

## **Sauerstoff- und schwefelhaltige Monoorganobismutine: Dialkoxymethyl- und Bis(alkylthio)methylbismutine, 2-Methyl-1.3.2-diheterobismole und -bismolane**

Von M. WIEBER und U. BAUDIS

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Die Umsetzung von Methylwismutdibromid mit Natriumäthylat liefert Diäthoxymethylbismutin **1**. Bei Umesterungsreaktionen von **1** mit Thiolen, 1.2-Dithiolen und 1.2-Diolen erhält man eine Reihe offener und cyclischer Monoorganobismutine in großer Reinheit und fast quantitativer Ausbeute (**2–13**).

### **Oxygen- and Sulfur-containing Monoorganobismuthines: Dialkoxymethyl- and Bis(alkylthio)methylbismuthines, 2-Methyl-1.3.2-diheterobismoles and -bismolanes**

Abstract. The reaction of methylbismuth dibromide with sodium ethoxide yields diethoxymethylbismuthine **1**. Interchange reactions of **1** with thiols, 1.2-dithiols, and 1.2-diols lead to several open chained and cyclic monoorganobismuthines in nearly quantitative yields and high purity (**2–13**).

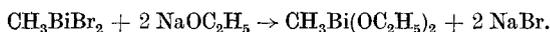
#### **Allgemeiner Teil**

Die Synthese der zu den hier beschriebenen Wismutverbindungen analogen Methylstibonigsäureester wurde vor kurzem veröffentlicht [1]. Bei den wenigen, bisher bekannten sauerstoff- oder schwefelhaltigen Monoorganobismutinen ist stets eine Arylgruppe als organischer Ligand an das Bi-Zentralatom gebunden [2]. Lediglich das Methylbis(phenylthio)bismutin enthält eine Methylgruppe am Bi-Zentralatom und war bereits von DAVIES und HOOK [3] bei Untersuchungen am Phenylthio-Radikal erhalten worden. Einige weitere sauerstoff- und schwefelhaltige Alkylbismutine findet man in der Patentliteratur erwähnt [4]. Dithiolatowismuthalogenide wurden 1968 von POWELL [5] synthetisiert, Dithiolatokomplexe [6] und Komplexe des Wismuts(III) mit Brenzcatechin [7] sind ebenfalls bekannt.

Alle hier beschriebenen neuen Verbindungen enthalten eine an das Bi-Zentralatom gebundene Methylgruppe als organischen Liganden und stellen Vertreter aus der Reihe der Monoalkylbismutine oder der Reihe der bisher kaum untersuchten wismuthaltigen Heterocyclen [8] dar.

**Diäthoxymethylbismutin 1<sup>1)</sup>**

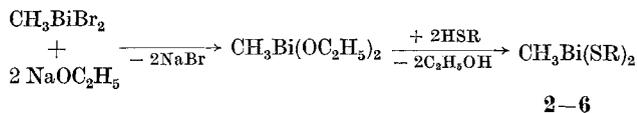
Methylwismutdibromid [9, 10] reagiert mit Natriumäthylat in absolutem Äthanol bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Substitution der Bromatome und Bildung von **1**:

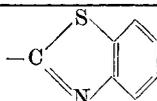
**1**

Die Substanz ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich im festen Zustand bei Raumtemperatur langsam, ist aber in Äthanol bei  $-20^\circ\text{C}$  unbegrenzt haltbar. Auffallend ist die schlechte Löslichkeit in den meisten unpolaren und dipolar aprotischen Lösungsmitteln. In Äthanol ist die Verbindung jedoch gut löslich. Die Thermoanalyse ergab einen deutlich ausgeprägten Zersetzungspunkt bei  $64^\circ\text{C}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten Signale, nämlich Quartett und Triplett für die Äthoxygruppen und ein Singulett für die Methylprotonen. Das Massenspektrum weist kein Signal des Molekül-Ions aus, wohl aber erwartete Fragmentierungsprodukte wie  $\text{CH}_3\text{Bi}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OBi}^+$  u. a. m. Allerdings ist das Massenspektrum zur Charakterisierung der Substanz nur bedingt geeignet, da diese nur unter teilweiser Zersetzung flüchtig ist. Dies zeigt sich insbesondere im Auftreten des Ions  $\text{Bi}_2^+$ , das durch Zersetzung der Substanz in der Ionenquelle gebildet wird<sup>2)</sup>, und in der hohen Intensität des Ions  $\text{Bi}^+$ .

