

Trimethylsilylverbindungen der Vb-Elemente. VII [1]

## Die Kristallstrukturen von Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid · DME und Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan sowie Bemerkungen zur Kristallstruktur des Bis(4-methoxyphenyl)ditellans

Von O. MUNDT, G. BECKER, M. RÖSSLER und C. WITTHAUER

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Sonderforschungsbereich 127

**Inhaltsübersicht.** Das farblose Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid · DME<sup>1</sup> **1** und das grüne, metallähnlich glänzende Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan **2** kristallisieren isotyp zu ihren jeweiligen Antimon-Homologen [1, 2]. Nach Röntgenstrukturanalysen {**1**: –90°C;  $I\bar{4}2d$ ;  $a = 1017,3(4)$ ;  $c = 3738,0(26)$  pm;  $Z = 8$ ;  $R_w = 0,065$ ; **2**: +20°C;  $P2_1/c$ ;  $a = 680,9(4)$ ;  $b = 1704,8(13)$ ;  $c = 1197,9(10)$  pm;  $\beta = 119,46(6)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $R_w = 0,084$ } bilden beide Verbindungen im Festkörper Ketten. Beim Bismutid **1** bauen sie sich schraubenartig aus Bismut- und Lithiumatomen in alternierender Abfolge auf; durch Bindung zu zwei Trimethylsilyl-Substituenten bzw. zum Chelatliganden DME wird jeweils die Koordinationszahl 4 erreicht {Li–Bi 292(3); Bi–Si 263,3(14) pm;  $\angle$ Bi–Li–Bi 132(1);  $\angle$ Li–Bi–Li 148(1);  $\varphi$ (Li–Bi–Li–Bi) 83°}. Beim Dibismutan **2** reihen sich die Bi–Bi-Hanteln zu fast linearen, homonuklearen Zickzack-Ketten mit verkürztem intermolekularem Kontakt auf; das Molekül besitzt die zentrosymmetrische Konformation {Bi–Bi 303,5(3); Bi...Bi 380,4(3); Bi–Si 268 pm;  $\angle$ Bi–Bi...Bi 169;  $\angle$ Bi–Bi–Si 97,4(5) und 92,0(5)°}. Struktur und Eigenschaften von **2** werden mit denen ähnlicher Verbindungen verglichen; die bereits von LUDLOW u. MCCARTHY [3] publizierte Kristallstruktur des braunen, grün metallisch glänzenden Bis(4-methoxyphenyl)ditellans **5** wird im Hinblick auf sehr kurze intermolekulare Te...Te-Kontakte untersucht.

### Trimethylsilyl Derivatives of Vb Elements. VII. Crystal Structures of Lithium Bis(trimethylsilyl)bismuthide · DME and of Tetrakis(trimethylsilyl)dibismuthane as well as Some Comments on the Crystal Structure of Bis(4-methoxyphenyl)ditellane

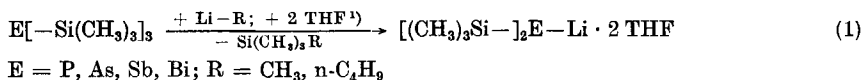
**Abstract.** Colourless lithium bis(trimethylsilyl)bismuthide · DME<sup>1</sup> **1** and green, metallic lustrous tetrakis(trimethylsilyl)dibismuthane **2** crystallize isotypic to their antimony homologues [1, 2]. As it is shown by crystal structure determinations {**1**: –90°C;  $I\bar{4}2d$ ;  $a = 1017.3(4)$ ;  $c = 3738.0(26)$  pm;  $Z = 8$ ;  $R_w = 0.065$ ; **2**: +20°C;  $P2_1/c$ ;  $a = 680.9(4)$ ;  $b = 1704.8(13)$ ;  $c = 1197.9(10)$  pm;  $\beta = 119.46(6)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $R_w = 0.084$ } both compounds form chains which in the case of bismuthide **1** are built up as screws of alternating bismuth and lithium atoms; bonding further to two trimethylsilyl groups or to the chelating DME ligand both atoms gain coordination number 4 {Li–Bi 292(3); Bi–Si 263.3(14) pm;  $\angle$ Bi–Li–Bi 132(1);  $\angle$ Li–Bi–Li 148(1);  $\varphi$ (Li–Bi–Li–Bi) 83°}. In the case of dibismuthane **2** the centrosymmetric molecules are strung, their Bi–Bi groups forming nearly linear zigzag chains with shortened intermolecular contact distances {Bi–Bi 303.5(3); Bi...Bi 380.4(3); Bi–Si 268 pm;  $\angle$ Bi–Bi...Bi 169;  $\angle$ Bi–Bi–Si 97.4(5) and 92.0(5)°}. Structure and properties of **2**

<sup>1</sup>) 1,2-Dimethoxyethan (DME); Tetrahydrofuran (THF)

are compared with those of similar compounds; the crystal structure of brown, green metallic lustrous bis(4-methoxyphenyl)ditellane **5** already published by LUDLOW and MCCARTHY [3] is reinvestigated with respect to very short intermolecular Te...Te contacts.

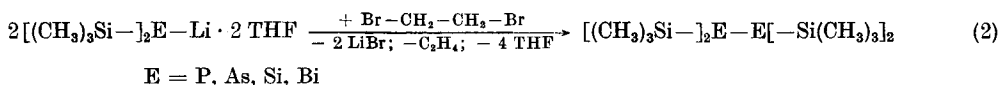
### Einleitung

Die Metallierung von Tris(trimethylsilyl)-Verbindungen der Pnikogene mit Lithiumalkylen (Gl. (1)) wurde erstmals von FRITZ und HÖLDERICH [4] am Beispiel des Phosphans untersucht.



Wir konnten inzwischen zeigen, daß diese Reaktion auch auf das homologe Arsan [5], Stiban [2] und Bismutan [6] übertragbar ist. Die kristallinen Lithium-bis(trimethylsilyl)pnictide stellen einerseits präparativ wertvolle Edukte für weiterführende Umsetzungen dar [1, 5–9], andererseits verdienen aber auch ihre Strukturen im Hinblick auf Art und Ausmaß der Assoziation in Lösung besondere Beachtung. Wir haben deshalb Röntgenstrukturanalysen am Arsen- [10], Antimon- [2] und Bismutderivat durchgeführt, um in dieser homologen Reihe den Einfluß wechselnder Pnikogenatome auf die Kristallstrukturen zu verfolgen. Wegen der ausgeprägten Neigung der THF-Etherate, unter Abgabe von Lösungsmittel zu verwittern, wurden allerdings die thermisch beständigeren DME-Addukte verwendet.

Eine der bereits angesprochenen, vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der Lithium-bis(trimethylsilyl)pnictide besteht in der Umsetzung mit 1,2-Dibromethan, die über einen Metall-Halogen-Austausch zwei Pnikogenatome zu den Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivaten homonuklear verknüpft (Gl. (2)) [1, 5, 6, 8].



Beim Vergleich [11] des farblosen Hydrazins [12] und Diphosphans [8] sowie des schwach gelben Diarsans [5] mit dem roten, blau glänzenden, durchsichtigen Distiban [1] und dem grünen, metallartig golden glänzenden, undurchsichtigen Dibismutan [6] fällt zunächst die tiefere Farbe der schweren Homologen auf. Allerdings ist sie wie bei einigen anderen, zum Teil schon länger bekannten Distibanen [13] an den festen Aggregatzustand gebunden; in Lösung oder in der Schmelze sind die beiden zuletzt genannten Verbindungen nur noch schwach gelb bzw. orangerot. Von uns am roten Tetrakis(trimethylsilyl)distiban [1] sowie von ASHE u. Mitarb. am ebenfalls roten 2,2',5,5'-Tetramethyldistibolyl [14] durchgeführte Röntgenstrukturanalysen lassen erkennen, daß die Kristallstruktur dieser Distibane<sup>2)</sup> durch annähernd lineare, kettenförmige Anordnungen von Sb–Sb-

<sup>2)</sup> Inzwischen konnten wir mit einer bei  $-139^\circ \pm 1^\circ\text{C}$  durchgeführten Einkristall-Röntgenstrukturanalyse auch für das Tetramethyldistiban (Schmp.  $+17,5^\circ\text{C}$ ) eine Kettenstruktur nachweisen [47].

Hanteln mit kurzen intermolekularen Sb···Sb-Kontakten charakterisiert werden. In Übereinstimmung mit diesem Befund zeigen die kürzlich am kristallinen Tetramethyl- und Tetrakis(trimethylsilyl)distiban aufgenommenen Raman-Spektren eine intensive Bande nahe  $50\text{ cm}^{-1}$ , die von der longitudinalen akustischen Schwingung der Kette herrührt [15].

