

# Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Behavior of [BiAg<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] and [Bi<sub>3</sub>Ag<sub>6</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>i</sub>Pr<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

## Synthese, Kristallstruktur und thermische Untersuchung von [BiAg<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] und [Bi<sub>3</sub>Ag<sub>6</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>i</sub>Pr<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

Heino Sommer,<sup>[a]</sup> Andreas Eichhöfer<sup>[a]</sup> und Dieter Fenske\*<sup>[a,b]</sup>

Professor Martin Jansen zum 65. Geburtstag gewidmet

**Keywords:** Bismuth; Silver; Cluster compounds; TGA

**Abstract.** The synthesis and structural characterization of two silver bismuth complexes [BiAg<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (**1**) and [Bi<sub>3</sub>Ag<sub>6</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>i</sub>Pr<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (**2**) is reported. Complex **1** can be obtained from the reaction of BiBr<sub>3</sub> with AgPhCO<sub>2</sub>, PhSSiMe<sub>3</sub>, and PPh<sub>3</sub>. The reaction of bismuth(III) chloride (BiCl<sub>3</sub>) and silverbenzoate

(AgPhCO<sub>2</sub>) with PhSSiMe<sub>3</sub> in the presence of PPh<sub>i</sub>Pr<sub>2</sub> in DME leads to [Bi<sub>3</sub>Ag<sub>6</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>i</sub>Pr<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (**2**). The crystal structures of the compounds were determined by X-ray analysis of single crystals, and the thermal behavior of the compounds was investigated.

### Einleitung

Im Gegensatz zu der Vielzahl an heterometallischen Phasen Bi / E / M (E = O, S, Se; M = Nebengruppenelement) waren bis vor kurzem nur wenige ternäre molekulare Bismutverbindungen bekannt, die über Chalkogenatome (hauptsächlich Sauerstoff) mit einem Nebengruppenelement verbrückt sind. Zu den strukturell charakterisierten heterometallischen Bismut/Nebengruppenelementkomplexen gehören [BiVOCl<sub>3</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>] [1] und [BiTi<sub>2</sub>O(OiPr)<sub>9</sub>] [2]. Seither konnte *Whitmore* durch die Reaktion von Bismutsalicylat mit Metallalkoxiden M(OR) (M = Ti, Nb, Ta; sal = Salicylat), Metall-β-Diketonaten M(acac)<sub>3</sub>, (M = Al, Co, V, Fe, Cr; acac = Acetylacetonat) oder Metall-Salen-Komplexen (M = Ni, Cu; salen = Bis(salicyliden)-ethylendiaminat) viele heterometallische Bismut / Nebengruppen-elementkomplexe verschiedenster Zusammensetzungen herstellen. Die Formeln einiger dieser Verbindungen lauten [BiM(Hsal)<sub>3</sub>(sal)] (M = Ni, Cu) [3], [BiM<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OiPr)<sub>4</sub>(sal)<sub>4</sub>(Hsal)<sub>3</sub>] (M = Nb, Ta) [4] und [Bi<sub>2</sub>(Hsal)<sub>6</sub>M(acac)<sub>3</sub>] (M = Co, V, Fe, Cr) [5]. Außerdem sind chalkogenverbrückte Bismut-Molybdänverbindungen, wie z. B. [BiMo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OEt)<sub>4</sub>Cl] [6] und das polymer ver-

knüpfte [BiMoO<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O)(o-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>n</sub>] [7] bekannt. *Dikarev* et al. berichteten von neuartigen heterometallischen Bismutcarboxylaten wie [BiRh(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und [BiRu(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], in denen die Metallatome nicht nur über verbrückende Sauerstoffliganden miteinander verbunden sind, sondern zusätzlich Metall–Metall-Bindungen ausgebildet werden [8, 9]. Erst kürzlich fanden wir einen Zugang zur Synthese eines anionischen Bismut-Nebengruppenelementkomplexes [Bi<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>(SPh)<sub>24</sub>]<sup>2-</sup> [10]. Im Dianion liegt eine Bi<sub>10</sub>-Kette mit formalen Oxidationsstufen der Bismutatome zwischen 0, +I und +II vor. Weitere Beispiele für diese Verbindungsklasse sind [Bi<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>(SPh)<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und [Bi<sub>4</sub>Ag<sub>3</sub>(SePh)<sub>6</sub>X<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (X = Cl, Br; R = org. Substituenten) [11]. Hier berichten wir über die Synthese, Kristallstruktur und das thermische Verhalten von [BiAg<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (**1**) und [Bi<sub>3</sub>Ag<sub>6</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>i</sub>Pr<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (**2**). Im Gegensatz zum Dianion [Bi<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>(SPh)<sub>24</sub>]<sup>2-</sup> und [Bi<sub>4</sub>Ag<sub>3</sub>(SePh)<sub>6</sub>X<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> bilden sich in **2** allerdings keine Bi–Bi-Bindungen aus und die Bismutatome liegen in der formalen Oxidationsstufe +III vor.

