

Synthese und Strukturen neuer Ringverbindungen des Bismuts mit Tris(trimethylsilyl)silyl und -stannylresten – [(Me₃Si)₃Si]₄Bi₄ und [(Me₃Si)₃Sn]₆Bi₈

Gerald Linti* und Wolfgang Köstler

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 2001.

Professor Walter Siebert zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Ein bicyclisches Gerüst aus acht Bismutatomen weist das neue Oktobismutan Bi₈[Sn(SiMe₃)₃]₆ auf. Wie

Bi₄[Si(SiMe₃)₃]₄ bildet es sich durch Reduktion von BiBr₃ mit Li(THF)₃E(SiMe₃)₃ (E = Si, Sn) neben (Me₃Si)₆E₂.

Synthesis and Structures of Novel Ring Compounds of Bismuth with Tris(trimethylsilyl)silyl and -stannyl Substituents – [(Me₃Si)₃Si]₄Bi₄ and [(Me₃Si)₃Sn]₆Bi₈

Abstract. A bicyclo[3.3.0]octane-like core consisting of eight bismuth atoms is found in the novel octabismuthane Bi₈[Sn(SiMe₃)₃]₆. It is prepared like Bi₄[Si(SiMe₃)₃]₄ by reduction of BiBr₃ with Li(thf)₃E(SiMe₃)₃ (E = Si, Sn) to-

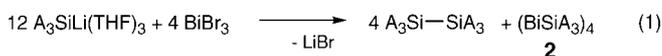
gether with (Me₃Si)₆E₂. Both bismuth ring compounds have been characterized by single crystal X-ray crystallography.

Keywords: Bismuth; Ring compounds; Silicon; Tin

Die leichteren Elementhomologen des Bismuts, P, As und Sb, weisen bekanntlich eine strukturell reichhaltige Chemie an mono- und oligocyclischen Verbindungen (RE)_n und (RE)_nE_m auf. Bismut schien sich gegen eine solche Chemie zu sträuben. Dibismutane R₄Bi₂ [1] waren lange die einzigen Vertreter für molekulare Verbindungen mit Bismut-Bismut-Bindungen, doch zeigt Bismut in seinen polykationischen und polyanionischen Verbindungen eine ausgeprägte Tendenz zur Ring- und Käfigbildung [2]. Zwar wurden schon früh für (PhBi)_x [3] und (2,4,6-Ph₃C₆H₃Bi)_x [4] Ringstrukturen formuliert, aber bislang nicht bewiesen. Mit noch raumerfüllenderen Arylgruppen konnten Dibismutene Aryl₂Bi₂ [5, 6] stabilisiert werden. Erst vor wenigen Jahren konnte mit (RBi)₄ (**1**), [R = CH(SiMe₃)₂] [7] die erste viergliedrige Organobismut-Ringverbindung synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. In Lösung steht dieses RBi-Tetramer im Gleichgewicht mit (RBi)₃ und innerhalb von Stunden zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung von elementarem Bismut.

Wir berichten hier über die Verwendung der Tris(trimethyl)silyl- und stannylgruppen zur Stabilisierung von cyclischen Bismutverbindungen, also über

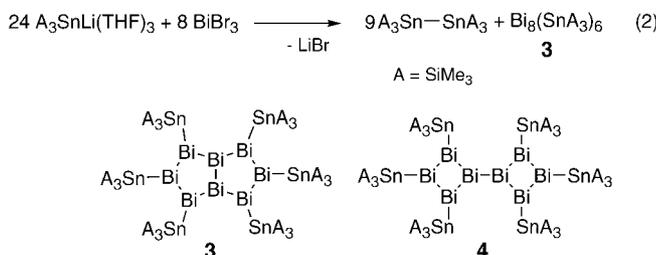
Substituenten, die auch in der Chemie der Elemente der III. Hauptgruppe mit Erfolg eingesetzt werden [8].