Auch die Molekülstrukturen der Tetrakis(trimethylsilyl)-Verbindungen zeigen ähnlich charakteristische Änderungen. Beim Hydrazin-Derivat besetzen die an  $sp^2$ -hybridisierte Stickstoffatome gebundenen Trimethylsilyl-Substituenten mit großer Wahrscheinlichkeit die Eckpunkte eines Bisphenoids [16]. Mit einem Diederwinkel von  $125,7^\circ$  besitzt das entsprechende Diarsan [11] die anticlinale<sup>3)</sup> [17] Konformation, während die beiden Bis(trimethylsilyl)stibano-Gruppen des zentrosymmetrischen Tetrakis(trimethylsilyl)distibans [1] antiperiplanar angeordnet sind. Die Struktur des Tetrakis(trimethylsilyl)diphosphans ist noch nicht bekannt.

Die in [14] aufgestellte Hypothese, daß bindende intermolekulare Wechselwirkungen für die Lichtabsorption der als Festkörper roten Distibane verantwortlich sind, soll mit einer Röntgenstrukturanalyse am Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan **2** weiter untermauert werden, das aufgrund seiner bereits erwähnten Eigenschaften stärkere Wechselwirkungen erwarten läßt.

### Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Das Bismutid **1** scheidet sich nach Abkühlen verdünnter, DME-haltiger n-Pentanlösungen von  $+20$  auf  $+5^\circ\text{C}$  langsam innerhalb mehrerer Wochen in oktaederförmigen Einkristallen ab. Das Dibismutan **2** fällt bei  $-30^\circ\text{C}$  aus verdünnten n-Pentanlösungen in langen, bis 0,5 mm starken Nadeln aus. Ihre leichte Spaltbarkeit parallel zur Nadelachse erwies sich besonders beim Kürzen als sehr störend. Die Qualität der isolierten Einkristalle wurde anhand von Bürger-Präzessionsaufnahmen überprüft; bereits diese ließen die Isotypie zum entsprechenden Antimonid **3** [2] und Distiban **4** [1] erkennen.

Die Gitterparameter sind in Tab. 1, Einzelheiten zu den Messungen in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Reflexe wurden  $L_p$ -korrigiert [18b], die Einflüsse von Extinktion und Absorption blieben unberücksichtigt. Die Atomlagen haben wir den bereits publizierten Strukturen der homologen Antimonverbindungen [1, 2] entnommen und verfeinert (Tab. 3). Wegen des vergleichsweise hohen Streuvermögens des Bismuts, verbunden mit einer nur unbefriedigenden Qualität der verwendeten Kristalle, zeigen die Koordinaten der leichteren Atome große Standardabweichungen. Deshalb haben wir nur den Bismut- und Siliciumatomen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet und auf Versuche zur Bestimmung der Wasserstofflagen verzichtet. Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in Tab. 4 und 5 aufgeführt.

### Molekül- und Kristallstruktur von **1**

Wie das isotype Antimonid **3** [2] ist auch Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid **1**, 2-Dimethoxyethan **1** im Kristall zu Makromolekülen assoziiert. In alternierender Abfolge bauen die durch Bindung zu zwei Trimethylsilyl-Substituenten bzw.

<sup>3)</sup> Statt der bisher üblichen Ausdrücke ekliptisch, gauche, halbekliptisch und transoid verwenden wir die von CAHN, INGOLD und PRELOG eingeführten Bezeichnungen synperiplanar, synclinal, anticlinal und antiperiplanar.

Tabelle 1 Kristalldaten

Die Gitterkonstanten des Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutids · DME **1** haben wir mit Hilfe des Programmsystems X-RAY [18a] aus den am Diffraktometer bestimmten  $2\theta$ -Werten ( $12^\circ < 2\theta < 34^\circ$ ) von 24 Reflexen ermittelt; die entsprechenden Werte des Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutans **2** wurden unmittelbar am Gerät verfeinert.

	1	2
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	I $\bar{4}$ 2d	P2 $_1$ /c
Z	8	2
Raumerfüllung <sup>a)</sup>	68%	71%
Schmelzpunkt	<sup>b)</sup>	+148°C [6] <sup>c)</sup>
Meßtemperatur	-90° ± 5°C	+20°C
a (pm)	1017,3(4)	680,9(4)
b (pm)	—	1704,8(13)
c (pm)	3738,0(26)	1197,9(10)
$\beta$ (°)	—	119,46(6)
V (10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup> )	3869	1211
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	88,7	141,5

<sup>a)</sup> nach KITAJGORODSKIJ [18i]. Den Berechnungen liegen folgende Werte für die intermolekularen Radien und Bindungslängen (pm) zugrunde: C 180, H 117, Bi 240, Li 180, O 136, Si 210, C—C 147, C—H 108, C—O 143, C—Si 186, Bi—Bi 304, Bi—Li 292, Bi—Si 263 und 268, Li—O 210; <sup>b)</sup> Zersetzungspunkt nicht bestimmt; <sup>c)</sup> im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon.

Tabelle 2 Angaben zu den Intensitätsmessungen

Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius, Delft (NL); MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator

	1	2
ungefähre Kristallabmessungen	$\varnothing$ 0,2 mm, oktaederförmig	0,20 × 0,06 × 0,06 mm, säulenförmig
Meßbereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$	$4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$
gemessene Oktanten	hkl	hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$
Scan-Modus	$\omega/2\theta$ -Scan	$\omega/\theta$ -Scan
Scan-Winkel <sup>a)</sup>	$1,5 \cdot (1,2 + 0,35 \cdot \text{tg } \theta)$	$1,5 \cdot (3,0 + 0,35 \cdot \text{tg } \theta)$
obere Grenze der variablen Meßzeit	90 s	135 s
Intervall zwischen zwei Gruppen von je 2 Intensitätskontrollreflexen	etwa 130 Reflexe	etwa 70 Reflexe
Intervall zwischen zwei Gruppen von je 2 Orientierungskontrollreflexen	300 Reflexe	200 Reflexe
symmetrieunabhängige Daten	734	1580
Meßwerte mit $F_0 \leq n \cdot \sigma(F_0)$ , die nicht zur Verfeinerung verwendet wurden	$n = 3; 229$	$n = 4; 713$

<sup>a)</sup> Messung der Untergrundintensität im ersten und letzten Sechstel der Scanbreite

Tabelle 3 Angaben zu den Verfeinerungen

Programmsystem: SHELX [18c]

Atomformfaktorkurven: CROMER und MANN [18d], CROMER und LIBERMANN [18e]

Gewichtsfunktion: **1**  $w = 2,13/[\sigma^2(F_0) + 0,00166 F_0^2]$ ; **2**  $w = 2,58/[\sigma^2(F_0) + 0,00269 F_0^2]$

R-Werte<sup>a)</sup> für die beobachteten Reflexe allein: **1**  $R = 0,067$ ;  $R_w = 0,065$ ; **2**  $R = 0,086$ ;

$R_w = 0,084$

R-Werte<sup>a)</sup> für alle Reflexe: **1**  $R = 0,104$ ; **2**  $R = 0,169^b)$

Restelektronendichte: **1**  $1,4 \cdot 10^{30}$ ; **2**  $3,7 \cdot 10^{30} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$

<sup>a)</sup>  $R = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$ ;  $R_w = \Sigma (\sqrt{w} \cdot ||F_0| - |F_c||) / \Sigma (\sqrt{w} \cdot |F_0|)$ ; <sup>b)</sup> Da der unter Einschluß der unbeobachteten Reflexe  $\{|F_0| \leq 4\sigma(F_0)\}$  berechnete Gütefaktor ( $R = 0,169$ ) auf verhältnismäßig große Fehler in dieser Gruppe hinweist, haben wir sie probeweise in die Verfeinerungen einbezogen und nachgeprüft, ob ihre Vernachlässigung das Strukturmodell verfälscht. Es ergaben sich jedoch keine signifikanten Änderungen, lediglich der Streubereich der als identisch anzusehenden Si—C-Bindungslängen wurde größer.