### Ergebnisse und Diskussion

#### Synthese

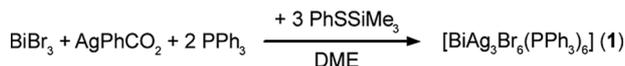
Bei der Reaktion von BiBr<sub>3</sub> mit AgPhCO<sub>2</sub>, PhSSiMe<sub>3</sub> und Triphenylphosphan in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:2:3 bilden sich in DME (Dimethoxyethan) gelbe Kristalle der Zusammensetzung [BiAg<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (**1**) (Schema 1). Nach einigen Tagen kristallisieren neben **1** orangefarbene rau-

\* Prof. Dr. D. Fenske  
Fax: +49-721-608-8440  
E-Mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

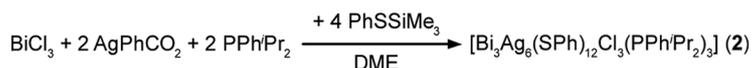
[a] Institut für Nanotechnologie,  
Forschungszentrum Karlsruhe,  
Postfach 3640,  
76021 Karlsruhe, Germany

[b] Institut für Anorganische Chemie,  
Universität Karlsruhe,  
Engesserstr. 15,  
76131 Karlsruhe, Germany

tenförmige Blöcke, deren Struktur allerdings bisher nicht gelöst werden konnte [12].



Schema 1.



Schema 2.

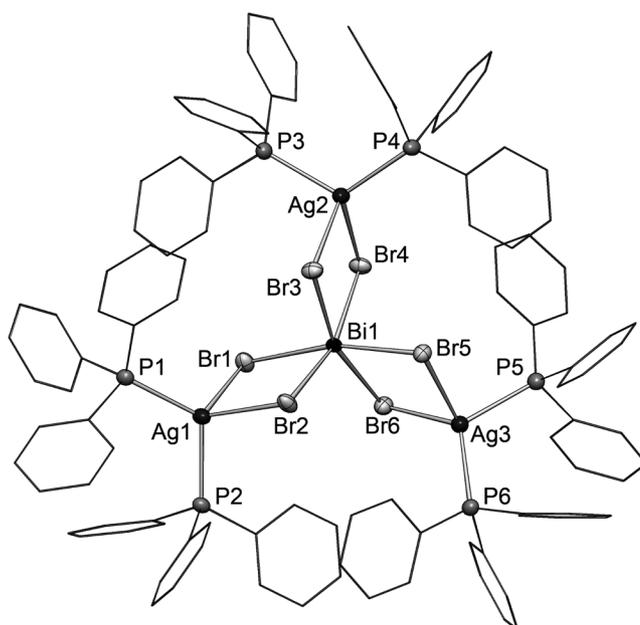
Die Darstellung von  $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPhPr}_2)_3]$  (2) gelang durch die Reaktion von  $\text{BiCl}_3$  mit  $\text{AgPhCO}_2$  und einem monosilylierten Chalkogenan ( $\text{PhSSiMe}_3$ ) in Gegenwart von Diisopropylphenylphosphan (Schema 2). Innerhalb weniger Tage bilden sich bei  $-32^\circ\text{C}$  gelbe Kristalle von 2. Die isostrukturelle Selenolatoverbindung  $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPhPr}_2)_3]$  kann auf eine ähnliche Weise mit  $\text{PhSeSiMe}_3$  und  $\text{AgS}t\text{Bu}$  hergestellt werden [13].

