

Synthese und Kristallstrukturen der Bismutchalkogenolate $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Bi}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$

Synthesis and Crystal Structures of Bismuth Chalcogenolato Compounds $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Bi}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$, and $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$

Heino Sommer^a, Andreas Eichhöfer^a und Dieter Fenske^{a,b,*}Karlsruhe, ^a Institut für Nanotechnologie im Forschungszentrum, ^b Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 2007.

Abstract. Bismuth(III) acetate reacts with thiophenol in ethyl alcohol at 80 °C to yield $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ (**1**). Slow cool down of the deep yellow mixture lead to the formation of orange crystals of **1**. The homotype phenylselenolato compound of bismuth $\text{Bi}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$ (**2**) has been prepared by the reaction of BiX_3 (X = Cl, Br) with $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in diethyl ether. In the same way as $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ (**1**) the reaction between bismuth(III) acetate and 4-toluenethiole results in red crystals of $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (**3**). In consideration of

three longer Bi–E distances (intermolecular interactions, E = S; Se) the $\text{Bi}(\text{EPh})_3$ molecules form via face-linked octahedra 1-dimensional chains in the crystal lattice, while for **3** the 1-dimensional chain is formed by face-linked trigonal prisma. We reported herein the synthesis and structures of $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ (**1**), $\text{Bi}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$ (**2**), and $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (**3**).

Keywords: Bismuth; Bismuth chalcogenolato compounds

Einleitung

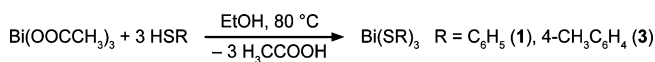
Neutrale Bismutthiolatverbindungen der Formel $\text{Bi}(\text{SR})_3$ (R = C_6H_5 [1], C_6Cl_5 [2], C_6F_5 [3], 4-Me C_6H_4 , 2,6-Me $_2\text{C}_6\text{H}_3$, 3,5-Me $_2\text{C}_6\text{H}_3$ [4], 2,4,6- $\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ [5], Et, benzyl [6] and tBu [7]) sind seit einigen Jahren bekannt. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten die Strukturen von $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ [4] und $\text{Bi}(\text{S-2,4,6- $\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)}_3$ [5] aufgeklärt werden, wobei das $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ als Dimer und das $\text{Bi}(\text{S-2,4,6- $\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)}_3$ als Monomer im Festkörper vorliegt. Bochmann et al. haben eine Reihe von Untersuchungen an Arylchalcogenolatverbindungen des Antimon und Bismut $\text{M}(\text{ER})_3$ (M = Sb, Bi; E = S, Se; R = 2,4,6-Me $_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,4,6- $\text{tPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,4,6- $\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) durchgeführt [8]. Dabei konnten die Kristallstrukturen von $\text{M}(\text{S-2,4,6- $\text{tPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$)}_3$ (M = Sb, Bi) aufgeklärt werden. Beide Verbindungen zeigen den gleichen strukturellen Aufbau, in dem das Metallatom und die drei Schwefelatome der Arylchalcogenolatoliganden sich zu einer trigonalen Pyramide anordnen. Die

Verbindungen liegen wie das $\text{Bi}(\text{S-2,4,6- $\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)}_3$ -Molekül als Monomer im Festkörper vor, vermutlich wegen der sperrigen Substituenten an den Arylchalcogenolatoliganden. Einige Bismutthiolatverbindungen gelten als mögliche Ausgangsverbindungen für die Synthese von Bismutsulfidmaterialien durch chemische Gasabscheidung und werden in pharmazeutischen Produkten eingesetzt [9]. Hier berichten wir über die Synthese und Kristallstrukturen von $\text{Bi}(\text{EC}_6\text{H}_5)_3$ (E = S (**1**), Se (**2**)) und $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (**3**).

Ergebnisse und Diskussion

Synthese

$\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3$ reagiert bei 80 °C mit 3 Äquivalenten HSC_6H_5 in Ethanol unter Bildung von $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ (**1**), welches in Form orangefarbener Kristalle beim langsamen Abkühlen anfällt. Auf die gleiche Weise kann $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (**3**), ausgehend von $\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3$ mit 3 Äquivalenten $\text{HS-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, dargestellt werden (Schema 1).