Tabelle 4 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Bezifferung der Atome ist Abb. 1 und 3 zu entnehmen. Die Temperaturfaktoren für die Bismut- und Siliciumatome wurden nach HAMILTON [18f] aus den Daten von Tab. 5 berechnet.

a) Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid · DME 1

b) Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan 2

	x	y	z	B( $10^{-20} \text{ m}^2$ )		x	y	z	B( $10^{-20} \text{ m}^2$ )
Bi	0,0	0,0	0,14666(5)	2,9(1)	Bi	0,2116(3)	0,9940(1)	0,9884(2)	2,5(1)
Si	0,1573(14)	0,0990(13)	0,1957(4)	4,1(6)	Si1	0,2951(24)	0,8416(8)	1,0477(15)	3,5(10)
C1	0,2005(41)	-0,0133(78)	0,2344(10)	5(1)	Si2	-0,0291(24)	0,9642(10)	0,7358(15)	3,3(10)
C2	0,0932(61)	0,2618(63)	0,2148(17)	7(2)	C11	0,553(9)	0,837(3)	1,209(5)	4(1)
C3	0,3115(67)	0,1598(64)	0,1752(15)	7(2)	C12	0,050(9)	0,790(4)	1,046(5)	4(1)
L*	0,1173(75)	-0,25	0,125	1(1)	C13	0,370(11)	0,792(4)	0,939(6)	5(1)
O	0,2780(33)	-0,1916(34)	0,0936(8)	5,0(7)	C21	-0,179(10)	1,060(3)	0,667(6)	4(1)
C4	0,2769(54)	-0,0678(51)	0,0694(14)	5(1)	C22	-0,232(10)	0,881(4)	0,692(6)	5(1)
C5	0,3964(58)	-0,1927(59)	0,1153(15)	6(1)	C23	0,174(10)	0,940(4)	0,679(6)	5(1)

Tabelle 5 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung für die Bismut- und Siliciumatome. Es sind die Parameter  $U_{ij}$  ( $10^{-22} \text{ m}^2$ ) des Temperaturfaktors  $\exp[-2\pi^2 \cdot (U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + U_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$  wiedergegeben.

a) Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid · DME 1

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Bi	4,2(2)	3,6(2)	3,2(1)	0,0	0,0	1,2(3)
Si	5,2(8)	4,4(8)	6,0(8)	0,5(7)	1,0(7)	-0,3(7)

b) Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan 2

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Bi	2,40(9)	2,74(9)	4,40(10)	0,03(15)	1,81(7)	0,16(11)
Si1	3,6(8)	3,0(7)	5,7(9)	1,0(6)	1,5(7)	1,2(6)
Si2	2,5(8)	6,6(9)	4,3(8)	0,3(7)	2,2(7)	0,1(6)

zum Chelatliganden DME vierfach koordinierten Bismut- und Lithiumatome eine geschraubte Kette auf (Abb. 1). Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält eine halbe Formeleinheit, so daß die Bismut- und Lithiumatome die speziellen Lagen 8c und 8d mit der Punktsymmetrie 2 der Raumgruppe  $I\bar{4}2d$  besetzen. Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 6a, Torsionswinkel in Tab. 7a aufgeführt.

Tabelle 6 Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ )

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen neben der Koordinatengenauigkeit (Tab. 4) den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1), nicht aber die Korrelation zwischen symmetrieäquivalenten Atomen. Bei den Mittelwerten wurden soweit sinnvoll die mittleren Abweichungen [18h] angegeben. Die Koordinaten der hier oder weiter unten zusätzlich durch (') , (") bzw. (""') gekennzeichneten Atome ergeben sich nach folgenden Symmetrieeoperationen aus den Werten von Tab. 4: **1** ('):  $x, -y-1/2, -z+1/4$ ; ("):  $-x, -y, z$ ; (""'):  $x, -y+1/2, -z+1/4$ ; **2** ('):  $-x, -y+2, -z+2$ .

a) Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid · DME **1**

Bi—Si	263,3(14)	Si—C1	190(6)	O—C4	155(6)
Li—Bi	292(3)	Si—C2	192(7)	O—C5	145(6)
Li—O	210(7)	Si—C3	185(7)	C5—C5'	137(8)
Si—Bi—Si''	91,8(4)	Bi—Si—C1	116(2)	O—Li—O'	78(2)
Li—Bi—Li''	148(1)	Bi—Si—C2	113(2)	Li—O—C5	109(3)
Li—Bi—Si	106(1)	Bi—Si—C3	111(2)	O—C5—C5'	108(5)
Li—Bi—Si''	96(1)	C1—Si—C2	108(3)	Li—O—C4	123(3)
Bi—Li—Bi'	132(1)	C2—Si—C3	99(3)	C5—O—C4	110(4)
Bi—Li—O	103(1)	C3—Si—C1	109(3)		
Bi—Li—O'	114(1)				

Mittelwerte: Si—C 189(2); Bi—Si—C 113(1); C—Si—C 105(3)

b) Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan **2**

Bi—Bi'	303,5(3)	Si1—C11	187(5)	Si2—C21	188(6)
Bi—Si1	267,9(13)	Si1—C12	187(7)	Si2—C22	186(6)
Bi—Si2	268,7(16)	Si1—C13	182(9)	Si2—C23	186(8)
Bi'—Bi—Si1	97,4(5)	Bi'—Bi—Si2	92,0(5)	Si1—Bi—Si2	92,7(7)
Bi—Si1—C11	107(2)	Bi—Si1—C12	112(2)	Bi—Si1—C13	111(2)
Bi—Si2—C21	103(2)	Bi—Si2—C22	115(2)	Bi—Si2—C23	108(2)
C11—Si1—C12	112(3)	C12—Si1—C13	110(3)	C13—Si1—C11	106(3)
C21—Si2—C22	111(3)	C22—Si2—C23	108(3)	C23—Si2—C21	112(3)

Mittelwerte: Bi—Si 268,3; Si—C 186(1); Bi—Bi—Si 95; Bi—Si—C 109(2); C—Si—C 110(1)

Überraschenderweise weichen die am Bismutid **1** und am Antimonid **3** beobachteten Li—E-Abstände (E = Bi, Sb) mit 292(3) und 293,3(4) pm nicht voneinander ab, während die Li—O-Bindung mit 210(7) pm in **1** gegenüber 201,1

(8) pm in **3** [2] geringfügig verlängert erscheint. Dieser Unterschied deutet darauf hin, daß die Bindung des Lithiums zum Bismut auf Kosten der Koordination zum DME-Liganden verstärkt ist. Die Li–Bi-Abstände in binären und ternären Lithiumbismutiden (Tab. 8), die einen weiten Bereich zwischen 267 und 334 pm aufspannen, sind zum Vergleich weniger geeignet. Auch für die Länge der Bismut-Silicium-Bindung ist uns kein Vergleichswert bekannt; mit 263,3(14) pm ist sie kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $r_{\text{Si}} = 118$ ;  $r_{\text{Bi}} = 152$  pm [21]) oder als der am Dibismutan **2** beobachtete Mittelwert von 268,3 pm. Einen ähnlichen Unterschied fanden wir an den homologen Antimonderivaten **3** und **4**.

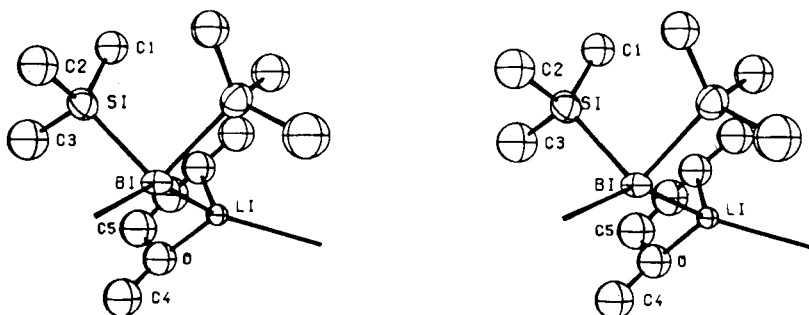


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung einer monomeren Einheit des Lithium-bis(trimethylsilyl)-bismutids · DME **1** als Ausschnitt aus der Kette.

Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [18g] erstellt. Die Schwingungsellipsoide bzw. -kugeln enthalten 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 7 Beschreibung der Molekülkonformationen durch die Torsionswinkel  $\varphi$  (°)

Das Vorzeichen eines Winkels  $\varphi(A-B-C-D)$  ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit C–D zur Deckung gebracht wird [17]. Die Positionen der durch (') und (') zusätzlich gekennzeichneten Atome sind in Tab. 6 erläutert.

a) Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid · DME **1** (Auswahl)

$\varphi(\text{Li} - \text{Bi} - \text{Si} - \text{C}2)$	–178	$\varphi(\text{Li}'' - \text{Bi} - \text{Li} - \text{Bi}'))$	–83	$\varphi(\text{O}' - \text{Li} - \text{O} - \text{C}5)$	–15
$\varphi(\text{Si}'' - \text{Bi} - \text{Si} - \text{C}3)$	+170	$\varphi(\text{Si} - \text{Bi} - \text{Li} - \text{O}')$	+8	$\varphi(\text{Li} - \text{O} - \text{C}5 - \text{C}5')$	+45
$\varphi(\text{Li}'' - \text{Bi} - \text{Si} - \text{C}1)$	+151	$\varphi(\text{Si}'' - \text{Bi} - \text{Li} - \text{O})$	–168	$\varphi(\text{O} - \text{C}5 - \text{C}5' - \text{O}')$	–59

