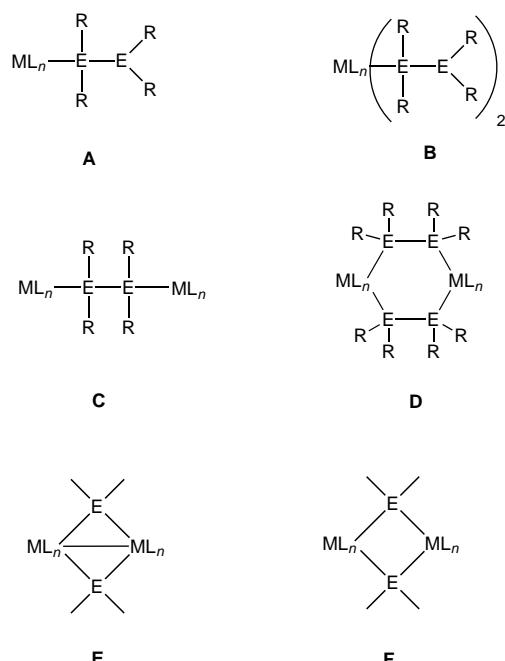


- Proben, die ca. 50 Gew.-%  $\text{NaBa}_2\text{O}$  enthalten, ergaben 0.008 und 0.012 Gew.-% H. Das entspricht nicht mehr als einem Wasserstoffatom pro 15  $\text{NaBa}_2\text{O}$ -Formeleinheiten.
- [23] J. Peters, B. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1270–1272.  
[24] F. S. Galasso, *Structure and Properties of Inorganic Solids*, Pergamon, Oxford, **1970**, S. 64.  
[25] W. H. Zachariasen, *Z. Phys. Chem.* **1927**, *128*, 39–48.  
[26] Z. Ban, M. Sikirica, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 594–599.  
[27] U. Steinbrenner, A. Simon, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 228–232.  
[28] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1159–1160.  
[29] G. J. Snyder, A. Simon, Z. *Naturforsch. B* **1994**, *49*, 189–192.  
[30] Die Betrachtung zum Kristallvolumen von  $\text{NaBa}_2\text{O}$  ergibt ein zusätzliches Argument gegen eine mögliche Wasserstoffverunreinigung: Die Anwesenheit von Hydrid würde das Kristallvolumen eher verringern. Der Näherungswert  $V(\text{NaH}) + V(\text{BaH}_2) + V(\text{BaO}) = 126.8 \text{ \AA}^3$  für das Kristallvolumen von hypothetischem ionischem  $\text{Na}^+(\text{Ba}^{2+})_2\text{O}^{2-}(\text{H}^-)_3$  ist deutlich zu klein.  
[31] F. S. Galasso, *Structure and Properties of Inorganic Solids*, Pergamon, Oxford, **1970**, S. 28.



Schema 1. Koordinationstypen bei Übergangsmetallkomplexen mit Dipnogenliganden  $\text{R}_4\text{E}_2$ .

## Reaktionen von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ mit $t\text{Bu}_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Al, Ga}$ ) – Synthese von Komplexen mit einem zweizähnigen Dibismutanliganden\*\*

Andreas Kuczkowski, Stephan Schulz\* und Martin Nieger

*Professor Oskar M. Glemser zum 90. Geburtstag gewidmet*

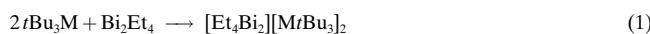
Seit Cadets erstmaliger Synthese der „fuming liquid“ im Jahre 1757<sup>[1]</sup> wurden eine große Zahl verschiedener Tetraorganodipnogen des Typs  $\text{R}_4\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{P, As, Sb}$ ) mit einer zentralen E-E-Bindung synthetisiert. Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen belegen ihr komplexchemisches Potential zur Bildung einzähniger (Schema 1, Typ A, B) und zweizähniger Komplexe (Typ C, D) unter Erhaltung der zentralen E-E-Bindung. Darüber hinaus sind cyclische Verbindungen (Typ E, F) unter E-E-Bindungsspaltung zugänglich.<sup>[1, 2]</sup>

