

Trimethylsilylverbindungen der Vb-Elemente, III [1]

Tris(trimethylsilyl)- und Tris(trimethylstannyl)bismutan sowie Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan

Trimethylsilyl Derivatives of Vb-Elements, III [1]
Tris(trimethylsilyl)- and Tris(trimethylstannyl)bismuthine as well as
Tetrakis(trimethylsilyl)dibismuthine

Gerd Becker* und Michael Rößler

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Sonderforschungsbereich 127,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **37b**, 91–96 (1982); eingegangen am 7. August 1981

Tris(trimethylsilyl)bismuthine, Tris(trimethylstannyl)bismuthine,
Lithium Bis(trimethylsilyl)bismuthide · 2 THF, Tetrakis(trimethylsilyl)dibismuthine

Chlorotrimethylsilane and sodium/potassium bismuthide, easily prepared from finely powdered bismuth and sodium/potassium alloy in 1,2-dimethoxyethane (DME), react to give tris(trimethylsilyl)bismuthine (1) in 48% yield. When compound 1 is treated with chlorotrimethylstannane all trimethylsilyl substituents are successively replaced by stannyl groups, and tris(trimethylstannyl)bismuthine (4) is obtained. As in analogous reactions of other tris(trimethylsilyl) derivatives of Vb-elements with methyl lithium in diethylether/tetrahydrofuran (THF), one trimethylsilyl group of tris(trimethylsilyl)bismuthine (1) can also be removed, and lithium bis(trimethylsilyl)bismuthide · 2 THF (5) is formed. With 1,2-dibromoethane bismuthide 5 reacts with metal halogen exchange to give green lustrous needles of tetrakis(trimethylsilyl)dibismuthine (6). In contrast to other dibismuthines described in the literature, this compound is thermally rather stable and can be isolated in preparative amounts. Similar to several distibines a colour change from green to red, resp. orange-red occurs on melting or dissolving dibismuthine 6 in organic solvents.

Einleitung

Obwohl bereits verschiedene Subhalogenide [2–5] und polyanionische Verbindungen [6, 7] des Bismuts mit Element-Element-Bindungen synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden, konnten elementorganische Dibismutane in präparativen Mengen bisher nicht dargestellt werden. Im Rahmen ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Alkylradikalen auf Metallspiegel erhielten zwar Paneth und Loleit eine rotviolette Substanz, die sie in Analogie zum entsprechenden Distiban als Tetramethyldibismutan ansprachen; eine anschließende Charakterisierung der Verbindung scheiterte jedoch an ihrer hohen Instabilität [8]. Ebenso muß die Bildung weiterer Dibismutane wie etwa des Tetraphenyl-Derivates [9, 10; s. auch 11] oder des dimeren Bismutabenzols [12] als nicht völlig gesichert angesehen werden, da eindeutige Strukturuntersuchungen noch ausstehen. Die bisher erzielten Ergebnisse sind in einem Übersichtsartikel [13] zusammengefaßt.

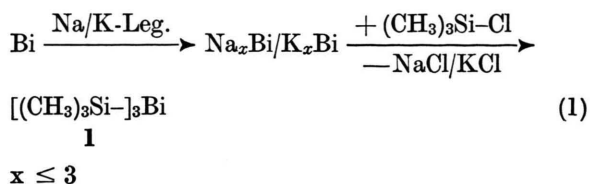
Kürzlich berichteten Stelzer und Mitarb. über ein an Tetracarboxylmolybdän gebundenes, alkylsubstituiertes 1.2-Diphosphano-dibismutan; der Ligand wurde in der Koordinationssphäre des Metalls aus dem entsprechenden Phosphid und Dichlormethylbismutan aufgebaut [14]. Mit dem Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivat gelang uns nun erstmals die Synthese eines Dibismutans in präparativen Mengen. Wie Breunig vor einigen Monaten mitteilte [15], konnte seine Arbeitsgruppe etwa gleichzeitig Tetraethyldibismutan darstellen.