Bei der Reaktion von BiBr₃ mit 3 Äquivalenten Li(THF)₃Si(SiMe₃)₃ (= Hypersilyl) [9–11] bildet sich eine tiefrote Lösung, aus der neben Hexakis(trimethylsilyl)disilan rote Kristalle von **2** in sehr guter Ausbeute isoliert werden (Gl. (1)). Im Unterschied zu **1** [7] zeigt **2** keine Neigung zur Dissoziation in Lösung. Auch sind Lösungen von **2** in Benzol bei Raumtemperatur über Wochen unzersetzt haltbar, selbst mehrtägiges Erhitzen auf 80 °C und der Einfluss von Sonnenlicht lässt **2** unbeeindruckt, wie NMR-Spektren der Lösung belegen. Erst bei mehrwöchigem Tempern einer Lösung von **2** in C₆D₆ im abgeschmolzenen Röhrchen erfolgt teilweise Zersetzung zu Bi und (Me₃Si)₆Si₂ [$\delta^1\text{H} = 0.36$, $\delta^{13}\text{C} = 4.6$]. **2** zeigt in den ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren nur jeweils eine Sorte von Hypersilylgruppen an. Im Massenspektrum (EI, 70 eV) kann zwar der Molekülpeak nicht beobachtet werden, das Signal bei höchster Masse (m/z = 1330) entspricht aber einer Tetrabismutverbindung [Bi₄{Si(SiMe₃)₃}₂]⁺. Diese erhöhte Stabilität von **2** im Vergleich zu **1** führen wir auf den größeren Raumanspruch des Hypersilylrestes gegenüber der CH(SiMe₃)₃-Gruppe zurück. Ein elektronischer Einfluss wie bei tetraedrischen R₄Ga₄-Verbindungen [12] kann hier wohl ausgeschlossen werden [13, 14].

* Prof. Dr. G. Linti
ACI, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270
D-69120 Heidelberg
Fax. +49-6221-54 66 17
e-mail: gerald.linti@urz.uni-heidelberg.de

Wird BiBr_3 mit $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3$ ($= \text{R}'$) [15] dem Zinn-Homologen des Hypersilylrestes, im Molverhältnis 1:3 umgesetzt, findet ebenfalls eine Reduktion des Bismuttribromids unter Bildung von Hexakis(trimethylsilyl)distannan statt [16]. Doch bleibt diese nicht auf der Stufe des einwertigen Bismuts stehen, sondern geht weitgehend unter Abscheidung von Bismut weiter. Gewissermaßen als Zwischenprodukt dieser Reduktion kann die bicyclische Bismutverbindung **3** in mäßiger Ausbeute isoliert werden (Gl. (2)). Die sechs Stannylgruppen sind NMR-spektroskopisch (^1H , ^{13}C -NMR) in Lösung nicht unterscheidbar. Es ist anzunehmen, dass auch bei der Bildung von **3** die Stufe einer Vierringverbindung $\text{R}'_4\text{Bi}_4$ durchlaufen wird. Die Spaltung einer Bismut-Zinn-Bindung unter Bildung von Distannan R'_2 und Dimerisierung zweier $\text{R}'_3\text{Bi}_4$ -Einheiten führt letztendlich zu **3**. Ob dabei zuerst ein zu **3** isomeres **4** durchlaufen wird, bleibt offen. Im Falle der Phosphor- und Arsen-Verbindungen $^t\text{Bu}_6\text{E}_8$ ist eine zu **4** analoge Struktur neben der zu **3** analogen verwirklicht [17, 18].



2 kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/n$ [19]. Der zentrale Bi_4 -Ring in **2** (Abb. 1) ist gefaltet mit einem Dachwinkel von 138° (Torsionswinkel $\text{BiBiBi} = 29.5^\circ$). Die Hypersilylreste sind *all-trans* angeordnet. Dies steht auch mit der Zahl der NMR-Signale in Lösung in Einklang. Die Bi–Bi-Bindungen [$d_{\text{Bi}-\text{Bi}} = 301.3(1)–302.8(1)\text{pm}$] sind sehr ausgeglichen und im erwarteten Bereich für Bi–Bi-Bindungen. Bekannte Dibismutane wie Ph_4Bi_2 [20] [$d_{\text{Bi}-\text{Bi}} = 299.0(2)\text{pm}$] und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Bi}_2$ [21] [$d_{\text{Bi}-\text{Bi}} = 303.5(3)\text{pm}$] stecken hier den Rahmen ab. **1** zeigt eine deutliche Alternanz der Bi–Bi-Bindungen [$d_{\text{Bi}-\text{Bi}} = 297.0(5)\text{pm}–304.4(2)\text{pm}$] und ist stärker gefaltet (Dachwinkel = 112.7°). Diese Unterschiede können sowohl auf die größere Raumerfüllung als auch den höheren elektronenschiebenden Effekt des Hypersilylrestes zurückgeführt werden. Die Bi–Si-Bindungslängen [$d_{\text{Bi}-\text{Si}} = 269.5(3)–272.5(3)\text{pm}$] variieren stärker, sind aber denen im $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Bi}_2$ [$d_{\text{Bi}-\text{Si}} = 268(2)–269(1)\text{pm}$] [21] recht ähnlich.