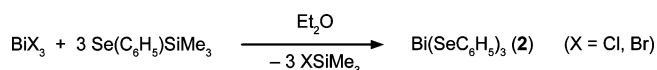
Schema 1

Das Phenylselenolat des Bismut $\text{Bi}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$ (**2**) kann durch die Reaktion eines Bismuthalogenides BiX_3 (X = Cl,

* Dr. A. Eichhöfer
Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640
D-76021 Karlsruhe / Germany
Fax: +49-7247-82-6368
E-mail: eichhoefer@int.fzk.de

* Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
Engesserstrasse 15, Geb. 30.45
D-76128 Karlsruhe / Germany
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

Br) mit monosilyliertem Phenylselenan $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}_3$ in einem Verhältnis von 1:3 hergestellt werden. (Schema 2).



Schema 2

Kristallstrukturen

$\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ (**1**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, während die homotype Verbindung des Selen, das $\text{Bi}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$ (**2**), in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisiert. Die Moleküle in den asymmetrischen Einheiten unterscheiden sich dabei für **1** und **2** hauptsächlich in der Anordnung der Phenylringe während die Bi–E-Bindungsabstände und E–Bi–E-Bindungswinkel (E = S, Se) nur geringfügig voneinander abweichen (Tabelle 1 und Tabelle 2). In Abbildung 1 ist exemplarisch für **1** und

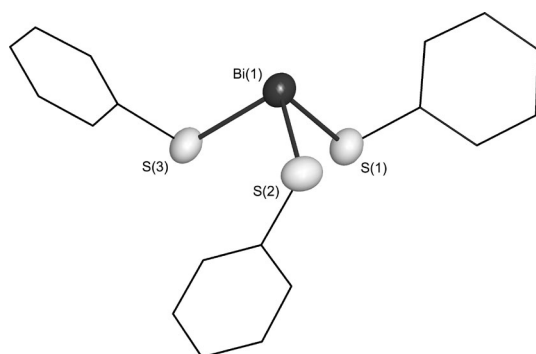


Abbildung 1 Molekülstruktur eines Moleküls der asymmetrischen Einheit von **1** im Kristall (ohne H-Atome). Die Bismut- und Schwefelatome sind mit thermischen Auslenkungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 1 Intramolekulare Abstände/pm von **1**, **2** und **3** im Kristall.

Bi(SC ₆ H ₅) ₃					
Bi(1)–	S(1)	258,2(4)	Bi(3)–	S(7)	258,5(4)
	S(2)	257,9(4)		S(8)	253,0(4)
	S(3)	255,2(4)		S(9)	255,7(4)
Bi(2)–	S(4)	257,0(4)	Bi(4)–	S(10)	261,0(4)
	S(5)	253,4(4)		S(11)	256,6(4)
	S(6)	257,7(4)		S(12)	255,5(4)
Bi(SeC ₆ H ₅) ₃					
Bi(1)–	Se(1)	270,4(1)	Bi(2)–	Se(4)	271,6(6)
	Se(2)	270,9(5)		Se(5)	270,3(1)
	Se(3)	268,5(1)		Se(6)	266,5(1)
Bi(S-4-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃					
Bi(1)–	S(1)	257,0(3)			
	S(2)	256,2(3)			
	S(3)	256,1(3)			

Tabelle 2 Bindungswinkel/° von **1**, **2** und **3** im Kristall.

