



HAL
open science

Synthese und Charakterisierung von binären Molekülverbindungen der Gruppe 15 Elemente mit P2As2-, PSb2-, PBi2-, PBi3- und P2Bi4-Gerüst

Carsten von Hänisch, Sven Stahl

► **To cite this version:**

Carsten von Hänisch, Sven Stahl. Synthese und Charakterisierung von binären Molekülverbindungen der Gruppe 15 Elemente mit P2As2-, PSb2-, PBi2-, PBi3- und P2Bi4-Gerüst. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, 635 (13-14), pp.2230. 10.1002/zaac.200900172 . hal-00507769

HAL Id: hal-00507769

<https://hal.science/hal-00507769>

Submitted on 31 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

**Synthese und Charakterisierung von binären
Molekülverbindungen der Gruppe 15 Elemente mit P2As2-,
PSb2-, PBi2-, PBi3- und P2Bi4-Gerüst**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900172.R1
Wiley - Manuscript type:	Research Report
Date Submitted by the Author:	14-May-2009
Complete List of Authors:	von Hänisch, Carsten; Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie Stahl, Sven; Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie
Keywords:	Arsenic, Antimony, Bismuth, Phosphorus, Ring Compounds



**Synthese und Charakterisierung von binären Molekülverbindungen der Gruppe 15
Elemente mit P₂As₂-, PSb₂-, PBi₂-, PBi₃- und P₂Bi₄-Gerüst.**

**Synthesis and characterisation of binary Molecular compounds of the group 15
Elements with P₂As₂, PSb₂, PBi₂, PBi₃ und P₂Bi₄ structures**

Carsten von Hänisch*, und Sven Stahl

* PD Dr. C. von Hänisch
Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe
Telefax: 07247/82-6368
E-Mail: carsten.vonhaenisch@int.fzk.de

Bei der Redaktion eingegangen am

Keywords: Arsenic, Antimony, Bismuth, Phosphorus, Ring Compounds

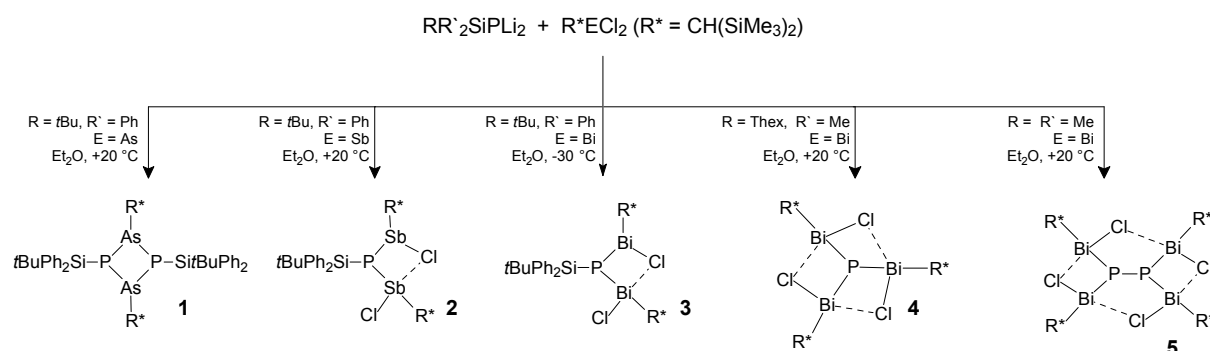
Abstract: The reactions of *t*BuPh₂SiPLi₂ with (Me₃Si)₂CHAsCl₂ in molar ratio 1:1 yields the compound [(SiMe₃)₂CHAsPSi*t*BuPh₂]₂ (**1**). The structure of **1** reveals the formation of a As₂P₂ ring compound. In contrast, the reactions of *t*BuPh₂SiPLi₂ with (Me₃Si)₂CHSbCl₂ or (Me₃Si)₂CHBiCl₂ yield the chloro bridged species [*t*BuPh₂SiP{SbClCH(SiMe₃)₂}]₂ (**2**) and [*t*BuPh₂SiP{BiClCH(SiMe₃)₂}]₂ (**3**). Starting from RMe₂SiPLi₂ (R = Thex, Me) the compounds [P{BiClCH(SiMe₃)₂}]₃ (**4**) and [P₂{BiClCH(SiMe₃)₂}]₄ (**5**) were obtained from the reactions with (Me₃Si)₂CHBiCl₂. The Compounds **1–5** were characterised by single crystal X-Ray diffraction, elemental analysis as well as IR and NMR techniques.

Einleitung

Die Synthese von homonuklearen Ringen und Polycyclen der Gruppe-15-Elemente steht bereits seit langer Zeit im Focus der anorganischen Molekülchemie.^[1–3] Dabei konnten verschiedenste Molekülstrukturen realisiert werden. Die Palette reicht von kleinen Ringen wie z. B. P₃*t*Bu₃ [2] über größere Ringe bis zu polycyclischen oder käfigartigen Spezies [3]. Unter

den möglichen binären Verbindungen sind bisher in erster Linie die Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen untersucht [4], während über Heterocyclen aus zwei verschiedenen schwereren Elementen der 5. Gruppe (P, As, Sb, Bi) vergleichsweise wenig bekannt ist. Zu den beschriebenen Verbindungen dieses Typs gehört z. B. der Ring $(P_2As_tBu_3)$, der bei der Reaktion von $tBu_2P_2K_2$ mit $tBuAsCl_2$ gebildet wird [5]. Desweiteren sind die bicyclischen Verbindungen $[As_2(PAr)_2]$ and $[Sb_2(PAr)_2]$ bekannt, die durch die Umsetzung von $ArP(SiMe_3)Li$ ($Ar = 2,4,6-(tBu)_3C_6H_2$) mit $Cp^*E'Cl_2$ ($E' = As, Sb$) erhalten wurden sowie die ebenfalls bicyclischen Verbindungen $[(tBuP)_3As]_2$ und $[(tBuP)_3Sb]_2$ [6]. Darüber hinaus wurden kürzlich die binären Käfige $[Sb_4(PSiMe_2Thex)_4]$ und $[Sb_4(AsSiPr_3)_4]$ sowie das phosphanylsubstituierte Dibismuten $[BiP(Si_tBuPh_2)_2]_2$ erhalten [7].

Wir berichten hier über die Synthesen und Kristallstrukturen der cyclischen Verbindung $[(SiMe_3)_2CHAsPSi_tBuPh_2]_2$ (**1**) sowie der chlorverbrückten Spezies $[tBuPh_2SiP\{SbClCH(SiMe_3)_2\}_2]$ (**2**), $[tBuPh_2SiP\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_2]$ (**3**), $[P\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_3]$ (**4**) und $[P_2\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_4]$ (**5**), die bei Reaktionen der Dilithiumphosphandiide $tBuPh_2SiPLi_2$, $ThexMe_2SiPLi_2$ ($Thex = CMe_2iPr$) und Me_3SiPLi_2 mit R^*ECl_2 ($E = As, Sb, Bi$; $R^* = CH(SiMe_3)_2$) erhalten wurden (Schema 1).



Schema 1 Darstellung der Verbindungen **1** - **5**

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von $tBuPh_2SiPLi_2$ mit $(SiMe_3)_2CHAsCl_2$ in einem molaren Verhältnis von 1:1 führt zur Bildung von Verbindung **1**, die durch Kühlen der Reaktionslösung auf $-35^\circ C$ in Form von gelben Kristallen erhalten werden kann. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und besteht aus einem P_2As_2 -Vierring mit alternierender Elementfolge [9]. Die Phosphoratome weisen je einen exocyclischen Silylsubstituenten auf, jedes der Arsenatome bindet an einen $CH(SiMe_3)_2$ -Rest. Der P_2As_2 -Ring ist nicht planar sondern weist mit Faltungswinkeln von 149.2° (entlang der P-P-Achse) und 122.3° (entlang der As-As-

Achse) eine schmetterlingsartige Faltung auf. Die P–As-Bindungen in **1** sind durchschnittlich 236.5 pm lang, die P–As–P- bzw. As–P–As-Winkel betragen durchschnittlich 81.6 bzw. 83.5°.

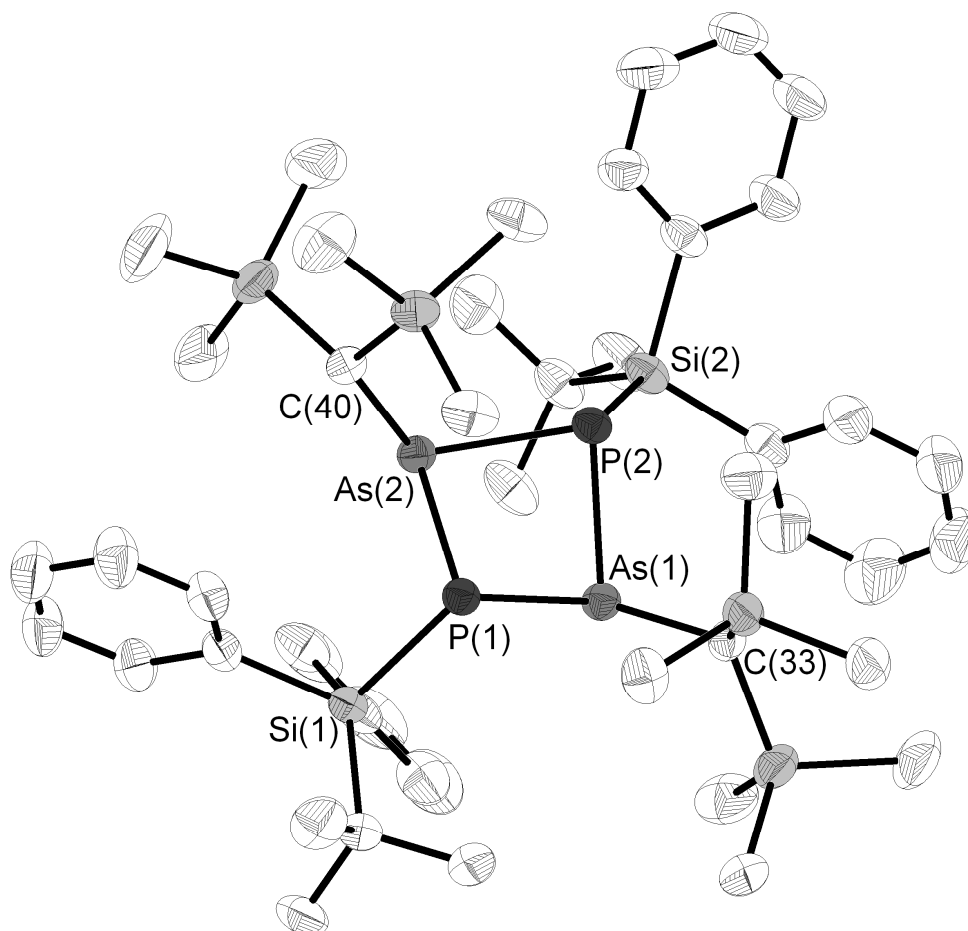


Abbildung 1 Molekülstruktur von **1** im Kristall (40 % Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Ausgesuchte Bindungslängen/pm und -winkel/°: As(1)–P(1) 237.3(1), As(2)–P(1) 235.3(1), As(1)–P(2) 236.7(1), As(2)–P(2) 236.8(1), P(1)–Si(1) 227.8(1), P(2)–Si(2) 227.2(1), As(1)–C(33) 202.4(3), As(2)–C(40) 201.2(3); As–P–As 83.47(3) und 83.68(3), P–As–P 81.36(3) und 81.75(3), Si(1)–P(1)–As(1) 104.33(4), Si(1)–P(1)–As(2) 96.63(4), Si(2)–P(2)–As(1) 99.61(4), Si(2)–P(2)–As(2) 108.98(4), C(33)–As(1)–P(1) 110.28(9), C(33)–As(1)–P(2) 103.05(9), C(40)–As(2)–P(1) 103.66(9), C(40)–As(2)–P(2) 109.28(7).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** zeigt ein Triplet bei -97 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 8 Hz zu den tertiären Protonen der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen. Im EI-Massenspektrum von **1**