3 kristallisiert triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. [19] Acht Bismutatome bilden ein bicyclisches Ringsystem aus zwei kondensierten, stark gefalteten fünfgliedrigen Ringen in *cis*-Verknüpfung (Abb. 2). Die Tris(trimethylsilyl)stannyl-Reste an den benachbarten Bismutatomen sind *trans*-ständig. Die Bi–Bi-Bindungen liegen zwischen 297.2 und 301.9 pm und sind damit im

Mittel kürzer als die in **2**. Die zentrale Bi–Bi-Bindung [$\text{Bi}(4)–\text{Bi}(5)$] unterscheidet sich dabei nicht von den übrigen. Die Faltungswinkel der Bismutringe (Ebenennormalen $\text{Bi}(1)\text{Bi}(2)\text{Bi}(3)\text{Bi}(4)/\text{Bi}(1)\text{Bi}(5)\text{Bi}(4)$ 115.0° , $\text{Bi}(4)\text{Bi}(5)\text{Bi}(8)\text{Bi}(7)/\text{Bi}(4)\text{Bi}(6)\text{Bi}(7)$ 115.8°)

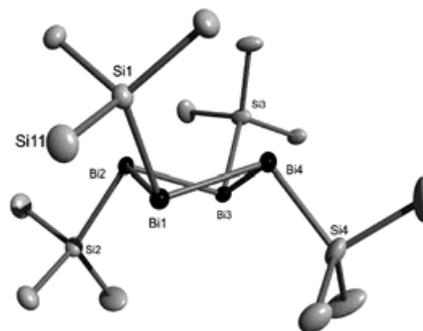


Abb. 1 Ansicht eines Moleküls von **2**. Die Methylgruppen sind in der Abbildung weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$: Bi(1)–Bi(2) 302.20(5), Bi(1)–Bi(4) 302.80(6), Bi(2)–Bi(3) 303.02(5), Bi(3)–Bi(4) 301.34(6), Bi(1)–Si(1) 272.6(3), Bi(2)–Si(2) 271.4(3), Bi(3)–Si(3) 272.0(3), Bi(4)–Si(4) 269.4(3), Si–Si 233.4 (Mittelwert); Bi(4)–Bi(1)–Bi(2) 84.65(1), Bi(1)–Bi(2)–Bi(3) 87.22(2), Bi(2)–Bi(3)–Bi(4) 84.76(1), Bi(3)–Bi(4)–Bi(1) 87.41(1), Si(1)–Bi(1)–Bi(2) 102.42(6), Si(1)–Bi(1)–Bi(4) 103.11(6), Si(2)–Bi(2)–Bi(1) 100.83(7), Si(2)–Bi(2)–Bi(3) 102.87(6), Si(3)–Bi(3)–Bi(2) 100.82(6), Si(3)–Bi(3)–Bi(4) 99.44(7), Si(4)–Bi(4)–Bi(1) 102.09(8), Si(4)–Bi(4)–Bi(3) 102.85(9).