Tris(trimethylsilyl)bismutan (1) und Tris(trimethylstannyl)bismutan (4)

Wie geschmolzener farbloser Phosphor [16] oder pulverisiertes Arsen [17] bzw. Antimon [18] setzt sich auch in einer Kugelmühle sorgfältig vermahlendes, in 1.2-Dimethoxyethan (DME) suspendiertes Bismut mit flüssiger Natrium-Kalium-Legierung um. Das dabei gebildete, in seiner Zusammensetzung nicht näher untersuchte Natrium-Kalium-Bismutid reagiert mit Chlorotrimethylsilan zu Tris(trimethylsilyl)bismutan (1), (1). Allerdings wird die auf eingesetztes Bismut bezogene Ausbeute von 48% nur bei

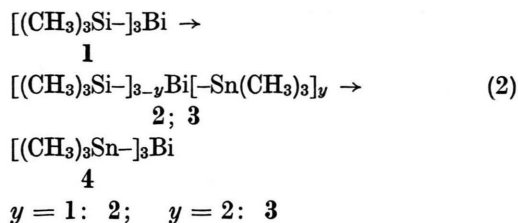
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Becker.
0340-5087/82/0100-91/\$ 01.00/0

Beachtung der im Experimentellen Teil angegebenen, sehr langen Reaktionszeiten erreicht.



Durch Zusammenschmelzen der Komponenten gebildete Alkalimetallbismutide wurden schon frühzeitig zur Synthese von Triorganylbismutanen herangezogen [19]. So konnten Löwig und Schweizer mit dem aus Natriumbismutid und Ethyliodid zugänglichen Triethyl-Derivat bereits 1850 das erste Organobismutan synthetisieren [20]. Umsetzungen mit anderen Alkyl- und Arylhalogeniden schlossen sich in der Folgezeit an [21]. Über eine analoge Reaktion in flüssigem Ammoniak erhielten vor einigen Jahren Schumann-Ruidisch und Blass Tris-(trimethylgermyl)bismutan [22]; allerdings lag die Ausbeute bei nur 5 bis 10%. Nach Untersuchungen von Schumann und Schmidt bilden sich Tris-(triphenylstannyl)arsan, -stiban und -bismutan bei der Umsetzung von Lithiumtriphenylstannyl mit Arsen-, Antimon- und Bismuttrichlorid [23]. Beim Erhitzen setzt sich Triethylbismutan mit Trialkyl- oder Triphenylsilan sowie mit den analogen Germanium- oder Zinn-Verbindungen unter Ethan-Entwicklung zu den entsprechenden Silyl-, Germyl- oder Stannylbismutanen um [24, 25]. Die vor 1969/70 erschienenen Publikationen werden in zwei Übersichtsartikeln referiert [19, 26].

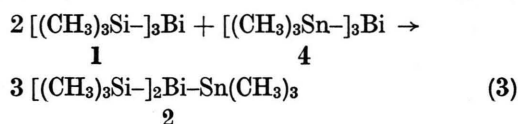
Die für **1** ausgearbeitete Synthese (1) kann auf das entsprechende Trimethylstannyl-Derivat (**4**) nicht übertragen werden; über eine Metall-Halogen-Austauschreaktion bildet sich bevorzugt Hexamethyldistannan. Dieser Befund steht in Einklang mit ähnlichen, bereits von Schumann und Breunig veröffentlichten Versuchen [27]; das gesuchte **4** stellten diese Autoren aus Triethylbismutan und Trimethylstannan dar. Nach unseren Untersuchungen reagiert aber **1** mit der stöchiometrischen Menge Chlortrimethylstannan bereits bei Raumtemperatur rasch im Laufe von zwei Tagen unter Austausch aller Trimethylsilyl-Gruppen (**2**); schon in den zu Beginn der Umsetzung aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren tritt das Singulett von **1** nicht mehr auf.