Demgegenüber sind Reaktionen mit Hauptgruppenmetallverbindungen wie beispielsweise Gruppe-13-Trialkylen nahezu unbekannt. Zwar wurde  $[\text{Me}_4\text{P}_2][\text{BH}_3]_2$  (Typ C) bereits vor nahezu 50 Jahren von Nöth und Burg<sup>[3]</sup> synthetisiert, aber die einzigen strukturell charakterisierten Verbindungen waren lange Zeit  $\text{Me}_4\text{P}_2(\text{BH}_3)_2$ <sup>[4]</sup> und  $\text{Me}_4\text{P}_2(\text{BH}_2\text{Br})_2$ .<sup>[5]</sup> Erst kürzlich gelang uns die Strukturbestimmung von vier Distiban-Bisaddukten des Typs  $[\text{Sb}_2\text{R}_4][\text{MR}'_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga}$ ; Typ C).<sup>[6]</sup> Distiban-Bisaddukte sind in isolierter Form stabil, reagieren

in Lösung jedoch leicht unter Sb-Sb-Bindungsspaltung zu vier- und sechsgliedrigen Heterocyclen vom Typ F.<sup>[6]</sup> Ein analoger Reaktionsverlauf wurde von Breunig et al. bei der Reaktion von  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$  mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$  beobachtet, bei der das sechsgliedrige Stibinoindan  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{InSbMe}_2]_3$  erhalten wurde.<sup>[7]</sup>

Die geringe Stabilität der Distiban-Bisaddukte  $[\text{Sb}_2\text{R}_4][\text{MR}'_3]_2$  überrascht nicht, da die Stabilität der E-E-Bindung in Tetraorganodipnogenen  $\text{E}_2\text{R}_4$  mit zunehmender Ordnungszahl des Elementes E generell abnimmt. Distibane und Dibismutane neigen demzufolge am stärksten zur Disproportionierung in die Elemente E und Triorganopnogene  $\text{R}_3\text{E}$ . Daher wurden bislang nur wenige stabile Dibismutane synthetisiert und strukturell charakterisiert,<sup>[8]</sup> und Untersuchungen bezüglich ihres komplexchemischen Potentials als ein- oder zweizähnige Liganden sind nahezu unbekannt.<sup>[9]</sup> Dies beruht einerseits auf der sehr schwachen Bi-Bi-Bindung und andererseits auf dem hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares.

Um erste Einblicke in die Reaktivität von Dibismutanen gegenüber Gruppe 13-Trialkylen zu gewinnen, brachten wir Tetraethylbismutan  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  mit der jeweils doppelten Menge Tri(*tert*)-butylalan und -gallan  $t\text{Bu}_3\text{M}$  zur Reaktion [Gl. (1);  $\text{M} = \text{Al (1), Ga (2)}$ ].



Da  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  nur unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  stabil ist,<sup>[8a]</sup> wurden die Reaktanten jeweils auf  $-20^\circ\text{C}$  vorgekühlt und anschließend in einem Kolben unter Schutzgas vereinigt. Während bei der Reaktion von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  mit  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$  ein orangefarbener Feststoff erhalten wurde, der anschließend bei  $-30^\circ\text{C}$  aus *n*-Pentan umkristallisiert wurde, liefert die analoge Reaktion mit

[\*] Priv.-Doz. Dr. S. Schulz, Dipl.-Chem. A. Kuczkowski, Dr. M. Nieger  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
Fax: (+49) 228-73-5327  
E-mail: sschulz@uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie von Prof. E. Niecke, Universität Bonn, unterstützt.

*t*Bu<sub>3</sub>Al einen dunkelbraunen, unlöslichen (metallischen) Feststoff. Die Durchführung der Reaktion in *n*-Pentan bei -78 °C führt dagegen zu einer hellroten Lösung, aus der bei -60 °C nach 48 h gelbe Kristalle auskristallisieren. Beide kristallinen Reaktionsprodukte wurden durch NMR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig als die gewünschten Dibismutan-Bisaddukte [Bi<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>][MtBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (M = Al (**1**), Ga (**2**); Typ C) identifiziert.

