

Synthese und Einkristallröntgenstrukturanalyse von Bromdi(isopropenyl)bismutan

Herbert Schumann* und Stefan H. Mühle

Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1998.

Inhaltsübersicht. Tri(isopropenyl)bismutan (**1**) reagiert mit Brom zu Bromdi(isopropenyl)bismutan (**2**) und Dibrom(isopropenyl)bismutan (**3**). Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **2** (monoklin, $P2_1/c$; $a = 1058.6(3)$, $b = 1127.0(3)$, $c = 1561.3(4)$ pm und $\beta = 109.26(2)^\circ$; $Z = 8$ Moleküle; $d_c = 2.803$ g/cm³; $R = 0.059$) zeigt das Vorliegen zweier, kristallog-

graphisch unabhängiger Moleküle, die über Bi–Br···Bi Brücken (Bi–Br 282.3(2) und 284.7(2) pm; Br···Bi 302.9(2) und 303.6(2) pm) zu helikalen, parallel zur b-Achse ausgerichteten Ketten assoziiert sind. Jede Windung der Helix (360°) besteht aus vier Molekülen und entspricht der Länge der b-Achse (1127.0(3) pm).

Synthesis and Single Crystal X-Ray Structure Analysis of Bromodi(isopropenyl)bismuthane

Abstract. Tri(isopropenyl)bismuthane (**1**) reacts with bromine to form bromodi(isopropenyl)bismuthane (**2**) and dibromo(isopropenyl)bismuthane (**3**). The single crystal X-ray structure determination of **2** (monoclinic, $P2_1/c$; $a = 1058.6(3)$, $b = 1127.0(3)$, $c = 1561.3(4)$ pm, and $\beta = 109.26(2)^\circ$; $Z = 8$ molecules; $d_c = 2.803$ g/cm³; $R = 0.059$) shows two crystallographically independent molecules which are connected by Bi–Br···Bi bridges (Bi–Br 282.3(2) and

284.7(2); Br···Bi 302.9(2) and 303.6(2) pm) forming helical chains directed along the b-axis of the unit cell. Every turn of the helix (360°) consists of four molecules and corresponds to the length of the b-axis (1127.0(3) pm).

Keywords: Bismuth; bromodi(isopropenyl)bismuthane; dibromo(isopropenyl)bismuthane; tri(isopropenyl)bismuthane; crystal structure; Bi–Br···Bi bridge; helix

Einleitung

Obgleich die ersten metallorganischen Verbindungen des dreiwertigen Bismuts bereits 1887 von A. Marquart dargestellt wurden [1], ist das Interesse an anorganischen und organischen Bismutverbindungen wegen ihres wirkungsvollen Einsatzes in der organischen Synthese [2] erst in den beiden letzten Jahrzehnten erheblich gestiegen. Bisher sind nur wenige Einkristallröntgenstrukturbestimmungen von aliphatischen Organobismutverbindungen bekannt [3, 4, 5] und noch keine von einem aliphatischen Di(organyl)-halogenbismutan. Im Hinblick auf eine mögliche Verwendung von Halogenbismutanen als Synthesebausteine für organometallische Makromoleküle [6 a, 6 b] interessierte uns besonders die Darstellung von Bromdi(isopropenyl)bismutan (**2**). Dibrom(isopropenyl)bismutan wurde bereits 1963 durch Reaktion von Tri(isopropenyl)bismutan mit Brom dargestellt [7]. Charakteristisch für alle Verbindungen der dreiwertigen Elemente As, Sb, und Bi sind deren σ -Donor- und

π -Akzeptoreigenschaften, die sie nicht nur zu interessanten Komplexliganden machen [8, 9, 10], sondern auch der Anlaß dafür sind, daß in den Kristallstrukturen halogen-, sauerstoff- oder stickstoffhaltiger Derivate dieser Elemente häufig intermolekulare Brückenbindungen vorliegen [3, 4, 9, 11, 12, 13]. Ausnahmen bilden Verbindungen, die sterisch anspruchsvolle Liganden enthalten und durch intramolekulare Koordination stabilisiert sind [14]. α -Alkenylliganden wirken möglicherweise schwach stabilisierend auf die Bi–C σ -Bindung [15], analog zu den stabileren Bismutanen mit aromatischen Liganden [16].