1
2
3 wird der Molekülpeak sowie die Fragmentierung unter Abspaltung der *Sit*BuPh₂ und der
4 CH(SiMe₃)₂-Substituenten beobachtet.
5

6
7 Überraschend führt die Reaktion von *t*BuPh₂SiPLi₂ mit R*SbCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) nicht zu
8 einer Ringverbindungen analog zu **1**, stattdessen wird die gelbe Verbindung
9 [*t*BuPh₂SiP{SbClCH(SiMe₃)₂}₂] (**2**) erhalten. Verbindung **2** kristallisiert in der Raumgruppe
10 *P*2₁/*c*. Die Molekülstruktur wird von einem *t*BuPh₂SiP-Fragment und zwei
11 Sb(Cl)CH(SiMe₃)₂-Gruppen aufgebaut. Eines der Cl-Atome koordiniert an das benachbarte
12 Metallatom und befindet sich so in einer stark asymmetrischen Brückenposition. Das
13 Verhältnis von der langen zu der kurzen Sb–Cl-Bindung innerhalb dieser Brücken beträgt
14 1.39. Der zweite Chloroligand zeigt keine sekundären Wechselwirkungen, weder intra- noch
15 intermolekular. Das Sb₂P-Fragment in **2** bildet einen Winkel von 99.4°, die
16 siliziumorganischen Substituenten an den Antimonatomen zeigen eine *cis*-Orientierung
17 zueinander, der *Sit*BuPh₂-Substituent am Phosphoratom steht dazu *trans*. Die Sb–P-
18 Bindungen in **2** liegen mit Werten von 254.4 und 255.3 pm im üblichen Bereich für
19 Einfachbindungen zwischen diesen Elementen [6, 7]. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **2**
20 zeigt ein Singulett bei –166.8 ppm, im ²⁹Si{¹H}-NMR werden zwei Dublettsignale für die
21 SiMe₃-Gruppen bei 1,6 und 2,8 ppm beobachtet, sowie ein weiteres Dublett des *Sit*BuPh₂-
22 Rests bei 7,9 ppm.
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

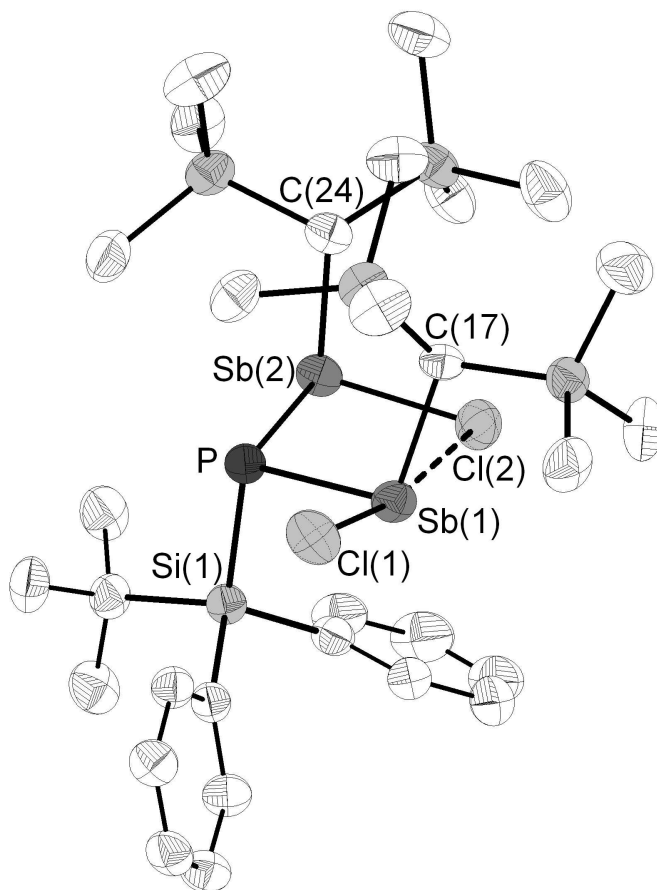


Abbildung 2 Molekülstruktur von **2** im Kristall (40 % Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Ausgesuchte Bindungslängen/pm und -winkel/°: Sb(1)–P 254.5(2), Sb(2)–P 255.3(2), P–Si(1) 229.6(2), Sb(1)–Cl(1) 240.1(2), Sb(2)–Cl(2) 239.4(2), Sb(1)–Cl(2) 331.7(2), Sb(1)–C(17) 218.6(6), Sb(2)–C(24) 216.9(6); Si(1)–P–Sb(1) 99.69(7), Si(1)–P–Sb(2) 95.78(7), Sb(1)–P–Sb(2) 99.39(6), P–Sb(1)–Cl(1) 95.57(7), P–Sb(2)–Cl(2) 96.89(6).

Die zu **2** analoge Bismutverbindung $[t\text{BuPh}_2\text{SiP}\{\text{BiClCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**3**) kann durch Umsetzung von $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$ mit R^*BiCl_2 in Diethylether erhalten werden, sofern bei dieser Reaktion die Temperatur des Reaktionsgemischs nicht auf Werte oberhalb von -20°C steigt. Verbindung **3** kristallisiert isotyp zu **2** und weist bezüglich der Bindungslängen innerhalb der Cl-Brücke ein Verhältnis von 1.25 auf. Die Bi–P–Bi-Gruppe bildet einen Winkel von 96.7° , die Bi–P-Bindungen in **3** liegen mit Werten von 262.6 und 265.1 pm im üblichen Bereich für Einfachbindungen zwischen diesen Elementen. So betragen die Bi–P-Bindungslängen beispielsweise in dem oben genannten phosphorsubstituierten Dibismuten $[\text{BiP}(\text{Si}t\text{BuPh}_2)_2]_2$ 264.8 pm [7]. Die kristalline Verbindung **3** ist unter Luftausschluss über längere Zeit stabil, in

Lösung zersetzt sich **3** hingegen schnell unter Bildung der Verbindungen **4** und **5**, elementarem Bismut und weiterer Abbauprodukte.

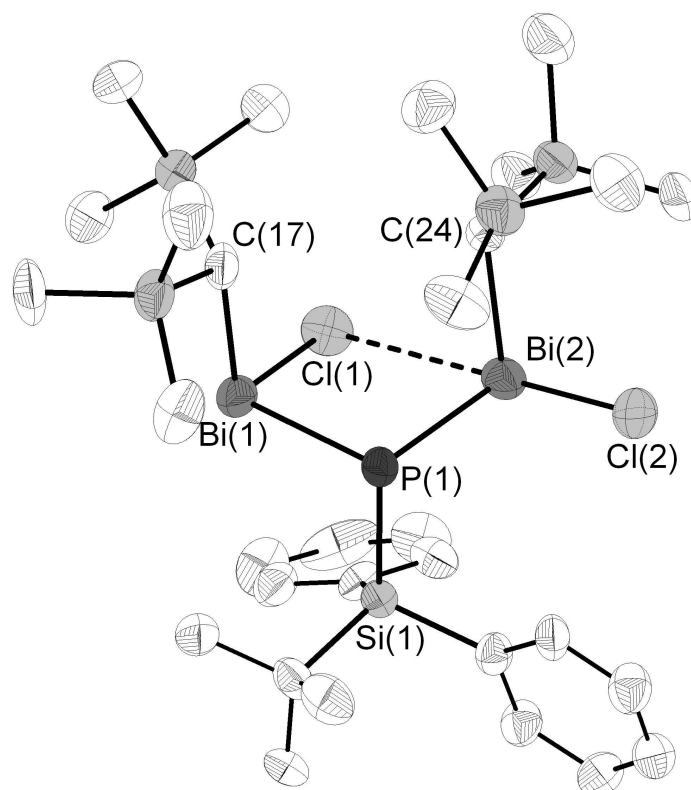


Abbildung 3 Molekülstruktur von **3** im Kristall (40 % Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Ausgesuchte Bindungslängen/pm und -winkel/°: Bi(1)–P 262.6(2), Bi(2)–P 265.1(2), P–Si(1) 228.6(3), Bi(1)–Cl(1) 252.4(2), Bi(2)–Cl(2) 253.3(2), Bi(1)–Cl(2) 316.5(5), Bi(1)–C(17) 228.8(8), Bi(2)–C(24) 228.7(7); Si(1)–P–Bi(1) 95.86(8), Si(1)–P–Bi(2) 98.48(8), Bi(1)–P–Bi(2) 96.66(6), P–Bi(1)–Cl(1) 94.03(7), P–Bi(2)–Cl(2) 95.00(8).

Werden an Stelle von *t*BuPh₂SiPLi₂ die Dilithiumphosphandiide ThexMe₂SiPLi₂ oder Me₃SiPLi₂ mit R*BiCl₂ in Ether bei –50°C umgesetzt und die Reaktionsgemische anschließend auf Raumtemperatur erwärmt so bilden sich dunkle Lösungen, aus denen rote Kristalle der Verbindungen [P{BiClCH(SiMe₃)₂}₃] (**4**) bzw. [P₂{BiClCH(SiMe₃)₂}₄] (**5**) isoliert werden können. Die beiden Verbindungen **4** und **5** sind anders als die Verbindungen **1** bis **3** in gängigen organischen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich und neigen bei Erwärmung zur Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Bismut. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung dieser beiden Verbindungen in Lösung war infolgedessen nicht möglich.

1
2
3 Bei der Synthese von Verbindung **4** ist es zur vollständigen Substitution sowohl der
4 Lithiumkationen als auch des SiMe₂Thex-Restes durch BiR*Cl-Gruppen gekommen. Das
5 PBi₃-Fragment weist eine für tertiäre Phosphane typische pyramidale Struktur auf, die Bi-P-
6 Bi-Winkel betragen 97.0°. Wie in Verbindung **3** weisen die Cl-Substituenten eine
7 asymmetrisch verbrückende Position zwischen den Bi-Atomen auf. Das Verhältnis von langer
8 zu kurzer Bi-Cl-Bindung beträgt in dieser Verbindung 1.21. Zusätzlich bilden sich im Kristall
9 schwache intermolekulare Bi-Cl-Bindungen mit einer Länge von 349.1 pm aus, indem sich
10 benachbarte BiCl-Gruppen unter Ausbildung von rautenförmigen Bi₂Cl₂-Ringen einander
11 annähern. Dies führt zu einer Vernetzung der Moleküle senkrecht zur kristallographischen c-
12 Achse (siehe Abb. 5). Aufgrund dieser Vernetzung und der damit verbundenen höheren
13 Koordinationszahlen an den Bi- und Cl-Atomen sind die kurzen Bi-Cl-Bindungen in **4** mit
14 263.0 pm um ca. 10 pm länger als die entsprechenden Bindungen in Verbindung **3**, bei der
15 keine intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall beobachtet werden. Ähnliche inter-
16 und intramolekulare Bi-Cl-Bindungslängen werden auch in metallorganisch substituierten
17 Bismutchloriden beobachtet: So sind diese Bindungen beispielsweise in der Verbindung
18 [C₅H₃tBu₂(CO)₂FeBiCl₂] zwischen 260.5 und 324.5 pm lang [8].
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