### Kristallstrukturen

Verbindung 1 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Bi1 wird verzerrt oktaedrisch von sechs  $\mu_2$ -verbrückenden Bromidatomen koordiniert (Abbildung 1, Tabelle 1). Die Bi–Br-Abstände von 280.5 bis 293.9 pm liegen im Bereich der Bi–Br-Abstände wie sie für die Bi– $\mu_2$ -Br-Bindungen in den Anionen  $[\text{Bi}_2\text{Br}_8]^{2-}$  [14] und  $[\text{Bi}_6\text{Br}_{22}]^{4-}$  [15] gefunden wurden. Die Silberatome ihrerseits werden von zwei Bromatomen (Ag–Br: 269.4 bis 282.0 pm) und zwei Triphenylphosphanliganden verzerrt tetraedrisch umgeben (P–Ag–P:  $114.93$ – $117.52^\circ$ ) und koordinieren über  $\mu_2$ -Br-Liganden an das  $\text{BiBr}_6$ -Oktaeder. Dabei liegt Bi1 7.6 pm unterhalb der Ebene, die von Ag1–Ag2–Ag3 gebildet wird. Ein ähnliches Strukturmotiv wurde in der kürzlich von Lang et al. dargestellten Verbindung  $(\text{PPh}_4)_3[\text{BiW}_3\text{S}_{12}]$  gefunden [16].

Verbindung 2 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  mit acht Molekülen in der Elementarzelle. In Abbildung 2 ist die Molekülstruktur der Schweratome von 2 gezeigt. Das Molekül enthält eine dreizählige Achse, die durch Cl1 und Cl3 verläuft. Die Silberatome Ag1, Ag2 und symmetrieäquivalente Lagen bilden ein verzerrtes trigonales  $\text{Ag}_6$ -Prisma, das über die Dreiecksfläche Ag1, Ag1', Ag1'' mit Bi1, Bi1', Bi1'' zu einem weiteren verzerrten trigonalen  $\text{Ag}_3\text{Bi}_3$ -Prisma verknüpft ist (Abbildung 2). Die drei Rechteckflächen des  $\text{Ag}_6$ -Prismas werden durch  $\mu_4$ -Schwefelatome (S4, S4', S4'') überkappt (Ag– $\mu_4$ -S4: 258.3 und 260.8 pm) und die obere Dreiecksfläche von einem  $\mu_3$ -Chloroliganden (Cl3) (270.1 pm). Ag2 und symmetrieäquivalente Lagen (Ag2', Ag2'') werden damit durch jeweils eine zusätzliche Koordination zu dem Phosphoratom der  $\text{PPhPr}_2$ -Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben.

Bei dem  $\text{Ag}_3\text{Bi}_3$ -Prisma werden dagegen die drei Ag–Bi-Kanten der Rechteckflächen von S4, S4' und S4''  $\mu_2$ -verbrückt (Bi1– $\mu_2$ -S3: 267.3 pm; Ag1– $\mu_2$ -S3: 244.6 pm) während zusätzlich noch an jedem Bismutatome zwei weitere terminale Phenylthiolatoliganden (S1, S2 und symmetrieäquivalente Lagen) koordiniert sind (Bi1–S1: 253.5 pm; Bi1–S2: 256.1 pm). Die  $\text{Bi}_3$ -Grundfläche wird von Cl1 überbrückt, wobei die Bismut–Chlor-Abstände (Bi1–Cl1: 313.7 pm) länger sind, als vergleichbare Bi– $\mu_3$ -Cl-Abstände, die zum Beispiel für die anionische Verbindung  $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$  (283.8 bis 307.1 pm) ermittelt



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von 1 im Kristall. Die Bismut-, Brom-, Phosphor- und Silberatome sind mit thermischen Auslenkungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Abstände /pm und Bindungswinkel / $^\circ$  im Kristall: Bi1–Br1: 291.5(1); Bi1–Br2: 284.6(1); Bi1–Br3: 281.1(1); Bi1–Br4: 286.2(1); Bi1–Br5: 280.5(1); Bi1–Br6: 293.9(1); Ag1–Br1: 272.9(1), Ag1–Br2: 281.9(1), Ag2–Br3: 276.8(1), Ag2–Br4: 272.6(1), Ag3–Br5: 282.0(1), Ag3–Br6: 269.4(1), Br3–Bi1–Br4: 83.26(3), Br3–Bi1–Br2: 82.31(4), Br4–Bi1–Br5: 97.79(3), Br2–Bi1–Br6: 111.18(4), Br1–Bi1–Br4: 91.90(3), Br–Ag–Br: 86.59(4)–87.59(4), P–Ag–P: 114.93(9)–117.52(9).