$\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$			
S(3)–Bi(1)–S(2)	99,43(1)	S(8)–Bi(3)–S(9)	83,84(1)
S(3)–Bi(1)–S(1)	83,20(1)	S(8)–Bi(3)–S(7)	99,97(1)
S(2)–Bi(1)–S(1)	95,50(1)	S(9)–Bi(3)–S(7)	96,24(1)
S(5)–Bi(2)–S(4)	85,07(1)	S(12)–Bi(4)–S(11)	99,90(1)
S(5)–Bi(2)–S(6)	100,42(1)	S(12)–Bi(4)–S(10)	83,40(1)
S(4)–Bi(2)–S(6)	96,57(1)	S(11)–Bi(4)–S(10)	96,16(1)
$\text{Bi}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$			
Se(3)–Bi(1)–Se(1)	100,66(3)	Se(6)–Bi(2)–Se(5)	101,27(3)
Se(3)–Bi(1)–Se(2)	82,76(3)	Se(6)–Bi(2)–Se(4)	83,74(3)
Se(1)–Bi(1)–Se(2)	96,16(3)	Se(5)–Bi(2)–Se(4)	97,56(3)
$\text{Bi}(\text{S}-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$			
S(3)–Bi(1)–S(2)	89,70(1)		
S(3)–Bi(1)–S(1)	91,82(1)		
S(2)–Bi(1)–S(1)	90,11(1)		

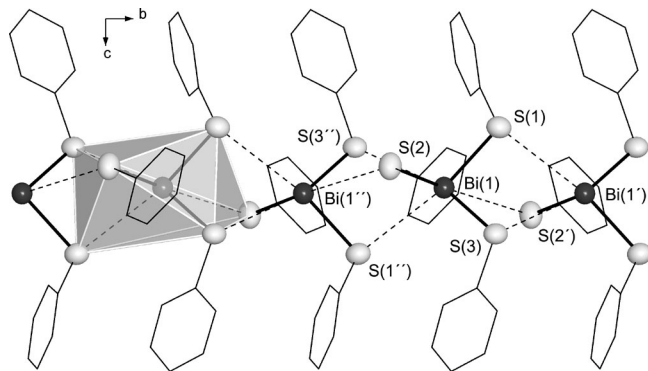
2 die Molekülstruktur in einem Molekül der asymmetrischen Einheit von **1** gezeigt. Das Bismutatatom (Bi(1)) wird von drei Schwefelatomen (S(1) – S(3)) der Phenylthiolatoliganden koordiniert, wobei die Geometrie der einer trigonalen Pyramide entspricht, in der die Schwefelatome und das Bismutatatom die Eckpositionen besetzen. Die E–Bi–E-Bindungswinkel zeigen für **1** Werte zwischen 83,40(1)° und 100,42(1)° und für **2** zwischen 82,76(3)° und 101,27(3)°. Die Bi–E-Abstände (Bi–S: 253,0(4) bis 261,0(4) und Bi–Se: 266,5(1) bis 271,6(6) pm) sind vergleichbar mit denen in Verbindungen wie $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ (Bi–S: 253,2(2) bis 258,4(2) pm) [4], $\text{Bi}(\text{S}-2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ (Bi–S: 255,4(7) bis 256,9(8) pm) [5] und $[\text{Bi}_4(\text{SeC}_6\text{H}_5)_{13}]^-$ (Bi– μ_1 -Se: 264,6(4) bis 273,7(4) pm, Bi– μ_2 -Se: 289,0(3) bis 333,7(3) pm) [10] und sind annähernd gleich der Summe der Kovalenzradien (Bi–S: 254 pm, Bi–Se: 267 pm) [11]. Neben den drei intramolekularen Bi–E-Bindungen (kurze Abstände) sind in **1** und **2** jeweils noch drei längere Bi–S- (347,0(1) bis 358,3(1) pm) bzw. Bi–Se-Abstände (346,6(1) bis 357,2(1) pm) vorhanden, die deutlich kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien der beteiligten Atome (Bi–S: 425 pm, Bi–Se: 440 pm) (Tabelle 3).

Unter Berücksichtigung dieser schwachen Bi-E-Wechselwirkungen ergibt sich für die Bismutatome eine stark verzerrte, oktaedrische (3+3) Koordination, wobei die Oktaeder im Kristall über Flächen zu einer 1-dimensionalen Kette verknüpft sind (Abbildung 2). Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie in den Kristallen kommt es dabei in **1** zur Ausbildung von drei und in **2** zur Bildung von zwei kristallographisch unterschiedlichen Ketten (ohne Abbildung), die sich wie oben erwähnt durch die Anordnung der Phenylliganden unterscheiden. Ein interessanter Aspekt ist, dass der Mittelwert über alle Bi–S/Se-Abstände (**1**: 304 pm, **2**: 312 pm) nur geringfügig größer ist als die Summe der Ionenradien (296 pm, 294 pm) [12].