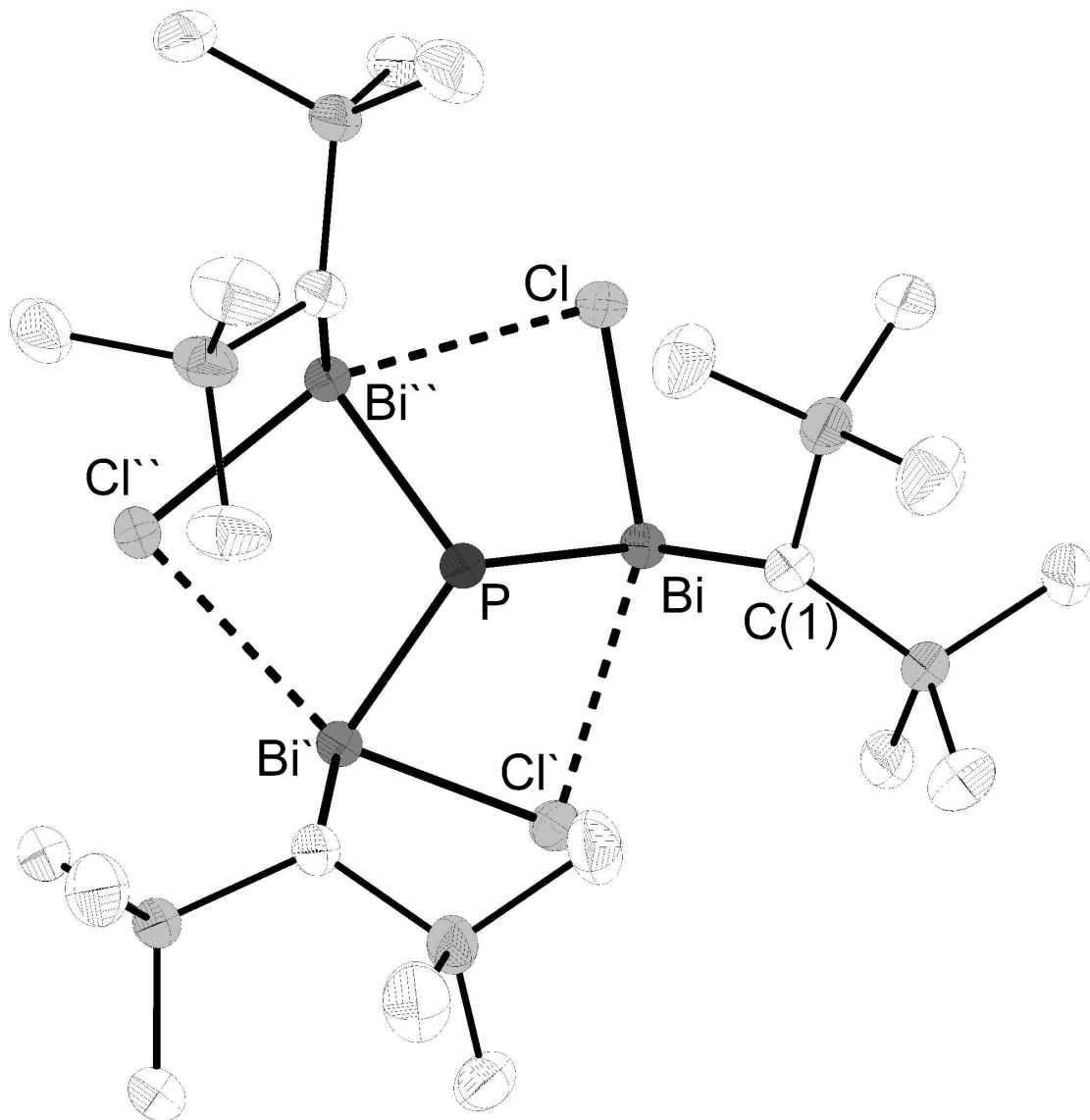
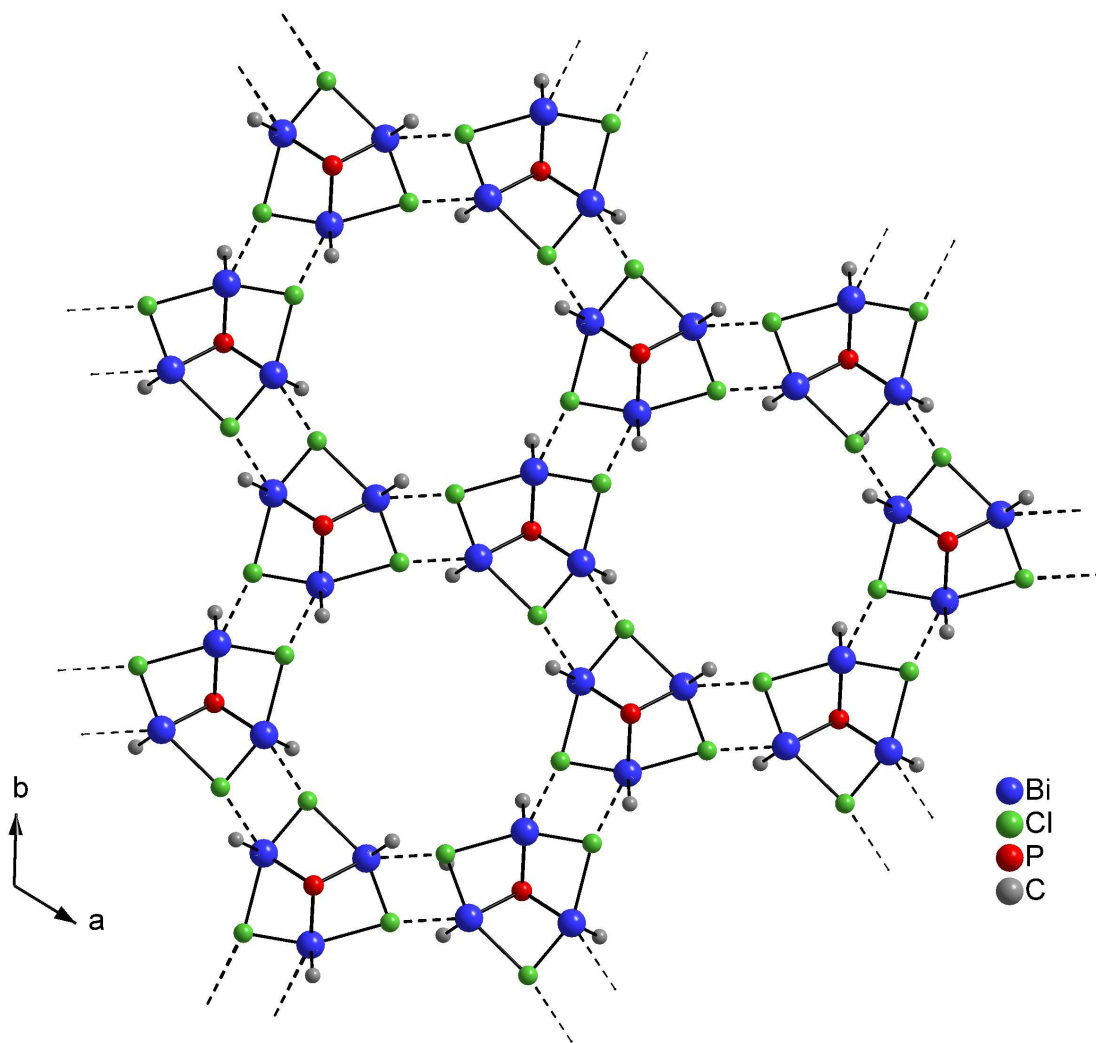


Abbildung 4 Molekülstruktur von 4 im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Ausgesuchte Bindungslängen/pm und -winkel/°: Bi–P 263.2(1), Bi–Cl 263.0(1), Bi–Cl' 317.0(1), Bi–C(1) 228.6(4); Bi–P–Bi' 97.00(5), Bi–Cl–Bi'' 85.09(8).



ODER

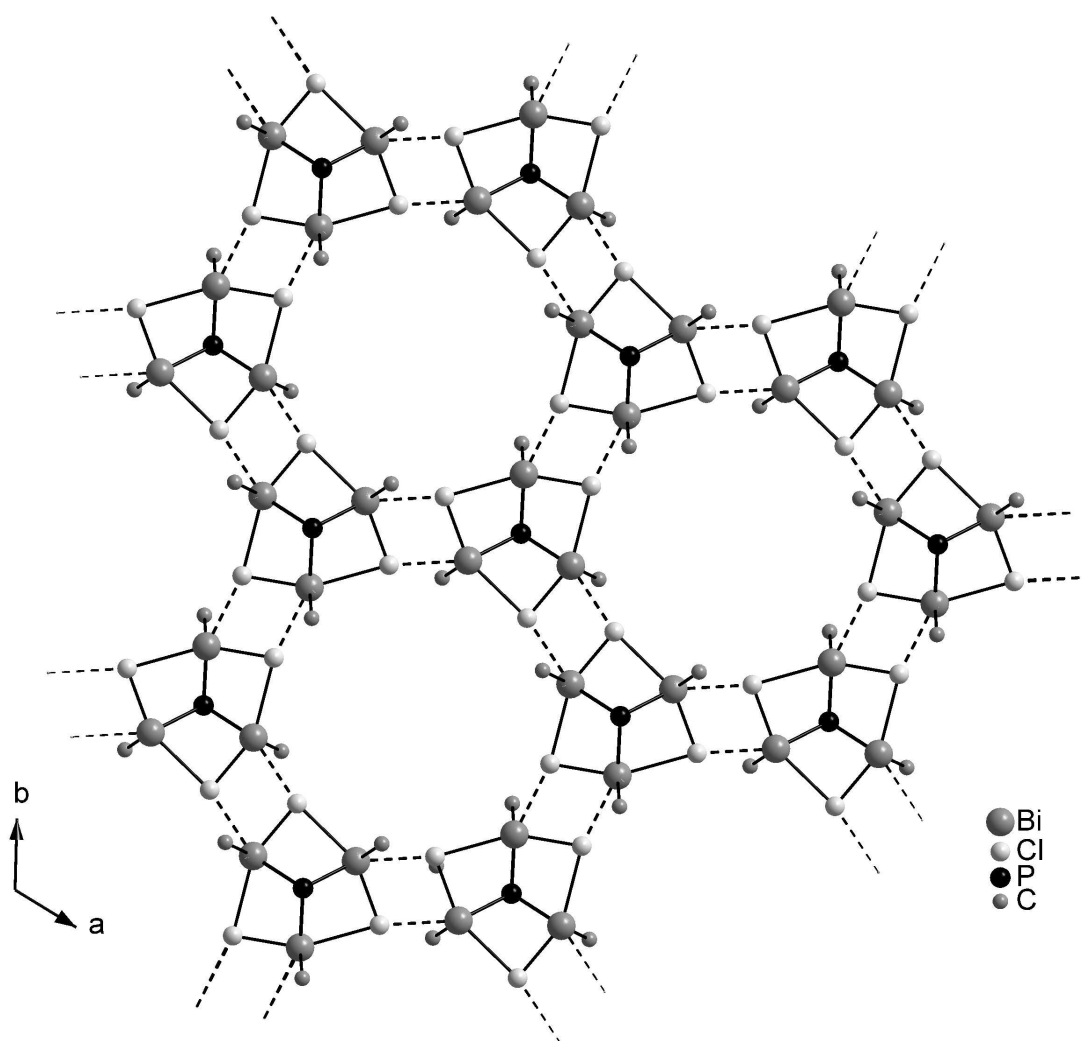


Abbildung 5 Netzstruktur von Verbindung 4 durch intermolekulare Bi-Cl-Wechselwirkungen. Von den CH(SiMe₃)₂-Substituenten sind nur die α -Kohlenstoffatome abgebildet.

Die Kristallstrukturanalyse von Verbindung 5 erfolgt in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und zeigt, dass es zur Abspaltung der Silylgruppen am Phosphor und zur Knüpfung einer P-P-Bindung gekommen ist. Die entstandene P₂-Einheit bindet an vier Bi-Atome, die ihrerseits an je einen CH(SiMe₃)₂-Rest gebunden sind und durch verbrückende Chloroliganden miteinander verknüpft sind. Damit hat das Molekül die Gestalt einer von einem Bi₄Cl₄-Ring umgebenen P₂-Einheit. Anders als in den Bismutverbindungen 3 und 4 sind die Cl-Brücken in 5 weitgehend symmetrisch: Die Bi-Cl-Bindungslängen liegen alle im Bereich von 268.0 bis 287.6 pm. Der Bi₄Cl₄-Ring ist praktisch planar, die P₂-Einheit liegt hingegen nicht in dieser Ebene, sondern ist aus dieser um einen Winkel von ca. 54° herausgedreht (siehe Abbildung

7). Infolge dieser Verkippung der P_2 -Einheit gegenüber dem Ring betragen an den Phosphoratomen alle Winkel nahezu 90° .