**Umesterungsreaktionen an **1****

**1** reagiert mit OH- oder SH-aciden Verbindungen. Zur Umesterung ist es nicht nötig, das empfindliche Diäthoxymethylbismutin aus der äthanolischen Lösung zu isolieren. Man setzt Methylwismutdibromid mit Natriumäthylat um, trennt vom ausgefallenen Natriumbromid ab und setzt die Lösung von **1** mit der stöchiometrischen Menge des Thiols, 1,2-Dithiols oder 1,2-Diols um.

**2-6**

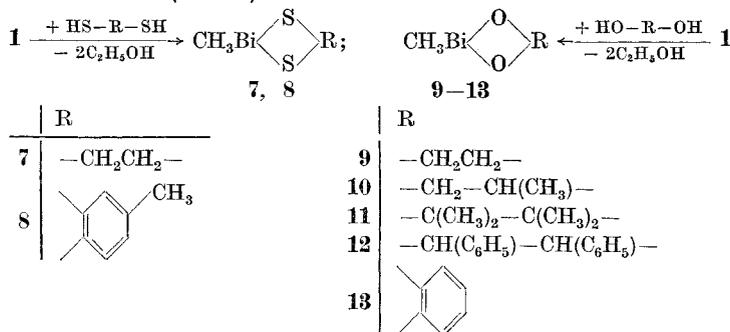
	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [3]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	

<sup>1)</sup> Dimethoxymethylbismutin erhielten wir durch analoge Umsetzung von Methylwismutdibromid mit Natriummethylat in wasserfreiem Methanol. Das Endprodukt kristallisierte jedoch beim Abkühlen nicht aus, sondern mußte durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert werden und war mit geringen Mengen Natriumbromid verunreinigt. Bei dem Versuch, die Substanz durch Sublimation zu reinigen, tritt Zersetzung ein.

<sup>2)</sup> Das Massenspektrum einer mehrfach umkristallisierten Probe von Triphenylwismut zeigt ebenfalls die Ionen  $\text{Bi}_2^+$  und  $\text{Bi}_3^+$  an, die wahrscheinlich auch hier durch teilweise Zersetzung in der Ionenquelle entstehen.

Dabei fallen die Endprodukte als weiße oder farbige Kristalle aus. Bei der Verwendung von Thiolen zur Umesterung erhält man offene Monomethylbismutine (2–6).

Bei Umesterung mit 1,2-Dithiolen und 1,2-Diolen entstehen 1,3,2-Diheterobismole und -bismolane (7–13).



Alle Verbindungen entstehen in guter Ausbeute. Die Umesterungsreaktion an **1** ist somit eine gute Methode zur Synthese von 1,3,2-Diheterobismolen und -bismolanen.

Auffällig ist die Stabilität der schwefelhaltigen Verbindungen; sie sind gegen trockene Luft stabil und monatelang unzersetzt haltbar. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen zersetzen sich dagegen an der Luft. Gegen Feuchtigkeit sind die Verbindungen z. T. recht anfällig.