Über Bis(trimethylsilyl)-trimethylstannylbismutan (**2**) und Trimethylsilyl-bis(trimethylstannyl)bismutan (**3**) bildet sich schließlich **4**; nachweisbare Mengen liegen bereits 30 min nach Reaktionsbeginn vor.

Zu (**2**) ähnliche Reaktionen an Phosphanen und Arsanen wurden bereits früher beschrieben; unter anderem gelang der Austausch einer Trimethylstannyl- gegen eine Trifluorsilyl- [28] sowie einer Silyl- gegen eine Germylgruppe [29]. Wie bei den zuletzt genannten Umsetzungen verschiebt sich auch hier das Gleichgewicht zu der Verbindung, in der das Halogenatom an das leichtere IVb-Element gebunden ist.

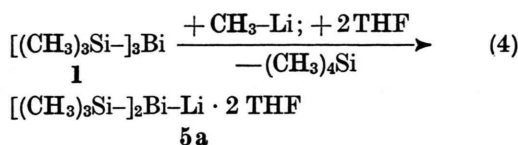
Die intermediär gebildeten Silylstannylbismutane **2** und **3** konnten bisher nur NMR-spektroskopisch charakterisiert, nicht jedoch in reiner Form isoliert werden. Sowohl die Umsetzung von **1** mit Chlortrimethylstannan im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 als auch die über einen Austausch der Substituenten zwischen den Bismutanen **1** und **4** angestrebte Synthese (**3**) führte nicht zum Ziel. Stets traten auch die NMR-Signale der stärker dismutierten Verbindungen auf.



Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid (**5**) und Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan (**6**)

Da auch in der 5. Hauptgruppe die thermische Stabilität der Wasserstoffverbindungen mit steigender Ordnungszahl der Pnikogenatome E rasch abnimmt, kann neben Ammoniak und Phosphorwasserstoff nur noch Arsenwasserstoff zu präparativen Umsetzungen herangezogen werden. Bei den schwereren Homologen eröffnet sich aber mit den Tris-(trimethylsilyl)-Verbindungen ein neuer Weg für weiterführende Synthesen, zumal die leicht zugänglichen Lithium-bis(trimethylsilyl)-Derivate in den Li-E- und Si-E-Bindungen Zentren unterschied-

licher Reaktivität im Molekül besitzen. Wie Tris-(trimethylsilyl)phosphan [30], -arsan [17, s. auch 31] und -stiban [18] setzt sich auch **1** in Tetrahydrofuran mit einer etherischen Lithiummethyl-Lösung bei + 20 °C rasch zu Tetramethylsilan und Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid (**5**) um (**4**).

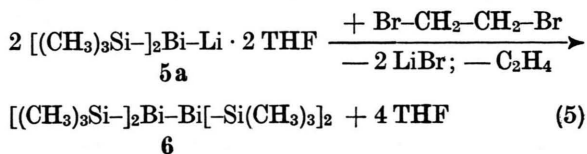


THF = Tetrahydrofuran

Man isoliert das Addukt **5a**, das zwei Moleküle THF pro Formeleinheit enthält. Der Ether ist jedoch nur schwach an Lithium koordinativ gebunden, so daß die Kristalle beim längeren Evakuieren verwittern, und der Gehalt unter das stöchiometrische Verhältnis sinkt.

Durch wiederholtes Auflösen des Adduktes **5a** in 1,2-Dimethoxyethan (DME) und anschließendes Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum werden die beiden einzähnigen THF-Liganden durch den zweizähnigen DME-Liganden vollständig verdrängt; man erhält schließlich das thermisch wesentlich beständigere und für röntgenographische Untersuchungen besser geeignete Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid · DME (**5b**). Wie das entsprechende Antimonid [32] kristallisiert auch **5b** in der tetragonalen Raumgruppe I42d. Im Kristall liegen Makromoleküle in Form geschraubter Ketten vor, die sich aus Bis(trimethylsilyl)bismutano-Gruppen und mit 1,2-Dimethoxyethan koordinierten Lithiumatomen in alternierender Anordnung aufbauen [33].