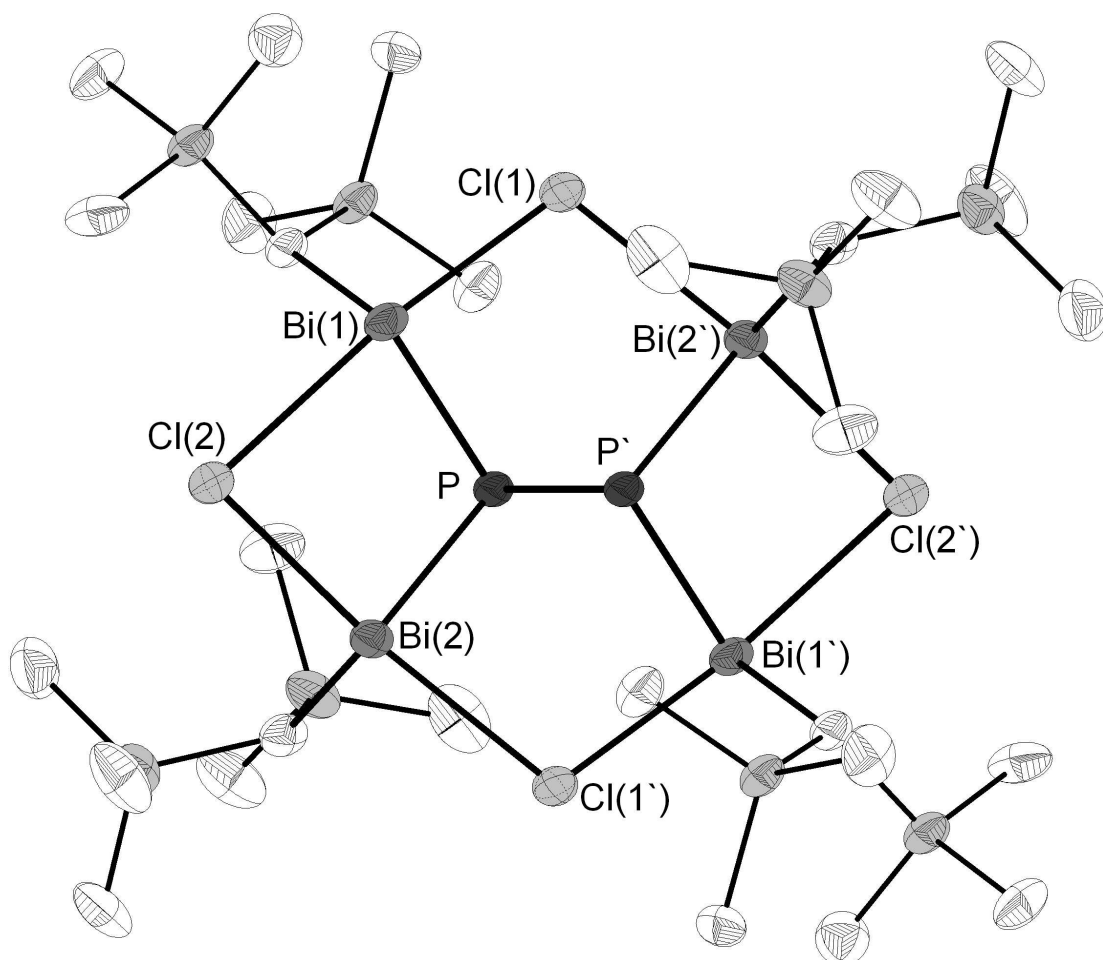


Abbildung 6 Molekülstruktur von **5** im Kristall (40 % Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Ausgesuchte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$: Bi(1)–P 265.9(3), Bi(2)–P 265.2(3), P–P' 222.6(7), Bi(1)–Cl(1) 268.0(4), Bi(1)–Cl(2) 287.6(4), Bi(2)–Cl(2) 266.9(3), Bi(2)–Cl(1') 285.3(4); P'–P–Bi(1) 92.1(1), P'–P–Bi(2) 92.8(2), Bi(1)–P–Bi(2) 92.3(1), Bi(1)–Cl(1)–Bi(2') 105.8(1), Bi(1)–Cl(2)–Bi(2) 86.7(1), Cl(1)–Bi(1)–Cl(2) 172.1(1), Cl(1')–Bi(2)–Cl(2) 173.6(1).

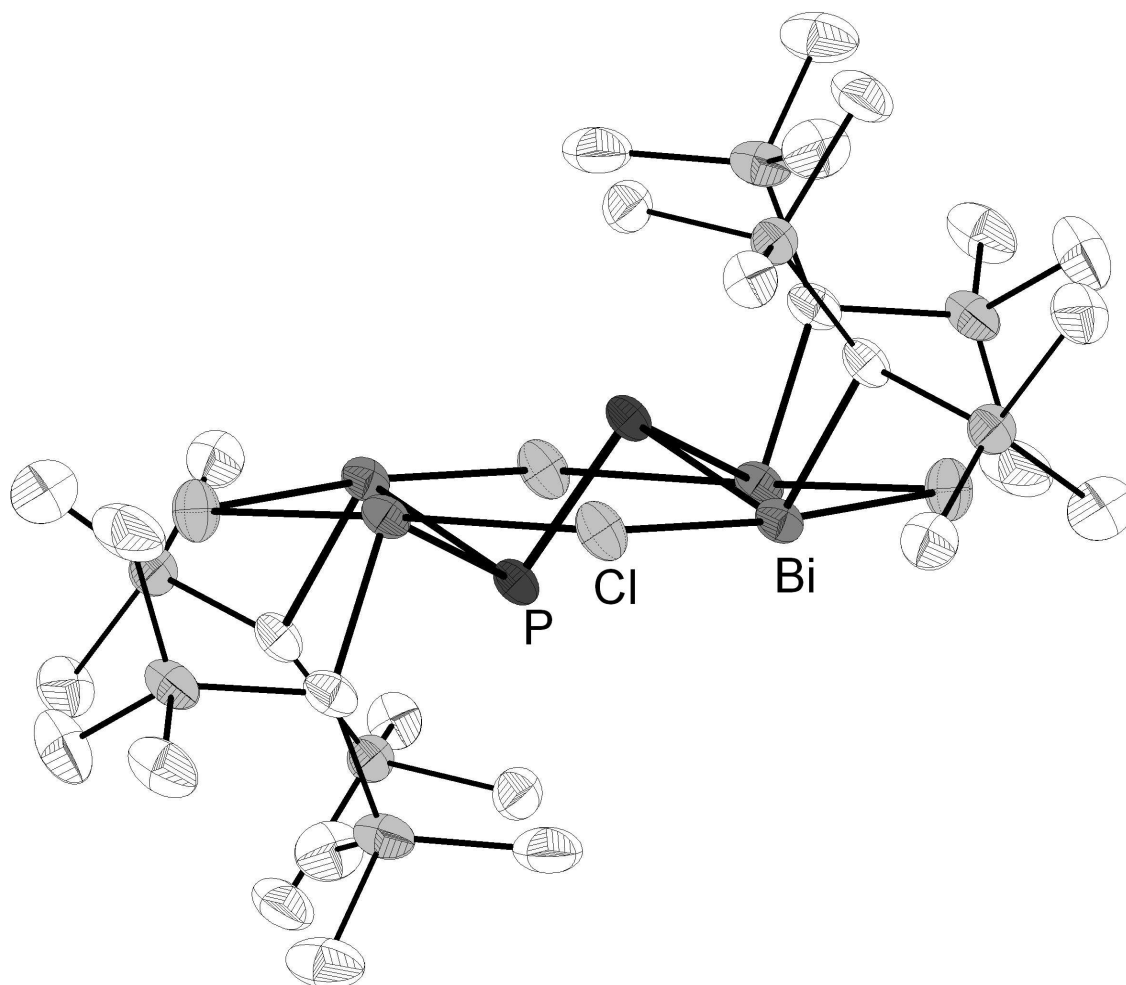


Abbildung 7 Molekülstruktur von **5** im Kristall (Seitenansicht)

Zusammenfassung und Ausblick

Die Reaktion des Dilithiumphoshandiids $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$ mit dem Arsenchlorid R^*AsCl_2 ($\text{R}^* = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) führt zu der cyclischen Verbindung **1** mit einem zentralen As_2P_2 -Ring. Hingegen führen Reaktionen desselben Phoshandiids mit den analogen Chloriden der schwereren Homologen (Sb und Bi) – auch bei einer Durchführung in einem 1:1-Verhältnis der Ausgangsverbindungen – zu den chloroverbrückten Spezies **2** und **3**. Dies kann auf die stabilisierende Wirkung der Chlorbrücken zurückgeführt werden, die bei Arsen nicht in gleichem Maße zu erwarten ist. Werden Dilithiumsilylphoshandiide mit sterisch weniger anspruchsvollen Silylsubstituenten mit R^*BiCl_2 umgesetzt, so beobachtet man die Abspaltung der Silylreste, die vermutlich zu den entsprechenden Chlorsilanen umgesetzt werden. Im Fall des ThexMe_2Si -substituierten Phoshandiids führt dies zur Ausbildung eines

1
2
3 Tribismutylphosphans (Verbindung **4**), während bei Verwendung des Me₃Si-Substituenten, in
4 folge von Redoxprozessen ein entsprechend substituiertes Diphosphan entsteht (Verbindung
5) Diese oxidative Phosphor-Phosphor-Bindungsknüpfung geht einher mit der Bildung von
6 elementarem Bismut, so das die Vermutung nahe liegt, dass das eingesetzte R*BiCl₂ hier als
7 oxidationsmittel wirkt.
8

9
10
11 Insbesondere die ungewöhnlichen Verbindungen **4** und **5**, die als die ersten zwei Glieder einer
12 homologen Reihe von vollständig bismutylsubstituierten Phosphanen aufgefasst werden
13 können, zeigen, dass auf diesem noch weitgehend unerforschten Gebiet der molekularen
14 binären Verbindungen der Gruppe-15-Elemente noch so manche Überraschung zu erwarten
15 ist. Gegenstand laufender Untersuchungen ist die Synthese weiterer Molekülverbindungen mit
16 P-Sb- und P-Bi-Bindungen sowie von Verbindungen der Elementkombinationen As/Sb und
17 As/Bi.
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27

28 Experimentelles

29
30
31 Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von
32 gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und vor
33 Benutzung frisch destilliert. Die NMR-Spektren wurden an einem Gerät vom Typ DPX
34 Avance 300 der Firma Bruker aufgenommen. *t*BuPh₂SiPH₂, ThexMe₂SiPH₂ und Me₃SiPH₂
35 sowie die Verbindungen (Me₃Si)₂CHMCl₂ (M = As, Sb, Bi) wurden nach bekannten
36 Literaturvorschriften synthetisiert [7b, 10].
37
38
39
40
41
42
43

44 **1**: 1.04 g (3.82 mmol) *t*BuPh₂SiPH₂ werden in 30 ml Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt.
45 Zu dieser Lösung werden langsam 4.8 ml 1.6 M (7.64 mmol) *n*BuLi-Lösung zugetropft. Nach
46 beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten
47 gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf -30 °C gekühlt und eine Lösung von 1.17
48 g (3.82 mmol) R*AsCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) gelöst in 10 ml Diethylether zugegeben.
49 Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16
50 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der verbliebene gelbe
51 Feststoff in Pentan aufgenommen. Nach Filtration fallen aus dieser Lösung bei -30 °C gelbe
52 Kristalle der Verbindung **1** aus. Ausbeute: 2.60 g (68 %). Elementaranalyse (%) berechnet
53 für: C₄₆H₇₆As₂P₂Si₆ (1009.40): C 54.73, H 7.59; gefunden: C 54,48 H 7.22.
54
55
56
57
58
59
60

¹H-NMR (C₆D₆, 25 °C): $\delta = -0.02$ (t, ³J_{P,H} = 7.9 Hz, CH(SiMe₃)₂, 2H), 0.41 (s, (SiCH₃), 36H), 1.30 (s, *t*Bu, 18H), 7.29 (m, Ph, 12H), 7.91 (m, Ph, 8H); **³¹P(¹H)-NMR** (C₆D₆): $\delta = -97.7$ (t, ³J_{P,H} = 7.9 Hz); **MS** (EI, 70 eV, 160 °C) m/z (%): 1008 (55) [M⁺], 849 (100) [M⁺ – CH(SiMe₃)₂], 769 (10) [M⁺ – *t*BuPh₂Si], 595 (100) [M⁺ – CH(SiMe₃)₂, –*t*BuPh₂Si, –Me], 540 (45) (M⁺/2), 239 (100) [*t*BuPh₂Si⁺], 73 (100) [Me₃Si⁺]. **IR** (KBr): 3070(w), 3049(w), 2948(s), 2893(m), 2856(m), 1953(vw), 1897(vw), 1818(vw), 1652(w), 1587(w), 1464(m), 1427(m), 1391(w), 1362(w), 1300(vw), 1248(s), 1190(w), 1157(vw), 1101(s), 998(m), 939(vw), 842(vs), 764(m), 736(m), 699(s), 665(m), 603(m), 510(s), 484(s), 404(w).