wurden [17]. Sie sind ebenfalls deutlich länger als kovalente Bi–Cl-Bindungen in  $\text{BiCl}_3$  245 pm [18] und die Summe der Ionenradien von  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Cl}^-$  mit 277 pm nach Werten von Shannon [19]. Nahezu im Zentrum des  $\text{Ag}_3\text{Bi}_3$ -Prismas befindet sich, um 3.4 pm in Richtung der  $\text{Ag}_3$ -Dreiecksfläche verschoben, ein weiteres Chloratom (Cl2). Die Silber–Chlor-Abstände (Ag1–Cl2: 287.1 pm) sind im Vergleich zu denen der  $\mu_3$ -Chloridobrücken (Ag2–Cl3: 270.1 pm) deutlich länger; auch länger als die Summe der Ionenradien nach Shannon mit 281 pm [19]. Für Ag– $\mu_3$ -Cl-Bindungen in  $[\text{Ag}_3\text{Cl}_2(\text{dppm})_3]\text{Cl}$

**Tabelle 1.** Strukturdaten für **1** und **2**.

	<b>1</b>	<b>2</b>
Summenformel	C <sub>108</sub> H <sub>90</sub> Ag <sub>3</sub> BiBr <sub>6</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>108</sub> H <sub>117</sub> Ag <sub>6</sub> Bi <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> P <sub>3</sub> S <sub>12</sub>
Molgewicht /g·mol <sup>-1</sup>	2585.67	3273.16
Kristallsystem	orthorhombisch	kubisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P4</i> <Ü> <i>3n</i>
Messtemperatur /K	150(2)	100(2)
a /pm	3174.5(6)	3161.9(4)
b /pm	1781.3(4)	3161.9(4)
c /pm	1732.1(4)	3161.9(4)
Volumen /10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	9795.0(3)	31611.8(2)
Z	4	8
ρ /g·cm <sup>-3</sup>	1.753	1.375
μ(Mo–K <sub>α</sub> ) /mm <sup>-1</sup>	4.976	4.326
<i>F</i> (000)	5048	12672
Messbereich 2θ /°	65	55
Gemessene Reflexe	78808	219907
Unabhängige Reflexe	21217	10545
Verfeinerte Parameter	901	364
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0860	0.1013
Flack-Parameter	–0.026(4)	–0.003(5)
Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	1.471 / –2.160	1.420 / –0.873
Goof	1.046	1.072
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>a)</sup>	0.0459	0.0416
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten) <sup>b)</sup>	0.1469	0.1261

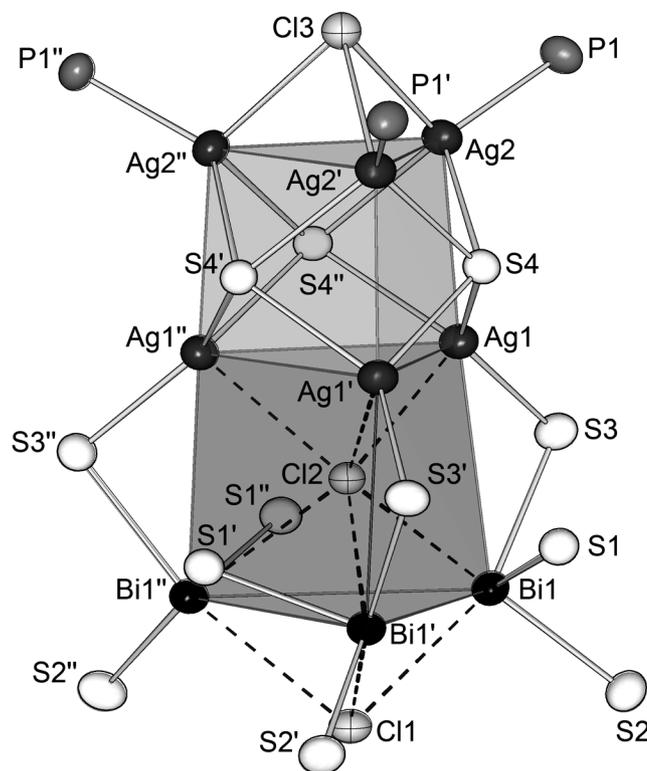
a)  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . b)  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}$ .

wurden vergleichsweise deutlich kürzere Abstände von 268.4 bis 276.9 pm bestimmt [20]. Zudem findet man für Ag1 und symmetrieäquivalente Lagen nur eine geringe Auslenkung aus der trigonal planaren Koordination der drei Schwefelliganden in Richtung von Cl2 (Winkelsumme S–Ag1–S: 358°). Die ebenfalls im Vergleich zu der Summe der Ionenradien sehr langen Bismut–Chlor–Abstände (Bi1–Cl2: 317.1 pm) legen damit eine ionische Beschreibung sowohl für Cl2 im Zentrum des Ag<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>-Prismas als auch für das μ<sub>3</sub>-verbrückende Cl1 nahe, was durch gestrichelte Bindungen in Abbildung 2 angedeutet wird.