Mit den von Issleib und Mitarb. [34] eingeführten Umsetzungen zwischen elementorganischen Alkalimetallpnictiden und 1,2-Dibromethan konnten inzwischen verschiedene Diphosphane [35] und Diarsane dargestellt werden. So sind neben den Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivaten des Diphosphans [36] und Diarsans [1, 17] auch Tetrakis(trimethylsilyl)distiban [18] und über einen zu (2) analogen Substituentenaustausch Tetrakis(trimethylstannyl)-diarsan [37] zugänglich. **5a** reagiert mit 1,2-Dibromethan in analoger Weise (5).



6

Man isoliert das hydrolyse-, oxydations- und lichtempfindliche **6** in 76-proz. Ausbeute.

Verbindung **6** kristallisiert aus *n*-Pentan in langen, undurchsichtigen, grünen Nadeln, deren Oberfläche einen goldgelben, fast metallischen Glanz zeigt. Lösungen in Tetrahydrofuran oder *n*-Pentan hingegen weisen in Abhängigkeit von der Konzentration nur eine orange bis gelbe Farbe auf; auch beim Schmelzen beobachtet man einen Farbwechsel von grün nach rot. Mit diesen Eigenschaften ähnelt das Dibismutan **6** dem seit längerem bekannten Tetramethyl- [8, 38], Tetrakis(trimethylsilyl)- [18, 39], Tetrakis(trimethylgermyl)- [40] und Tetrakis(trimethylstannyl)distiban [41] sowie dem kürzlich von Ashe III und Mitarb. publizierten 2.2'.5.5'-Tetramethyldistibolyl [42]. Auch diese Verbindungen zeigen einen fälschlicherweise mit dem Begriff Thermochromie [38c, 42] belegten Farbwechsel beim Schmelzen oder Lösen in verschiedenen Solventien.

Da bei der Reaktion von **4** mit Methyllithium in Diethylether/Tetrahydrofuran nur ein dunkler Niederschlag unbekannter Zusammensetzung, nicht jedoch Lithium-bis(trimethylstannyl)bismutid · 2 THF isoliert werden konnte, steht die Synthese des Tetrakis(trimethylstannyl)dibismutans noch aus.

Charakterisierung

Soweit es die thermische Stabilität und die Beständigkeit gegenüber Spuren Sauerstoff zuließen, wurden die synthetisierten Verbindungen elementaranalytisch und über die kryoskopisch ermittelten Molmassen (Tab. I) charakterisiert. Das äußerst hydrolyse- und oxydationsempfindliche **5b** wurde zur endgültigen Konstitutionsermittlung röntgenstrukturanalytisch untersucht [33]. Die Auswertung

Tab. I. Ergebnisse aus den Elementaranalysen und kryoskopisch bestimmte Molmassen (MM).

		1	4	6
Bi	Ber.	48,8	29,8	58,8%
	Gef.	49,6	30,5	59,3%
Si	Ber.	19,7	—	15,8%
	Gef.	19,0	—	15,2%
Sn	Ber.	—	50,8%	—
	Gef.	—	51,3%	—
MM	Ber.	428,5	700,3	710,7
	Gem.	420 ^a	688 ^a	730 ^b

^a In Benzol; ^b in Cyclohexan.

Tab. II. IR-Daten^a.

- 1: (kapillar zwischen CsI-Platten): 2950 vs, 2895 s, 2830 (sh), 2790 (sh), 1920 vw, 1850 vs, 1460 (sh), 1440 w, 1397 m, 1375 (sh), 1365 (sh), 1305 w, 1255 (sh), 1243 vs, 865 (sh), 835 (sh), 818 vs, 748 w, 738 m, 687 s, 670 (sh), 618 s, 300 s, 285 (sh).
- 6: (Verreibung in Nujol; Angabe mit Nujolbanden): von 2920 bis 2815 vs, 1465 (sh), 1460 vs, 1440 (sh), 1390 (sh), 1376 s, 1300 w, 1248 (sh), 1234 s, 1148 vw, 1043 vw, 860 (sh), 838 (sh), 830 vs, 750 (sh), 722 m, 681 m, 611 m, 291 m, 280 (sh).