2: 0.11 g (0.41 mmol) *t*BuPh₂SiPH₂ werden in 5 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 0.51 ml 1.6 M (0.82 mmol) *n*BuLi-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf –50 °C gekühlt und eine Lösung von 0.29 g (0.82 mmol) R*SbCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) gelöst in 5 ml Diethylether zugegeben. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, weitere zwei Stunden gerührt und das entstandene Lithiumchlorid durch Filtration entfernt. Aus der so erhaltenen klaren gelben Lösung fallen bei 5 °C gelbe Kristalle der Verbindung **2** aus. Ausbeute: 0.2 g (54 % bezogen auf Antimon). Elementaranalyse (%) berechnet für: C₃₀H₅₇Cl₂PSb₂Si₅ (903.6): C 39.88, H 6.36; gefunden: C 39.42, H 6.74.

¹H-NMR (Tol.-D₈, 25 °C): $\delta = 0.22$ (s, (SiCH₃), 18H), 0.46 (s, (SiCH₃), 18H), 1.34 (s, *t*Bu, 9H), 1.48 (d, ³J_{P,H} = 2.7 Hz, CH(SiMe₃)₂, 2H), 7.29 (m, Ph, 6H), 7.91 (m, Ph, 4H); **³¹P-NMR** (Tol.-D₈, 25 °C): $\delta = -165.3$ (s); **IR** (KBr): 3071(w), 3049(w), 2949(s), 2891(m), 2855(m), 1485(w), 1468(w), 1459(w), 1427(m), 1360(w), 1251(vs), 1192(w), 1100(m), 1007(w), 990(m), 970(m), 939(w), 837(vs), 764(m), 738(w), 697(s), 661(m), 599(m), 518(w), 509(s), 483(m), 448(w), 408(w).

3: 0.16 g (0.59 mmol) *t*BuPh₂SiPH₂ werden in 10 ml Diethylether gelöst und auf –20 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 0.75 ml 1.6 M (1.2 mmol) *n*BuLi-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf –60 °C gekühlt und eine Lösung von 0.52 g (0.59 mmol) R*BiCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) gelöst in 10 ml Diethylether zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam bis auf –20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur zentrifugiert. Die so erhaltene orange Lösung wird bis auf ein Volumen von ca. 3 ml reduziert und auf –30 °C gekühlt. Innerhalb von zwei Tagen bilden

sich gelbe Kristalle der Verbindung **3**. Ausbeute: 0.19 g (60 % bezogen auf Bismut). Elementaranalyse (%) berechnet für: $C_{30}H_{57}Bi_2Cl_2PSi_5$ (1078.0): C 33.42, H 5.33; gefunden: C 32.84, H 5.10.

1H -NMR (Tol.-D₈, 25 °C): δ = 0.21 (s, (SiCH₃, 18H), 0.51 (s, (SiCH₃, 18H), 1.35 (s, *t*Bu, 9H), 1.62 (s, br, CH(SiMe₃)₂, 2H), 7.25 (m, Ph, 6H), 7.84 (m, Ph, 4H); ^{31}P -NMR (Tol.-D₈, 25 °C): δ = -158.3 (s); IR (KBr): 3069(w), 3049(w), 2947(vs), 2892(s), 2856(m), 1484(w), 1468(m), 1427(s), 1356(w), 1360(m), 1250(vs), 1191(w), 1100(m), 1009(s), 997(s), 943(m), 907(w), 839(vs), 772(m), 737(m), 699(s), 657(s), 596(m), 512(s), 483(s), 449(w), 408(w).

4: 0.10 g (0.57 mmol) ThexMe₂SiPH₂ werden in 10 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 0.71 ml 1.6 M (1.14 mmol) *n*BuLi-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf -50 °C gekühlt und eine Lösung von 0.48 g (1.1 mmol) R*BiCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) gelöst in 15 ml Diethylether zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach 20 Stunden von dem entstandenen Niederschlag (LiCl) befreit. Die so erhaltene rote Lösung wird bis auf ein Volumen von 10 ml reduziert und auf -30 °C gekühlt. Innerhalb von drei Tagen bilden sich rote sechseckige plättchenförmige Kristalle der Verbindung **4**. Ausbeute: 0.12 g (26 % bezogen auf Bismut). Elementaranalyse (%) berechnet für: $C_{21}H_{57}Bi_3Cl_3PSi_6$ (1242.5): C 20.30 H 4.62; gefunden: C 20.30, H 4.54.

IR (KBr): 2952(s), 2897(m), 1423(w), 1402(w), 1251(vs), 1099(s), 1011(s), 969(w), 942(w), 842(vs), 771(w), 756(w), 688(m), 658(s), 592(m), 463(w).

5: 0.04 g (0.38 mmol) Me₃SiPH₂ werden in 10 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 0.47 ml 1.6 M (0.76 mmol) *n*BuLi-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf -50 °C gekühlt und eine Lösung von 0.45 g (1.0 mmol) R*BiCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) gelöst in 15 ml Diethylether zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach 20 Stunden von dem entstandenen Niederschlag (LiCl und Bi) befreit. Die so erhaltene rote Lösung wird auf -30 °C gekühlt. Innerhalb von drei Tagen bilden sich rote stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **5** · Et₂O. Ausbeute: 0.10 g (30 % bezogen auf Phosphor). Elementaranalyse (%) berechnet für: $C_{28}H_{76}Bi_4Cl_4P_2Si_8 \cdot C_4H_{10}O$ (1751.4): C 21.95 H 4.95; gefunden: C 21.49, H 4.98.

1
2
3 IR (KBr): 2947(s), 2895(m), 2856(m), 1400(m), 1250(vs), 1191(w), 1099(w), 1009(m),
4 962(w), 941(w), 841(vs), 771(m), 686(w), 656(m), 590(w), 467(w).
5
6
7
8
9

10 Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser
11
12 Untersuchungen.
13
14
15
16
17
18
19

20 Literatur

- 21
22
23
24 [1] Übersichten: a) L. Balázs, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 603–621; b) H.
25 J. Breunig, R. Rösler, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 33–53; c) M. Baudler, *Angew.*
26 *Chem.* **1987**, *99*, 429–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419–441; d) M.
27 Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492–
28 512.
29
30
31
32 [2] a) J. Hahn, M. Baudler, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 797–805; b) O. Mundt, G. Becker,
33 H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 70–89; c) M. Baudler, P. Bachmann,
34 *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 112–113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 123–124.
35
36
37 [3] a) M. Westerhausen, S. Weinrich, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1153–
38 1156; b) G. Linti, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 63–66; c) H. J. Breunig,
39 R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2333–2334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*
40 **1997**, *36*, 2237–2238; d) C. von Hänisch, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*,
41 1040–1042; e) M. Baudler, H. Jachow, B. Lieser, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.*
42 **1989**, *101*, 1245–1247; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1231–1232; f) C. Mujica,
43 D. Weber, H.-G. Schnering, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 991–999; g) M. Baudler, S.
44 Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 986–987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*
45 **1985**, *24*, 991–992; h) M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem.* **1984**, *96*,
46 361–362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 379–380; i) M. Baudler, P. Bachmann,
47 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 129–132; j) M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann,
48 K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Feher, *Angew. Chem.* **1981**, *91*, 415–417; *Angew. Chem.*
49 *Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 406–407; k) H.-G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M.
50 Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 755–756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*
51 **1979**, *18*, 679; l) A. Tzschach, V. Kiesel, *J. praktische Chem.* **1971**, *313*, 259–264.
52
53
54
55
56
57
58
59
60

- 1
2
3 [4] E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279-3289.
- 4
5 [5] a) M. Baudler, S. Klautke, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 527–531; b) M. Baudler, D.
6 Habermann, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 939–940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18,
7 877–878.
8
9
- 10 [6] a) A. Bashall, F. Garcia, G. T. Lawson, M. McPartlin, A. Rothenberger, A. D. Woods,
11 D. S. Wright, *Can. J. Chem.* **2002**, 80, 1421–1427; b) P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M.
12 Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, 9, 1459–1463; c) M. Baudler, Y.
13 Aktalay, T. Heinlein, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 299–305.
14
15
- 16 [7] a) C. von Hänisch, D. Nikolova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4770-4773; b) C. von
17 Hänisch, D. Nikolova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 378-382.
18
19
- 20 [8] a) T. Gröer, M. Scheer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 647-653; b) W. Clegg, N. A.
21 Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, N. A. L.
22 Williams, S. E. Statford, S. J. Nichols, P. S. Jarrett, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton*
23 *Trans.* **1992**, 193- 201; c) J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.*
24 **1987**, 325, 159-168.
25
26
- 27 [9] Die Datensammlungen wurden auf einem Flächendetektor STOE IPDS2
28 (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung) durchgeführt. Die Strukturlösungen
29 erfolgten mit direkten Methoden, verfeinert gegen F^2 : (Bi, Sb, As, Cl, P, Si, O, C
30 anisotrop verfeinert, H-Atomlagen wurden berechnet. Verbindung **5** kristallisiert mit
31 einem Molekül Diethylether, dieses wurde mit Splitlagen und ohne Wasserstoffatome
32 verfeinert). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser
33 Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.
34 CCDC-724315 - 724319“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.
35 Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien
36 angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-
37 033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
38
39
- 40 [10] a) H. Althaus, H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics*, **1999**, 18, 328–331;
41 b) G. Fritz, W. Schick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 511, 108-131; c) H. J. Breunig, W.
42 Kanig, A. Soltani-Nesham, *Polyhedron*, **1983**, 2, 291–292; d) M. J. S. Gynane, A.
43 Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Dalton* **1980**, 2428-
44 2433.
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 1 Kristallographische Daten der Verbindungen 1–5 [9].