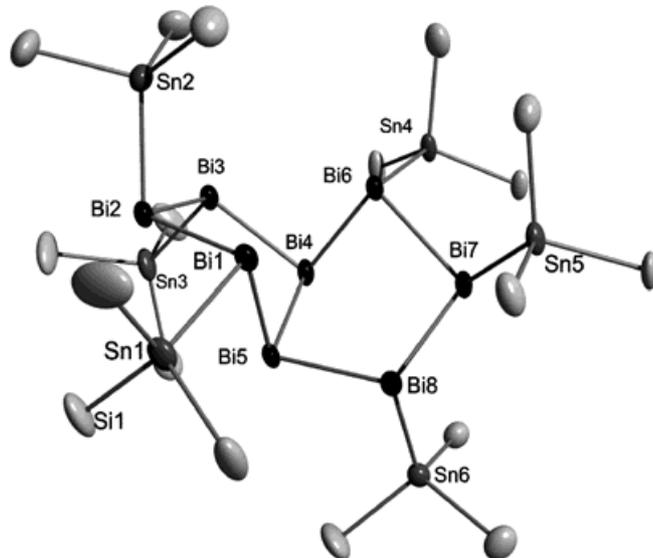


Abb. 2 Ansicht eines Moleküls von **3**. Die Methylgruppen sind in der Abbildung weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$: Bi(1)–Bi(2) 299.1(2), Bi(1)–Bi(5) 297.2(2), Bi(2)–Bi(3) 301.2(2), Bi(3)–Bi(4) 298.4(2), Bi(4)–Bi(5) 299.1(2), Bi(4)–Bi(6) 298.6(2), Bi(5)–Bi(8) 298.4(2), Bi(6)–Bi(7) 299.7(2), Bi(7)–Bi(8) 301.9(2), Bi(1)–Sn(1) 293.1(3), Bi(2)–Sn(2) 294.3(3), Bi(3)–Sn(3) 290.8(3), Bi(6)–Sn(4) 296.1(3), Bi(7)–Sn(5) 291.9(3), Bi(8)–Sn(6) 289.7(3), Sn–Si 260.2 (Mittelwert); Bi(2)–Bi(1)–Bi(5) 91.00(6), Bi(1)–Bi(2)–Bi(3) 99.07(5), Bi(2)–Bi(3)–Bi(4) 105.28(6), Bi(3)–Bi(4)–Bi(5) 97.45(6), Bi(4)–Bi(5)–Bi(1) 96.59(6), Bi(1)–Bi(5)–Bi(8) 89.37(6), Bi(3)–Bi(4)–Bi(6) 92.46(6), Bi(4)–Bi(6)–Bi(7) 90.06(5), Bi(6)–Bi(7)–Bi(8) 99.77(5), Bi(7)–Bi(8)–Bi(5) 103.59(6), Sn–Bi 90.43(8)–101.66(7).

sind beträchtlich. Die $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sn}$ -Reste stehen fast orthogonal auf den durch die benachbarten Bi-Atome aufgespannten Ebenen. Die Bi-Sn-Bindungen entsprechen mit im Mittel 292.6 pm der Summe der Kovalenzradien von Bismut und Zinn. **3** stellt somit die erste strukturell charakterisierte Verbindung mit Bismut-Zinn-Bindungen dar. Das Bi_8 -Ringgerüst selbst hat seine Entsprechung in ${}^t\text{Bu}_6\text{As}_8$ [22].

In den Strukturen von Dibismutanen wird über intermolekulare Bi-Bi-Wechselwirkungen berichtet [21]. In bismutreichen Ring-Verbindungen wie **1**, **2** oder **3** sollten solche über die normalen kovalenten Bindungen hinausgehenden transannularen Wechselwirkungen eigentlich bevorzugt sein. Diese Bi-Bi-Abstände in **2** ($d_{\text{Bi}\dots\text{Bi}} = 407$ pm) und **3** ($d_{\text{Bi}(1)\dots\text{Bi}(8)} = 420$ pm) sind aber deutlich größer als in $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Bi}_2$ ($d_{\text{Bi-Bi}} = 380$ pm) [21].

Mit den beiden hier beschriebenen Ringverbindungen R_4Bi_4 und R_6Bi_8 wird gezeigt, dass mit geeigneten Substituenten auch bei extrem schweren Hauptgruppenelementen eine größere Vielzahl an Ring- und Käfigverbindungen zu erwarten ist.