^a Die IR-Daten von 4 wurden bereits von Schumann und Breunig [27] veröffentlicht.

der IR- und Massenspektren findet sich in Tab. II bzw. III. Die NMR-Daten sind in Tab. IV und V zusammengestellt; positive δ -Werte geben an, daß die Signale gegenüber dem Standard zu tieferem Feld verschoben sind.

Bei den Tris(trimethylsilyl)-Verbindungen nimmt die chem. Verschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals mit fallender Elektronegativität des Pnikogenatoms vom Phosphor zum Bismut hin ab (Tab. V). Um einen ähnlichen Effekt auch bei den Tris(trimethyl-

Tab. III. Charakteristische Massen aus den Massenspektren.

Ionisierungsenergie 70 eV, Direktinlaß 130 °C; ohne Zuordnung; Angabe der relativen Intensität in (%).

- 1: 428,1 (M⁺; 5,5); 282,0 (1,3); 267,0 (5,1); 209,0 (2,2); 131,1 (42,2); 74,1 (6,8); 73,1 (100%).
- 4: 700,1 (M⁺; 9,0); 522,0 (8,9); 374,1 (1,2); 372,0 (1,1); 329,0 (84,3); 328,0 (44,5); 327,0 (80,0); 165,0 (100%).
- 6: 710,5 (M⁺; 1,6); 428,0 (5,3); 282,0 (1,7); 266,9 (4,5); 208,9 (1,4); 147,0 (33,1); 131,0 (50,6); 74,1 (10,7); 73,0 (100%).

stannyl)-Derivaten nachweisen zu können, wurden die bereits publizierten [43, 44], aber ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch nicht untersuchten Verbindungen Tris(trimethylstannyl)arsan und -stiban in einer zu (2) analogen Reaktion aus Tris(trimethylsilyl)arsan [17] bzw. dem entsprechenden Stiban [18] und Chlortrimethylstannan in 1,2-Dimethoxyethan synthetisiert und vermessen. Im Gegensatz zu den ²⁹Si-NMR-Daten findet man hier eine fast lineare Abhängigkeit zwischen chem. Verschiebung und Elektronegativität (Tab. V).

Tab. IV. ¹H- und ¹³C-{¹H}-NMR-Daten.

Chem. Verschiebung: δ (ppm); Kopplungskonstanten J (Hz); int. Standard für ¹H und ¹³C: TMS.

		¹ H $\delta/2J_{\text{SiH}}$	$\delta/2J_{\text{119SnH}}$	L. M. ^a	¹³ C $\delta/1J_{\text{SiC}}$	$\delta/1J_{\text{119Sn-C}}/3J_{\text{119SnC}}$	L. M.
[(CH ₃) ₃ Si-] ₃ Bi	1	0,65/7,0	—/—	RS	6,7/43	—/—/—	C ₆ D ₆
[(CH ₃) ₃ Si-] ₂ Bi-Sn(CH ₃) ₃	2	0,69/ ^b	0,49/45,0	Cp ^c	8,0/44	—5,2/218/—	C ₆ D ₆ ^c
(CH ₃) ₃ Si-Bi[-Sn(CH ₃) ₃] ₂	3	0,75/ ^b	0,54/46,0	Cp ^d	9,1/ ^b	—4,2/220/ ^b	C ₆ D ₆ ^d
[(CH ₃) ₃ Sn-] ₃ Bi	4	—/—	0,60/47,0	Cp	—/—	—3,4/227/9,0	C ₆ D ₆
[(CH ₃) ₃ Si-] ₂ Bi-Li · 2 THF	5a	0,64/6,8	—/—	Cp	13,7/37	—/—/—	C ₆ D ₆
[(CH ₃) ₃ Si-] ₂ Bi-Bi[-Si(CH ₃) ₃] ₂	6	0,75/ ^b	—/—	Cp	7,8/ ^b	—/—/—	C ₆ D ₆

^a Lösungsmittel (L. M.): Reinsubstanz (RS); Benzol (C₆H₆ oder C₆D₆); Cyclopentan (Cp); ^b dieser Wert konnte nicht ermittelt werden; ^c im Gemisch mit 3; ^d im Gemisch mit 2 und 4.

