

Molekülstruktur und theoretische Untersuchungen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ **

Reinhart Ahlrichs, Andreas Eichhöfer, Dieter Fenske,* Klaus May und Heino Sommer

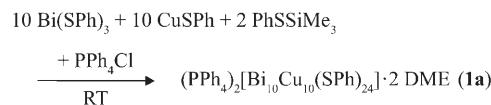
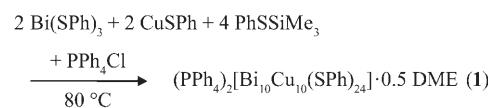
Professor Kenneth Wade zum 75. Geburtstag gewidmet

Seit einigen Jahren gilt unser Interesse der Synthese und Strukturaufklärung hauptgruppenelementverbrückter Übergangsmetallcluster.^[1] Neben einer Fülle chalcogenverbrückter Münzmetallcluster, z. B. $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{72}(\text{PPh}_3)_{30}]$, $[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{StBu})_{62}(\text{dppb})]$ (dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan) und $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{StBu})_{96}]$, sind in den letzten Jahren auch binäre Münzmetallverbindungen mit Elementen der 15. Gruppe synthetisiert und strukturell charakterisiert worden.^[2] Molekulare Clusterkomplexe mit Bismut, dem schwersten Element dieser Gruppe, haben in jüngster Zeit zunehmende Aufmerksamkeit erfahren. Insbesondere reine Bismutchalcogenid-Chalcogenolato-Verbindungen mit verbrückenden Sauerstoffatomen sind in einer großen Vielfalt synthetisiert und strukturell charakterisiert worden. Einige beeindruckende Beispiele dieser Verbindungsklasse sind $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2t\text{Bu})_{14}]^{[3]}$, $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{44}(\text{Hsal})_{26}(\text{Me}_2\text{CO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_2]^{[4]}$ (Hsal = Salicylsäure), $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]^{[5]}$ (hfac = Hexafluoracetylacetone) und $[\text{Bi}_{50}\text{Na}_2\text{O}_{64}(\text{OH})_2(\text{OSiMe}_3)_{22}]^{[6]}$. Hingegen ist über die Verbrückung von Bismut durch Schwefel oder Selen in molekularen Verbindungen nur wenig berichtet worden; Beispiele sind Bismuthiolatanionen wie $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_7]^-$, $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_8]^{2-}$,^[7] $[\text{Bi}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_{11}]^{2-}$,^[8] und das Bismutselenolatanion $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$.^[9] Reine molekulare Bismutchalcogenidverbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur scheinen nur wenig zur Oligomerisierung zu neigen. Lediglich aus Chloroaluminatschmelzen konnten Salze der kubanartigen Kationen $[\text{Bi}_4\text{E}_4]^{4+}$ (E = S, Se,^[10] Te^[11]) erhalten werden.

Einer Vielzahl an heterometallischen Phasen Bi/E/ÜM (E = Chalcogen, ÜM = Übergangsmetall) stehen nur wenige ternäre molekulare Verbindungen gegenüber, in denen Bismutatome über Chalcogenatome mit einem Nebengruppenelement verbrückt sind, z. B. $[\text{BiIr}_6\text{S}_8(\text{Cp}^*)_2]\text{Cl}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5$ -