Die Stabilität von **1** und **2** in isolierter Form und in Lösung unterscheidet sich beträchtlich. Während **2** bei -30 °C im Handschuhkasten unter Lichtausschluss für Wochen stabil ist, zersetzt sich **1** langsam zu einem braunen Feststoff. Die analoge Tendenz wird in Lösung beobachtet. **2** ist bei -30 °C stabil, während **1** Folgereaktionen eingeht, wie NMR-Experimente belegen. In [D<sub>8</sub>]Toluol bei -30 °C gelöstes **2** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die für ein Bisaddukt erwarteten Signale der Et- und *t*Bu-Gruppen in einer relativen Intensität von 2:3. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen sind die Signale tief- (*t*Bu-M) bzw. hochfeldverschoben (Et-Bi), analog zu den entsprechenden Distiban-Bisaddukten [Sb<sub>2</sub>R<sub>4</sub>][MR'<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[6]</sup> und den einfachen Lewis-Säure-Base-Addukten R'<sub>3</sub>M-BiR<sub>3</sub> (M = Al, Ga).<sup>[10]</sup> Dagegen zeigt ein bei -30 °C aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** die Signale der organischen Substituenten in einer relativen Intensität von 1:1, was nicht mit der Formulierung eines Bisadduktes übereinstimmt. Ein Spektrum mit korrekter Signalintensität wurde schließlich von einer Probe erhalten, die bei -60 °C in [D<sub>8</sub>]Toluol gelöst und vermessen wurde.<sup>[11]</sup>

Die Stabilität von **1** und **2** in der Gasphase ist nur sehr gering. Das Massenspektrum von **2** zeigt als Peaks mit der größten Masse lediglich die Zerfallsprodukte Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> und *t*Bu<sub>3</sub>Ga.<sup>[12]</sup>

Einkristalle von **1** und **2** wurden jeweils aus Lösungen in *n*-Pentan bei -60 °C erhalten.<sup>[13]</sup> Wie in den entsprechenden Distiban-Bisaddukten nehmen die Substituenten am Bismutatom jeweils eine gestaffelte Konformation an, wobei die MtBu<sub>3</sub>-Gruppen aus sterischen Gründen *trans*-ständig zueinander angeordnet sind (Abbildung 1 und 2). Allerdings zeigt

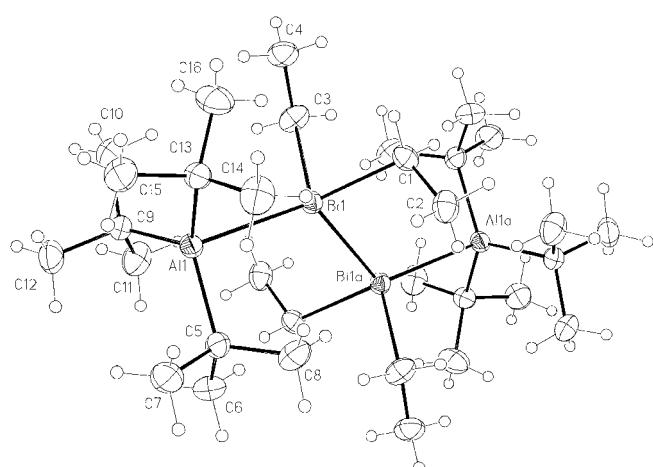


Abbildung 1. Molekülstruktur von [Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>][Al<sub>t</sub>Bu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **1**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi1-Al1 3.084(1), Bi1-Bi1a 2.983(1), Bi1-C1 2.258(3), Bi1-C3 2.275(4), Al1-C5 2.003(4), Al1-C9 2.018(4), Al1-C13 2.026(3); Al1-Bi1-Bi1a 126.7(1), C1-Bi1-C3 94.5(1), C1-Bi1-Bi1a 95.4(1), C3-Bi1-Bi1a 97.8(1), C5-Al1-C9 118.4(2), C5-Al1-C13 116.9(2), C9-Al1-C13 117.5(2).