Ein dem Ag<sub>6</sub>-Prisma mit drei μ<sub>4</sub>-S Brückenliganden in **2** analoges Strukturmotiv wurde auch in [Ag<sub>7</sub>S<sub>7</sub>(dppm)<sub>3</sub>] gefunden [21], welches aber für eine Ag-Dreiecksfläche aufgrund der unterschiedlichen weiteren Bindungspartner eine deutliche Aufweitung der nichtbindenden Ag–Ag-Abstände zeigt.

### Thermogravimetrische Untersuchungen

Für [BiAg<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] und [Bi<sub>3</sub>Ag<sub>6</sub>(SPh)<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>Pr)<sub>3</sub>] wurden thermogravimetrische Untersuchungen unter Vakuumbedingungen (ca. 5 × 10<sup>-6</sup> mbar) durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse von **1** zeigt dabei in einem einstufigen Prozess einen Gewichtsverlust von 77.3 %, der nach 180 °C beendet ist (Abbildung 3). Der graue Rückstand konnte mittels Pulverdiffraktometrie als AgBr charakterisiert werden [22]. Bei einer Abspaltung von PPh<sub>3</sub> und BiBr<sub>3</sub> gemäß Schema 3 würde der theoretische Masseverlust 78.2 % betragen, was gut mit dem experimentell gefundenen Wert von 77.3 % übereinstimmt.

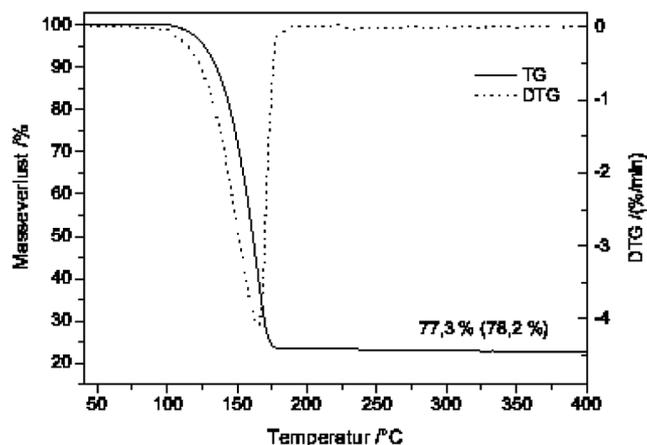


**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **2** im Kristall (ohne Kohlenstoffatome, die Atome sind mit thermischen Auslenkungselipsoiden mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt). Die Polyederdarstellung dient zur Verdeutlichung der kantenverknüpften Metall-Prismen. Ausgewählte Abstände /pm und Bindungswinkel /° im Kristall: Bi1–S1: 253.5(2), Bi1–S2: 256.1(2), Bi1–μ<sub>2</sub>-S3: 267.3(2), Bi1–μ<sub>3</sub>-Cl: 313.7(1), Bi1–μ<sub>2</sub>-Cl2: 317.1(1), Ag1–μ<sub>2</sub>-S3: 244.6(2), Ag1–μ<sub>4</sub>-S4/S4': 260.8(2) / 258.3(2), Ag2–μ<sub>4</sub>-S4/S4': 260.6(2) / 265.8(2), Ag1–Cl2: 287.1(2), Ag2–Cl3: 270.1(2), Ag2–P1: 239.2(1), S–Bi1–S: 88.92(8)–98.09(8), Cl–Bi–Cl: 88.88(1)–90.11(1), S–Bi1–Cl: 69.81(2)–159.83(1), S–Ag1–S: 88.44(9)–134.69(8), S–Ag2–P: 87.85(9)–132.98(8).