Ergebnisse und Diskussion

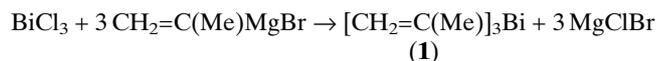
Synthese

Bromdi(organyl)- und Dibrom(organyl)bismutane lassen sich durch Komproportionierung von Bismut(III)-halogeniden mit Tri(organyl)bismutanen [4, 11], durch Umsetzung von Tri(organyl)bismutanen mit der jeweils entsprechenden Menge Brom [17, 18] oder durch Teilalkylierung von Bismut(III)-halogeniden darstellen [11]. Diiod(methyl)bismutan wurde auch auf direktem Wege aus metallischem Bismut und Methyljodid im Autoklaven erhalten [5]. Die Tri(organyl)bismutane ihrerseits werden durch Umset-

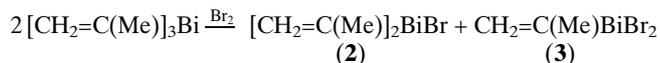
* Prof. Dr. H. Schumann
Institut für Anorg. u. Analyt. Chemie,
Sekt. C2, der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135
D-10623 Berlin

zung von Bismut(III)-halogeniden mit den entsprechenden Grignard- oder Organolithiumverbindungen synthetisiert [19]. Die Synthese von Halogenbismutanen aus Tri(organyl)bismutanen führt zu höheren Ausbeuten als die Teilalkylierung von Bismut(III)-halogenid.

Das von uns zur Darstellung von Bromdi-(isopropenyl)bismutan benötigte Tri(isopropenyl)bismutan (**1**) erhielten wir als gelbe Flüssigkeit durch Umsetzung von Bismut(III)-chlorid mit Isopropenylmagnesiumbromid in Diethylether in maximal 41% Ausbeute.



Die Reaktion von **1** mit Brom bei -60°C in Hexan/ CCl_4 führt zur Bildung eines Gemisches aus Bromdi(isopropenyl)bismutan (**2**) und Dibrom(isopropenyl)bismutan (**3**).



Beide Halogenbismutane sind in dem verwendeten Lösungsmittelgemisch nur in geringem Maße löslich und fallen während der Reaktion als hellgelbe Feststoffe aus. Das Verhältnis von Monobrom- zu Dibrombismutan ist abhängig von der zugegebenen Menge Brom und den Reaktionsbedingungen. Es verschiebt sich zugunsten von **2** bei Verwendung von Brom im Unterschuß und langsamer Bromzugabe in Verbindung mit einer guten Durchmischung des Reaktionsgemisches. Kleine Mengen an reinem **2** können aufgrund seiner im Vergleich zu **3** höheren Löslichkeit in Hexan abgetrennt und auch aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert werden. Beide Halogenbismutane lösen sich gut in DMSO aber nur gering in CHCl_3 . Die Alkylbismutverbindungen **1**, **2** und **3** sind lichtempfindlich und scheiden bei Aufbewahrung unter Tageslicht nach etwa zwei Tagen metallisches Bismut ab.

Einkristallröntgenstrukturanalyse von **2**

Einkristalle von **2** wurden durch Umkristallisieren aus Hexan bei -28°C erhalten. Die ORTEP-Darstellung (Abb. 1) zeigt im asymmetrischen Teil der Elementarzelle zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle, die über Bi-Br \cdots Bi Brücken helixartig miteinander verknüpft sind (Abb. 1). Die Helices sind in Richtung der b-Achse ausgerichtet (Abb. 2). Jede Windung einer Helix (360°) besteht aus vier assoziierten Molekülen und weist alternierend nahezu lineare Br \cdots Bi-Br ($172.75(6)$ und $175.26(6)^\circ$) und nahezu rechtwinklige Bi-Br \cdots Bi ($92.41(6)$ und $102.69(6)^\circ$) Einheiten auf. Die Ausdehnung einer Windung entspricht mit $11.270(3)$ Å der Länge der b-Achse der Elementarzelle. Entlang der c-Achse folgen abwech-