Experimentelles

1,2,3,4-Tetrakis[tris(trimethylsilyl)silyl]cyclo-tetrabismutan (2): Eine Lösung von 1.30 g (2.77 mmol) $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ in 25 ml Toluol wird bei Raumtemperatur langsam zu einer heftig gerührten Lösung von 0.41 g (0.92 mmol) BiBr_3 in 50 ml Toluol getropft. [23] Nach weiterem zweistündigen Rühren wird alles Flüchtige im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert. Das rote Filtrat wird auf 5 ml eingengt. Bei -20°C wachsen dunkelrote Kristalle von **2**. Aus der Mutterlauge können weitere Fraktionen von **2** gewonnen werden, die aber durch mitgefallenes $(\text{Me}_3\text{Si})_6\text{Si}_2$ (nachgewiesen durch ${}^1\text{H}$ -, ${}^{29}\text{Si}$ -NMR und MS [11]) verunreinigt sind. Eine Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus THF. Ausbeute: 0.32 g (77%) **2**, Schmp. 191–196 °C (Zers.), – $\text{C}_{36}\text{H}_{108}\text{Bi}_4\text{Si}_{16}$ (1826.6): C 24.40 (ber. 23.67), H 6.56 (ber. 5.96) %.

${}^1\text{H}$ -NMR (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.49$; ${}^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 5.6$; ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: $\delta = -2.2$ (SiMe_3), -124 (Si). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1330 (0.2) $[\text{Bi}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^+$ (= M⁺), 1222 (0.6) $[\text{Bi}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{SiSiMe}_3]^+$, 1121 (0.2) $[\text{Bi}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^+$, 1048 (0.1) $[\text{M}^+ - \text{BiSiMe}_3]^+$, 975 (2.9) $[\text{Bi}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{SiSiMe}_3]^+$, 912 (100) $[\text{Bi}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^+$. – IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2946.7$, 2980.7, 1395.1, 1257.5, 1241.6, 1043.9, 851.0, 833.0, 685.3, 629.8, 449.2, 286.5, 234.5, 225.6.

1,2,3,4,5,6-Hexakis(trimethylsilyl)stannyl]cis-bicyclo[3.3.0]oktabismutan (3): Alle Arbeiten werden unter weitgehendem Lichtausschluss durchgeführt. Eine Lösung von 1.21 g (2.16 mmol) $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3$ in 25 ml Toluol wird bei -78°C langsam zu einer heftig gerührten Lösung von 0.30 g (0.72 mmol) BiBr_3 in 50 ml Toluol getropft. Das Gemisch wird 12 h bei -78°C gerührt, wobei eine rotbraune Lösung mit einem dunkelgrauen Niederschlag (0.1 g nach wässriger Aufarbeitung des Filterkuchens = 0.47 mmol Bi) gebildet wird. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und filtriert. Aus dem roten Filtrat werden nach Einengen und Kühlen auf -10°C in mehreren Fraktionen $(\text{Me}_3\text{Si})_6\text{Sn}_2$ isoliert (1.08 g, Identifizierung durch NMR und

röntgenographisch). Aus der stark eingengten Mutterlauge wachsen bei -20°C dunkelbraune Kristalle von **3**, die jedoch im Gemenge mit mikrokristallisiertem $(\text{Me}_3\text{Si})_6\text{Sn}_2$ vorliegen. Eine weitere Reinigung gelang durch wiederholtes Umkristallisieren aus Pentan, Ausbeute 0.06 g **3** (18%).