C_5Me_5),^[12] $[\text{BiTi}_2\text{O}(\text{O}i\text{Pr})_9]^{[13]}$ und $(\text{PPh}_4)_3[\text{Bi}(\text{WS}_4)_3]^{[14]}$ Ternäre molekulare Cluster, deren Kern aus einem Nebengruppenelement und einem chalcogenverbrückten Element der Gruppen 13 bis 15 gebildet wird, sind schon länger Gegenstand unseres Interesses. Beispiele dafür sind die aus Elementen der Gruppen 11, 13 und 16 gebildeten Clusterkomplexe $[\text{Ga}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Se}_{23}\text{Cl}_4(\text{PEt}_2\text{Ph})_{12}]$, $[\text{In}_6\text{Cu}_{14}\text{Se}_7(\text{SeiPr})_{18}]^{[15]}$ und $[\text{Ag}_{26}\text{In}_{18}\text{S}_{36}\text{Cl}_6(\text{dppm})_{10}(\text{thf})_4][\text{InCl}_4(\text{thf})_2]_2^{[16]}$. Hier berichten wir über Synthese, Molekülstruktur und theoretische Untersuchungen des ternären Bismut-Kupfer-Chalcogenolatanions $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ mit einer verzweigten Bi_{10} -Einheit, die in einer $\{\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}\}$ -Hülle stabilisiert vorliegt.

Zur Synthese von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}] \cdot 0.5 \text{ DME}$ (**1**) wurde eine Suspension von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$, CuSPh und PPh_4Cl in DME mit PhSSiMe_3 versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht eine orangefarbene Lösung, aus der sich nach einigen Wochen schwarze Kristalle von **1** abscheiden. Die zu **1** analoge Verbindung **1a**, die jedoch mit zwei Molekülen DME kristallisiert, entstand bei Raumtemperatur mit einem anderen stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanten (Schema 1).



Schema 1. Bildung des $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Ions.

1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei unabhängigen $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Ionen in der asymmetrischen Einheit, **1a** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 1). Die Bindungslängen und -winkel im Schwermatomgerüst sind für **1** und **1a** nur geringfügig verschieden, weswegen im Folgenden nur das $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Ion von **1a** diskutiert wird. Dabei werden Bi-S-Abstände bis 3.15 Å und Cu-S-Abstände bis 2.80 Å als bindende Wechselwirkungen betrachtet.

Das auffälligste Strukturmotiv im $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Ion ist eine Bi_{10} -Einheit, die aus zwei in der Mitte verknüpfte Bi_5 -Ketten mit Bi-Bi-Abständen von 3.021(1) bis 3.079(2) Å besteht. Die Abstände liegen im Bereich der Bi-Bi-Bindungen der Dibismutane Ph_4Bi_2 ,^[17] $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Bi}_2$,^[18] $[\text{2}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Bi}_2$,^[19] und $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Bi}_2$.^[20] Die Atome $\text{Bi}3$ und

[*] Dr. A. Eichhöfer, Prof. D. Fenske, Dipl.-Chem. H. Sommer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-8440
E-Mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

und
Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

Prof. R. Ahlrichs, Dr. K. May
Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe
Fritz-Haber-Weg 4, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG (Zentrum für funktionelle Nanostrukturen), dem Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