Intermolekulare Bi–S-Wechselwirkungen zwischen $[\text{Bi}(\text{SR})_3]$ -Einheiten mit vergleichbaren Bi–S-Abständen von 332,3(2) pm wurden ebenfalls in dimerem $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ beobachtet [5].

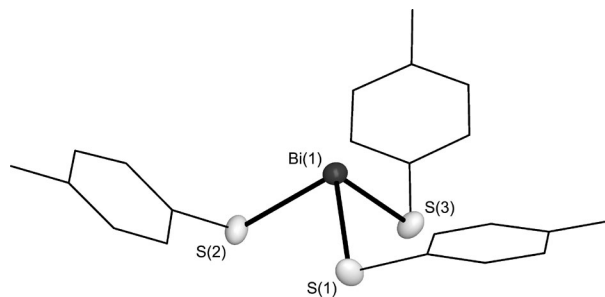
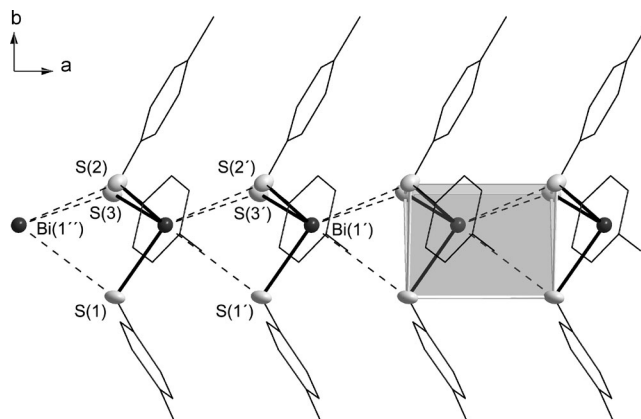
Tabelle 3 Intermolekulare Abstände/pm von **1**, **2** und **3** im Kristall.

Bi(SC ₆ H ₅) ₃					
Bi(1)–	S(1′)	347,0(1)	Bi(3)–	S(4′)	347,0(1)
	S(2′)	356,2(1)		S(5′)	351,2(1)
	S(3′)	348,7(1)		S(6′)	357,0(1)
Bi(2)–	S(7′)	354,1(1)	Bi(4)–	S(10′)	342,7(1)
	S(8′)	353,6(1)		S(11′)	358,3(1)
	S(9′)	350,4(1)		S(12′)	352,0(1)
Bi(SeC ₆ H ₅) ₃					
Bi(1)–	Se(1′)	356,7(1)	Bi(2)–	Se(4′)	346,6(1)
	Se(2′)	357,2(1)		Se(5′)	355,5(1)
	Se(3′)	347,3(1)		Se(6′)	349,2(1)
Bi(S-4-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃					
Bi(1)–	S(1′)	348,9(1)			
	S(2′)	349,1(1)			
	S(3′)	351,4(1)			

**Abbildung 2** Beispiel einer 1-dimensionalen Kette von $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ Molekülen entlang b im Kristall von **1**. Die intramolekularen Bi–S-Bindungen sind mit durchgezogenen, und die schwach intermolekularen Bi–S-Wechselwirkungen mit gestrichelten Linien gezeichnet. (Bi(1)–S(1''): 347,0(1), Bi(1)–S(2'): 356,2(1), Bi(1)–S(3''): 348,7(1) pm). Die Bismut- und Schwefelatome sind mit thermischen Auslenkungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In **3** wird das Bismutatatom von drei (S-4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)-Liganden koordiniert, wobei auch hier die Schwefelatome der drei 4-Toluolthiolatoliganden zusammen mit dem Bismutatatom eine trigonale Pyramide allerdings mit drei annähernd gleichen S–Bi–S-Winkel im Bereich von 89,70–91,82° bilden (Abbildung 3).