Für **2** findet man in der thermogravimetrische Untersuchung einen dreistufigen Abspaltungsprozess. Der metallisch glänzende Rückstand konnte anhand der Reflexlagen des Pulverdiffraktogramms als eine Mischung aus elementarem Bismut [23] und elementarem Silber [24] identifiziert werden. Eine dem BiAg<sub>3</sub> [25] analoge Phase wird unter dieser Bedingung nicht gebildet. Der Gesamtgewichtsverlust von 69.1 % stimmt gut mit dem theoretischen Masseverlust von 67.4 % für die Abspaltung von drei PPh<sub>2</sub>, zwölf SPh<sup>-</sup> und BiCl<sub>3</sub> überein (Abbildung 4).

### Experimenteller Teil

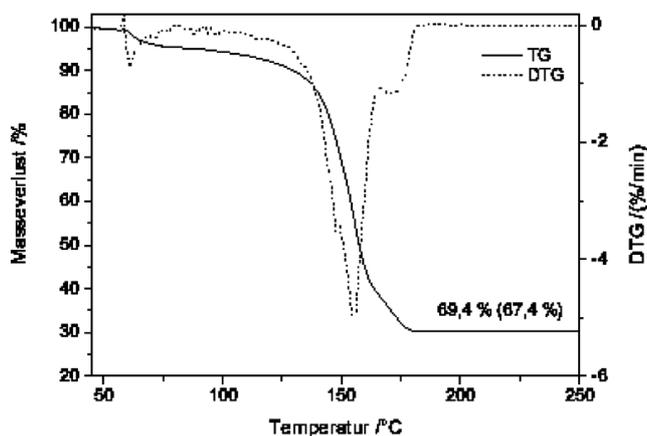
Alle Arbeiten wurden unter trockenem und von Sauerstoffspuren befreitem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Das DME wurde über Natrium/Benzophenon getrocknet und anschließend destilliert. PhSSiMe<sub>3</sub> [26] wurde anhand der Literaturvorschrift hergestellt. BiCl<sub>3</sub>, BiBr<sub>3</sub> und AgPhCO<sub>2</sub> wurden von Sigma Aldrich bezogen. Die thermogravimetrischen Analysen (Tg) wurden mit einer Thermowaage STA



**Abbildung 3.** Thermogravimetrische Analyse von  $[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$  (**1**) unter Vakuumbedingungen ( $6.6 \times 10^{-6}$  mbar). Angegeben ist der prozentuale Masseverlust der Probe, in den Klammern ist der Wert der theoretischen Abspaltung vermerkt.



**Schema 3.**



**Abbildung 4.** Thermogravimetrische Analyse von  $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh})_{12}]$  (**2**) unter Vakuumbedingungen ( $6.3 \times 10^{-6}$  mbar). Angegeben ist der prozentuale Masseverlust der Probe, in den Klammern ist der Wert der theoretischen Abspaltung vermerkt.

409 der Firma Netzsch im Hochvakuum ( $5 \times 10^{-6}$  mbar) mit einer Heizrate von  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  durchgeführt.

**1:** (0.15 g, 0.66 mmol)  $\text{AgPhCO}_2$ ,  $\text{PPh}_3$  (0.34 g, 1.30 mmol) und  $\text{BiBr}_3$  (0.29 g 0.66 mmol) wurden in ein Schlenkgefäß eingewogen und mit DME (20 mL) versetzt. Die gelbe Suspension wurde auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt und mit (0.36 mL, 1.97 mmol)  $\text{PhSSiMe}_3$  versetzt, worauf sich der Feststoff langsam löste. Beim langsamen Abkühlen der Reaktionslösung bildeten sich gelbe Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$  (**1**). Zusätzlich schieden sich nach einigen Wochen auch orangefarbene Kristalle unbekannter Zusammensetzung ab. Ausbeute: gelbe Kristalle 0.69 g (0.26 mmol; 40 %). Elementaranalyse (%): gef. (ber.) für  $\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Ag}_3\text{BiBr}_6\text{P}_6$  ( $2585.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ): C 49.65

(50.17) H 3.56 (3.51). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 425.14$  (w), 506.94 (s), 693.53 (s), 744.01 (s), 847.06 (w), 917.65 (w), 996.2 (m), 1025.72 (m), 1070.18 (m) 1093.9 (s), 1157.37 (w), 1181.53 (m), 1308.79 (br), 1432.33 (s), 1478.04 (s), 1584.42 (w), 1669.02 (w), 1812.90 (w), 1887.65 (w), 1969.87 (w), 3049.47 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Für die Thermogravimetrie wurden 40.7 mg Probensubstanz von **1** eingesetzt. Der Masseverlust der Probe betrug 31.98 mg.