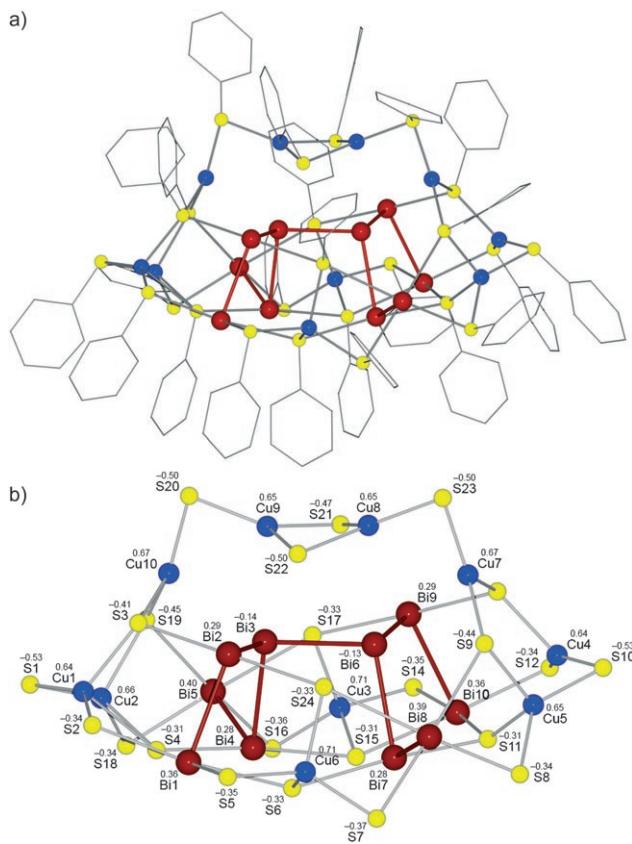


Abbildung 1. a) Struktur des $[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}]^{2-}$ -Ions von **1a** im Kristall. Bi rot, Cu blau, S gelb. b) Der Kern des $[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}]^{2-}$ -Ions (ohne C- und H-Atome). Die berechneten Partialladungen sind über den Atomnummern angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Bi1-Bi2 3.052(1), Bi2-Bi3 3.027(1), Bi3-Bi6 3.021(1), Bi3-Bi4 3.043(1), Bi4-Bi5 3.062(1), Bi6-Bi9 3.036(1), Bi6-Bi7 3.047(1), Bi7-Bi8 3.067(1), Bi9-Bi10 3.079(2), Bi-S 2.659(4)–3.106(3), Cu-S 2.212(5)–2.455(5); Bi3-Bi2-Bi1 101.51(3), Bi6-Bi3-Bi2 91.53(3), Bi6-Bi3-Bi4 100.74(3), Bi2-Bi3-Bi4 103.34(3), Bi3-Bi4-Bi5 84.32(3), Bi3-Bi6-Bi9 91.75(3), Bi3-Bi6-Bi7 101.61(4), Bi9-Bi6-Bi7 103.83(3), Bi6-Bi7-Bi8 85.59(3).

Bi6, über welche die beiden Bi_5 -Ketten verbunden sind, liegen in trigonal-pyramidaler Koordinationsumgebung vor, wobei die Bi-Atome die Eckpositionen besetzen. Das Koordinationsmuster der restlichen acht Bi-Atome ist in Schema 2 skizziert.

Die zehn Bi- und zehn Cu-Atome werden durch 24 Schwefelatome der SPh-Gruppen als μ_2 -, μ_3 - oder μ_4 -Liganden verbrückt. S1, S10, S20 und S23 wirken als μ_2 -Brücken zwischen jeweils zwei Cu-Atomen, während S2, S5, S7, S8, S12, S14, S16 und S18 ein Bi-Atom mit einem Cu-Atom

verbinden. Bi1, Bi4, Cu1 und Cu2 werden von μ_4 -S4 überdacht. Als μ_3 -Brücken zwischen zwei Bi-Atomen und einem Cu-Atom wirken S6, S11, S15, S17 und S24, wohingegen S3, S9, S13 und S19 zwei Cu-Atome und ein Bi-Atom verbrücken.

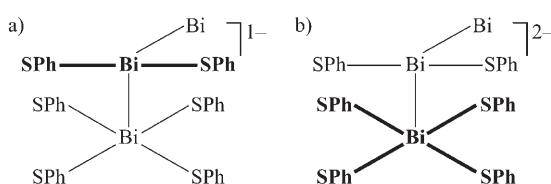
Cu1, Cu2, Cu3, Cu5 und Cu6 werden verzerrt tetraedrisch von den Schwefelatomen der Benzolthiolatoliganden koordiniert, dagegen sind Cu4, Cu7, Cu8, Cu9 und Cu10 leicht verzerrt trigonal-planar von Schwefelatomen der SPh-Gruppen umgeben. Die Summe der S-Cu-S-Bindungswinkel beträgt an diesen Cu-Atomen 356–360°. Dies bedeutet, dass zu den in nächster Nachbarschaft befindlichen Bi-Atomen Bi3, Bi6 (Bi-Cu 3.109(2)–3.199(2) Å) und Bi10 (Bi10-Cu4 3.653(1) Å) keine Bindungen auftreten können. Für kovalente Bi-Cu-Bindungen ist in $[(Me_3Si)_2BiCu(PMe_3)_3]$ ein bedeutend kürzerer Abstand ermittelt worden (2.744(1) Å).^[21]

Eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse ausgehend von Cu^+ und SPh^- führt zu einem $[Bi_{10}]^{12+}$ -Fragment. Dabei würde den endständigen Atomen Bi1, Bi2, Bi8 und Bi10 jeweils die formale Oxidationsstufe + II zugeordnet, den an jeweils zwei Bi-Atome gebundenen Bi2, Bi4, Bi7 und Bi9 die Oxidationsstufe + I; Bi3 und Bi6 erhielten keine Ladung. Oxidationsstufen zwischen 0 und + III wurden für Bismut in zahlreichen Untersuchungen ermittelt. Charakteristisch für Bismut in niedrigen Oxidationsstufen ist die Bildung homonuklearer Polykationen. Beispielsweise enthalten Bismut-subhalogenide wie Bi_6Cl_7 ^[22] und Bi_6Br_7 ^[23] ($BiCl_{1.167}$ und $BiBr_{1.167}$) $[Bi_9]^{1+}$ -Cluster, die von Halogenobismutat(III)-Gruppen umgeben werden. Weitere Beispiele solcher Verbindungen sind das quadratisch-antiprismatische $[Bi_8]^{2+}$ -Ion in $Bi_8(AlCl_4)_2$ ^[24] und das trigonal-bipyramidal $[Bi_5]^{3+}$ -Ion in $Bi_5(MCl_4)_3$ ($M = Al$,^[25] Ga^[26]). Die Bindungsverhältnisse in diesen Polykationen können mit den Wade-Regeln erklärt werden.^[27] Für $[Bi_{10}]^{12+}$ erhielt man $18 = 2n-2$ Gerüstelektronen, sodass die Wade-Regeln nicht anwendbar sind. Die relativ geringe Zahl an Gerüstelektronen ließe eine Käfigstruktur erwarten, z. B. ein zweifach überdachtes quadratisches Antiprisma, das aber wegen der hohen Ladung instabil wäre.

Die Bindungsverhältnisse in **1** wurden mithilfe von DFT-Rechnungen untersucht. Zur Verringerung des Rechenaufwands wurden die Phenylgruppen in **1** durch Methylgruppen ersetzt. Die Rechnungen wurden mit dem Programm paket TURBOMOLE^[28] auf BP86^[29]/SV(P)^[30]-Niveau in der RIJ-Nährung^[31] ausgeführt. Eine Geometrieoptimierung auf der Basis analytischer Gradienten mit redundanten, internen Koordinaten^[32] ergab eine Struktur, deren Bi-Bi- und Bi-S-Abstände um max. 8 pm von den experimentellen Werten abweichen. Atomladungen wurden mit der NPA-Methode (natural population analysis) von Weinhold erhalten.^[33] Die resultierenden Nettoladungen sind in Abbildung 1 dargestellt. Es ergibt sich ein überraschend einfaches Bild [Gl. (1), Q_X = Partialladung von Atom X].

$$Q_S = -0.3 \text{ bis } -0.5, Q_{Cu} \approx +0.65, Q_{Bi} = -0.14 \text{ bis } +0.39 \quad (1)$$

Die Resultate schließen eine rein ionogene Betrachtungsweise aus, was wegen der geringen Elektronegativitäts(EN)-Differenz ($\Delta EN < 0.7$) auch zu erwarten war. Le-



Schema 2. Vierelektronen-Dreizentren-Bindungen (fett hervorgehoben) der a) $[(Bi)_2Bi(SPh)_2]^{2-}$ und b) $[(Bi)Bi(SPh)_4]^{2-}$ -Fragmenten.