Mit Ausnahme von **6** und **8** sind die schwefelhaltigen Verbindungen in vielen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Das Bismol **8** löst sich in DMSO oder in der Hitze in Nitrobenzol. Im Gegensatz dazu sind die sauerstoffhaltigen Verbindungen **9–13** ausgesprochen unlöslich, auch in dipolar aprotischen und protischen Lösungsmitteln (Alkoholen). Nur **13** löst sich in DMSO. Bei den entsprechenden Antimonverbindungen war ein analoges Löslichkeitsverhalten beobachtet worden [1]. Die Unlöslichkeit kann man auf die Bildung von Koordinationspolymeren im festen Zustand zurückführen. Hinweise dafür zeigen auch die Thermoanalysen: Die monomeren schwefelhaltigen Verbindungen weisen deutlich ausgeprägte Schmelz- oder Zersetzungspunkte auf, die sauerstoffhaltigen Verbindungen nur Zersetzungsintervalle von etwa 20–30°C.

### <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren

Soweit löslich, wurden alle Verbindungen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigen in allen Fällen genau die erwarteten Signale in den richtigen Integrationsverhältnissen. Im Spektrum des Bismolans **7** findet man für die SCH<sub>2</sub>-Protonen des Rings nur ein Singulett, wie es bereits bei der entsprechenden Arsenverbindung beobachtet [11, 12] und dort mit einem ungenügenden Anisotropie-Effekt der Methylgruppe erklärt worden ist [12].

Massenspektren<sup>3)</sup> sind zur Charakterisierung der Verbindungen nur bedingt geeignet, da die Substanzen z. T. nur unter Zersetzung flüchtig sind oder sich in der Ionenquelle teilweise zersetzen

<sup>3)</sup> Massenspektrograph CH 7 Varian MAT, Bremen. Wir danken Herrn Dipl.-Chemiker N. PELZ für die Aufnahme der Spektren.

und die Spektren je nach Zersetzungsgrad unterschiedlich ausfallen. Trotzdem ist im Experimentalteil das Massenspektrum des 2-Methyl-1.3.2-dithiabismolans **7** vollständig ( $m/e > 45$ ;  $I > 3\%$ ) angegeben, da es mit dem erst vor kurzem veröffentlichten Spektrum der analogen Arsenverbindung [13] verglichen werden kann. Bei dieser ist der Peak  $M^+ - 15$  der mit der größten Intensität, die Peaks  $M^+$  und  $AsS^+$  besitzen wenig geringere Intensitäten.  $As^+$  tritt praktisch nicht in Erscheinung. Bei der Wismutverbindung **7** sind die Verhältnisse ähnlich: Die Peaks  $M^+ - 15$  (98%) und  $BiS^+$  (100%) besitzen fast gleiche (größte) Intensität, die Intensität des Molekül-Peaks liegt wenig darunter (70%). Im Unterschied zum Arsolan tritt aber das Ion  $Bi^+$  mit hoher Intensität (100%) auf. Daneben findet man die Ionen  $Bi_2^+$  (5%) und  $Bi_3^+$  (4%). Dies dürfte auf teilweise Zersetzung der Substanz in der Ionenquelle zurückzuführen sein<sup>2)</sup>. Wie bei der Arsenverbindung besitzen alle weiteren Signale wesentlich geringere Intensitäten, und allen auftretenden Peaks können plausible Strukturen zugeordnet werden.

Die Massenspektren der schwefelhaltigen Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5**<sup>1)</sup> und **8** weisen stets den Peak des Molekül-Ions auf. Gleichzeitig deuten die starke Intensität des  $Bi^+$ -Peaks und das Auftreten von  $Bi_2^+$  wiederum auf teilweise Zersetzung in der Ionenquelle hin. Angegeben sind im Exp. Teil die Fragmente mit  $m/e > 39$  und  $I > 3\%$ .