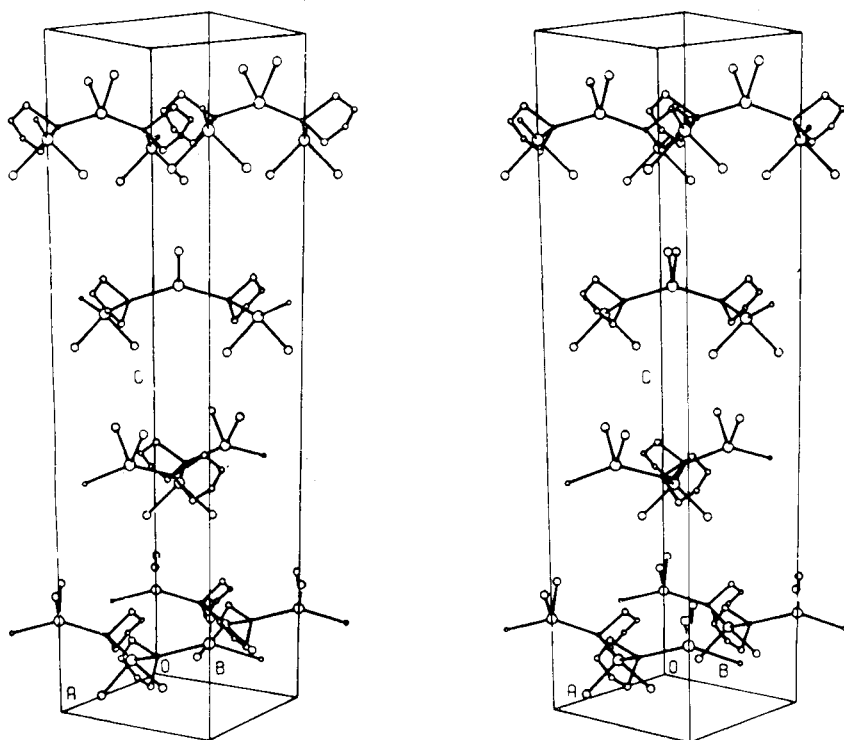
b) Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan **2**

	n = 1	n = 2	n = 3		n = 1	n = 2	n = 3
$\varphi(\text{Bi}' - \text{Bi} - \text{Si}1 - \text{C}1n)$	–110	+13	+136	$\varphi(\text{Si}2 - \text{Bi} - \text{Si}1 - \text{C}1n)$	+158	–80	+43
$\varphi(\text{Bi}' - \text{Bi} - \text{Si}2 - \text{C}2n)$	+68	–53	–174	$\varphi(\text{Si}1 - \text{Bi} - \text{Si}2 - \text{C}2n)$	+166	+44	–76
$\varphi(\text{Si}1 - \text{Bi} - \text{Bi}' - \text{Si}2')$	+87						

Tabelle 8 Li–Bi-Abstände aus binären und ternären Phasen im Vergleich mit 1

Verbindung	Li–Bi (pm)	Lit.
$\text{Li}_3\text{Bi}$	290	[19]
$\text{LiBi}$	319	[19]
$\text{Li–Bi}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \cdot \text{DME } \mathbf{1}$	292(3)	
$\text{LiCaBi}$	267; 294; 297 (2×)	[20]
$\text{LiSrBi}$	286; 299 (2×); 334	[20]

Bei den Bindungswinkeln (Tab. 6a) findet man kaum bemerkenswerte Abweichungen zu den Werten der homologen Antimon-Verbindung **3** [2]. Während sich der Si–E–Si-Winkel entsprechend der für die Pnikogene charakteristischen Tendenz von  $94,2(1)^\circ$  im Antimonid **3** auf  $91,8(4)^\circ$  im Bismutid **1** verringert, bleibt der Winkel E–Li–E unverändert {E = Sb:  $130,7(3)^\circ$ ; E = Bi:  $132(1)^\circ$ }. Der Li–E–Li-Winkel ist von  $144,6(4)^\circ$  (E = Sb) auf  $148(1)^\circ$  (E = Bi) geringfügig aufgeweitet.

Abb. 2 Anordnung der Makromoleküle von **1** in der Elementarzelle

Die Größe der Atome in der ORTEP-Zeichnung [18g] wurde willkürlich gewählt. Zur besseren Übersicht sind die an Silicium und Sauerstoff gebundenen Methyl-Kohlenstoffatome nicht wiedergegeben.



Tabelle 9 Charakteristische intra- und intermolekulare Kontaktabstände (pm)

Die Tabelle enthält nur Werte, die kürzer als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien sind. Das jeweils zuerst genannte Atom gehört zur asymmetrischen Einheit; das zweite wurde durch die angegebene Symmetrieeoperation erzeugt. Symmetrieäquivalente Atome, die zum selben Makromolekül (1) bzw. Molekül (2) gehören, sind wie in Tab. 6 und 7 zusätzlich gekennzeichnet.

## a) Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid · DME 1

intramolekular		intermolekular	
x, y, z		-x, -y, z	
Bi-O	397	Si-Si''	378
Bi-C4	409	Si-C1''	401
Bi-C5	464	C1-C2''	398
Li-C5	292	C1-C1''	409
Li-C4	323	C2-Li''	399
C4-C5	246	x, -y+1/2, -z+1/4	
		C2-C4'''	385
		C3-C4'''	417
x, -y-1/2, -z+1/4		C3-C3'''	418
O-O'	263		
O-C5'	282		
		-y+1/2, x-1/2, -z+1/2	
		C1-C3	408
		-y, -x+1/2, z+1/4	
		C2-C4	394
		-x+1, y+1/2, -z+1/4	
		C3-C5	366
		-x+1, -y, z	
		C3-C5	374

## b) Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan 2

intramolekular		intermolekular	
x, y, z		-x+1, -y+2, -z+2	
Si1-Si2	388	Bi-Bi	380,4(3)
Si1-C22	406	Bi-Si1	456
Si2-C13	392	Bi-C11	450
C12-C22	401	Bi-C13	444
C13-C22	399	Bi-C23	427
C13-C23	371	C11-C21	416
		C11-C23	415
-x, -y+2, -z+2			
Bi-Si1'	430		
Bi-Si2'	412	-x, y-1/2, -z+3/2	
Bi-C12'	402	C13-C21	417
Bi-C21'	434		
Bi-C22'	433	-x, -y+2, -z+1	
Si1-C21'	422	C21-C23	416
C11-C21'	393		
C12-C21'	402		
		x, -y+3/2, z+1/2	
		C11-C13	416
		C12-C23	417
		x-1, y, z	
		C12-C13	415
		C22-C23	410
		x+1, -y+3/2, z+1/2	
		C11-C22	404
		C13-C22	415

c) van-der-Waals-Radien (pm): CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub> 200, Li 180, O 150, Si 210 [21]; Bi 240<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> angenommener Wert; s. Text.

Das in Abb. 1 und 2 dargestellte Makromolekül wird aus den Atomen der asymmetrischen Einheit durch das Zusammenwirken von zwei zweizähligen Drehachsen und einer Schraubenachse erzeugt (vgl. [2]). Mit der schraubenartig gewundenen

Kette aus Lithium- und Bismutatomen einerseits sowie mit dem gewellten fünfgliedrigen Chelatrieb des DME-Liganden am Lithium andererseits weist es zwei Chiralitätselemente auf. Die negativen Vorzeichen der Torsionswinkel  $\varphi(\text{Li}''-\text{Bi}-\text{Li}-\text{Bi}')$  und  $\varphi(\text{O}-\text{C}5-\text{C}5'-\text{O}')$  (Tab. 7a) charakterisieren die Kette als Linksschraube, den Ring als  $\lambda$ -Enantiomeres der twist-Konformation. Die Symmetrieoperation der vierzähligen Drehinversion erzeugt eine Rechtsschraube, zu der Chelatrieb in der  $\delta$ -Form gehören. Die durch Translation senkrecht zu  $[001]$  resultierenden Schichten von Makromolekülen parallel  $(001)$  enthalten jeweils nur ein Enantiomeres (Abb. 2). Weitere Einzelheiten der Stapelung dieser Schichten haben wir bereits beim entsprechenden Antimonid **3** [2] beschrieben. Da intermolekulare Kontakte nur zwischen Methyl- und Methylengruppen auftreten (Tab. 9a), sind die Ketten untereinander nicht zusätzlich assoziiert.