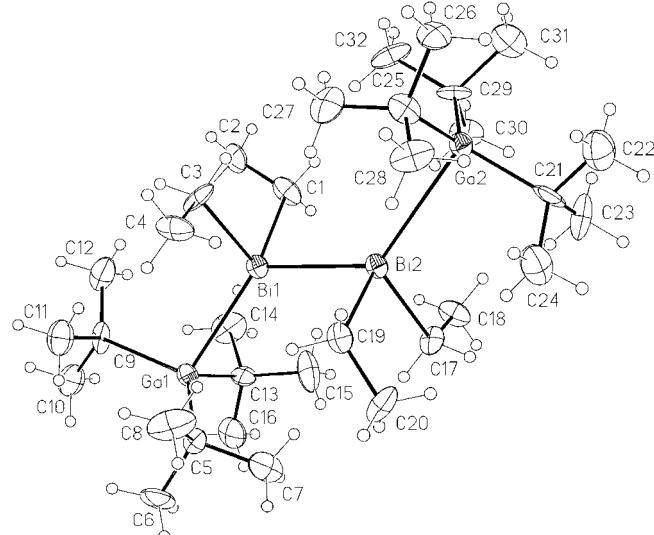


Abbildung 2. Molekülstruktur von [Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>][Ga<sub>t</sub>Bu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **2**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi1-Ga1 3.099(2), Bi2-Ga2 3.114(2), Bi1-Bi2 2.984(1), Bi1-C1 2.274(15), Bi1-C3 2.284(14), Bi2-C17 2.286(14), Bi2-C19 2.286(15), Ga1-C5 2.006(15), Ga1-C9 2.056(17), Ga1-C13 2.045(18), Ga2-C21 2.030(20), Ga2-C25 2.065(17), Ga2-C29 2.029(15); Ga1-Bi1-Bi2 130.2(1), Ga2-Bi1-Bi2 129.7(1), C1-Bi1-C3 93.7(6), C1-Bi1-Bi2 97.5(5), C3-Bi1-Bi2 94.7(5), C17-Bi2-C19 96.6(6), C17-Bi2-Bi1 98.3(4), C19-Bi2-Bi1 96.7(4), C5-Ga1-C9 115.5(6), C5-Ga1-C13 120.1(6), C9-Ga1-C13 118.7(7), C21-Ga2-C25 119.0(8), C21-Ga2-C29 117.5(8), C25-Ga2-C29 116.9(7).

lediglich **1** eine kristallographische *C<sub>i</sub>*-Symmetrie mit dem Symmetriezentrum in der Bi-Bi-Bindung. Trotz des erhöhten sterischen Drucks unterscheiden sich die Bi-Bi-Bindungslängen (2.983(1) (**1**), 2.984(1) Å (**2**)) kaum von denen unkomplizierter Dibismutane (Ph<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>: 2.990, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>: 3.035, (HC=CMe)<sub>2</sub>BiBi(MeC=CH)<sub>2</sub>: 2.990 Å).<sup>[14]</sup> Die Strukturdaten geben demnach keinen Hinweis auf eine Schwächung der Bi-Bi-Bindung im Kristall.<sup>[15]</sup> Eine analoge Tendenz wurde auch in den Distiban-Bisaddukten [Sb<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>][MtBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (M = Al, Ga) festgestellt.<sup>[6]</sup> Die Al-Bi- (3.084(1) Å (**1**)) und die Ga-Bi-Bindungslängen (3.099(2) (Ga1-Bi1), 3.114(2) Å (Ga2-Bi2) (**2**)) ähneln denen von *i*Pr<sub>3</sub>Bi-MtBu<sub>3</sub> (3.088(1) (M = Al),<sup>[10b]</sup> 3.135(1) Å (M = Ga)<sup>[10a]</sup>), sind jedoch gegenüber der Summe der Kovalenzradien<sup>[16]</sup> um mehr als 30 pm aufgeweitet. Offenbar sind die Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen nur sehr schwach. Die M-Bi-, M-C- (Durchschnittswerte: 2.016 (**1**); 2.036 (Ga1), 2.041 Å (Ga2) (**2**)) und Bi-C-Bindungslängen (Durchschnittswerte: 2.267 (**1**); 2.279 (Bi1), 2.286 Å (Bi2) (**2**)) sowie die C-Bi-C- und C-Bi-Bi-Winkelsummen (287.7° (**1**); 285.9° (Bi1), 291.6 (Bi2) (**2**)) von **1** und **2** sind nahezu identisch. Im Vergleich zu [Sb<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>][MtBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (292.9° (M = Al), 291.1° (M = Ga)) sind sie geringfügig verkleinert, was auf einen höheren s-Charakter der dativen Bi-M- und einen höheren p-Charakter der Bi-C- und der Bi-Bi-Bindungselektronen schließen lässt. Entsprechende Tendenzen liegen in Addukten des Typs R'<sub>3</sub>M-BiR<sub>3</sub> (M = Al, Ga) vor. Die C-M-C-Winkelsummen in [Bi<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>][MtBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (352.8° (**1**); 354.3°, 353.4° (**2**)) sind geringfügig größer als die in [Sb<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>][MtBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (350.2° (M = Al), 351.1° (M = Ga)), was auf eine vergleichsweise geringere Lewis-Basizität von Dibismutanen gegenüber Distibananen hindeutet.<sup>[17]</sup> Gegenwärtig untersuchen wir die Reaktionsprodukte der Reaktionen von **1** und **2** in Lösung.