Verbindung	1	2	3	4	5
Formel	$C_{46}H_{76}As_2P_2Si_6$	$C_{30}H_{57}Cl_2PSb_2Si_5$	$C_{30}H_{57}Bi_2Cl_2PSi_5$	$C_{21}H_{57}Bi_3Cl_3PSi_6$	$C_{28}H_{76}Bi_4Cl_4P_2Si_8 \cdot C_4H_{10}O$
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$R-3$	$P-1$
Formeleinheiten je Elementarzelle	4	4	4	6	1
Temperatur	180 K	200 K	190 K	190 K	190 K
Gitterkonstanten	$a = 1197.8(2)$ pm $b = 2510.6(5)$ pm $c = 1883.8(4)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103.12(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 921.9(2)$ pm $b = 2357.9(5)$ pm $c = 1952.4(4)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95.38(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 919.9(2)$ pm $b = 2371.8(5)$ pm $c = 1934.8(4)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.89(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 1383.1(2)$ pm $b = 1383.1(2)$ pm $c = 3831.6(6)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = 947.7(2)$ pm $b = 1241.1(3)$ pm $c = 1364.9(3)$ pm $\alpha = 95.94(3)^\circ$ $\beta = 103.27(3)^\circ$ $\gamma = 93.50(3)^\circ$
Volumen	$5517(2)$ Å ³	$4226(2)$ Å ³	$4206(1)$ Å ³	$6347.5(5)$ Å ³	$1548.1(5)$ Å ³
Dichte	1.215 g/cm ³	1.420 g/cm ³	1.702 g/cm ³	1.950 g/cm ³	1.868 g/cm ³
Messbereich in 2θ	$3-52^\circ$	$3-45^\circ$	$3-52^\circ$	$3-52^\circ$	$3-46^\circ$
Gemessene Reflexe	18395	19016	28947	8958	8049
Unabhängige Reflexe	7936 ($R_{int} = 0.0354$)	5493 ($R_{int} = 0.1056$)	7767 ($R_{int} = 0.0459$)	2658 ($R_{int} = 0.0417$)	4096 ($R_{int} = 0.0636$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	6552	4880	6165	2460	3580
Parameter	505	361	361	103	220
μ (MoK α)	1.428 mm ⁻¹	1.420 mm ⁻¹	8.683 mm ⁻¹	12.854 mm ⁻¹	11.735 mm ⁻¹
R_1	0.0314	0.0550	0.0431	0.0225	0.0473
wR_2 (alle Daten)	0.1005	0.1574	0.1361	0.0526	0.1249
Restelektronendichte	0.303 e/Å ³	2.777 e/Å ³	3.911 e/Å ³	1.091 e/Å ³	3.465 e/Å ³

1
2
3 **Synthese und Charakterisierung von binären Molekülverbindungen der Gruppe 15**
4 **Elemente mit P₂As₂-, PSb₂-, PBi₂-, PBi₃- und P₂Bi₄-Gerüst.**
5
6
7

8
9 **Synthesis and characterisation of binary Molecular compounds of the group 15**
10 **Elements with P₂As₂, PSb₂, PBi₂, PBi₃ und P₂Bi₄ structures**
11
12

13
14 Carsten von Hänisch*, und Sven Stahl
15
16

17
18
19 * PD Dr. C. von Hänisch
20 Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe
21 Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe
22 Telefax: 07247/82-6368
23 E-Mail: carsten.vonhaenisch@int.fzk.de
24
25

26
27 Bei der Redaktion eingegangen am
28
29

30
31 **Keywords:** Arsenic, Antimony, Bismuth, Phosphorus, Ring Compounds
32
33

34
35 **Abstract:** The reactions of *t*BuPh₂SiPLi₂ with (Me₃Si)₂CHAsCl₂ in molar ratio 1:1 yields the
36 compound [(SiMe₃)₂CHAsPSi*t*BuPh₂]₂ (**1**). The structure of **1** reveals the formation of a
37 As₂P₂ ring compound. In contrast, the reactions of *t*BuPh₂SiPLi₂ with (Me₃Si)₂CHSbCl₂ or
38 (Me₃Si)₂CHBiCl₂ yield the chloro bridged species [*t*BuPh₂SiP{SbClCH(SiMe₃)₂}]₂ (**2**) and
39 [*t*BuPh₂SiP{BiClCH(SiMe₃)₂}]₂ (**3**). Starting from RMe₂SiPLi₂ (R = Thex, Me) the
40 compounds [P{BiClCH(SiMe₃)₂}]₃ (**4**) and [P₂{BiClCH(SiMe₃)₂}]₄ (**5**) were obtained from
41 the reactions with (Me₃Si)₂CHBiCl₂. The Compounds **1–5** were characterised by single
42 crystal X-Ray diffraction, elemental analysis as well as IR and NMR techniques.
43
44
45
46
47
48
49

50
51
52 **Einleitung**
53
54

55
56 Die Synthese von homonuklearen Ringen und Polycyclen der Gruppe-15-Elemente steht
57 bereits seit langer Zeit im Focus der anorganischen Molekülchemie.^[1–3] Dabei konnten
58 verschiedenste Molekülstrukturen realisiert werden. Die Palette reicht von kleinen Ringen wie
59 z. B. P₃*t*Bu₃ [2] über größere Ringe bis zu polycyclischen oder käfigartigen Spezies [3]. Unter
60

den möglichen binären Verbindungen sind bisher in erster Linie die Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen untersucht [4], während über Heterocyclen aus zwei verschiedenen schwereren Elementen der 5. Gruppe (P, As, Sb, Bi) vergleichsweise wenig bekannt ist. Zu den beschriebenen Verbindungen dieses Typs gehört z. B. der Ring $(P_2As_tBu_3)$, der bei der Reaktion von $tBu_2P_2K_2$ mit $tBuAsCl_2$ gebildet wird [5]. Desweiteren sind die bicyclischen Verbindungen $[As_2(PAr)_2]$ and $[Sb_2(PAr)_2]$ bekannt, die durch die Umsetzung von $ArP(SiMe_3)Li$ ($Ar = 2,4,6-(tBu)_3C_6H_2$) mit $Cp^*E'Cl_2$ ($E' = As, Sb$) erhalten wurden sowie die ebenfalls bicyclischen Verbindungen $[(tBuP)_3As]_2$ und $[(tBuP)_3Sb]_2$ [6]. Darüber hinaus wurden kürzlich die binären Käfige $[Sb_4(PSiMe_2The_x)_4]$ und $[Sb_4(AsSiPr_3)_4]$ sowie das phosphanylsubstituierte Dibismuten $[BiP(Si_tBuPh_2)_2]_2$ erhalten [7].

Wir berichten hier über die Synthesen und Kristallstrukturen der cyclischen Verbindung $[(SiMe_3)_2CHAsPSi_tBuPh_2]_2$ (**1**) sowie der chlorverbrückten Spezies $[tBuPh_2SiP\{SbClCH(SiMe_3)_2\}_2]$ (**2**), $[tBuPh_2SiP\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_2]$ (**3**), $[P\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_3]$ (**4**) und $[P_2\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_4]$ (**5**), die bei Reaktionen der Dilithiumphosphandiide $tBuPh_2SiPLi_2$, $The_xMe_2SiPLi_2$ ($The_x = CMe_2iPr$) und Me_3SiPLi_2 mit R^*ECl_2 ($E = As, Sb, Bi$; $R^* = CH(SiMe_3)_2$) erhalten wurden (Schema 1).

Schema 1 Darstellung der Verbindungen **1** - **5**

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von $tBuPh_2SiPLi_2$ mit $(SiMe_3)_2CHAsCl_2$ in einem molaren Verhältnis von 1:1 führt zur Bildung von Verbindung **1**, die durch Kühlen der Reaktionslösung auf $-35^\circ C$ in Form von gelben Kristallen erhalten werden kann. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und besteht aus einem P_2As_2 -Vierring mit alternierender Elementfolge [9]. Die Phosphoratome weisen je einen exocyclischen Silylsubstituenten auf, jedes der Arsenatome bindet an einen $CH(SiMe_3)_2$ -Rest. Der P_2As_2 -Ring ist nicht planar sondern weist mit Faltungswinkeln von 149.2° (entlang der P-P-Achse) und 122.3° (entlang der As-As-Achse) eine schmetterlingsartige Faltung auf. Die P-As-Bindungen in **1** sind durchschnittlich 236.5 pm lang, die P-As-P- bzw. As-P-As-Winkel betragen durchschnittlich 81.6 bzw. 83.5° .

Abbildung 1 Molekülstruktur von **1** im Kristall (40 % Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Ausgesuchte Bindungslängen/pm und -winkel/°: As(1)–P(1) 237.3(1), As(2)–P(1) 235.3(1), As(1)–P(2) 236.7(1), As(2)–P(2) 236.8(1), P(1)–Si(1) 227.8(1), P(2)–Si(2) 227.2(1), As(1)–C(33) 202.4(3), As(2)–C(40) 201.2(3); As–P–As 83.47(3) und 83.68(3), P–As–P 81.36(3) und 81.75(3), Si(1)–P(1)–As(1) 104.33(4), Si(1)–P(1)–As(2) 96.63(4), Si(2)–P(2)–As(1) 99.61(4), Si(2)–P(2)–As(2) 108.98(4), C(33)–As(1)–P(1) 110.28(9), C(33)–As(1)–P(2) 103.05(9), C(40)–As(2)–P(1) 103.66(9), C(40)–As(2)–P(2) 109.28(7).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** zeigt ein Triplet bei -97 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 8 Hz zu den tertiären Protonen der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen. Im EI-Massenspektrum von **1** wird der Molekülpeak sowie die Fragmentierung unter Abspaltung der $\text{Si}t\text{BuPh}_2$ und der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten beobachtet.

Überraschend führt die Reaktion von $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$ mit R^*SbCl_2 ($\text{R}^* = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) nicht zu einer Ringverbindungen analog zu **1**, stattdessen wird die gelbe Verbindung $[t\text{BuPh}_2\text{SiP}\{\text{SbClCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**2**) erhalten. Verbindung **2** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur wird von einem $t\text{BuPh}_2\text{SiP}$ -Fragment und zwei $\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen aufgebaut. Eines der Cl-Atome koordiniert an das benachbarte Metallatom und befindet sich so in einer stark asymmetrischen Brückenposition. Das Verhältnis von der langen zu der kurzen Sb–Cl-Bindung innerhalb dieser Brücken beträgt 1.39. Der zweite Chloroligand zeigt keine sekundären Wechselwirkungen, weder intra- noch intermolekular. Das Sb_2P -Fragment in **2** bildet einen Winkel von 99.4° , die siliziumorganischen Substituenten an den Antimonatomen zeigen eine *cis*-Orientierung zueinander, der $\text{Si}t\text{BuPh}_2$ -Substituent am Phosphoratom steht dazu *trans*. Die Sb–P-Bindungen in **2** liegen mit Werten von 254.4 und 255.3 pm im üblichen Bereich für Einfachbindungen zwischen diesen Elementen [6, 7]. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Singulett bei -166.8 ppm, im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR werden zwei Dublettsignale für die SiMe_3 -Gruppen bei 1,6 und 2,8 ppm beobachtet, sowie ein weiteres Dublett des $\text{Si}t\text{BuPh}_2$ -Rests bei 7,9 ppm.

Abbildung 2 Molekülstruktur von **2** im Kristall (40 % Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Ausgesuchte Bindungslängen/pm und -winkel/°: Sb(1)–P 254.5(2), Sb(2)–P 255.3(2), P–Si(1) 229.6(2), Sb(1)–Cl(1) 240.1(2), Sb(2)–Cl(2) 239.4(2), Sb(1)–Cl(2) 331.7(2), Sb(1)–C(17) 218.6(6), Sb(2)–C(24) 216.9(6); Si(1)–P–Sb(1) 99.69(7), Si(1)–P–Sb(2) 95.78(7), Sb(1)–P–Sb(2) 99.39(6), P–Sb(1)–Cl(1) 95.57(7), P–Sb(2)–Cl(2) 96.89(6).