Auch in **3** sind neben den drei kovalenten Bi–S-Bindungen (256,1(3) bis 257,0(3) pm) drei zusätzliche längere Bi–S-Abstände (348,9(7) bis 351,4(9) pm) zwischen den Schwefelatomen der 4-Toluolthiolatoliganden eines $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ Moleküls und dem Bismutatatom des nächsten $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ Moleküls vorhanden. Damit kommt es ebenfalls zu einer 1-dimensionalen Anordnung der Moleküle im Kristall, die sich allerdings von der in **1** und **2** gefundenen unterscheidet. In **3** sind die $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ Moleküle in Bezug auf die S_3 -Grundflä-

**Abbildung 3** Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne H-Atome). Die Bismut- und Schwefelatome sind mit thermischen Auslenkungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.**Abbildung 4** 1-dimensionale Kette von **3** im Kristall. Die durchgezogenen Linien zeigen die intramolekularen Bi–S-Bindungen, während die gestrichelte Linien die schwachen intermolekularen Bi–S-Wechselwirkungen (Bi(1)–S(1''): 349,08(5), Bi(1)–S(2''): 348,96(9), Bi(1)–S(3''): 351,38(9) pm) zwischen den $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ Molekülen veranschaulichen. Die Bismut- und Schwefelatome sind mit thermischen Auslenkungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

che der BiS_3 -Pyramide parallel hintereinander angeordnet (Abbildung 5a). Damit verbrücken die $\mu_2\text{-S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4^-$ Liganden (S(1)–S(3)) in **3** entlang der Kette gleichmäßig mit drei kurzen Abständen zur einen Seite (Bi(1)) und drei langen Abständen zur anderen Seite (Bi(1'')). Es ergibt sich somit für die Schwefelatome ein über parallele Dreiecksflächen verknüpfter durchgehender Strang aus trigonalen Prismen, in denen die Bismutatome entlang a um 66 pm aus den zentralen Positionen verschoben sind (Abbildung 4). Auffällig dabei ist die ekliptische und parallele Anordnung der aromatischen Reste entlang der a -Achse. In **1** und **2** verlaufen die Ketten der pyramidalen $\text{Bi}(\text{EPh})_3$ Moleküle dagegen entlang der 2_I -Schraubenachse (Abbildung 5b). Die S_3 -Flächen zeigen dabei jeweils in jedem nächsten Molekül um 180° gedreht vom Zentrum der Kette, welches durch die Bismutatome gebildet wird, schräg nach außen.

Das einsame Elektronenpaar von Bi^{3+} hat aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen 6p und 6s-Orbitalen einen ausgeprägten s-Charakter. Im Einklang damit liegen die S–Bi–S-Bindungswinkel in **3** nahe bei 90°, was auf

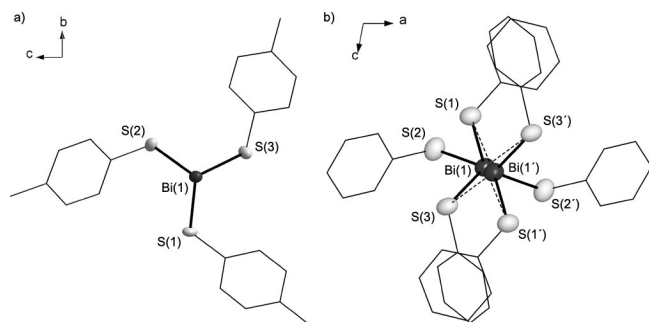


Abbildung 5 Projektion einer Kette von trigonal pyramidalen **1** längs der kristallographischen b -Achse (a) und **3** längs der kristallographischen a -Achse (b). Die Bismut- und Schwefelatome sind mit thermischen Auslenkungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