Tab. V. ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten des Tris(trimethylsilyl)- (1) und des Tris(trimethylstannyl)bismutans (6) im Vergleich mit Werten aus den entsprechenden Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons. Int. Standard für ²⁹Si: TMS, für ¹¹⁹Sn: Tetramethylstannan.

[(CH ₃) ₃ E-] ₃ X	EN ^a	E = Si $\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	L. M. ^b	Lit.	E = Sn $\delta(^{119}\text{Sn})$ (ppm)	L. M. ^b	Lit.
X = P	2,19	+ 2,9 ^c	RS	[46]	+ 36,3	C ₆ H ₆	[47]
As	2,18	+ 3,1 ^c	RS	[17]	+ 6,0	C ₆ D ₆	
Sb	2,05	— 8,4	RS	[18]	— 90,0	C ₆ D ₆	
Bi	2,02	—20,8	C ₆ D ₆		—110,0	C ₆ D ₆	

^a Elektronegativitätswerte (EN) nach [45]; ^b siehe Tab. IV; ^c δ (Octamethylcyclotetrasiloxan) — 19,5 ppm.

Experimenteller Teil

Soweit erforderlich wurden die verwendeten Lösungsmittel über Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und anschließend über Lithiumalanat destilliert. Als Schutzgas diente getrocknetes Reinstargon.

Synthesen

Tris(trimethylsilyl)bismutan (1): Zu einer Suspension von 209 g (1,0 mol) Bismut, das in einer Kugelmühle unter Argonatmosphäre sehr sorgfältig pulverisiert wurde, in 1 l 1,2-Dimethoxyethan tropft man bei +85 °C langsam im Laufe von mehreren Stunden unter heftigem Rühren eine aus 38,0 g (1,65 mol) und 64,5 g (1,65 mol; 10% Überschuß) dargestellte, flüssige Natrium-Kalium-Legierung. Zur möglichst weitgehenden Umsetzung wird der Ansatz vier bis fünf Tage unter Rückfluß erwärmt. Dann tropft man langsam 358 g (3,3 mol; 10% Überschuß) Chlortrimethylsilan hinzu und rührt nochmals 24 h bei Zimmertemperatur. Der dunkle Niederschlag wird abfiltriert und mit mindestens 2 l 1,2-Dimethoxyethan sorgfältig ausgewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels sowie des überschüssigen Chlortrimethylsilans wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 206 g (0,48 mol); 48%.

Sdp.: +51–53 °C/1 · 10⁻³ Torr; farblose, oxydations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Tris(trimethylstannyl)bismutan (4): Zu 22,75 g (53,1 mmol) Tris(trimethylsilyl)bismutan (1) in 100 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man bei +20 °C 32,1 g (161,1 mmol; 1% Überschuß) Chlortrimethylstannan in 100 ml des gleichen Lösungsmittels. Der Reaktionsablauf wird ¹H-NMR-spektroskopisch überwacht; Tris(trimethylstannyl)bismutan (4) kann bereits nach 30 min nachgewiesen werden. Ist die Umsetzung nach etwa 48 h beendet, destilliert man alle bei +20 °C flüchtigen Anteile im Vakuum ab und kristallisiert den blaßgelben, viskosen Rückstand aus wenig *n*-Pentan (+20/–75 °C) um. Ausbeute: 34,2 g (48,8 mmol); 92%.

