M. Wieber, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 1037 (1979).
11. M. Ali, W. R. McWhinnie und A. A. West, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 899 (1990).
12. W. Schöniger, *Z. Analyt. Chem.*, **181**, 28 (1961).
13. G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determinations*, Universität Göttingen, 1986.
14. B. A. Franz in "Computing in Crystallography," Delft University Press, 1978, 64–71.
15. E. Keller, *SCHAKAL-88, Grafikprogramm für kristallographische und Molekülmodelle*, Universität Freiburg, 1988.
16. H. Rüdling, Dissertation, Universität Würzburg, 1982.
17. H. Gilman und H. L. Yale, *Chem. Rev.*, **30**, 301 (1942).
18. E. Amberger, *Chem. Ber.*, **94**, 1447 (1961).
19. I. Sauer, Dissertation, Universität Würzburg, 1986.
20. K. Schäfer und F. Hein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **100**, 297 (1917).
21. H. Gilman und J. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 935 (1937).
22. K. Sasse in "Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)," Bd. 12/2, Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S 684ff.
23. S. Rohse, Dissertation, Universität Würzburg, 1990.