einen starken p -Charakter der beteiligten Orbitale am Bi^{3+} schließen lässt. Die Einbeziehung der intermolekularen Wechselwirkungen führt in **1–3** zu einer Erhöhung der Koordinationszahlen am Bismut von drei auf sechs. Die Verzerrung der entstehenden Koordinationspolyeder kann dann als Einfluss des freien Elektronenpaares betrachtet werden. In diesem Zusammenhang haben *Liebau* und *Wang* kürzlich beobachtet, dass die Verzerrung der Koordinationspolyeder von schweren Hauptgruppenelementen mit Abweichungen in den berechneten Valenzbindungssummen (bond valence sum, BVS) korreliert [13]. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen berechnen sich anhand Gleichung (1) nach *Brown* und *Altermatt* [14], für die sechsfach koordinierten Bismutatome in **1–3** Valenzbindungssummen von **1**: 3,24; **2**: 3,32 und **3**: 3,28 (D_{ij} : experimentell bestimmte Bindungslängen zwischen Zentralatom i und Liganden j ; $r_0(\text{Bi}-\text{S})$: 257 pm, $r_0(\text{Bi}-\text{Se})$: 270 pm, $b = 37$ pm), die deutlich von dem erwarteten Wert von drei abweichen.

$$(BVS)_i = \sum_j \exp[(r_0 - D_{ij}) / b] \quad (1)$$

Optische Spektren

Die UV-VIS Spektren von **1** und **2** in MeCN sind in Abbildung 6 wiedergeben. Die Spektren zeigen Absorptionsbanden im Bereich von 220 bis 500 nm. Für **1** ist eine erste Absorptionsbande im Bereich von 390 nm erkennbar. Weiterhin findet man eine schwache Schulter bei 280 nm und bei 240 nm vermutlich den $\pi - \pi^*$ -Übergang des SC_6H_5^- -Liganden. Das Spektrum von **3** zeigt einen identischen Verlauf und wird deswegen nicht abgebildet. Für **2** ($c = 2,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L) erkennt man eine schwache Bande bei 398 nm ($\epsilon = 3,46 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und danach einen nahezu konturlosen Anstieg der Absorption mit abnehmender Wellenlänge. Im Bereich von 300 nm ($\epsilon = 1,27 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ist eine Schulter erkennbar und im weiteren Verlauf ist vermutlich der $\pi - \pi^*$ -Übergang des SeC_6H_5^- -Liganden bei 237 nm ($\epsilon = 3,36 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu sehen.

Tabelle 4 Kristallographische Daten von $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ (**1**), $\text{Bi}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$ (**2**) und $\text{Bi}(\text{S}-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (**3**). Die Datensammlungen wurden mit einem Flächendetektor STOE IPDS II und $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt.

	1	2	3
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BiS}_3$	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BiSe}_3$	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BiS}_3$
Molgewicht/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	536,46	677,16	578,54
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1$
Messtemperatur/K	150(2)	190(2)	200(2)
a /pm	2028,4(4)	2104,0(4)	426,09(9)
b /pm	874,1(2)	862,3(2)	2037,8(4)
c /pm	4003,8(8)	2103,8(4)	1207,2(2)
β /°	101,10(3)	108,30(3)	92,76(3)
Volumen / 10^6 pm^3	6966(2)	3635,2(13)	1047,0(4)
Z	16	8	2
ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,064	2,475	1,835
$\mu_{(\text{Mo-K}\alpha)}$ / mm^{-1}	10,477	15,701	8,720
$F(000)$	4064	6078	556
Messbereich 2 θ /°	48	50	45
Gemessene Reflexe	24278	21598	3342
Unabhängige Reflexe	10201	6255	2420
Verfeinerte Parameter	793	397	226
R_{int}	0,1042	0,0673	0,0642
Flack-Parameter			−0,011(12)
Restelektronendichte/ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	2,752/ −2,457	1,571/ −2,602	1,335/ −1,994
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0,0611	0,0470	0,0410
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0,1751	0,1233	0,1073