Schmp.: +25–28 °C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); farblose, oxydations- und hydrolyseempfindliche Kristalle.

Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid · 2 THF (5a): Zu 85,6 g (0,2 mol) Tris(trimethylsilyl)bismutan (1) in 300 ml Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei Zimmertemperatur 400 ml einer 0,5 M Lösung von Methylithium in Diethylether. Nach 2 h werden alle bei +20 °C flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand kristallisiert man aus einem Lösungsmittelgemisch von 500 ml *n*-Pentan und 50 ml THF (+20/–75 °C) um. Vor weiteren Umsetzungen muß der THF-Gehalt des Adduktes ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden. Ausbeute: 93,1 g (0,184 mol); 92%.

Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan (6): Zu einer auf –30 °C gekühlten Lösung von 4,7 g (25 mmol) 1,2-Dibromethan in 100 ml *n*-Pentan fügt man langsam unter Rühren 25,3 g (50 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)bismutid · 2 THF (5a) in 100 ml des gleichen Lösungsmittels. Bereits während der Umsetzung scheidet sich neben dem farblosen Lithiumbromid auch grünes Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan (6) aus der gelborangen Lösung ab. Das gebildete Ethylen (24,6 mmol) wird in einem Standzylinder über Wasser aufgefangen. Nach beendeter Reaktion filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn sorgfältig mit *n*-Pentan aus. Der nach Abdestillieren aller bei +20 °C flüchtigen Anteile im Vakuum isolierte feste Rückstand wird aus wenig *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 13,5 g (19,0 mmol); 76%.

Schmp.: +148 °C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon; rote Schmelze); grüne, goldgelb glänzende, oxydations-, hydrolyse- und lichtempfindliche Nadeln.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln. Die Metallgesellschaft, Langelsheim und die Bayer AG, Leverkusen unterstützten uns durch Chemikalienspenden.

- [1] II. Mitteilung: G. Becker, G. Gutekunst und C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] R. M. Friedman und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **12**, 1134 (1973).
- [3] J. D. Corbett, *Progr. Inorg. Chem.* **21**, 129 (1976).
- [4] H. G. v. Schnering, H. v. Benda und Ch. Kalveram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 37 (1978).
- [5] H. v. Benda, A. Simon und W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 53 (1978).
- [6] K. Deller und B. Eisenmann, *Z. Naturforsch.* **31b**, 29 (1976).
- [7] A. Cisar und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **16**, 2482 (1977).
- [8] F. A. Paneth und H. Loleit, *J. Chem. Soc.* **1935**, 366.
- [9] H. Gilman und H. L. Yablunsky, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 212 (1941).
- [10] E. Wiberg und K. Mödritzer, *Z. Naturforsch.* **12b**, 132 (1957).
- [11] R. E. Dessy, T. Chivers und W. Kitching, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 467 (1966).
- [12] A. J. Ashe, III, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 415.
- [13] M. Wieber in: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 47, Bismut-Organische Verbindungen, S. 133, Springer Verlag, Berlin 1977.