In ungleich stärkerem Maße sind die Massenspektren der sauerstoffhaltigen Verbindungen **1** und **9**–**13** von deren leichten Zersetzlichkeit geprägt. Wahrscheinlich liegen sie in koordinationspolymerer Form vor und zersetzen sich daher bereits bei der Verdampfung so stark, daß die Signale vermutlich nur von Zersetzungsprodukten herrühren. Aus den Massenspektren sind deshalb nur diejenigen wenigen Fragmente angegeben, die besonders charakteristisch sind und Anhaltspunkte für das Vorliegen der Verbindungen geben.

## Experimenteller Teil

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden bei 60 MHz und Raumtemperatur mit TMS als externem Standard aufgenommen. Die Signale liegen bei tieferem Feld und sind in  $\delta$ -Werten angegeben. Die Wismutbestimmungen wurden von Fräulein R. SCHEDEL mittels Atomabsorptionsspektrometrie (Atomic Absorption Spectrophotometer 1233, Beckman) durchgeführt. Die angegebenen Molekülmassen sind den Massenspektren<sup>2)</sup> entnommen. Schmelzpunkte und Zersetzungspunkte ermittelten wir thermoanalytisch (Thermal Analyzer Mod. 990 DuPont). Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß und unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt, Methylwismutdibromid wurde nach bekannten Methoden hergestellt [9, 10].

Diäthoxymethylbismutin **1**. Zu 7,68 g (20 mmol)  $CH_3BiBr_2$  in 40 ml absol. Äthanol wird langsam die stöchiometrische Menge (40 mmol) frisch hergestelltes Natriumäthylat im gleichen Lösungsmittel getropft. Danach wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und das ausgefallene Natriumbromid mit einer Umkehrfritte abgetrennt. Nach eintägigem Stehenlassen im Tiefkühlschrank ( $-25^\circ C$ ) kristallisiert **1** in Form farbloser, kurzer, unangenehm riechender Kristalle aus und kann bei tiefer Temperatur abgesaugt und im Ölpumpenvak. getrocknet werden. Da sich die Substanz bei Raumtemp. langsam zersetzt, sollte sie bei  $-20^\circ C$ , am besten in Äthanol, aufbewahrt werden.

**1**: Ausb. 5,5 g (87%); Schmp.  $64^\circ C$  (exotherme Zers.). <sup>1</sup>H-NMR ( $CCl_4$ /Nitrobenzol):  $CCH_3$  1,30 ppm (t,  $J = 7$  Hz),  $BiCH_3$  2,20 ppm (s),  $OCH_2$  3,80 ppm (q,  $J = 7$  Hz). Während der Aufnahme des Spektrums zersetzt sich die Substanz.

MS (70 eV, Tiegel  $22^\circ C$ ):  $m/e = 209$  ( $Bi^+$ , 100%), 224 ( $CH_3Bi^+$ , 45), 239 ( $CH_2OBi^+$ , 45), 254 ( $C_2H_5OBi^+$ , 16), 269 ( $CH_3BiOC_2H_5^+$ , 8), 299 ( $M^+ - 15$ , 7), 418 ( $Bi_2^+$ , 13).

$C_3H_{13}BiO_2$ , (314,1), Ber. C 19,1 (gef. 18,7); H 4,14 (3,86); Bi 67,5 (66,5)%.<sup>2)</sup>

Umesterungsreaktionen an **1**. In allen Fällen werden jeweils 3,84 g  $CH_3BiBr_2$  (10 mmol) mit 1,36 g  $NaOC_2H_5$  (20 mmol; hergestellt durch Auflösen von 0,46 g Natrium in wasserfreiem Äthanol) umgesetzt und das ausgefallene Natriumbromid abgetrennt. **1** wird nicht isoliert, sondern im äthanolischen Filtrat sofort umgeestert. Dazu wird das entsprechende Thiol (20 mmol), 1.2-Dithiol (10 mmol) oder 1.2-Diol (10 mmol) in wenig Äthanol gelöst und zu der Lösung von **1** getropft.