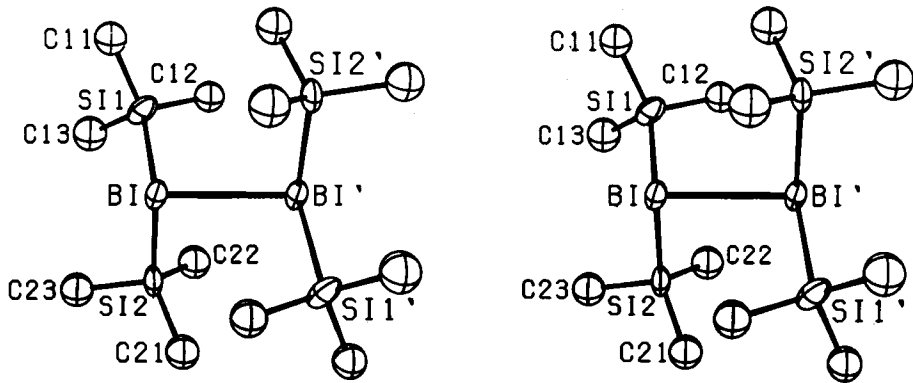


Abb. 3 Stereoskopische Darstellung eines Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan-Moleküls (**2**) Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [18g] erstellt. Die Schwingungsellipsoide bzw. -kugeln enthalten 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Neben den Atomen der asymmetrischen Einheit sind auch die über das Symmetriezentrum erzeugten Atome  $\text{Bi}'$ ,  $\text{Si1}'$  und  $\text{Si2}'$  beschriftet.

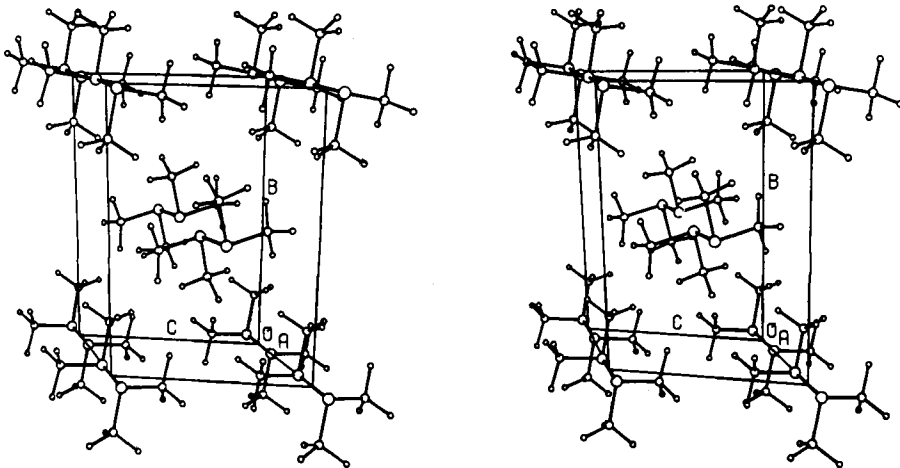


Abb. 4 Anordnung der Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan-Moleküle zu Ketten Die Größe der Atome in der ORTEP-Zeichnung [18g] ist willkürlich gewählt.

## Molekül- und Kristallstruktur von 2

Die am Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan 2 durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt zunächst die bereits aus Filmaufnahmen abgeleitete Isotypie zum Antimon-Homologen 4 [1]. Damit besitzt auch diese Verbindung die zentrosymmetrische, antiperiplanare [17] Molekülkonformation. Die Bezifferung der Atome ist Abb. 3 zu entnehmen; Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 6b, Torsionswinkel in Tab. 7b zusammengestellt; intra- sowie intermolekulare Kontaktabstände werden in Tab. 9b aufgeführt.

Tabelle 10 Bi-Bi-Abstände (pm) in polykationischen und polyanionischen Verbindungen sowie Legierungen und Komplexen des Bismuts im Vergleich mit den Werten aus 2 und dem Element. Die Strukturen enthalten zum Teil auch isolierte Bismutanionen bzw. -kationen.

Geometrie der Bi-Teilstruktur	Verbindung	d(Bi-Bi)	Lit.
Bi <sub>2</sub> -Hantel	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-] <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> 2	303,5(3)	
	[(CO) <sub>5</sub> W] <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	281,8(3)	[23]
Bi-Zickzack-Kette mit BiX <sub>2</sub> -Substituenten an jedem Bi-Atom	BiBr	302,1(2) — 304,2(2)	[24]
	α-BiI	304,0(5) — 305,7(8)	[25]
	β-BiI	303,8(4); 305,8(4)	[25]
Bi <sub>5</sub> <sup>3+</sup> -Käfig	Bi <sub>5</sub> [AsF <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> · 2 SO <sub>2</sub>	304; 340 <sup>a)</sup>	[26]
Bi <sub>8</sub> <sup>2+</sup> -Käfig	Bi <sub>8</sub> [AlCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	307,2(6) — 312,6(6)	[27]
Bi <sub>5</sub> <sup>5+</sup> -Käfig	Bi <sub>12</sub> Cl <sub>14</sub>	307,8(6) — 328,6(12)	[28]
	Bi <sub>12</sub> Br <sub>14</sub>	308,7(6) — 332,0(7)	[24]
	Bi <sub>10</sub> [HfCl <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	308,6(3) — 324,1(3)	[29]
hexagonale Doppelschicht von Bi-Atomen	α-Bi (Element)	307,2; 352,9 <sup>b)</sup>	[30]
	Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>	309,8(4)	[31]
	BiTe	326,7(2)	[31]
ebener Bi <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Ring	K <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> · 2 crypt <sup>c)</sup>	293,6(2); 294,1(2)	[22]
ebener Bi <sub>4</sub> <sup>4-</sup> -Ring	Ca <sub>11</sub> Bi <sub>10</sub>	320	
Bi <sub>2</sub> <sup>4-</sup> -Hanteln		315; 334 <sup>d)</sup>	[32]
eckenverknüpfte Bi <sub>4</sub> - Tetraeder	KBi <sub>2</sub> (MgCu <sub>2</sub> -Typ)	336	[33, 34]
	RbBi <sub>2</sub> (MgCu <sub>2</sub> -Typ)	339,4 <sup>e)</sup>	[34, 35]
	CsBi <sub>2</sub> (MgCu <sub>2</sub> -Typ)	345,1 <sup>e)</sup>	[34, 35]
ebene, tetragonale Schicht von Bi-Atomen	LiBi (CuAu-Typ)	336	[19]
	NaBi	346 <sup>f)</sup>	[36]
	SrBi <sub>3</sub> (Cu <sub>3</sub> Au-Typ)	356,5 <sup>g)</sup>	[37]
	BaBi <sub>3</sub>	366,8 <sup>g)</sup>	[37]
	SrZnBi <sub>2</sub>	328(1)	[38]
	CaMnBi <sub>2</sub>	318,2	[39]
	SrMnBi <sub>2</sub>	324	[40]

<sup>a)</sup> Abstände aus den Schwingungsspektren abgeleitet; <sup>b)</sup> Abstand zwischen benachbarten Doppelschichten; <sup>c)</sup> crypt = 4, 7, 13, 16, 21, 24-Hexaoxa-1, 10-diazabicyclo[8. 8. 8]hexacosan (2, 2, 2-crypt); <sup>d)</sup> Abstand zwischen Ring und Hantel; <sup>e)</sup> Wert aus der Gitterkonstanten a nach {d(Bi-Bi) = a/√2} berechnet; <sup>f)</sup> Wert unter der Annahme {d(Bi-Bi) = a} angeführt; <sup>g)</sup> Wert nach {d(Bi-Bi) = a/√2} berechnet.

Die Länge der Bi—Bi-Bindung beträgt 303,5(3) pm; sie stimmt überein mit dem zweifachen, von COTTON und WILKINSON angegebenen kovalenten Radius ( $r_{\text{Bi}} = 152$  pm) [21a] oder mit dem vor einigen Jahren von CORBETT u. Mitarb. [22] abgeschätzten Wert von 305 pm. Da Vergleichswerte aus einfachen Molekülverbindungen noch fehlen, ziehen wir die in Tab. 10 zusammengestellten homonuklearen Abstände aus polykationischen und polyanionischen Verbindungen des Bismuts sowie aus dem Element und seinen Legierungen zum Vergleich heran. Die erwartungsgemäß beste Übereinstimmung ergibt sich zu Abständen, die an Bismutmonohalogeniden der Zusammensetzung  $\text{BiX}$  [24, 25] bestimmt worden sind; aber auch die Abweichungen zu Werten aus den homopolyatomaren Kationen  $\text{Bi}_5^{3+}$  [26],  $\text{Bi}_8^{2+}$  [27] und  $\text{Bi}_9^{5+}$  [24, 28, 29] sowie aus den hexagonalen Doppelschichten des Elements [30] und des Minerals  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  [31] oder aus dem planaren Anion  $\text{Bi}_4^{4-}$  und den  $\text{Bi}_2^{4-}$ -Hanteln der Phase  $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$  [32] sind teilweise erstaunlich gering. Der Unterschied zu den wesentlich kürzeren Abständen von 281,8 bzw. 294 pm im Carbonylkomplex  $[(\text{OC})_5\text{W}]_3\text{Bi}_2$  [23] und im planaren  $\text{Bi}_4^{2-}$ -Anion der Verbindung  $\text{K}_2\text{Bi}_4 \cdot 2$  crypt [22] bestätigt hingegen die bereits von den Autoren geäußerte Ansicht, daß diese Systeme Bi—Bi-Mehrfachbindungen enthalten. Auf die Bi—Si-Bindungslänge wurde bereits bei der Diskussion des Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutids · DME 1 eingegangen.