diglich die Cu-Atome können als Cu^+ charakterisiert werden, allerdings stets mit partieller Besetzung der 4s-(und 4p-)Atomorbitale. Die Bindungsverhältnisse der Bi-Atome sind folgendermaßen zu beschreiben. Bi3 und Bi6 sind je an drei Bi-Atome gebunden und tragen eine geringfügige negative Ladung ($Q_{\text{Bi}} \approx -0.1$). Bi2, Bi4, Bi7 und Bi9 haben Bindungen zu zwei Bi-Atomen, die Partialladung beträgt ungefähr +0.3. Diese Bi-Atome sind ferner linear von zwei Benzolthiolato-Gruppen koordiniert; das entspricht einer Vierelektronen-Dreizentren-Bindung (Schema 2). Die endständigen Bi-Atome der Bi_{10} -Einheit (Bi1, Bi5, Bi8, Bi10; $Q_{\text{Bi}} \approx +0.4$) sind von vier Benzolthiolato-Gruppen in quadratisch-planarer Anordnung umgeben, entsprechend zwei Vierelektronen-Dreizentren-Bindungen (analog zu XeF_4).

Damit erhält man ein Bi_{10} -Fragment, in dem freie Valenzen der Bi-Atome mit nur einem bzw. zwei Bi-Nachbarn durch Vierelektronen-Dreizentren-Bindungen abgesättigt sind. Im Modellfall resultiert bei einer solchen Bindung die Elektronenverteilung 1.5:1:1.5.^[34] Für die in Schema 2 skizzierten Verhältnisse ergeben sich Nettoladungen von -0.5 für SPh-Liganden und 0 für Bi, die genügend nahe den berechneten NPA-Ladungen sind. Betrachtet man Bi idealisiert als Bi^0 , so ergeben sich $30 = 2n + 10$ Gerüstelektronen für die neutrale Bi_{10} -Einheit. Nach den Wade-Regeln wäre das ein *klado*-Fall, wofür eine verzweigte Kette erwartet wird, wie sie in **1** – und auch in BiBr und BiI – vorliegt.^[23] Das wäre allerdings nur für einen isolierten Bi_{10} -Cluster zutreffend, und die Bi-S-Abstände von 2.659(4)–3.106(3) Å zeigen, dass dies nicht der Fall ist. Für die überraschende Bildung von **1** können wir noch keinen Mechanismus angeben, wir versuchen aber, weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff in einer gereinigten N_2 -Atmosphäre durchgeführt. DME wurde über Natrium/Benzophenon getrocknet. CuSPh und PhSSiMe₃ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.^[35]

Bi(SPh)₃: Bi(OOCCH₃)₃ (1.32 g, 3.42 mmol) wurde in EtOH (135 mL) gelöst und auf 80°C erhitzt. Unter Röhren wurde HSPh (1.08 mL, 10.2 mmol) aus einer Pipette zugegeben, woraufhin sich die Lösung gelb färbte. Die Reaktionsmischung wurde eine halbe Stunde gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildeten sich orangefarbene Kristalle von Bi(SPh)₃ (1.60 g; 87%). C,H-Analyse (%) für C₁₈H₁₅BiS₃ (536.48): ber.: C 40.30, H 2.82; gef.: C 40.17, H 2.82.

1: Bi(SPh)₃ (160 mg, 0.29 mmol), CuSPh (50 mg, 0.29 mmol) und PPh₄Cl (65 mg, 0.14 mmol) wurden in DME (15 mL) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde langsam mit PhSSiMe₃ (0.11 mL, 0.59 mmol) versetzt, woraufhin eine orangefarbene Lösung entstand. Die Lösung wurde eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete, der mithilfe eines G4-Glasfilters abgetrennt wurde. Nach drei bis vier Wochen schieden sich im Filtrat schwarze Kristalle von **1** ab.