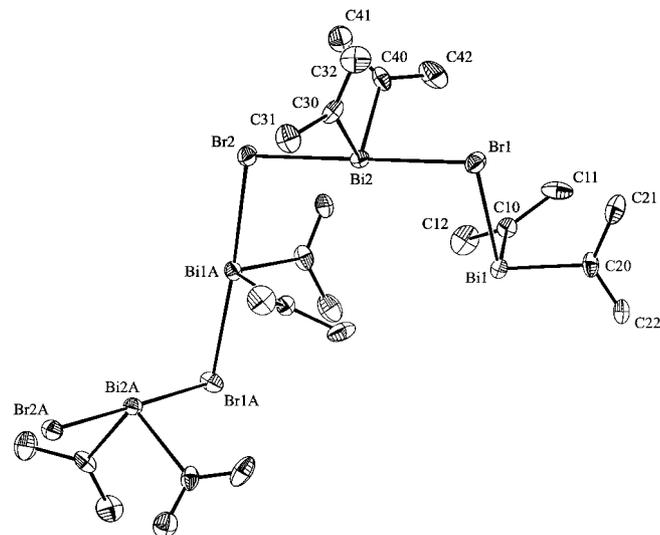


Abb. 1 ORTEP-Darstellung [30] von **2** (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Winkel (in $^\circ$) mit Standardabweichungen: Bi1-Br1 2.823(2); Bi1 \cdots Br2' 3.029(2); Bi2-Br2 2.847(2); Bi2 \cdots Br1 3.036(2); Bi1-C10 2.31(2); Bi1-C20 2.26(2); Bi2-C30 2.23(2); Bi2-C40 2.31(2); Br1-Bi1 \cdots Br2' 172.75(6); Br2-Bi2 \cdots Br1 175.26(6); Bi1-Br1 \cdots Bi2 92.41(6); Bi2-Br2 \cdots Bi1' 102.69(6); C20-Bi1-C10 98.2(7); C30-Bi2-C40 95.0(7); C10-Bi1 \cdots Br2' 86.8(5); C20-Bi1 \cdots Br2' 94.0(5); C30-Bi2 \cdots Br1 86.7(5); C40-Bi2 \cdots Br1 92.2(5); C30-Bi2-Br2 89.3(5); C40-Bi2-Br2 90.6(5). Angew. Symmetrieeoperationen: ')-x, y+0.5, -z+0.5 und ") -x, y-0.5, -z+0.5.

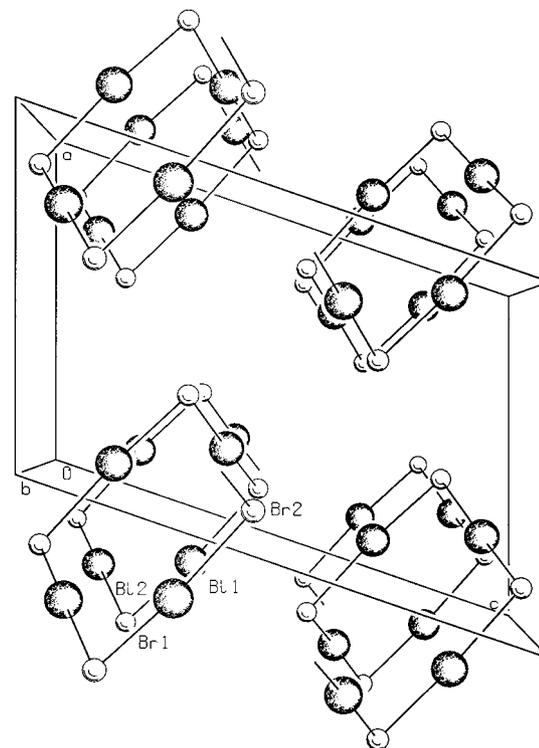


Abb. 2 Darstellung der helikal verknüpften Bi-Br \cdots Einheiten mit Blickrichtung entlang der b-Achse der Elementarzelle von **2**.