${}^1\text{H}$ -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.53$ (${}^3\text{J}_{\text{H-Sn},\text{H}} = 17.1$ Hz); ${}^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 5.9$ (${}^2\text{J}_{\text{H-Sn},\text{C}} = 32$ Hz); $\delta^{29}\text{Si} = -7.2$ (${}^1\text{J}_{\text{H-Sn},\text{Si}} = 103$ Hz); verunreinigt durch anhaftendes $(\text{Me}_3\text{Si})_6\text{Sn}_2$ (~20% nach NMR-Integration): $\delta^1\text{H} = 0.46$ (${}^3\text{J}_{\text{H-Sn},\text{H}} = 22.4$ Hz); $\delta^{13}\text{C} = 4.96$ (${}^2\text{J}_{\text{H-Sn},\text{C}} = 35$ Hz); $\delta^{29}\text{Si} = -9.5$ (${}^1\text{J}_{\text{H-Sn},\text{Si}} = 319.6$ Hz) (${}^1\text{J}_{\text{H-Sn},\text{Si}} = 305.4$ Hz); MS(70 eV, EI): unspezifische Zersetzung der Verbindung.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der DFG für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3277–3327.
- [2] M. Ruck, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1222–1234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1182–1193.
- [3] E. Wiberg, A. Mödritzer, *Z. Naturforsch.* **1957**, *12 b*, 132–134.
- [4] X.-W. Li, J. Lorberth, W. Massa S. Wocadlo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 141–147.
- [5] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78–80.
- [6] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367.
- [7] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3361–3363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3175–3177.
- [8] G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 285–319.
- [9] G. Gutekunst A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1–3.
- [10] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91.
- [11] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694–2698.
- [12] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107–113.
- [13] DFT-Rechnungen (B3LYP-Funktional, LANL2DZ-Basis ergeben sowohl für H_3CBi als auch H_3SiBi jeweils Tetramerisierungsenergien von 915 kJmol^{-1} [Gaussian98][14].
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, Gaussian Inc., Pittsburgh 1995.
- [15] C. J. Cardin, D. J. Cardin, W. Clegg, S. J. Coles, S. P. Constantine, J. R. Rowe S. J. Teat, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 96–100.
- [16] S. P. Mallela, P. A. Geanangle, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5623–5625.
- [17] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K. F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Feher, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 415–417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 406.

- [18] C. v. Hänisch, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1040–1042.
- [19] Kristallstrukturanalysen: Datensammlung auf einem STOE IPDS-Diffraktometer bei 200 K; MoK α ($\lambda = 71.07$ pm, Graphitmonochromator). **2** (C₃₆H₁₀₈Si₁₆Bi₄, M = 1826.6): rote Plättchen, 0.25 × 0.25 × 0.15 mm³, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n*, *a* = 1484.2(1), *b* = 2484.3(3), *c* = 2193.3(2) pm, $\beta = 96.41(1)^\circ$, *V* = 8.038(1) nm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber}} = 1.509$ gcm⁻³, $\mu = 8.989$ mm⁻¹, 15508 unabhängige Reflexe ($\pm hkl$), $2\theta = 4\text{--}52^\circ$, 10968 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 533 Parameter, $R_1 = 0.048$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.136$ (alle Daten gegen F^2), max./min. Restelektronendichte = 2200/–2180 enm⁻³ (an Bi). **3** (C₅₄H₁₆₂Si₁₈Sn₆Bi₈, M = 3701.4): dunkelbraunes Parallelepiped, 0.45 × 0.20 × 0.10 mm³, triklin, *P* $\bar{1}$, *a* = 1897.8(4), *b* = 1902.2(4), *c* = 1959.3(4) pm, $\alpha = 82.11(3)^\circ$, $\beta = 89.84(3)^\circ$, $\gamma = 85.60(3)^\circ$, *V* = 6.985(2) nm³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber}} = 1.760$ gcm⁻³, $\mu = 11.263$ mm⁻¹, numerische Absorptionskorrektur (min./max. Transm. = 0.1348/0.5842), 15975 unabhängige Reflexe ($\pm hkl$, $2\theta = 3\text{--}48^\circ$), 4851 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 829 Parameter, $R_1 = 0.054$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.126$ (alle Daten gegen F^2), max./min. Restelektronendichte = 1514/1036 enm⁻³. – Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome als „riding model“ mit einem festen isotropen Temperaturfaktor ($U_{\text{H}} = 1.5 U_{\text{C}}$). Fehlordnungen der SiMe₃-Gruppen wurden nur teilweise (dann als gesplittete Positionen der Si-Atome) berücksichtigt, wodurch für einige C-Atome sehr hohe Temperaturparameter auftreten. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem SHELXTL5.1 Programmpaket. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als „supplementary publication“ No. CCDC-166425 und -166426 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [20] F. Calderazzo, R. Poli G. Palizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369.
- [21] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 42–58.
- [22] R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr.* **1982**, 158, 255–270.
- [23] Anstelle von BiBr₃ in Toluol kann die Synthese auch ausgehend von Bi₆Br₇ in THF durchgeführt werden. Dieses Bismutsubbromid disproportioniert in Gegenwart von THF in BiBr₃ und Bi.