Die Endprodukte fallen sofort oder beim Kühlen als farblose oder farbige kristalline Substanzen aus. Ein Erhitzen zur Vervollständigung der Reaktion ist nicht erforderlich, Ausbeute und Reinheit der Verbindungen sind in den meisten Fällen sehr gut.

**Methylbis(phenylthio)bismutin [3] 2.** Aus Thiophenol. Gelbe Kristalle, umkristallisierbar aus  $\text{CHCl}_3$ . Ausb. 3,5 g (80%), Zers.-P. 119°C, exotherm, Schmp. der Zersetzungsprodukte 131°C, endotherm. (Lit.-Schmp. 127°C, Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{BiCH}_3$   $\delta = 1,66$  ppm (s),  $\text{C}_6\text{H}_5$  7,30–7,66 ppm (m). — MS (70 eV, Tiegel 70°C):  $m/e = 77$  ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 10%), 109 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^+$ , 50), 209 ( $\text{Bi}^+$ , 100), 224 ( $\text{CH}_3\text{Bi}^+$ , 10), 241 ( $\text{BiS}^+$ , 5), 318 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{BiS}^+$ , 22), 333 ( $\text{CH}_3\text{BiSC}_6\text{H}_5^+$ , 20), 418 ( $\text{Bi}_2^+$ , 7), 427 ( $\text{M}^+ - 15$ , 6), 442 ( $\text{M}^+$ , 3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BiS}_2$ , (442,2), Ber. C 35,3 (gef. 34,9); H 2,94 (2,93); Bi 47,3 (47,6); S 14,5 (14,3)%.

Mol-Masse 442.

**Bis(äthylthio)methylbismutin 3.** Aus Äthanthiol. Gelbe, in inerten Lösungsmitteln gut lösliche Kristalle. Ausb. 2,31 g (67%), Schmp. 91°C, endotherm, anschließend Zersetzung.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CCH}_3$   $\delta = 1,40$  ppm (t,  $J = 8$  Hz),  $\text{BiCH}_3$  1,76 ppm (s),  $\text{SCH}_2$  3,53 ppm (q,  $J = 8$  Hz). — MS (70 eV, Tiegel 22°C):  $m/e = 61$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ , 14%), 94 ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3^+$ , 16), 122, ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SSC}_2\text{H}_5^+$ , 29), 209 ( $\text{Bi}^+$ , 100), 224 ( $\text{CH}_3\text{Bi}^+$ , 8), 241 ( $\text{BiS}^+$ , 26), 270 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SBI}^+$ , 24), 285 ( $\text{CH}_3\text{BiSC}_2\text{H}_5^+$ , 13), 331 ( $\text{M}^+ - 15$ , 18), 346 ( $\text{M}^+$ , 8).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BiS}_2$ , (346,2), Ber. C 17,3 (gef. 17,4); H 3,76 (3,63); Bi 60,5 (59,8); S 18,5 (17,9)%.

Mol-Masse 346.

**Bis(benzylthio)methylbismutin 4.** Aus  $\alpha$ -Toluolthiol (Benzylmercaptan). Gelbe, gut lösliche Kristalle. Ausb. 3,90 g (83%), Schmp. 90–92°C, endotherm.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{BiCH}_3$   $\delta = 1,56$  ppm (s),  $\text{SCH}_2$  4,50 ppm (s),  $\text{C}_6\text{H}_5$  7,33 ppm (s). — MS (70 eV, Tiegel 63°C):  $m/e = 39$  ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , 42%), 51 ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$ , 26), 65 ( $\text{C}_5\text{H}_3^+$ , 86), 77 ( $\text{C}_6\text{H}_3^+$ , 21), 91+ ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 100), 209 ( $\text{Bi}^+$ , 52), 224 ( $\text{CH}_3\text{Bi}^+$ , 11), 241 ( $\text{BiS}^+$ , 7), 256 ( $\text{CH}_3\text{BiS}^+$ , 11), 271 ( $\text{CH}_3\text{BiSCH}_3^+$ , 17), 332 ( $\text{BiSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 3), 347 ( $\text{CH}_3\text{BiSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 89), 362 ( $\text{BiS}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 17), 418 ( $\text{Bi}_2^+$ , 12), 455 ( $\text{M}^+ - 15$ , 7), 470 ( $\text{M}^+$ , 2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BiS}_2$ , (470,2), Ber. C 38,3 (gef. 38,2); H 3,62 (3,61); Bi 44,5 (45,5); S 13,6 (13,7)%.