Die zu **2** analoge Bismutverbindung $[t\text{BuPh}_2\text{SiP}\{\text{BiClCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**3**) kann durch Umsetzung von $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$ mit R^*BiCl_2 in Diethylether erhalten werden, sofern bei dieser Reaktion die Temperatur des Reaktionsgemischs nicht auf Werte oberhalb von -20°C steigt. Verbindung **3** kristallisiert isotyp zu **2** und weist bezüglich der Bindungslängen innerhalb der Cl-Brücke ein Verhältnis von 1.25 auf. Die Bi–P–Bi-Gruppe bildet einen Winkel von 96.7° , die Bi–P-Bindungen in **3** liegen mit Werten von 262.6 und 265.1 pm im üblichen Bereich für Einfachbindungen zwischen diesen Elementen. So betragen die Bi–P-Bindungslängen beispielsweise in dem oben genannten phosphorsubstituierten Dibismuten $[\text{BiP}(\text{Si}t\text{BuPh}_2)_2]_2$ 264.8 pm [7]. Die kristalline Verbindung **3** ist unter Luftausschluss über längere Zeit stabil, in Lösung zersetzt sich **3** hingegen schnell unter Bildung der Verbindungen **4** und **5**, elementarem Bismut und weiterer Abbauprodukte.

Abbildung 3 Molekülstruktur von **3** im Kristall (40 % Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Ausgesuchte Bindungslängen/pm und -winkel/°: Bi(1)–P 262.6(2), Bi(2)–P 265.1(2), P–Si(1) 228.6(3), Bi(1)–Cl(1) 252.4(2), Bi(2)–Cl(2) 253.3(2), Bi(1)–Cl(2) 316.5(5), Bi(1)–C(17) 228.8(8), Bi(2)–C(24) 228.7(7); Si(1)–P–Bi(1) 95.86(8), Si(1)–P–Bi(2) 98.48(8), Bi(1)–P–Bi(2) 96.66(6), P–Bi(1)–Cl(1) 94.03(7), P–Bi(2)–Cl(2) 95.00(8).

Werden an Stelle von $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$ die Dilithiumphosphandiide $\text{ThexMe}_2\text{SiPLi}_2$ oder $\text{Me}_3\text{SiPLi}_2$ mit R^*BiCl_2 in Ether bei -50°C umgesetzt und die Reaktionsgemische anschließend auf Raumtemperatur erwärmt so bilden sich dunkle Lösungen, aus denen rote Kristalle der Verbindungen $[\text{P}\{\text{BiClCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (**4**) bzw. $[\text{P}_2\{\text{BiClCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ (**5**)

1
2
3 isoliert werden können. Die beiden Verbindungen **4** und **5** sind anders als die Verbindungen **1**
4 bis **3** in gängigen organischen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich und neigen bei
5 Erwärmung zur Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Bismut. Eine NMR-
6 spektroskopische Untersuchung dieser beiden Verbindungen in Lösung war infolgedessen
7 nicht möglich.
8

9
10
11 Bei der Synthese von Verbindung **4** ist es zur vollständigen Substitution sowohl der
12 Lithiumkationen als auch des SiMe_2Thex -Restes durch BiR^*Cl -Gruppen gekommen. Das
13 PBi_3 -Fragment weist eine für tertiäre Phosphane typische pyramidale Struktur auf, die Bi-P-
14 Bi-Winkel betragen 97.0° . Wie in Verbindung **3** weisen die Cl-Substituenten eine
15 asymmetrisch verbrückende Position zwischen den Bi-Atomen auf. Das Verhältnis von langer
16 zu kurzer Bi-Cl-Bindung beträgt in dieser Verbindung 1.21. Zusätzlich bilden sich im Kristall
17 schwache intermolekulare Bi-Cl-Bindungen mit einer Länge von 349.1 pm aus, indem sich
18 benachbarte BiCl-Gruppen unter Ausbildung von rautenförmigen Bi_2Cl_2 -Ringen einander
19 annähern. Dies führt zu einer Vernetzung der Moleküle senkrecht zur kristallographischen c-
20 Achse (siehe Abb. 5). Aufgrund dieser Vernetzung und der damit verbundenen höheren
21 Koordinationszahlen an den Bi- und Cl-Atomen sind die kurzen Bi-Cl-Bindungen in **4** mit
22 263.0 pm um ca. 10 pm länger als die entsprechenden Bindungen in Verbindung **3**, bei der
23 keine intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall beobachtet werden. Ähnliche inter-
24 und intramolekulare Bi-Cl-Bindungslängen werden auch in metallorganisch substituierten
25 Bismutchloriden beobachtet: So sind diese Bindungen beispielsweise in der Verbindung
26 $[\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2(\text{CO})_2\text{FeBiCl}_2]$ zwischen 260.5 und 324.5 pm lang [8].
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47

48 Abbildung 4 Molekülstruktur von **4** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit für die
49 Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

50 Ausgesuchte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$: Bi–P 263.2(1), Bi–Cl 263.0(1), Bi–Cl'
51 317.0(1), Bi–C(1) 228.6(4); Bi–P–Bi` 97.00(5), Bi–Cl–Bi`` 85.09(8).
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Abbildung 5 Netzstruktur von Verbindung **4** durch intermolekulare Bi-Cl-Wechselwirkungen. Von den CH(SiMe₃)₂-Substituenten sind nur die α -Kohlenstoffatome abgebildet.

Die Kristallstrukturanalyse von Verbindung **5** erfolgt in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und zeigt, dass es zur Abspaltung der Silylgruppen am Phosphor und zur Knüpfung einer P-P-Bindung gekommen ist. Die entstandene P₂-Einheit bindet an vier Bi-Atome, die ihrerseits an je einen CH(SiMe₃)₂-Rest gebunden sind und durch verbrückende Chloroliganden miteinander verknüpft sind. Damit hat das Molekül die Gestalt einer von einem Bi₄Cl₄-Ring umgebenen P₂-Einheit. Anders als in den Bismutverbindungen **3** und **4** sind die Cl-Brücken in **5** weitgehend symmetrisch: Die Bi-Cl-Bindungslängen liegen alle im Bereich von 268.0 bis 287.6 pm. Der Bi₄Cl₄-Ring ist praktisch planar, die P₂-Einheit liegt hingegen nicht in dieser Ebene, sondern ist aus dieser um einen Winkel von ca. 54° herausgedreht (siehe Abbildung 7). Infolge dieser Verkippung der P₂-Einheit gegenüber dem Ring betragen an den Phosphoratomen alle Winkel nahezu 90°.

Abbildung 6 Molekülstruktur von **5** im Kristall (40 % Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Ausgesuchte Bindungslängen/pm und -winkel/°: Bi(1)–P 265.9(3), Bi(2)–P 265.2(3), P–P` 222.6(7), Bi(1)–Cl(1) 268.0(4), Bi(1)–Cl(2) 287.6(4), Bi(2)–Cl(2) 266.9(3), Bi(2)–Cl(1`) 285.3(4); P`–P–Bi(1) 92.1(1), P`–P–Bi(2) 92.8(2), Bi(1)–P–Bi(2) 92.3(1), Bi(1)–Cl(1)–Bi(2`) 105.8(1), Bi(1)–Cl(2)–Bi(2) 86.7(1), Cl(1)–Bi(1)–Cl(2) 172.1(1), Cl(1`)–Bi(2)–Cl(2) 173.6(1).

Abbildung 7 Molekülstruktur von **5** im Kristall (Seitenansicht)

Zusammenfassung und Ausblick

Die Reaktion des Dilithiumphosphandiids $t\text{BuPh}_2\text{SiPLi}_2$ mit dem Arsenchlorid R^*AsCl_2 ($\text{R}^* = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) führt zu der cyclischen Verbindung **1** mit einem zentralen As_2P_2 -Ring. Hingegen führen Reaktionen desselben Phosphandiids mit den analogen Chloriden der schwereren Homologen (Sb und Bi) – auch bei einer Durchführung in einem 1:1-Verhältnis der Ausgangsverbindungen – zu den chloroverbrückten Spezies **2** und **3**. Dies kann auf die stabilisierende Wirkung der Chlorbrücken zurückgeführt werden, die bei Arsen nicht in gleichem Maße zu erwarten ist. Werden Dilithiumsilylphosphandiide mit sterisch weniger anspruchsvollen Silylsubstituenten mit R^*BiCl_2 umgesetzt, so beobachtet man die Abspaltung der Silylreste, die vermutlich zu den entsprechenden Chlorsilanen umgesetzt werden. Im Fall des Thex Me_2Si -substituierten Phosphandiids führt dies zur Ausbildung eines Tribismutylphosphans (Verbindung **4**), während bei Verwendung des Me_3Si -Substituenten, infolge von Redoxprozessen ein entsprechend substituiertes Diphosphan entsteht (Verbindung **5**). Diese oxidative Phosphor-Phosphor-Bindungsknüpfung geht einher mit der Bildung von elementarem Bismut, so dass die Vermutung nahe liegt, dass das eingesetzte R^*BiCl_2 hier als Oxidationsmittel wirkt.

Insbesondere die ungewöhnlichen Verbindungen **4** und **5**, die als die ersten zwei Glieder einer homologen Reihe von vollständig bismutylsubstituierten Phosphanen aufgefasst werden können, zeigen, dass auf diesem noch weitgehend unerforschten Gebiet der molekularen binären Verbindungen der Gruppe-15-Elemente noch so manche Überraschung zu erwarten ist. Gegenstand laufender Untersuchungen ist die Synthese weiterer Molekülverbindungen mit P-Sb- und P-Bi-Bindungen sowie von Verbindungen der Elementkombinationen As/Sb und As/Bi.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und vor Benutzung frisch destilliert. Die NMR-Spektren wurden an einem Gerät vom Typ DPX Avance 300 der Firma Bruker aufgenommen. $t\text{BuPh}_2\text{SiPH}_2$, Thex Me_2SiPH_2 und Me_3SiPH_2 sowie die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHMCl}_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert [7b, 10].

1
2
3 **1:** 1.04 g (3.82 mmol) *t*BuPh₂SiPH₂ werden in 30 ml Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt.
4
5 Zu dieser Lösung werden langsam 4.8 ml 1.6 M (7.64 mmol) *n*BuLi-Lösung zugetropft. Nach
6
7 beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten
8
9 gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf –30 °C gekühlt und eine Lösung von 1.17
10
11 g (3.82 mmol) R*AsCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) gelöst in 10 ml Diethylether zugegeben.
12
13 Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16
14
15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der verbliebene gelbe
16
17 Feststoff in Pentan aufgenommen. Nach Filtration fallen aus dieser Lösung bei –30 °C gelbe
18
19 Kristalle der Verbindung **1** aus. Ausbeute: 2.60 g (68 %). Elementaranalyse (%) berechnet
20
21 für: C₄₆H₇₆As₂P₂Si₆ (1009.40): C 54.73, H 7.59; gefunden: C 54,48 H 7.22.

22 ¹H-NMR (C₆D₆, 25 °C): δ = –0.02 (t, ³J_{P,H} = 7.9 Hz, CH(SiMe₃)₂, 2H), 0.41 (s, (SiCH₃), 36H),
23
24 1.30 (s, *t*Bu, 18H), 7.29 (m, Ph, 12H), 7.91 (m, Ph, 8H); ³¹P(¹H)-NMR (C₆D₆): δ = –97.7(t,
25
26 ³J_{P,H} = 7.9 Hz); MS (EI, 70 eV, 160 °C) m/z (%): 1008 (55) [M⁺], 849 (100) [M⁺ –
27
28 CH(SiMe₃)₂], 769 (10) [M⁺ –*t*BuPh₂Si], 595 (100) [M⁺ –CH(SiMe₃)₂, –*t*BuPh₂Si, –Me], 540
29
30 (45) (M⁺/2), 239 (100) [*t*BuPh₂Si⁺], 73 (100) [Me₃Si⁺]. IR (KBr): 3070(w), 3049(w), 2948(s),
31
32 2893(m), 2856(m), 1953(vw), 1897(vw), 1818(vw)1652(w), 1587(w), 1464(m), 1427(m),
33
34 1391(w), 1362(w), 1300(vw), 1248(s), 1190(w), 1157(vw), 1101(s), 998(m), 939(vw),
35
36 842(vs), 764(m), 736(m), 699(s), 665(m) 603(m), 510(s) 484(s), 404(w).