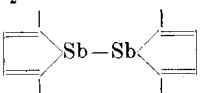
Sowohl im Bismutid 1 als auch im Dibismutan 2 beträgt der Si—Bi—Si-Winkel annähernd  $92^\circ$  (Tab. 6) und wird durch die in beiden Bis(trimethylsilyl)-bismutano-Gruppen unterschiedliche Orientierung der Trimethylsilylgruppen zueinander (Abb. 1 und 3) nicht beeinflusst. Im Gegensatz hierzu weichen aber in Verbindung 2 die beiden Bi—Bi—Si-Winkel mit  $97,4(5)^\circ$  und  $92,0(5)^\circ$  deutlich voneinander ab. Dieser signifikante Unterschied hat seine Ursache in den Partialkonformationen an den Bi—Si-Bindungen. Während die Trimethylsilylgruppe von Si2 mit  $\{\varphi(\text{Bi}'-\text{Bi}-\text{Si}2-\text{C}22) = -53^\circ\}$  (Tab. 7b) synclinal steht, führt die mit  $\{\varphi(\text{Bi}'-\text{Bi}-\text{Si}1-\text{C}12) = +13^\circ\}$  synperiplanare Stellung des anderen Restes zur Aufweitung des  $\text{Bi}'-\text{Bi}-\text{Si}1$ -Winkels.

Wie beim entsprechenden Distiban 4 wird auch die Kristallstruktur des Dibismutans 2 von der Ausrichtung der Bi—Bi-Hanteln zu Ketten entlang [100] bestimmt (Abb. 4). Die ebene Zickzack-Kette ist mit einem  $\text{Bi}-\text{Bi}\cdots\text{Bi}$ -Winkel von  $169^\circ$  nahezu gestreckt und weist einen intermolekularen  $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$ -Abstand von nur 380,4(3) pm auf. Da der van-der-Waals-Radius des Bismuts nicht tabelliert [21] ist, ziehen wir zur Diskussion kürzlich bestimmte Werte für nichtbindende  $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$ -Kontakte heran. Im  $\mu_3$ -Bismutio-cyclo-tris(tricarbonyliridium) [41], im Tris(diethyldithiocarbamato)bismut(III) [42] und im Phenyl-bis(methylxanthogenato)bismut [43] beträgt der jeweils kürzeste intermolekulare  $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$ -Abstand 418; 413,5(2) bzw. 399,4(1) pm; in dem gespannten Molekül des Hexakis-(pentafluorphenyl)-1,3-dibismutatrigermabicyclo[1.1.1]pentans [44] nähern sich die Bismutatome auf 401 pm. Die am Dibismutan 2 beobachtete zusätzliche Verkürzung um 20 pm kann deshalb nur mit einer bindenden Wechselwirkung erklärt werden.

### Kristallstruktur des Bis(4-methoxyphenyl)ditellans 5

Die in Tab. 11 wiedergegebene Zusammenstellung von Verbindungen läßt erkennen, daß Zweikernmoleküle schwerer Elemente aus der V., VI. und VII. Hauptgruppe die bemerkenswerte Tendenz aufweisen, im Festkörper zu ausgedehnten homonuklearen Atomverbänden zu assoziieren, falls nicht spezielle Substituenten wie beispielsweise Phenylreste eine andere Packung erzwingen [1]. Ein geeignetes Maß für die Stärke der dabei auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen scheint der ebenfalls aufgeführte Quotient aus dem kürzesten E...E-Kontakt und der E—E-Bindungslänge zu sein [50]. Danach kommt Verbindungen ohne merkliche Assoziation im Festkörper ein Wert oberhalb 1,5 zu, während ein Quotient unterhalb 1,4 auf derartige Wechselwirkungen hinweist. Bemerkenswerterweise findet sich Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan 2 am unteren Ende der in Tab. 11 aufgestellten Reihe.

Tabelle 11 Zur Assoziation im Festkörper bei Verbindungen der Zusammensetzung  $R_xE_2$  ( $x = 0, 2, 3, 4$ ) mit schweren Elementen aus der V. bis VII. Hauptgruppe

Verbindung	Farbe im Festkörper	Farbe in der Schmelze	E—E (pm)	E...E (pm)	(E...E)/(E—E)	Lit.
$(H_5C_6-)_2Te_2$	rot	a)	271,2(2)	425,5(2)	1,57	[45]
$(H_5C_6-)_4Sb_2$	gelb	gelb	284,4(1)	429	1,51	[1, 46]
$[(CO)_5W]_3Bi_2$	schwarzgrün, metallglänzend	b)	281,8(3)	419,5 <sup>c</sup> )	1,49 (1,38) <sup>d</sup> )	[23]
$[(CH_3)_3Si-]_4Sb_2$ 4	rot, bläulich glänzend	schwach gelb	286,7(1)	399	1,39	[1]
$[(4-H_3CO-)_4H_4C_6-]_2Te_2$ 5	braun, grün metallglänzend	a)	271 <sup>e</sup> )	357 <sup>e</sup> )	1,32	[3]
$(H_3C-)_4Sb_2$ <sup>f</sup> )	rot, blau glänzend	schwach gelb	283,8	367,8	1,30	[47]
$I_2$	grauschwarz metallglänzend	braun	271,5(6) <sup>g</sup> )	349,6(6) <sup>h</sup> )	1,29	[48]
 6	rot, blau glänzend	schwach gelb	283,5(1)	362,5(2)	1,28	[14]
$[(CH_3)_3Si-]_4Bi_2$ 2	grün, golden metallglänzend	rot	303,5(3)	380,4(3)	1,25	

a) nicht angegeben; b) in Lösung dichroitisch rotgrün; c) aus den publizierten Ortskoordinaten berechnet. d) Der erste Wert berechnet sich aus der Bi—Bi-Mehrfachbindungslänge dieser Komplexverbindung; bei dem in Klammern gesetzten zweiten Wert wurde die Bi—Bi-Einfachbindungslänge von 2 eingesetzt. e) Mittelwert. f) s. Fußnote<sup>2</sup>), S. 43; g) Bindungslänge im gasförmigen Iod: 266,2 [49]; h) Koordinationszahl (1 + 2); Assoziation zu Schichten

Im Gegensatz zum roten Diphenyl-Derivat [45] ordnen sich auch im braunen, grün metallglänzenden Bis(4-methoxyphenyl)ditellan [3] 5 die Moleküle so an, daß sich Zickzack-Ketten aus Te—Te-Hanteln mit kurzen intermolekularen Kontaktabständen ausbilden. Da offenbar das zugrundeliegende Packungsprinzip von LUDLOW u. MCCARTHY nicht in vollem Umfang erkannt und die Anordnung

der Moleküle als „unmögliches Objekt“ [51] mißverständlich wiedergegeben worden ist ([3], Abb. 3), diskutieren wir die Tellur-Teilstruktur etwas eingehender und stellen sie zum besseren Verständnis in Abb. 5 stereoskopisch dar.