Mol-Masse 470.

**Bis(2-hydroxyäthylthio)methylbismutin 5.** Aus 2-Mercaptoäthanol. Hellgelbe Kristalle, umkristallisierbar aus Äthanol, Ausbeute 3,34 g (88%), Schmp. 86°C, endotherm, anschließend Zers.—

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO  $d_6$ ):  $\text{BiCH}_3$   $\delta = 1,40$  ppm (s),  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  3,00–3,73 ppm (m), OH 5,10 ppm (s). — MS (70 eV, Tiegel 18°C):  $m/e = 47$  ( $\text{CH}_3\text{S}^+$ , 57%), 60 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ , 70), 78 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$ , 32), 209 ( $\text{Bi}^+$ , 100), 224 ( $\text{CH}_3\text{Bi}^+$ , 42), 241 ( $\text{BiS}^+$ , 22), 285 ( $\text{BiSCH}_2\text{CH}_2\text{O}^+$ , 32), 286 ( $\text{BiSC}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ , 42), 301 ( $\text{CH}_3\text{BiSC}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ , 95), 366 ( $\text{M}^+ - 15$ , 4), 378 ( $\text{M}^+$ , 0,4).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BiO}_2\text{S}_2$ , (378,2), Ber. C 15,8 (gef. 15,9); H 3,44 (3,40); Bi 55,4 (56,4); S 16,9 (15,9)%.

Mol-Masse 378.

**Bis(2-benzothiazolythio)methylbismutin 6.** Aus 2-Benzothiazolthiol. Gelbes, unlösliches Kristallpulver. Ausb. 1,9 g (34%), Zers.-P. 156°C, exotherm.

MS (70 eV, Tiegel 65°C):  $m/e = 107$  ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{S}_2\text{N}^+$ , 70%), 209 ( $\text{Bi}^+$ , 100), 224 ( $\text{CH}_3\text{Bi}^+$ , 43), 288 ( $\text{CH}_3\text{BiS}_2^+$ , 5), 375 ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{NBi}^+$ , 3), 390 ( $\text{CH}_3\text{BiC}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{N}^+$ , 3), 418 ( $\text{Bi}_2^+$ , 7). Das MS zeigt darüber hinaus noch weitere, aus der Fragmentierung des 2-Benzothiazolthiol-Systems stammende Bruchstücke.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BiN}_2\text{S}_4$ , (556,3), Ber. C 32,4 (gef. 33,1); H 1,96 (1,78); N 5,03 (5,20); Bi 37,6 (35,3)%.

**2-Methyl-1.3.2-dithiabismolan 7.** Aus 1.2-Äthandithiol. Gelbe Kristalle, in org. Lösungsmitteln in der Hitze löslich. Ausb. 2,48 g (78%), Schmp. 100°C (Zers.), endotherm.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{BiCH}_3$   $\delta = 2,13$  ppm (s);  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  4,53 ppm (s, verbreitert). — MS (70 eV, Tiegel 25°C):  $m/e = 46$  ( $\text{CH}_2\text{S}^+$ , 8%), 60 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ , 6), 75 ( $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_4^+$ , 5), 209 ( $\text{Bi}^+$ , 100), 224 ( $\text{CH}_3\text{Bi}^+$ , 30), 241 ( $\text{BiS}^+$ , 100), 255 ( $\text{BiSCH}_2^+$ , 13), 273 ( $\text{BiS}_2^+$ , 30), 301 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{BiS}_2^+$ , 98), 316 ( $\text{M}^+$ , 70), 418 ( $\text{Bi}_2^+$ , 5), 627 ( $\text{Bi}_3^+$ , 4).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{BiS}_2$ , (316,2), Ber. C 11,2 (gef. 11,4); H 2,21 (2,17); Bi 66,2 (67,4); S 20,2 (19,2)%.