sind rechts- und linksgängige Helices aufeinander. Zwischen ihnen bestehen interhelikale Bi...Br₂ Kontakte, deren Länge mit 3.880(2) Å kürzer ist als der entsprechende van der Waals Abstand von 4.00 Å [20]. Die Koordinationsgeometrie um das Bismutatome gleicht bei Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Bismut einer pseudo-trigonalen Bipyramide mit den Bromatomen in axialer und den Alkenylliganden und dem freien Elektronenpaar in äquatorialer Stellung. Die intramolekularen Bi–Br Bindungen in **2** sind mit 2.823(2) Å und 2.847(2) Å aufgrund der intermolekularen Bi–Br...Bi Brückenbildung (Bi...Br 3.029(2) Å und 3.036(2) Å) länger als in BiBr₃ (2.63(2) Å) [21]. Diese Erkenntnis wird durch die Kristallstruktur von 2,4,6-Me₃C₆H₂BiBr₂ bestätigt, die intermolekulare Bi–Br...Bi Brückenbindungen vergleichbarer Geometrie (Bi–Br 2.813 Å, Bi...Br 3.02 Å, Bi–Br...Bi 100.5° und Br...Bi–Br 171.9°) aufweist und außerdem nicht verbrückende Bi–Br Bindungen enthält (Bi–Br 2.613 Å) [11]. Die Bi–C Bindungen unterscheiden sich mit einer Länge zwischen 2.23(2) und 2.31(2) Å nur geringfügig von Bi–C Bindungen anderer Organobismutverbindungen. Die längeren Bi–C Bindungen in Bi[CH(SiMe₃)₂]₃ (Bi–C, 2.306–2.347(14) Å) [3] und die kürzeren Bi–C Bindungen in 2,4,6-Me₃C₆H₂BiBr₂ (Bi–C, 2.20–2.25(3) Å) [11] sind möglicherweise mit sterischen bzw. elektronischen Effekten zu erklären. Die Bi–C Standardbindungslänge beträgt nach Literaturangaben 2.27 Å [22].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Stickstoffatmosphäre unter Anwendung der Schlenk-Technik im Abzug durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unmittelbar vor dem Gebrauch über Natrium in Gegenwart von Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. Die Darstellung von Isopropenylmagnesiumbromid, (C₃H₅)MgBr, erfolgte nach Literaturangaben [19]. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem ARX200 und einem ARX400 der Firma Bruker, die der Massenspektren an einem MAT 311A der Firma Varian. Die Elementaranalysen wurden an einem Series II CHNS/O Analyzer 2400 von Perkin-Elmer durchgeführt.

[CH₂=C(Me)]₃Bi (1). Zu 45.33 g (312 mmol) C₃H₅MgBr gelöst in 260 ml Diethylether werden bei 0 °C unter Rühren in kleinen Portionen 32.8 g (104 mmol) BiCl₃ entweder als Feststoff oder als Suspension in 100 ml Diethylether gegeben (käuflich erwerbliches Bismut(III)chlorid (98%) ist in Diethylether oder THF nicht vollständig löslich). Im Moment des Zusammentreffens der beiden Reagentien färbt sich das Reaktionsgemisch gelb und kurz darauf entsteht aufgrund teilweiser Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Bismut eine schwarze Suspension. Es wird eine Stunde unter Rückfluß und Lichtausschluß erhitzt und noch ein bis zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird vom ausgefallenen Magnesiumhalogenid und Bismut abfiltriert und vom Filtrat der größte Teil des Diethylethers bei Normaldruck abdestilliert. Das Produkt wird zusammen mit rest-

lichem Diethylether im Vakuum (10 mbar) destilliert, wobei zusätzlich schwarzes Bismut ausfällt. Gegen Ende der Destillation wird die Temperatur langsam bis auf 160 °C gesteigert. Durch Redestillation erhält man reines **1**. Ausbeute 14.0 g (41%), gelbe Flüssigkeit, Sdp. 62–64 °C/3 mbar.

C₉H₁₅Bi (332.20 g/mol) (**1**)

Elementaranalyse: C 32.03 (ber. 32.54); H 4.94 (4.55)%.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.97 ppm (qd, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, ²J(H,H) = 1.6 Hz, 3 H, (CH₃)C=CHH_{trans}), 5.67 (qd, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, ²J(H,H) = 1.6 Hz, 3 H, (CH₃)C=CH_{cis}H), 2.54 (dd, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz/1.4 Hz, 9 H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 161.88 ppm ((CH₃)C=CH₂), 126.32 ((CH₃)C=CH₂), 29.24 ((CH₃)C=CH₂).

MS (70 eV; 20 °C): m/z = 332 (M⁺, 3%), 291 (M⁺–C₃H₅, 6%), 250 ((C₃H₅)Bi⁺, 85%), 209 (Bi⁺, 100%), 41 (C₃H₅⁺, 19%), usw.