## Experimentelles

[Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>][Al*t*Bu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **1** ( $M = 930.83 \text{ g mol}^{-1}$ ): *t*Bu<sub>3</sub>Al (2 mmol, 0.40 g) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> (1 mmol, 0.53 g) in *n*-Pentan (5 mL) gegeben. Aus der anfallenden, roten Reaktionslösung kristallisiert **1** bei  $-60^\circ\text{C}$  nach 48 h in Form gelber Kristalle aus. Ausbeute: 0.43 g, 0.47 mmol, 47%. Schmp. <  $-15^\circ\text{C}$ . NMR-Daten:<sup>[18]</sup> <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.43$  (s, 27 H; *t*Bu), 1.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 6 H; MeCH<sub>2</sub>), 2.34–2.55 (m, 4 H; MeCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (80 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.7$  (MeCH<sub>2</sub>), 15.4 (MeCH<sub>2</sub>), 31.1 (Me<sub>3</sub>CAI).

[Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>][Ga*t*Bu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **2** ( $M = 1016.31 \text{ g mol}^{-1}$ ): Auf jeweils  $-20^\circ\text{C}$  vorgekühltes Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> (1 mmol, 0.53 g) und *t*Bu<sub>3</sub>Ga (2 mmol, 0.48 g) werden in einem Kolben in einem Handschuhkasten vereinigt. Der resultierende, orangefarbene Feststoff wird in kaltem *n*-Pentan (5 mL) gelöst und bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 10 h werden orangefarbene Kristalle von **2** erhalten. Ausbeute: 0.86 g, 0.85 mmol, 85%. Schmp. <  $-10^\circ\text{C}$ . NMR-Daten:<sup>[18]</sup> <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.35$  (s, 27 H; *t*Bu), 2.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 12 H; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2.42–2.62 (m, 8 H; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (80 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.4$  (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 17.2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 32.0 (CH<sub>3</sub>C). MS (EI, 12 eV): *m/z* (%): 57 (100) [Bu<sup>+</sup>], 241 (10) [Bu<sub>3</sub>Ga<sup>+</sup>], 267 (20) [BiEt<sub>2</sub><sup>+</sup>].

Eingegangen am 3. August 2001 [Z17664]