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

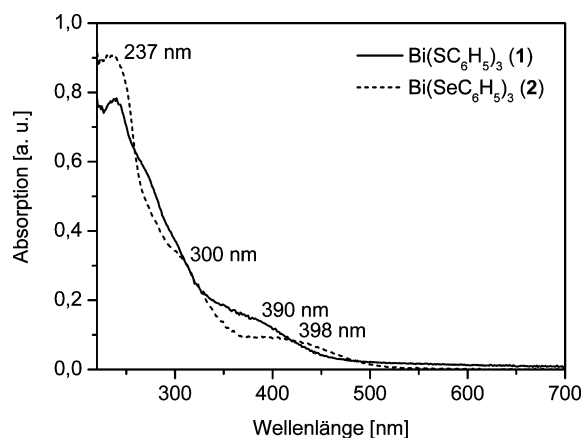


Abbildung 6 UV-VIS Spektren von **1** und **2** in MeCN.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und von Sauerstoffspuren befreitem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Ethanol wurde über Magnesium, Diethylether über Natrium/Benzophenon getrocknet und anschließend destilliert. $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}_3$ wurde anhand der Literaturvorschrift hergestellt [15]. Die UV-VIS Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN ELMER Spektrometer Lambda 900 gemessen.

$\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ (1**):** 1,32 g (3,42 mmol) $\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3$ werden in 135 mL EtOH gelöst und auf 80 °C erhitzt. Unter Rühren pipettiert man 1,08 mL (10,2 mmol) HSC_6H_5 hinzu, worauf sich die Lösung gelb verfärbt. Die Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Dabei bilden sich orangefarbene Kristalle von **1**. Ausbeute: 1,76 g (96 %). $C_{18}H_{15}BiS_3$ (536,48): Ber. (gef.): C: 40,30 (40,17), H: 2,82 (2,82) %.

1H -NMR (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 7,38 (d, 6 H, $H^{2,6}$ von C_6H_5), 7,02 (m, 6 H, $H^{3,5}$ von C_6H_5), 6,82 (m, 3 H, H^4 von C_6H_5) ppm. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 137,3 (s, C^i von C_6H_5), 134,52 (s, C^o von C_6H_5) ppm. IR (KBr): ν = 475,75 (s), 683,29 (s), 734,37 (s), 998,71 (m), 1022,53 (m), 1077,47 (m), 1433,91 (s), 1472,49 (s), 1575,69 (m), 1652,80 (w), 1700,05 (w), 1868,80 (w), 1942,09 (w), 2339,38 (m), 2361,13 (m), 3065,81 (w) cm^{-1} .

Bi(SeC₆H₅)₃ (2): 0,45 g (1,0 mmol) BiBr₃ werden in 25 mL Et₂O gelöst und unter Rühren werden 0,73 mL (3,0 mmol) Se(C₆H₅)-SiMe₃ hinzu pipettiert worauf sich die Lösung rot färbt. Die Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde gerührt und 12 h stehen gelassen. Dabei bilden sich rote Kristalle von **2**. Ausbeute: 0,28 g (62 %). $C_{18}H_{15}BiSe_3$ (677,16): Ber. (gef.): C: 31,93 (31,91), H: 2,23 (2,12) %.

1H -NMR (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 7,41 (d, 6 H, $H^{2,6}$ von C_6H_5), 6,99 (m, 6 H, $H^{3,5}$ von C_6H_5), 6,84 (m, 3 H, H^4 von C_6H_5) ppm. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 138,62 (s, C^i von C_6H_5) ppm. ^{77}Se -NMR (76,3 MHz, 25 °C, C_6D_6) δ = 291,35 ppm. IR (KBr): ν = 459,01 (w), 663,44 (w), 686,58 (m), 731,9 (s), 1019,26 (m), 1067,47 (w), 1433,91 (s), 1472,48 (s), 1570,84 (m), 1636,41 (w), 1734,77 (w), 1796,48 (w), 1863,02 (w), 1946,91 (w), 3050,06 (w), 3065,49 (w) cm^{-1} .