- [14] O. Stelzer, E. Unger und V. Wray, Chem. Ber. **110**, 3430 (1977).
- [15] H.-J. Breunig, Privatmitteilung, Universität Bremen, März 1981.
- [16] G. Becker und W. Hölderich, Chem. Ber. **108**, 2484 (1975).
- [17] G. Becker, G. Gutekunst und H. J. Wessely, Z. Anorg. Allg. Chem. **462**, 113 (1980).
- [18] G. Becker, H. Freudenblum, M. Hiemer, A. Münch und M. Rößler, unveröffentlicht.
- [19] G. O. Doak und L. D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Wiley Interscience, New York 1970.
- [20] C. Löwig und E. Schweizer, Ann. Chem. Pharm. **75**, 315 bzw. 355 (1850).
- [21] a) Breed, Ann. Chem. Pharm. **82**, 106 (1852); J. Prakt. Chem. **56**, 341 (1852);
b) F. Dünhaupt, J. Prakt. Chem. **61**, 399 (1854);
c) A. Michaelis und A. Polis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 54 (1887);
d) A. Michaelis und A. Marquardt, Justus Liebigs Ann. Chem. **251**, 323 (1889);
e) A. Gillmeister, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 2843 (1897).
- [22] I. Schumann-Ruidisch und H. Blass, Z. Naturforsch. **22b**, 1081 (1967).
- [23] H. Schumann und M. Schmidt, Angew. Chem. **76**, 344 (1964).
- [24] a) N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya und G. S. Semchikova, J. Organomet. Chem. **6**, 474 (1966);
b) N. S. Vyazankin, G. S. Kalinina, O. A. Kruglaya und G. A. Razuvaev, Zh. Obshch. Khim. **38**, 205 (1968);
c) N. S. Vyazankin, G. S. Kalinina, O. A. Kruglaya und G. A. Razuvaev, Zh. Obshch. Khim. **39**, 2005 (1969).
- [25] a) O. A. Kruglaya, N. S. Vyazankin und G. A. Razuvaev, Zh. Obshch. Khim. **35**, 394 (1965);
b) N. S. Vyazankin, O. A. Kruglaya, G. A. Razuvaev und G. S. Semchikova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **166**, 99 (1966).
- [26] H. Schumann, Angew. Chem. **81**, 970 (1969).
- [27] H. Schumann und H. J. Breunig, J. Organomet. Chem. **87**, 83 (1975).
- [28] R. Demuth, Z. Naturforsch. **29b**, 42 (1974).
- [29] a) J. E. Drake, N. Goddard und J. Simpson, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 361 (1968);
b) E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. A **1968**, 2828;
c) H. Schumann, H.-J. Kroth und L. Rösch, Z. Naturforsch. **29b**, 608 (1974).
- [30] G. Fritz und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem. **422**, 104 (1976).
- [31] J. W. Anderson und J. E. Drake, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 2455 (1972).
- [32] G. Becker, A. Münch und C. Witthauer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [33] G. Becker, O. Mundt, M. Rößler und C. Witthauer, unveröffentlicht.
- [34] K. Issleib und D.-W. Müller, Chem. Ber. **92**, 3175 (1959); s. auch: G. Wittig und G. Harborth, Chem. Ber. **77**, 306 (1944).
- [35] L. Maier in G. M. Kosolapoff und L. Maier: Organic Phosphorus Compounds, Bd. 1, S. 316, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [36] H. Schumann, L. Rösch und W. Schmidt-Fritsche, Chemiker-Ztg. **101**, 156 (1977).
- [37] G. Becker, O. Mundt, M. Rößler und H. Schön, unveröffentlicht.
- [38] a) F. A. Paneth, Trans. Faraday Soc. **30**, 179 (1934);
b) A. B. Burg und L. R. Grant, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1 (1959);
c) H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T. P. Knobloch, Chemiker-Ztg. **101**, 399 (1977);
d) H. A. Meinema, H. F. Martens und J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. **51**, 223 (1973).
- [39] H. J. Breunig und V. Breunig-Lyriti, Z. Naturforsch. **34b**, 926 (1979); s. auch: G. Becker, H. Freudenblum und C. Witthauer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [40] H. J. Breunig, Z. Naturforsch. **33b**, 244 (1978).
- [41] H. J. Breunig, Z. Naturforsch. **33b**, 990 (1978).
- [42] A. J. Ashe, III, W. Butler und T. R. Diephouse, J. Am. Chem. Soc. **103**, 207 (1981).
- [43] H. Schumann und A. Roth, Chem. Ber. **102**, 3713 (1969).
- [44] H. Schumann und H. J. Kroth, Z. Naturforsch. **29b**, 573 (1974).
- [45] A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem. **17**, 215 (1961).
- [46] G. Becker, M. Rößler und W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem. **473**, 7 (1981).
- [47] W. McFarlane und D. S. Rycroft, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 1977.