- [1] Cadets Studien wurden später von Bunsen fortgeführt. Dieser identifizierte Tetramethyldiarsan Me<sub>4</sub>As<sub>2</sub>, auch unter dem Namen „Cacodyl“ bekannt, als einen Hauptbestandteil der „fuming liquid“. Für einen historischen Überblick siehe: D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 1488–1498.
- [2] a) H. Baumgarten, H. Johannsen, D. Rehder, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2650–2658; b) R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 711–717; c) J. Chatt, D. A. Thornton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2713; d) I. Bernal, J. D. Korp, F. Calderazzo, R. Poli, D. Vitali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1945–1950; e) H. J. Breunig, R. Rösler, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 33–53.
- [3] a) H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1960**, *15*, 327–329; b) A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3872–3877; c) A. B. Burg, J. Brendel, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3198–3202; d) A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2226–2231.
- [4] H. L. Carrell, J. Donohue, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 699–707.
- [5] H. Schmidbaur, T. Wimmer, A. Grohmann, O. Steigemann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1607–1612.
- [6] A. Kuczowski, S. Schulz, M. Nieger, P. Saarenketo, *Organometallics* **2001**, *20*, 2000–2006.
- [7] H. J. Breunig, M. Stanciu, R. Rösler, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1965–1968.
- [8] a) H. J. Breunig, D. Müller, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 448–449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 439–440; b) G. Becker, M. Rössler, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 91–96; c) O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Wittbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *506*, 42–58; d) H. J. Breunig, D. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 125–129; e) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, D. B. Puranik, *Organometallics* **1992**, *11*, 2743–2745; f) R. E. von H. Spence, D. P. Hsu, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1992**, *11*, 3492–3493; g) A. J. Ashe III, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 77; h) O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 592.
- [9] Die Reaktion von Ph<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> mit [Re<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(thf)<sub>2</sub>] verläuft nicht unter Bildung des gewünschten Dibismutan-Komplexes, sondern unter Disproportionierung in Bi und Ph<sub>3</sub>Bi (I. Bernal, J. D. Korp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1945–1950). Der Versuch der Herstellung von [(CO)<sub>5</sub>WBi(Ph<sub>2</sub>)B(Ph<sub>2</sub>)W(CO)<sub>5</sub>] wurde beschrieben, jedoch wurde die erhaltene Verbindung nicht vollständig charakterisiert (H. J. Breunig, D. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, C21–C22).
- [10] a) A. Kuczowski, F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2000**, *19*, 5758–5762; b) A. Kuczowski, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2605.
- [11] Die Protonensignale in den NMR-Spektren von **1** und **2** lassen sich als ABX<sub>3</sub>-Spinsystem simulieren. Die Simulation ergibt folgende Werte für die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten: **1**:  $\delta = 1.95$  (3 H), 2.39 (1 H), 2.50 (1 H); <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1, 8.6, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 18.7 Hz; **2**:  $\delta = 1.06$  (3 H), 2.47 (1 H), 2.56 (1 H); <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2, 8.5, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 17.0 Hz.
- [12] Ein Massenspektrum von **1** konnte aufgrund der thermischen Instabilität (bei Raumtemperatur bereits vollständig zersetzt) nicht angefertigt werden. Aus demselben Grund wurden keine reproduzierbaren Elementaranalysen von **1** und **2** erhalten. Die Verbindungen müssten bei  $-20^\circ\text{C}$  präpariert werden, um signifikante Zersetzungreaktionen vor der eigentlichen Messung zu vermeiden (insbesondere im Falle des Alan-Bisadduktes **1**), was jedoch nicht möglich war.
- [13] [Bi<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>][Al*t*Bu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **1** (C<sub>32</sub>H<sub>74</sub>Al<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>), hellgelbe Kristalle, Kristallgröße 0.35  $\times$  0.20  $\times$  0.10 mm;  $M_r = 930.8$ ; monoklin, Raumgruppe P2(1)/c (Nr. 14),  $a = 8.5064(1)$ ,  $b = 16.1566(3)$ ,  $c = 15.0684(3)$  Å,  $\beta = 104.804(1)^\circ$ ,  $V = 2002.2(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 8.838$  mm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.544$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 123(2)$  K,  $F(000) = 916$ . Mit einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer wurden 39642 Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ) gesammelt (3513 unabhängig,  $R_{\text{int}} = 0.0839$ ). Die Struktur wurde mittels Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-97)<sup>[19]</sup> und nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97)<sup>[20]</sup>. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome mittels eines Reitermodells.  $R_1 = 0.020$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.034$ , 163 Parameter, max./min. Restelektronendichte in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese: 1.017/–0.703 e Å<sup>-3</sup>. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt (min./max. Transmission 0.4940/0.2109). [Bi<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>][Ga*t*Bu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (C<sub>32</sub>H<sub>74</sub>Ga<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>) **2**, hellorangefarbene Kristalle, Kristallgröße 0.30  $\times$  0.15  $\times$  0.10 mm;  $M_r = 1016.3$ ; monoklin, Raumgruppe P2(1)/n (Nr. 14),  $a = 8.5385(7)$ ,  $b = 16.1156(11)$ ,  $c = 29.010(2)$  Å,  $\beta = 91.445(2)^\circ$ ,  $V = 3990.6(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 10.145$  mm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.692$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 123(2)$  K,  $F(000) = 1976$ . Mit einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer wurden 9111 Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ) gesammelt (5222 unabhängig,  $R_{\text{int}} = 0.0731$ ). Die Struktur wurde mittels Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-97)<sup>[19]</sup> und nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97)<sup>[20]</sup>. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome mittels eines Reitermodells.  $R_1 = 0.062$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.191$ , 325 Parameter, max./min. Restelektronendichte in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese: 2.275/–2.815 e Å<sup>-3</sup>. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt (min./max. Transmission 0.3854/0.1220). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-164447 (**1**) und -164446 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3277–3327.
- [15] Leider ist die Struktur von Et<sub>4</sub>Bi im Festkörper bislang nicht bekannt, weshalb die Bi-Bi-Bindungslängen von unkomplexierten und komplexierten Et<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> nicht miteinander verglichen werden können.
- [16] Die Kovalenzradien von Al (1.25 Å) und Ga (1.26 Å) sind nahezu identisch. A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1838.
- [17] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *28*, 992–1007.
- [18] Die NMR-Verschiebungen wurden auf [D<sub>8</sub>]Toluol als internen Standard geeicht (<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.20$ ; <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 130$ ).
- [19] SHELXS-97, Program for Structure Solution: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.