[CH₂=C(Me)]₂BiBr (2). 9.96 g (30 mmol) **1** (1.3facher Überschuß) werden in 50 ml Hexan gelöst und die Lösung auf –60 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 3.68 g (23 mmol) Br₂, gelöst in 30 ml gekühltem CCl₄, langsam unter Rühren zugetropft. Dabei bildet sich ein hellgelber Niederschlag. Nach beendeter Bromzugabe wird bei –60 °C 20 min weitergerührt und anschließend das Lösungsmittel vom ausgefallenen Feststoffgemisch, bestehend aus **2** und **3**, abdekantiert. Dieses wird bei –40 °C noch zweimal mit jeweils 15 ml Hexan gewaschen. Bei Raumtemperatur können geringe Mengen (<10%) reines **2** aufgrund seiner höheren Löslichkeit in Hexan von **3** abgetrennt und bei –28 °C umkristallisiert werden. Ausbeute 4.8 g eines Gemisches von **2** und **3**, hellgelbes Feststoffgemisch (**2** und **3**), Zers. 247–249 °C.

C₆H₁₀BiBr (371.03 g/mol) (**2**)

Elementaranalyse: C 18.47 (ber. 19.42); H 2.81 (2.72)%.

¹H NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.91–7.93 ppm (m, 2 H, (CH₃)C=CHH_{trans}), 6.27–6.28 (m, 2 H, (CH₃)C=CH_{cis}H), 2.94–2.95 (m, 6 H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR ([D₆]DMSO): δ = 188.06 ppm ((CH₃)C=CH₂), 127.07 ((CH₃)C=CH₂), 30.10 ((CH₃)C=CH₂).

MS (70 eV, 18 °C, ⁷⁹Br): m/z = 370 (M⁺, 3%), 329 (M⁺–C₃H₅, 2%), 291 (M⁺–Br, 3%), 288 (BiBr⁺, 40%), 250 (C₃H₅Bi⁺, 28%), 209 (Bi⁺, 57%), 41 (C₃H₅⁺, 100%), usw.

CH₂=C(Me)BiBr₂ (409.86 g/mol) (3)

¹H NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.72–9.75 ppm (m, 1 H, (CH₃)C=CHH_{trans}), 7.24–7.26 (m, 1 H, (CH₃)C=CH_{cis}H), 3.71–3.73 (m, 3 H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR ([D₆]DMSO): δ = 222.45 ppm ((CH₃)C=CH₂), 128.50 ((CH₃)C=CH₂), 31.68 ((CH₃)C=CH₂).

Einkristallröntgenstrukturanalyse von **2**

Die Kristalldaten, die Datensammlung und die Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Tabelle 2 beinhaltet die Atomkoordinaten. Einkristalle von **2** wurden durch Umkristallisieren aus einer gesättigten Hexanlösung bei –28 °C erhalten. Die Strukturbestimmung erfolgte an einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer (MoKα; ω-2θ scan) mit einer Tieftemperaturanlage bei –80(2) °C. Die Zellparameter wurden anhand von 25 Reflexen im Bereich 13° ≤ 2θ ≤ 35° ermittelt. An den Intensitäten des Rohdatensatzes wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt [23]. Systematische Auslöschungen der Strukturamplituden deuteten auf die monokline Raumgruppe P2₁/c hin. Die Positionen der Bismut- und Bromatome wurden mittels einer Pattersonsynthese bestimmt (SHELXS 86) [24]. Sukzessiv berechnete Differenzfouriersynthesen (SHELXL 93) [25] zeigten die Positionen der noch fehlenden Nichtwasserstoffatome und führten zur Strukturklärung.

Tabelle 1 Kristallographische Daten von **2**

Kristalldaten und Datensammlung:	
Formeleinheit	C ₆ H ₁₀ BiBr
Molekulargewicht (g mol ⁻¹)	371.0
Kristalldim. (mm ³)	0.48 × 0.45 × 0.21
Farbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Z (Formeleinheiten)	8
Zelldimensionen	a = 10.586(3) Å, b = 11.270(3) Å, c = 15.613(4) Å, β = 109.26(2)° V = 1758.4(8)
Zellvolumen (Å ³)	V = 1758.4(8)
Dichte, berechnet (g cm ⁻³)	ρ = 2.803
Wellenlänge (MoKα) (Å)	0.71069
2θ Meßbereich (°)	4 ≤ 2θ ≤ 53
F(000)	1312
μ(MoKα) (mm ⁻¹)	24.512
gemessene/unabh. Reflexe	3489/3238
Strukturverfeinerung:	
Reflexe mit F > 4σ (F)	2528
Daten/Restr./Parameter	3225/0/149
Restel-dichte, min./max. (e Å ⁻³)	-2.399/1.835
R ₁ F > 4σ (F)/gesamte Daten ^{a)}	0.059/0.080
wR ₂ F > 4σ (F)/gesamte Daten ^{b)}	0.144/0.168
Goodness-of-fit ^{c)} für F ²	1.012
Absorptionskor./min./max.	DIFABS/0.771/1.869