Mol-Masse 316.

2,5-Dimethyl-1.3.2-benzodithiabismol **8**. Aus Toluol-3.4-dithiol. Orangerote Kristalle, gut löslich in DMSO, in inerten org. Lösungsmitteln in der Hitze etwas löslich. Ausb. 3,10 g (82%), Zers.-P. 185°C, exotherm.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO d<sub>6</sub>): BiCH<sub>3</sub> δ = 1,47 ppm (s), CCH<sub>3</sub> 2,13 ppm (s), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 6,40–7,00 ppm (m). — MS (70 eV, Tiegel 25°C): m/e = 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 10%), 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 4), 104 (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>, 6), 121 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>S<sup>+</sup>, 15), 153 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>, 11), 209 (Bi<sup>+</sup>, 100), 224 (CH<sub>3</sub>Bi<sup>+</sup>, 6), 241 (BiS<sup>+</sup>, 9), 275 (BiS<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, (?), 7), 363 (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>BiS<sub>2</sub><sup>+</sup>, 89), 378 (M<sup>+</sup>, 15).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BiS<sub>2</sub>, (378,2), Ber. C 25,4 (gef. 25,7); H 2,39 (2,58); Bi 55,4 (57,2); S 16,9 (15,7)%.  
Mol-Masse 378.

2-Methyl-1.3.2-dioxabismolan **9**. Aus Äthylenglycol. Farbloses, in den gängigen Lösungsmitteln unlösliches Kristallpulver. Ausb. 2,45 g (86%), Zers.-P. 168°C, exotherm.

MS (70 eV, Tiegel 130°C): m/e = 209 (Bi<sup>+</sup>, 100%), 224 (CH<sub>3</sub>Bi<sup>+</sup>, 50), 239 (CH<sub>2</sub>OBi<sup>+</sup>, 10), 254 (CH<sub>3</sub>BiOCH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 20), 269 (M<sup>+</sup> – 15, 2), 284 (M<sup>+</sup>, 0,4), 418 (Bi<sub>2</sub><sup>+</sup>, 9).

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>BiO<sub>2</sub>, (284,0), Ber. C 12,6 (gef. 12,9); H 2,45 (2,43); Bi 73,6 (74,9)%.  
Mol-Masse 284.

2.4-Dimethyl-1.3.2-dioxabismolan **10**. Aus 1.2-Propandiol. Sehr feines farbloses Kristallpulver, Ausb. 1,6 g (55%), Zers.-P. 123°C, exotherm, Schmp. der Zers.-Produkte 160°C, endotherm.

MS (70 eV, Tiegel 25°C): m/e = 209 (Bi<sup>+</sup>, 100%), 224 (CH<sub>3</sub>Bi<sup>+</sup>, 25), 239 (CH<sub>2</sub>OBi<sup>+</sup>, 14), 267 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BiO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 18).

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>BiO<sub>2</sub>, (298,0), Ber. C 16,1 (gef. 15,4); H 3,02 (2,89); Bi 70,0 (68,1)%.

2.4.4.5.5-Pentamethyl-1.3.2-dioxabismolan **11**. Aus Pinakol. Farbloses, in gängigen Lösungsmitteln unlösliches Kristallpulver, das sich schlecht absaugen läßt und hartnäckig Pinakol festhält. Ausb. 1,8 g (54%), Zers. 88–116°C, exotherm.