37 **2:** 0.11 g (0.41 mmol) *t*BuPh₂SiPH₂ werden in 5 ml Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt.
38
39 Zu dieser Lösung werden langsam 0.51 ml 1.6 M (0.82 mmol) *n*BuLi-Lösung zugetropft.
40
41 Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30
42
43 Minuten gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf –50 °C gekühlt und eine Lösung
44
45 von 0.29 g (0.82 mmol) R*SbCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) gelöst in 5 ml Diethylether zugegeben.
46
47 Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, weitere zwei Stunden
48
49 gerührt und das entstandene Lithiumchlorid durch Filtration entfernt. Aus der so erhaltenen
50
51 klaren gelben Lösung fallen bei 5 °C gelbe Kristalle der Verbindung **2** aus. Ausbeute: 0.2 g
52
53 (54 % bezogen auf Antimon). Elementaranalyse (%) berechnet für: C₃₀H₅₇Cl₂PSb₂Si₅ (903.6):
54
55 C 39.88, H 6.36; gefunden: C 39.42, H 6.74.

56 ¹H-NMR (Tol.-D₈, 25 °C): δ = 0.22 (s, (SiCH₃), 18H), 0.46 (s, (SiCH₃), 18H), 1.34 (s, *t*Bu,
57
58 9H), 1.48 (d, ³J_{P,H} = 2.7 Hz, CH(SiMe₃)₂, 2H), 7.29 (m, Ph, 6H), 7.91 (m, Ph, 4H); ³¹P-NMR
59
60 (Tol.-D₈, 25 °C): δ = –165.3 (s); IR (KBr): 3071(w), 3049(w), 2949(s), 2891(m), 2855(m),
1485(w), 1468(w), 1459(w), 1427(m), 1360(w), 1251(vs), 1192(w), 1100(m), 1007(w),

990(m), 970(m), 939(w), 837(vs), 764(m), 738(w), 697(s), 661(m), 599(m), 518(w), 509(s), 483(m), 448(w), 408(w).

3: 0.16 g (0.59 mmol) *t*BuPh₂SiPH₂ werden in 10 ml Diethylether gelöst und auf –20 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 0.75 ml 1.6 M (1.2 mmol) *n*BuLi-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf –60 °C gekühlt und eine Lösung von 0.52 g (0.59 mmol) R*BiCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) gelöst in 10 ml Diethylether zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam bis auf –20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur zentrifugiert. Die so erhaltene orange Lösung wird bis auf ein Volumen von ca. 3 ml reduziert und auf –30 °C gekühlt. Innerhalb von zwei Tagen bilden sich gelbe Kristalle der Verbindung **3**. Ausbeute: 0.19 g (60 % bezogen auf Bismut). Elementaranalyse (%) berechnet für: C₃₀H₅₇Bi₂Cl₂PSi₅ (1078.0): C 33.42, H 5.33; gefunden: C 32.84, H 5.10.

¹H-NMR (Tol.-D₈, 25 °C): δ = 0.21 (s, (SiCH₃, 18H), 0.51 (s, (SiCH₃, 18H), 1.35 (s, *t*Bu, 9H), 1.62 (s, br, CH(SiMe₃)₂, 2H), 7.25 (m, Ph, 6H), 7.84 (m, Ph, 4H); ³¹P-NMR (Tol.-D₈, 25 °C): δ = –158.3 (s); IR (KBr): 3069(w), 3049(w), 2947(vs), 2892(s), 2856(m), 1484(w), 1468(m), 1427(s), 1356(w), 1360(m), 1250(vs), 1191(w), 1100(m), 1009(s), 997(s), 943(m), 907(w), 839(vs), 772(m), 737(m), 699(s), 657(s), 596(m), 512(s), 483(s), 449(w), 408(w).

4: 0.10 g (0.57 mmol) ThexMe₂SiPH₂ werden in 10 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 0.71 ml 1.6 M (1.14 mmol) *n*BuLi-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf –50 °C gekühlt und eine Lösung von 0.48 g (1.1 mmol) R*BiCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) gelöst in 15 ml Diethylether zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach 20 Stunden von dem entstandenen Niederschlag (LiCl) befreit. Die so erhaltene rote Lösung wird bis auf ein Volumen von 10 ml reduziert und auf –30 °C gekühlt. Innerhalb von drei Tagen bilden sich rote sechseckige plättchenförmige Kristalle der Verbindung **4**. Ausbeute: 0.12 g (26 % bezogen auf Bismut). Elementaranalyse (%) berechnet für: C₂₁H₅₇Bi₃Cl₃PSi₆ (1242.5): C 20.30 H 4.62; gefunden: C 20.30, H 4.54.

IR (KBr): 2952(s), 2897(m), 1423(w), 1402(w), 1251(vs), 1099(s), 1011(s), 969(w), 942(w), 842(vs), 771(w), 756(w), 688(m), 658(s), 592(m), 463(w).

1
2
3 **5**: 0.04 g (0.38 mmol) Me₃SiPH₂ werden in 10 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt.
4
5 Zu dieser Lösung werden langsam 0.47 ml 1.6 M (0.76 mmol) *n*BuLi-Lösung zugetropft.
6
7 Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30
8
9 Minuten gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf –50 °C gekühlt und eine Lösung
10
11 von 0.45 g (1.0 mmol) R*BiCl₂ (R* = CH(SiMe₃)₂) gelöst in 15 ml Diethylether zugegeben.
12
13 Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach 20
14
15 Stunden von dem entstandenen Niederschlag (LiCl und Bi) befreit. Die so erhaltene rote
16
17 Lösung wird auf –30 °C gekühlt. Innerhalb von drei Tagen bilden sich rote stäbchenförmige
18
19 Kristalle der Verbindung **5** · Et₂O. Ausbeute: 0.10 g (30 % bezogen auf Phosphor).
20
21 Elementaranalyse (%) berechnet für: C₂₈H₇₆Bi₄Cl₄P₂Si₈ · C₄H₁₀O (1751.4): C 21.95 H 4.95;
22
23 gefunden: C 21.49, H 4.98.
24
25 **IR** (KBr): 2947(s), 2895(m), 2856(m), 1400(m), 1250(vs), 1191(w), 1099(w), 1009(m),
26
27 962(w), 941(w), 841(vs), 771(m), 686(w), 656(m), 590(w), 467(w).
28
29

30 Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser
31
32 Untersuchungen.
33
34
35
36
37
38

39 **Literatur**

- 40
41
42
43 [1] Übersichten: a) L. Balázs, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 603–621; b) H.
44
45 J. Breunig, R. Rösler, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 33–53; c) M. Baudler, *Angew.*
46
47 *Chem.* **1987**, *99*, 429–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419–441; d) M.
48
49 Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492–
50
51 512.
52
53 [2] a) J. Hahn, M. Baudler, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 797–805; b) O. Mundt, G. Becker,
54
55 H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 70–89; c) M. Baudler, P. Bachmann,
56
57 *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 112–113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 123–124.
58
59 [3] a) M. Westerhausen, S. Weinrich, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1153–
60
1156; b) G. Linti, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 63–66; c) H. J. Breunig,
R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2333–2334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*
1997, *36*, 2237–2238; d) C. von Hänisch, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*,

- 1040–1042; e) M. Baudler, H. Jachow, B. Lieser, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1245–1247; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1231–1232; f) C. Mujica, D. Weber, H.-G. Schnering, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 991–999; g) M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 986–987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 991–992; h) M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 361–362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 379–380; i) M. Baudler, P. Bachmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 129–132; j) M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Feher, *Angew. Chem.* **1981**, *91*, 415–417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 406–407; k) H.-G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 755–756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 679; l) A. Tzschach, V. Kiesel, *J. praktische Chem.* **1971**, *313*, 259–264.
- [4] E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279–3289.
- [5] a) M. Baudler, S. Klautke, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 527–531; b) M. Baudler, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 939–940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 877–878.
- [6] a) A. Bashall, F. Garcia, G. T. Lawson, M. McPartlin, A. Rothenberger, A. D. Woods, D. S. Wright, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1421–1427; b) P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, *9*, 1459–1463; c) M. Baudler, Y. Aktalay, T. Heinlein, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 299–305.
- [7] a) C. von Hänisch, D. Nikolova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4770–4773; b) C. von Hänisch, D. Nikolova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 378–382.
- [8] a) T. Gröer, M. Scheer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 647–653; b) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, N. A. L. Williams, S. E. Statford, S. J. Nichols, P. S. Jarrett, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 193–201; c) J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 159–168.
- [9] Die Datensammlungen wurden auf einem Flächendetektor STOE IPDS2 (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung) durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden, verfeinert gegen F^2 : (Bi, Sb, As, Cl, P, Si, O, C anisotrop verfeinert, H-Atomlagen wurden berechnet. Verbindung **5** kristallisiert mit einem Molekül Diethylether, dieses wurde mit Splitlagen und ohne Wasserstoffatome verfeinert). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-724315 - 724319“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

1
2
3 Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien
4 angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-
5
6
7 033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- 8
9 [10] a) H. Althaus, H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics*, **1999**, *18*, 328–331;
10 b) G. Fritz, W. Schick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 108-131; c) H. J. Breunig, W.
11 Kanig, A. Soltani-Nesham, *Polyhedron*, **1983**, *2*, 291–292; d) M. J. S. Gynane, A.
12 Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Dalton* **1980**, 2428-
13 2433.
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 1 Kristallographische Daten der Verbindungen 1–5 [9].

Verbindung	1	2	3	4	5
Formel	$C_{46}H_{76}As_2P_2Si_6$	$C_{30}H_{57}Cl_2PSb_2Si_5$	$C_{30}H_{57}Bi_2Cl_2PSi_5$	$C_{21}H_{57}Bi_3Cl_3PSi_6$	$C_{28}H_{76}Bi_4Cl_4P_2Si_8 \cdot C_4H_{10}O$
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$R-3$	$P-1$
Formeleinheiten je Elementarzelle	4	4	4	6	1
Temperatur	180 K	200 K	190 K	190 K	190 K
Gitterkonstanten	$a = 1197.8(2)$ pm $b = 2510.6(5)$ pm $c = 1883.8(4)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103.12(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 921.9(2)$ pm $b = 2357.9(5)$ pm $c = 1952.4(4)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95.38(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 919.9(2)$ pm $b = 2371.8(5)$ pm $c = 1934.8(4)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.89(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 1383.1(2)$ pm $b = 1383.1(2)$ pm $c = 3831.6(6)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = 947.7(2)$ pm $b = 1241.1(3)$ pm $c = 1364.9(3)$ pm $\alpha = 95.94(3)^\circ$ $\beta = 103.27(3)^\circ$ $\gamma = 93.50(3)^\circ$
Volumen	$5517(2)$ Å ³	$4226(2)$ Å ³	$4206(1)$ Å ³	$6347.5(5)$ Å ³	$1548.1(5)$ Å ³
Dichte	1.215 g/cm ³	1.420 g/cm ³	1.702 g/cm ³	1.950 g/cm ³	1.868 g/cm ³
Messbereich in 2θ	$3-52^\circ$	$3-45^\circ$	$3-52^\circ$	$3-52^\circ$	$3-46^\circ$
Gemessene Reflexe	18395	19016	28947	8958	8049
Unabhängige Reflexe	7936 ($R_{int} = 0.0354$)	5493 ($R_{int} = 0.1056$)	7767 ($R_{int} = 0.0459$)	2658 ($R_{int} = 0.0417$)	4096 ($R_{int} = 0.0636$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	6552	4880	6165	2460	3580
Parameter	505	361	361	103	220
μ (MoK α)	1.428 mm ⁻¹	1.420 mm ⁻¹	8.683 mm ⁻¹	12.854 mm ⁻¹	11.735 mm ⁻¹
$R1$	0.0314	0.0550	0.0431	0.0225	0.0473
$wR2$ (alle Daten)	0.1005	0.1574	0.1361	0.0526	0.1249
Restelektronendichte	0.303 e/Å ³	2.777 e/Å ³	3.911 e/Å ³	1.091 e/Å ³	3.465 e/Å ³