^{a)} $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$; ^{b)} $wR_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$;
^{c)} $\text{GOOF} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (n - p)]^{1/2}$

Tabelle 2 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **2**

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	U _{äq} ^{a)} [10 ⁻³ Å ²]
Bi1	1207(1)	154(1)	1857(1)	33(1)
Bi2	2514(1)	-2459(1)	3906(1)	34(1)
Br1	3667(2)	-337(2)	3221(1)	46(1)
Br2	1580(2)	-4569(2)	4503(1)	43(1)
C10	32(2)	82(2)	2938(12)	35(4)
C11	85(2)	197(2)	3399(14)	58(6)
C12	-61(2)	9(2)	308(2)	63(7)
C20	193(2)	192(2)	151(2)	44(5)
C21	311(3)	248(2)	218(2)	65(7)
C22	118(3)	248(2)	76(2)	57(6)
C30	454(2)	-328(2)	4245(13)	40(4)
C31	464(3)	-441(2)	378(2)	64(6)
C32	564(2)	-276(2)	487(2)	63(6)
C40	291(2)	-160(2)	532(2)	44(5)
C41	326(3)	-233(2)	608(2)	60(6)
C42	284(3)	-46(2)	531(2)	74(8)

^{a)} U_{äq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Kleinste-Fehlerquadrat Verfeinerung wurde anhand von 2528 unabhängigen Reflexen mit $F > 4\sigma(F)$ ausgeführt. Dabei wurde die Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.1038 P)^2]$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ minimiert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und die Wasserstoffatome in idealisierten Positionen (C-H = 0.96 Å) mit festen isotropen Temperaturfaktoren (U_{iso} = 0.08 Å²) berechnet. Atomstreufaktoren wurden der Literatur entnommen [26, 27, 28], ausgewählte Strukturparameter wurden bestimmt (PLATON) [29], und die ORTEP-Darstellung angefertigt (ZORTEP) [30]. Weitere Einzelheiten zur Einkristallröntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (FRG), unter Angabe des Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD-410339 angefordert werden.

Literatur

- [1] A. Marquardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 1516.
- [2] H. Suzuki, T. Ikegami, Y. Matano, *Synthesis* **1997**, 249.
- [3] B. Murray, J. Hvosllef, H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3421.
- [4] D. B. Mitzi, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7614.
- [5] S. Wang, D. B. Mitzi, G. A. Landrum, H. Genin, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 724.
- [6] a) H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 279; b) C. Gorman, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 295.
- [7] A. E. Bosirov, M. A. Osipova, A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1963**, 1507; *C. A.* **1963**, 14021.
- [8] H. Schumann, H. J. Breunig, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 87, 83.
- [9] J. M. Wallis, G. Muller, M. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 159.
- [10] G. Ciani, M. Moret, A. Fumagalli, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, 291.
- [11] G. Becker, J. Egner, M. Meiser, O. Mundt, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 941.
- [12] J. Müller, U. Müller, A. Loss, J. Lorberth, H. Donath, W. Massa, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1320.
- [13] K. H. Whitmire, J. C. Hutchison, A. L. McKnight, C. M. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1021.
- [14] C. Jones, L. M. Engelhardt, P. C. Junk, D. S. Hutchings, W. C. Patalinghug, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1560.
- [15] L. Maier, D. Seyferth, F. G. A. Stone, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5884.
- [16] L. D. Freedman, G. O. Doak, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 15.
- [17] M. Wieber, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bi-Organische Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1977, S. 46.
- [18] S. Samaan, in: *Houben-Weyl, Metallorg. Verbindungen As, Sb, Bi*, Band XIII/8, 1978, S. 608.
- [19] H. Gilman, J. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 935.
- [20] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1.
- [21] L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chem. Soc., Spec. Pub. 18, Supplement 1965, S. S4s.
- [22] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **1985**, 128, 21.
- [23] R. Fröhlich, *XCAD4, Program for data reduction*, Universität Münster **1994**.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXS 86, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen **1986**.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL 93, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen **1993**.
- [26] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr. A* **1968**, 24, 321.
- [27] D. T. Cromer, D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1891.
- [28] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175.
- [29] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, 46, 34.
- [30] L. Zsolnai, H. Pritzkow, *ZORTEP, Ortep-program for PC*, Universität Heidelberg **1994**.