1a: Bi(SPh)₃ (360 mg, 0.67 mmol), CuSPh (115 mg, 0.67 mmol) und PPh₄Cl (25 mg, 0.07 mmol) wurden in DME (20 mL) suspendiert und durch Zugabe von PhSSiMe₃ (0.02 mL, 0.13 mmol) gelöst und 1 h gerührt. Der sich bildende gelbe Niederschlag wurde mit einem G4-Glasfilter abgetrennt, und das orangefarbene Filtrat wurde bei -20°C aufbewahrt. Nach einigen Tagen bildeten sich schwarze Kristalle von

1a (37% bezogen auf Bi). C,H-Analyse (%) für C₁₉₂H₁₆₀Bi₁₀Cu₁₀P₂S₂₄ (6013.6): ber.: C 38.31, H 2.68; gef.: C 37.84, H 2.69.

Kristallstrukturanalyse: Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-IPDS-II-Image-Plate-Diffraktometer mit Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.^[36–39] Die Bi-, Cu- und S-Atome wurden mit anisotropen Atomformfaktoren verfeinert. Die C-Atome und Atome von Lösungsmittelmolekülen wurden mit isotropen Atomformfaktoren verfeinert. CCDC-655311 (**1**) und -655312 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 24. Juli 2007

Online veröffentlicht am 21. September 2007

Stichwörter: Bismut · Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Kupfer · Schwefel

- [1] a) D. Fenske, X. J. Wang, T. Langetepe, C. Persau, B. S. Kang, G. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3972–3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3818–3822; b) D. Fenske, C. Persau, S. Dehnen, C. E. Anson, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 309–313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 305–309; c) D. Fenske, C. E. Anson, A. Eichhöfer, O. Fuhr, A. Ingendoh, C. Persau, C. Riechert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5376–5381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5242–5246.
- [2] a) D. Fenske, R. Ahlrichs, M. McPartlin, A. Rothenberger, C. Schrödt, S. Wieber, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4002–4005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3932–3936; b) D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 648–651; c) D. Fenske, J. Besinger, J. Treptow, Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, *628*, 512–515; d) R. Ahlrichs, C. E. Anson, R. Clerac, D. Fenske, A. Rothenberger, M. Sierka, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2933–2936.
- [3] D. Mansfeld, M. Mehring, M. Schürmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 250–254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 245–249.
- [4] P. C. Andrews, G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, I. Kumar, M. Maguire, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5766–5770; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5638–5642.
- [5] E. V. Dikarev, H. Zhang, B. Li, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5574–5577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5448–5451.
- [6] M. Mehring, D. Mansfeld, S. Paalasmaa, M. Schürmann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1767–1781.
- [7] N. C. Norman, J. P. H. Charmant, A. H. M. M. Jahan, A. G. Orpen, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1358–1364.
- [8] N. C. Norman, K. M. Anderson, C. J. Baylies, A. H. M. M. Jahan, A. G. Orpen, J. Starbuck, *Dalton Trans.* **2003**, 3270–3277.
- [9] J. F. Corrigan, M. W. DeGroot, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1235–1236.
- [10] J. Beck, S. Schlüter, N. Zotov, Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, *630*, 251–2519.
- [11] J. Beck, M. Dolg, S. Schlüter, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2347–2350; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2287–2290.
- [12] A. Shinozaki, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe, *Organometallics* **2003**, *22*, 4636–4638.
- [13] S. Parola, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Jagner, M. Häkansson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4631–4635.
- [14] H.-X. Li, Q.-F. Xu, Q. Shen, J.-P. Lang, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 642–643.
- [15] D. Fenske, A. Eichhöfer, J. Olkowska-Oetzel, Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, *630*, 247–251.
- [16] D. Fenske, R. Ahlrichs, A. Eichhöfer, O. Hampe, M. M. Kappes, P. Nava, J. Olkowska-Oetzel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3911–3915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3823–3827.