Bi(S-4-CH₃C₆H₄)₃ (3): 0,77 g (1,99 mmol) Bi(OOCCH₃)₃ werden in 80 mL MeCN gelöst und auf 80 °C erhitzt. In einem zweiten Schlenkgefäß werden 0,75 g (6,04 mmol) HS-4-CH₃C₆H₄ in 5 mL MeCN gelöst und langsam unter Rühren zu der Bi(OOCCH₃)-Lösung hinzu pipettiert. Die rote Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bilden sich rote Nadeln von **3**. Ausbeute: 0,87 g (75 %). $C_{21}H_{21}BiS_3$ (578,54) Ber. (gef.): C: 43,59 (43,45), H: 3,66 (3,50) %.

1H -NMR (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 7,35 (d, 6 H, $H^{2,6}$ von C_6H_4Me), 6,86 (d, 6 H, $H^{3,5}$ von C_6H_4Me) und 2,18 (s, 9 H, 4-MeC₆H₄) ppm. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 139,02 (s, C^i von C_6H_4Me), 137,38 (s, $C^{2,6}$ von C_6H_4Me), 130,95 (s, $C^{3,5}$ von C_6H_4Me), 130,10 (s, C^4 von C_6H_4Me) und 21,42 (s, 4-MeC₆H₄) ppm. IR (KBr): ν = 418,95 (w), 488,12 (s), 668,14 (m), 801,95 (s), 1018,25 (m), 1084,02 (m), 1179,22 (w), 1395,42 (w), 1457,03 (s), 1485,47 (w), 1506,42 (w), 1539,84 (m), 1559,03 (w), 1635,44 (w), 1652,95 (m), 1684,32 (w), 1700,05 (w), 1733,95 (w), 1917,99 (w), 2340,37 (w), 2360,30 (w), 2912,17 (w), 3014,39 (w) 3066,45 (w) cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse

Die Datensammlungen wurden mit einem STOE IPDS II Diffraktometer (MoK α -Strahlung) durchgeführt. Die Strukturlösungen und -verfeinerungen erfolgten mit den Programmen SHELXS und SHELXL des Programmpaketes SHELXTL PC [16]. Die Molekülbilder wurden mit Hilfe von DIAMOND angefertigt [17].

Die Bi-, S-, Se- und C-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen wur-

den berechnet. In **1** sind die C-Atome C53, C54 und C77 fehlgeordnet gerechnet worden. CCDC-656633 (**1**), -656634 (**2**), -656635 (**3**) enthält 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 erhältlich.

Diese Arbeit wurde von der Deutsche Forschungsgemeinschaft (Zentrum für Funktionelle Nanostrukturen) gefördert.

Literatur

- [1] M. E. Peach, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 1390; H. Gilman, H. L. Yale, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2880.
- [2] K. M. Anderson, C. J. Baylies, A. H. M. Monowar Jahan, N. C. Norman, A. Guy Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3270.
- [3] M. Muller, R. J. H. Clark, R. S. Nyholm, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 369; M. E. Peach, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2699; L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman, *Polyhedron* **1995**, *14*, 311.
- [4] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2129.
- [5] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. D. Hernandez, R. A. Jones, L. L. Rand, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2972.
- [6] M. Wieber, U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 47.
- [7] P. Boudjouk, M. P. Remington, D. G. Grier, B. R. Jarabek, G. J. McCarthy, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3538.
- [8] M. Bochmann, X. Song, M. B. Hursthouse, A. Karaulov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1649.
- [9] G. G. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2601.
- [10] J. F. Corrigan, M. W. DeGroot, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1235.
- [11] Für die Berechnung der Kovalenzradien wurden für S und Se die thermochemischen Radien von HS⁻ und HSe⁻ verwendet. H. D. B. Jenkins, K. P. Thakur, *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 76; J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie-Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **2003**, S. 138.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [13] F. Liebau, X. Wang, *Acta Crystallogr.* **2007**, *B63*, 216.
- [14] L. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244.
- [15] N. Miyoshi, H. Ishii, K. Kondo, S. Mui, N. Sonoda, *Synthesis* **1979**, 301; Thomas Schaub, *Dissertation* **2006**, Universität Karlsruhe.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELX-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [17] K. Brandenburg, DIAMOND Version 3.1d, *Visual Crystal Structure Information System*, Bonn, **2005**.