MS (70 eV, Tiegel 35°C): m/e = 209 (Bi<sup>+</sup>, 100%), 224 (CH<sub>3</sub>Bi<sup>+</sup>, 9), 267 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OBi<sup>+</sup>, 3).

C<sub>3</sub>H<sub>15</sub>BiO<sub>2</sub>, (340,1), Ber. C 24,6 (gef. 25,3); H 4,41 (5,01); Bi 61,5 (59,1)%.

2-Methyl-4.5-diphenyl-1.3.2-dioxabismolan **12**. Aus meso-1.2-Diphenyl-1.2-äthandiol. Unlösliches Kristallpulver. Ausb. 3,1 g (70%), Zers. 72–100°C, exotherm.

MS (70 eV, Tiegel 45°C): m/e = 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 100%), 105 (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sup>+</sup>, 75), 106 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>, 74), 209 (Bi<sup>+</sup>, 10), 224 (CH<sub>3</sub>Bi<sup>+</sup>, 4).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>BiO<sub>2</sub>, (436,1), Ber. C 41,3 (gef. 41,4); H 3,44 (3,60); Bi 48,0 (46,2)%.

2-Methyl-1.3.2-benzodioxabismol **13**. Aus Brenzcatechin. Nach gründlichem Waschen mit Äther erhält man ein feines hellgrünes Kristallpulver, das in den meisten inerten Lösungsmitteln unlöslich, in DMSO wenig löslich ist. Ausb. 2,1 g (65%), Zers. 90–120°C, exotherm.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO d<sub>6</sub>): BiCH<sub>3</sub> δ = 0,94 ppm (s), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 6,63 ppm (mz). — MS (70 eV, Tiegel 94°C): m/e = 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 25%), 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 17), 64 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 80), 81 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>, 25), 92 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sup>+</sup>, 19), 110 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100), 209 (Bi<sup>+</sup>, 7), 224 (CH<sub>3</sub>Bi<sup>+</sup>, 1), 332 (M<sup>+</sup>, 0,4).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>BiO<sub>2</sub>, (332,0), Ber. C 25,3 (gef. 26,0); H 2,10 (2,26); Bi 63,0 (61,8)%.  
Mol-Masse 332.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

## Literatur

- [1] M. WIEBER u. N. BAUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **408**, 261 (1974).
- [2] H. GILMAN u. H. L. YALE, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2880 (1950).
- [3] A. G. DAVIES u. C. W. S. HOOK, J. Chem. Soc. **B 1970**, 735.
- [4] M & T Chemicals Inc. (Erf. J. R. LEEBRICK), US-Pat. 3239411 (8. März 1965), C. A. **64**, 20554f (1966); US-Pat. 3247050 (9. April 1966), C. A. **65**, 1328g (1966); E. A. H. FRIEDHEIM, Brit. Pat. 712828 (4. Aug. 1954), C. A. **49**, 15946g (1955).
- [5] P. POWELL, J. Chem. Soc. **A 1968**, 2587.

- [6] E. GAGLIARDI u. A. DURST, *Monatsh. Chem.* **103**, 292 (1972).
- [7] A. ROSENHEIM u. I. BARUTTSCHISKY, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **58**, 891 (1925).
- [8] F. G. MANN, *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth in The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Eds. A. WEISSBERGER u. E. C. TAYLOR, 2. Ed., Vol. 1, S. 639–643, Wiley-Interscience, London 1970.
- [9] A. MARQUARDT, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **20**, 1516 (1887).
- [10] K. SCHÄFER u. F. HEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* **100**, 297 (1917).
- [11] D. W. AKSNES u. O. VIKANE, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1339 (1973).
- [12] J. P. CASEY u. K. MISLOV, *Chem. Commun.* **1970**, 999.
- [13] P. FROYEN und J. MÖLLER, *Acta Chem. Scand.* **B 29**, 61 (1975).

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1975.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. WIEBER und U. BAUDIS, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Würzburg,  
BRD-87 Würzburg, Am Hubland