- [17] a) F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 507; b) F. Calderazzo, R. Poli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369.
- [18] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 42–58.
- [19] L. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, *Organometallics* **2002**, 21, 2584–2586.
- [20] L. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60, 180–182.
- [21] D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 929–930.
- [22] a) A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 979–985; b) R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 525–527; c) J. Beck, C. J. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1219–1226.
- [23] H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 53–67.
- [24] B. Krebs, M. Hucke, C. Brendel, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 453–454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 21, 445–446.
- [25] a) J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 198–208; b) B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 159–168; c) M. Ruck, F. Steden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1556–1562.
- [26] S. Ulvenlund, K. Staahl, L. Bengtsson-Kloo, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 223–230.
- [27] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1–66.
- [28] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.
- [29] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406; A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 37, 785.
- [30] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297; F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057.
- [31] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136–9148.
- [32] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1746.
- [33] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735–746.
- [34] W. Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, S. 361.
- [35] CuSPh: L. M. Nguyen, M. E. Dellinger, J. T. Lee, R. Q. Quinlan, A. L. Rheingold, R. D. Pike, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1331–1336; S(Ph)SiMe₃: N. Miyoshi, H. Ishii, K. Kondo, S. Murai, N. Sonoda, *Synthesis* **1979**, 300.
- [36] G. M. Sheldrick, *SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [37] Kristalldaten für **1**: C₁₉₂H₁₆₀Bi₁₀Cu₁₀P₂S₂₄·0.5C₄H₁₀O₂; monoklin, Raumgruppe P₂1 (Nr. 4); Z = 4; a = 22.945(5), b = 29.199(6), c = 32.953(7) Å; β = 101.18(3)°; V = 21659(7) Å³; T = 150(2) K; F(000) = 11484; ρ_{ber.} = 1.861 g cm⁻³; μ(Mo_{Kα}) = 9.341 mm⁻¹; gemessene Reflexe 110050; unabhängige Reflexe 63307; R_(int) = 0.0925, 2330 Parameter; R₁ = 0.0720 [I > 2σ(I)]; wR₂ = 0.1652 (alle Daten); max. Restelektronendichte 2.592 e Å⁻³. Die Struktur wurde als racemischer Zwilling verfeinert. Die Phenylgruppen C169–C186, C367–C372 und C373–C378 mussten mit AFIX 66 festgehalten werden.
- [38] Kristalldaten für **1a**: C₁₉₂H₁₆₀Bi₁₀Cu₁₀P₂S₂₄·2C₄H₁₀O₂; triklin, Raumgruppe P₁ (Nr. 2); Z = 2; a = 19.656(4), b = 20.397(4) c = 35.243(7) Å; α = 74.89(3), β = 74.58(3), γ = 79.91(3)°, V = 13065(5) Å³; T = 150(2) K; F(000) = 5924; ρ_{ber.} = 1.577 g cm⁻³; μ(Mo_{Kα}) = 7.745 mm⁻¹; gemessene Reflexe 93659; unabhängige Reflexe 47862; R_(int) = 0.0909, 1236 Parameter; R₁ = 0.0903 [I > 2σ(I)]; wR₂ = 0.2625 (alle Daten); max. Restelektronendichte 5.090 e Å⁻³. Die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 0.884 Å am Bi9. Eine empirische Absorptionskorrektur (Habitus) wurde durchgeführt, führte jedoch nicht zu einer Verbesserung der Strukturverfeinerung. Die Phenylgruppen C55–C60, C79–C84 und C145–C150 musste festgehalten werden, während die Phenylgruppe C151–C156 fehlgeordnet verfeinert wurde.
- [39] Auch das AsPh₄⁺-Salz von [Bi₁₀Cu₁₀(SPh)₂₄]²⁻ konnte hergestellt werden. Mit den bis jetzt erhaltenen Kristallen von (AsPh₄)₂·[Bi₁₀Cu₁₀(SPh)₂₄]·Bi(SPh)₃·4THF konnte der Datensatz lediglich auf R₁ = 0.1217 verfeinert werden. Die daraus bestimmten Zellkonstanten lauten a = 19.144(4), b = 23.319(5), c = 28.595(6) Å; α = 92.54(3), β = 103.40(3), γ = 95.44(3)°; V = 12332(4) Å.