**2:**  $\text{BiCl}_3$  (0.23 g, 0.73 mmol) und  $\text{AgPhCO}_2$  (0.32 g, 1.47 mmol) wurden mit DME (15 mL) suspendiert. Unter Rühren wurden zur Lösung (0.14 mL, 1.47 mmol)  $\text{PPh}_2\text{Pr}_2$  pipettiert, worauf sich der Feststoff langsam löste. Anschließend gab man noch (0.54 mL, 2.94 mmol)  $\text{PhSSiMe}_3$  hinzu. Über Nacht verfärbte sich die Lösung dunkelbraun und es fiel ein gelber Niederschlag aus, der über einen G4-Glasfilter abfiltriert wurde. Bei  $-20^\circ\text{C}$  bildeten sich nach einigen Tagen gelbe Blöcke von  $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh})_{12}]$  (**2**). Bei Raumtemperatur lösten sich die gelben Blöcke wieder auf. Unter inerten Bedingungen sind sie im trockenen Zustand mehrere Monate haltbar. Ausbeute: 0.49 g (0.15 mmol, 60 %). Elementaranalyse (%) gef. (ber.)  $\text{C}_{108}\text{H}_{117}\text{Ag}_6\text{Bi}_3\text{Cl}_3\text{P}_3\text{S}_{12}$  ( $3273.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ): C 40.12 (39.63) H 3.71 (3.60).  **$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.38$  (d, 6 H,  $\text{H}^{2,6}$  von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.02 (m, 6 H,  $\text{H}^{3,5}$  von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.82 (m, 3 H,  $\text{H}^4$  von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  **$^{31}\text{P}$  NMR** (400.1 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.97$ . **UV/Vis** (MeCN)  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 393 \text{ nm}$  ( $10.4 \times 10^3$ ), 266 nm ( $77.14 \times 10^3$ ) (Schulter), 232 nm ( $112.38 \times 10^3$ ). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 476.38$  (w), 519.55 (w), 690.91 (s), 738.80 (s), 802.42 (w), 879.67 (w), 1021.21 (m), 1079.12 (m), 1100.92 (m), 1260.92 (w), 1383.64 (w), 1433.65 (m), 1470.08 (m), 1572.86 (m), 1641.23 (m), 2955.22 (w), 3052.21 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Röntgenstrukturanalyse

Die Datensammlungen wurden mit einem STOE IPDS II Diffraktometer (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung) durchgeführt. Die Strukturösungen und -verfeinerungen erfolgten mit den Programmen SHELXS und SHELXL des Programmpaketes SHELXTL PC [27]. Die Molekülbilder wurden mit der Hilfe von DIAMOND angefertigt [28].

Alle Atomsorten, mit Ausnahme der Kohlenstoffatome C13–18 in **1** und C1–C6 in **2**, wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen wurden berechnet. Die Kohlenstoffatome C13–C18 in **1** und C1–C6 in **2** sind mit AFIX 66 in ihrer Geometrie festgehalten worden. Die vergrößerten thermischen Auslenkungsparameter in **2** resultieren mit großer Wahrscheinlichkeit aus der unzureichenden Qualität der leicht trüben Kristalle (siehe auch leicht erhöhte  $R(\text{Int})$  und  $wR2$ ). Nicht sinnvoll zu verfeinernde Restelektrorendichte in der Differenz-Fourieranalyse und die leicht erhöhten C- und H-Werte der Elementaranalyse deuten auf Lösungsmittel in der Struktur hin. Verlust desselben könnte zu einer geringfügigen statistischen Verzerrung der idealen kubischen Struktur führen. So zeigten drei unterschiedliche Kristalle aus verschiedenen Ansätzen alle die gleichen Phänomene. CCDC-720602 (**1**) und CCDC-720603 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde von der DFG (Zentrum für funktionelle Nanostrukturen), dem Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Literatur