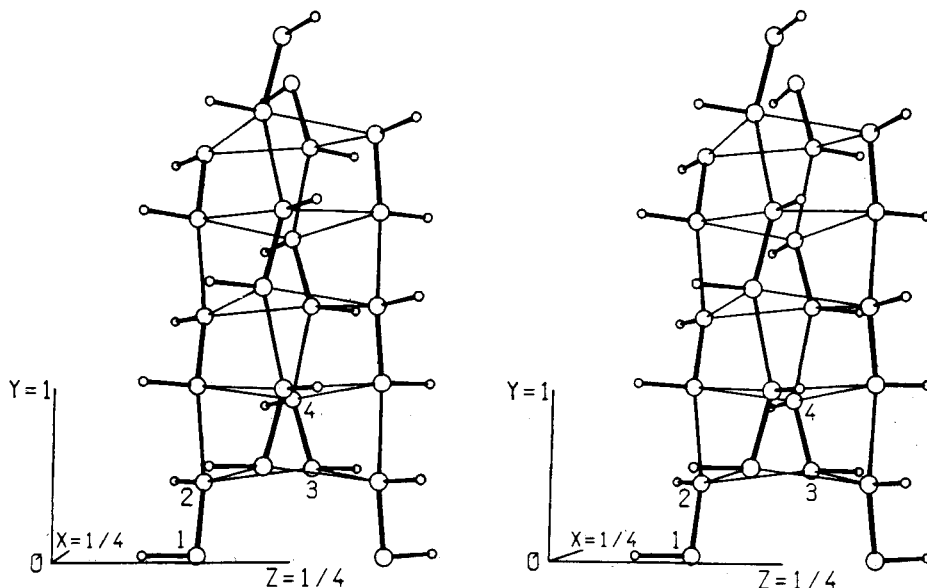


Abb. 5 Kristallstruktur des Bis(4-methoxyphenyl)ditellans in stereoskopischer Darstellung

Die ORTEP-Zeichnung [18g] wurde mit den von LUDLOW und MCCARTHY publizierten [3] Strukturparametern unter Beibehaltung der für die Telluratome verwendeten Numerierung erstellt. Der besseren Übersicht wegen haben wir die Größe der Atome willkürlich gewählt und mit Ausnahme der an Tellur gebundenen Kohlenstoffatome die Arylsubstituenten nicht wiedergegeben. Große Kreise kennzeichnen Tellur-, kleine Kreise Kohlenstoffatome; im Zentrum des Vierfachstranges verläuft eine zweizählige Drehachse.

Die Te—Te-Hanteln mit den Atomen Te1 und Te2 sowie Te3 und Te4 aus den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen richten sich nahezu parallel [010] aus und werden durch Translation in dieser Richtung zu Ketten aufgereiht. Über die Symmetrieoperation der zweizähligen Drehachse parallel [010] entstehen hieraus zwei weitere Ketten mit den Atomen Ten' ( $n = 1$  bis  $4$ )<sup>4</sup>), so daß ein Vierfachstrang mit nach außen gerichteten Substituenten resultiert. Da die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle um etwa  $b/2$  gegeneinander versetzt sind, liegen die Atome Te2, Te2', Te3 und Te3' einerseits sowie Te4, Te4' und die in  $b$ -Richtung zu Te1 bzw. Te1' translatorisch identischen Atome Te1+ und Te1'+ andererseits in etwa gleicher Höhe. Je zwei Te—Te-Bindungen und zwei Te—Te-Kontakte stehen sich somit kreuzweise gegenüber. Die Autoren geben zwar Kontaktabstände senkrecht zur Kettenrichtung an (Te2...Te3 417,3;

<sup>4</sup>) Folgende Symmetrieoperationen der Raumgruppe C2/c erzeugen aus den in [3] publizierten Atomkoordinaten die in der Diskussion erwähnten, symmetrieäquivalenten Atomlagen Ten':  $-x, y, -z+1/2$ ; Ten+:  $x, y+1, z$ ; Ten'+:  $-x, y+1, -z+1/2$ .

Te<sub>2</sub>···Te<sub>3</sub>' 398,3; Te<sub>1</sub>+···Te<sub>4</sub> 399,1; Te<sub>1</sub>+···Te<sub>4</sub>' 424,7 pm) und schließen daraus auf schwache Bindungen zwischen den Molekülen, sie übersehen aber die doch erheblich kürzeren Abstände entlang [010] (Te<sub>1</sub>+···Te<sub>2</sub> 355,3; Te<sub>3</sub>+···Te<sub>4</sub> 357,8 pm). Erst diese Werte, die aus den publizierten Strukturdaten errechnet und als Mittel in Tab. 11 aufgenommen wurden, berechtigen bei einem Quotienten (E···E)/(E—E) von 1,32 zur Annahme zusätzlicher intermolekularer Bindungen, deren Ausmaß normale van-der-Waals-Kräfte übersteigt.

Die hier beobachtete Tendenz zur Assoziation ist nicht auf Zweikernmoleküle R<sub>x</sub>E<sub>2</sub> beschränkt: In der intermetallischen Phase In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> [52] rücken Paare von Bismut-Atomen bis auf 378,2 pm zusammen, während sich die Bi<sub>6</sub><sup>2+</sup>-Clusterkationen im Bi<sub>9</sub>[AlCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [27] auf einen kürzesten Bi···Bi-Abstand von 390,0(6) pm nähern. Auch bei den polyanionischen Verbindungen Cs<sub>3</sub>Te<sub>5</sub> [53a] und Rb<sub>3</sub>Te<sub>5</sub> [53b] mit kürzesten Te···Te-Kontakten von 359,8(1) bzw. 346,8(1) sowie bei halogenreichen Polyiodiden [54] beobachtet man eine Assoziation der Anionen. Kürzlich fanden VEITH und SCHLEMMER [55] bei Untersuchungen an tetrameren Iminostannylene (R—NSn)<sub>4</sub> ein gelbes {R = —CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} und ein im Festkörper rotes, in Lösung aber orangefarbenes {R = —N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} Derivat. Die Sn<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Käfige der zuletzt genannten Verbindung assoziieren im Kristall zu Zickzack-Ketten. Da aber die für 2 charakteristische Reihung von homonuklearen Bindungen und Kontakten durch eine Abfolge von kurzen intra- und intermolekularen Kontakten ersetzt ist, wurde dieses System nicht in Tab. 11 aufgenommen.

Für das Iod wurde bereits vor einigen Jahren ein bindungstheoretisches Modell entwickelt, das die intermolekularen Wechselwirkungen erfaßt [56]. Unter Annahme einer zweidimensionalen Delokalisierung der 5p-Elektronen konnten über eine halb-quantitative MO-Behandlung die experimentell gemessenen Größen der Kernquadrupol-Kopplung, der Sublimationsenergie sowie der optischen und thermischen Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit gut reproduziert werden. Auch bei den halogenreichen Polyiodiden bestehen Ansätze für ein Bindungsmodell [54].

Die Kettenbildung bei Distibanen wurde erst in jüngster Zeit von HOFFMANN u. Mitarb. [57] MO-theoretisch behandelt. Die Autoren untersuchten die eindimensionale Bandstruktur am Beispiel des unsubstituierten Distibolyls (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub> und verglichen sie mit entsprechenden Berechnungen am Tetramethyldistiban. Überraschenderweise werden in diesen ähnlichen Verbindungen unterschiedliche Übergänge zur Erklärung der roten Farbe herangezogen. Zwar scheint in beiden Systemen das höchste gefüllte Band im wesentlichen σ(Sb—Sb)-Charakter zu besitzen, dem niedrigsten leeren Band soll aber beim Distibolyll π\*(Dien)-Charakter mit nur modifizierendem 5d-Anteil, beim Tetramethyldistiban hingegen σ\*(Sb—Sb)-Charakter mit beträchtlichem 5d-Anteil zukommen.

Tab. 11 ist zu entnehmen, daß nur beim Iod der Übergang vom freien Molekül in der Gasphase zur Assoziation im Festkörper mit einer merklichen Verlängerung des intramolekularen I—I-Abstandes verbunden ist. Distibane und Ditellane hingegen zeigen trotz unterschiedlich starker intermolekularer Wechselwirkung keine signifikanten Unterschiede in den homonuklearen Bindungslängen. Bei dem Vergleich ist jedoch zu beachten, daß in der Schichtstruktur des Iods jedes Atom zwei enge intermolekulare Kontakte aufweist, während in den Kolumnarstrukturen der Distibane 4 und 6, des Dibismutans 2 sowie des Ditellans 5 jedes Pnikogen- bzw. Chalkogenatom nur mit einem gleichnamigen Nachbarn assoziiert ist.

Anmerkung bei der Korrektur: (26. 08. 1983). Inzwischen konnten CALDERAZZO u. Mitarb. [58] das orangefarbene, im Festkörper nicht assoziierte Tetraphenyldibismutan isolieren und charakterisieren {Bi—Bi 299,0 (2)pm}.