- [1] J. W. Pell, W. C. Davies, H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5754–5755.
- [2] S. Parola, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Jagner, M. Håkansson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4631–4635.
- [3] J. H. Thurston, T. Ould-Ely, D. Trahan, K. H. Whitmire, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4407–4416.
- [4] J. H. Thurston, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2014–2023.
- [5] J. H. Thurston, T. Ould-Ely, D. Trahan, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3299–3305.
- [6] M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1105–1108.
- [7] S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5259–5263.
- [8] E. V. Dikarev, T. G. Gray, B. Li, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1721–1724.
- [9] E. V. Dikarev, H. Zhang, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2814–2815.
- [10] R. Ahlrichs, A. Eichhöfer, D. Fenske, K. May, H. Sommer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8254–8257.
- [11] H. Sommer, A. Eichhöfer, N. Drebov, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5138–5145.
- [12] Die aus der Kristallstrukturanalyse bestimmten Zellkonstanten lauten:  $a = 1274,8(2)$  pm,  $b = 1287,9(2)$  pm,  $c = 2669,2(5)$  pm;  $\alpha = 84,06(1)^\circ$ ,  $\beta = 81,50(1)^\circ$ ,  $\gamma = 61,93(1)^\circ$ ;  $V = 3821,6(1)$  Å<sup>3</sup>.
- [13] BiCl<sub>3</sub> (0.32 g, 1.0 mmol) und AgSiBu (0.10 g, 0.5 mmol) wurden zusammen eingewogen und anschließend mit 20 mL DME versetzt. Unter Rühren wurden (0.10 mL, 0.5 mmol) PPh<sub>2</sub>Pr pipettiert, worauf sich eine gelbe Lösung bildete. Anschließend gab man noch (0.72 mL, 3.0 mmol) PhSeSiMe<sub>3</sub> hinzu. Dabei entstand eine dunkelrote Lösung. Bei –20 °C bildeten sich nach einigen Tagen orangefarbene Blöcke von [Bi<sub>3</sub>Ag<sub>6</sub>(SePh)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>Pr)<sub>3</sub>]. **Elementaranalyse** (%) gef. (ber.) C<sub>108</sub>H<sub>117</sub>Ag<sub>6</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Se<sub>12</sub> (3836.07 g·mol<sup>-1</sup>): C 33.04 (33.82) H 3.27 (3.07). Eine Reproduktion der Synthese gelang bislang nicht. Die aus der Kristallstrukturanalyse bestimmten Zellkonstanten lauten: Kristallsystem = kubisch, Raumgruppe =  $P\bar{4}3n$ ;  $a = 3194.3(4)$  pm;  $V = 32594.1(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\mu(\text{Mo}-K\alpha) = 6.721$  mm<sup>-1</sup>;  $\rho = 1.551$  g·cm<sup>-3</sup>; Messbereich = 50°;  $R_{\text{int}} = 0.13$ ; Restelektronendichte = 0.958 / –1.240;  $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.063$ ;  $wR_2$  (alle Daten) = 0.1764. Die Verfeinerung der Struktur bereitet allerdings noch Probleme (hoher  $wR_2$ , fehlgeordnete Phenylringe) die mit dem gegenwärtigen Datensatz nicht zufriedenstellend beschrieben werden können.
- [14] J. Beck, M. Kasper, A. Stankowski, *Chem. Ber. Recueil* **1997**, *130*, 1189–1192.
- [15] I. A. Ahmed, R. Blachnik, G. Kastner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2261–2268.
- [16] H.-X. Li, Q.-F. Xu, Q. Shen, J.-P. Lang, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 642–643.
- [17] I. A. Ahmed, R. Blachnik, G. Kastner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2057–2062.
- [18] S. C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1971**, *27*, 2298–2304.
- [19] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [20] C. D. Nicola, Effendy, F. Fazaroh, C. Pettinari, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 720–734.
- [21] X.-J. Wang, B.-S. Kang, T. Langetepe, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1158–1167.
- [22] *Nat. Bur. Stand.* **1955**, 46.
- [23] P. Cucka, C. S. Barrett, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 865.
- [24] Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand.* **1953**, 23.
- [25] V. Degtyareva, G. Nover, D. Schonbohm, H. Klapper, *Solid State Commun.* **1998**, *106*, 259–262.
- [26] N. Miyoshi, H. Ishii, K. Kondo, S. Mui, N. Sonoda, *Synthesis* **1979**, 301.
- [27] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [28] K. Brandenburg, *DIAMOND* Version 3.1d, Visual Crystal Structure Information System, Bonn, **2005**.

Eingegangen: 17. Februar 2009  
Online Veröffentlicht: 10. Juli 2009