Die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Marburg mit der Anlage Telefunken TR 440 durchgeführt. Wir danken Herrn Dr. W. MASSA, Universität Marburg, und Herrn Dr. H.-D. HAUSEN, Universität Stuttgart, für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn—Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemie, Frankfurt a. M., danken wir für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

## Literatur

- [1] VI. Mitteilung: G. BECKER, H. FREUDENBLUM u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **492**, 37 (1982). Kurzvortrag: O. MUNDT, H. RIFFEL, G. BECKER u. C. WITTHAUER, 29. IUPAC-Kongreß, Köln, 06. 06. 1983.
- [2] G. BECKER, A. MÜNCH u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **492**, 15 (1982).
- [3] S. LUDLOW u. A. E. MCCARTHY, *J. Organomet. Chem.* **219**, 169 (1981).
- [4] G. FRITZ u. W. HÖLDERICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **422**, 104 (1976).
- [5] G. BECKER, G. GÜTEKUNST u. H. J. WESSELY, *Z. anorg. allg. Chem.* **462**, 113 (1980).
- [6] G. BECKER u. M. RÖSSLER, *Z. Naturforsch.* **B 37**, 91 (1982); s. auch: H. J. BREUNIG u. D. MÜLLER, *Angew. Chem.* **94**, 448 (1982); A. J. ASHE, III, u. E. G. LUDWIG, jr., *Organometallics* **1**, 1408 (1982).
- [7] G. FRITZ u. W. HÖLDERICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **431**, 76 (1977); G. BECKER, O. MUNDT, M. RÖSSLER u. E. SCHNEIDER, *Z. anorg. allg. Chem.* **443**, 42 (1978).
- [8] H. SCHUMANN, L. RÖSCH u. W. SCHMIDT-FRITSCH, *Chemiker-Ztg.* **101**, 156 (1977).
- [9] G. BECKER, H. FREUDENBLUM, M. HIEMER, A. MÜNCH u. M. RÖSSLER, unveröffentlicht.
- [10] G. BECKER u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **492**, 28 (1982).
- [11] G. BECKER, G. GÜTEKUNST u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **486**, 90 (1982).
- [12] N. WIBERG u. M. VEITH, *Chem. Ber.* **104**, 3176 (1971).
- [13] Übersichten: G. O. DOAK u. L. D. FREEDMAN, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth*, S. 404ff., Wiley-Interscience, New York 1970; M. WIEBER, in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8. Aufl., Sb. Organoantimony Compounds, Part 2, S. 74ff., Springer-Verlag, Berlin 1981.
- [14] A. J. ASHE, III, W. BUTLER u. T. R. DIEPHOUSE, *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 207 (1981).
- [15] H. BÜRGER, R. EUJEN, G. BECKER, O. MUNDT, M. WESTERHAUSEN u. C. WITTHAUER, *J. Mol. Struct.* **98**, 265 (1983).
- [16] M. VEITH, *Z. anorg. allg. Chem.* **446**, 237 (1978).
- [17] R. S. CAHN, C. INGOLD u. V. PRELOG, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
- [18] a) J. M. STEWART, P. A. MACHIN, C. W. DICKINSON, H. L. AMMON, H. HECK u. H. FLACK, *The X-ray System of Crystallographic Programs (XRAY76)*, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1976; b) U. MÜLLER, R. SCHMIDT u. W. MASSA, CADLP, Programm zur Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979; c) G. M. SHELDRICK, *SHELX 76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976; d) D. T. CROMER u. J. B. MANN, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968); e) D. T. CROMER u. D. LIBERMANN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970); f) W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959); g) C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794; Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965; h) G. H. STOUT u. L. H. JENSEN, *X-ray Structure Determination*, S. 423, Macmillan, New York 1968; i) A. I. KITAigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- [19] E. ZINTL u. G. BRAUER, *Z. Elektrochem.* **41**, 297 (1935).
- [20] B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. K. TURBAN, *Z. Naturforsch.* **B 30**, 677 (1975).
- [21] a) F. A. COTTON u. G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., S. 439, Wiley-Interscience, New York 1980; b) J. E. HUEBEEY, *Inorganic Chemistry*, S. 184, Harper and Row, New York 1975.



- [22] A. CISAR u. J. D. CORBETT, *Inorg. Chem.* **16**, 2482 (1977).
- [23] G. HUTTNER, U. WEBER u. L. ZSOLNAI, *Z. Naturforsch.* **B 37**, 707 (1982).
- [24] H. v. BENDA, A. SIMON u. W. BAUHOFFER, *Z. anorg. allg. Chem.* **438**, 53 (1978).
- [25] H. G. v. SCHNERING, H. v. BENDA u. C. KALVERAM, *Z. anorg. allg. Chem.* **438**, 37 (1978).
- [26] R. C. BURNS, R. J. GILLESPIE u. W.-C. LUK, *Inorg. Chem.* **17**, 3596 (1978).
- [27] B. KREBS, M. HUCKE u. C. J. BRENDDEL, *Angew. Chem.* **94**, 453 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1108.
- [28] A. HERSHAFT u. J. D. CORBETT, *Inorg. Chem.* **2**, 979 (1963); R. M. FRIEDMAN u. J. D. CORBETT, *Inorg. Chim. Acta* **7**, 525 (1973); J. D. CORBETT, *Progr. Inorg. Chem.* **21**, 129 (1976).
- [29] R. M. FRIEDMAN u. J. D. CORBETT, *Inorg. Chem.* **12**, 1134 (1973).
- [30] J. DONOHUE, *The Structures of the Elements*, S. 311, Wiley, New York 1974.
- [31] K. YAMANA, K. KIHARA u. T. MATSUMOTO, *Acta Crystallogr.* **B 35**, 147 (1979).
- [32] K. DELLER u. B. EISENMANN, *Z. Naturforsch.* **B 31**, 29 (1976).
- [33] E. ZINTL u. A. HARDER, *Z. Phys. Chem.* **B 16**, 206 (1932).
- [34] N. N. ZHURAVLEV, G. S. ZHDANOV u. R. N. KUZ'MIN, *Kristallografiya* **5**, 553 (1960).
- [35] G. GNUTZMANN, F. W. DORN u. W. KLEMM, *Z. anorg. allg. Chem.* **309**, 210 (1961).
- [36] E. ZINTL u. W. DULLENKOPF, *Z. Phys. Chem.* **B 16**, 183 (1932).
- [37] N. N. ZHURAVLEV u. V. P. MELIK-ADAMYAN, *Kristallografiya* **6**, 121 (1961).
- [38] G. CORDIER, B. EISENMANN u. H. SCHÄFER, *Z. anorg. allg. Chem.* **426**, 205 (1976).
- [39] E. BRECHTEL, G. CORDIER u. H. SCHÄFER, *Z. Naturforsch.* **B 35**, 1 (1980).
- [40] G. CORDIER u. H. SCHÄFER, *Z. Naturforsch.* **B 32**, 383 (1977).
- [41] W. KRUPPA, D. BLÄSER, R. BOESE u. G. SCHMID, *Z. Naturforsch.* **B 37**, 209 (1982).
- [42] C. L. RASTON u. A. H. WHITE, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 791.
- [43] C. BURSCHKA, *Z. anorg. allg. Chem.* **485**, 217 (1982).
- [44] M. N. BOCHKAREV, G. A. RAZUVAEV, L. N. ZAKHAROV u. YU. T. STRUCHKOV, *J. Organomet. Chem.* **199**, 205 (1980).
- [45] G. LLABRES, O. DIDEBERG u. L. DUPONT, *Acta Crystallogr.* **B 28**, 2438 (1972) und dort zitierte Literatur.
- [46] K. v. DEUTEN u. D. REHDER, *Crystal Struct. Commun.* **9**, 167 (1980).
- [47] O. MUNDT, H. RIFFEL, G. BECKER u. A. SIMON, in Vorbereitung.
- [48] F. VAN BOLHUIS, P. B. KOSTER u. T. MICHÉLSEN, *Acta Crystallogr.* **23**, 90 (1967).
- [49] I. L. KARLE, *J. Chem. Phys.* **23**, 1739 (1955).
- [50] A. F. TROTMAN-DICKENSON (Hrsg.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Bd. 2, S. 1175, Pergamon Press, Oxford 1973.
- [51] H. SCHOBER u. I. RENTSCHLER, *Optische Täuschungen in Wissenschaft und Kunst*, S. 17, 61, Heinz Moos Verlag, München 1972.
- [52] R. WANG, B. C. GIessen u. N. J. GRANT, *Z. Kristallogr.* **129**, 244 (1969).
- [53] a) P. BÖTTCHER u. U. KRETSCHMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **491**, 39 (1982);  
b) P. BÖTTCHER, TH Aachen, Privatmitteilung.
- [54] Übersicht: K.-F. TEBBE, in A. L. RHEINGOLD (Hrsg.), *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-group Elements*, S. 551, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [55] M. VEITH u. G. SCHLEMMER, *Chem. Ber.* **115**, 2141 (1982).
- [56] R. BERSOHN, *J. Chem. Phys.* **36**, 3445 (1962); J. L. ROSENBERG, *J. Chem. Phys.* **40**, 1707 (1964).
- [57] T. HUGHBANKS, R. HOFFMANN, M.-H. WHANGBO, K. R. STEWART, O. EISENSTEIN u. E. CANADDELL, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 3876 (1982).
- [58] F. CALDERAZZO, A. MORVILLO, G. PELIZZI u. R. POLI, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 507.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1982.

Anschr. d. Verf.: Dr. OTTO MUNDT, Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. MICHAEL RÖSSLER u. Dr. CLAUDIA WITTHAUER, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80