

Neue Hydroxycarboxylat-Komplexe von Bismut. Synthese und Struktur von Bismut(III)-malat-monohydrat und Bismut(III)-tartrat-trihydrat

Wolfgang A. Herrmann*, Eberhardt Herdtweck*, Wolfgang Scherer, Paul Kiprof und Liba Pajdla

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 11. Juni 1992

Key Words: Bismuth / Malate / Tartrate

Metal Complexes in Biology and Medicine, V^[1]. – New Bismuth Hydroxycarboxylate Complexes. Synthesis and Structure of Bismuth(III) Malate Monohydrate and Bismuth(III) Tartrate Trihydrate

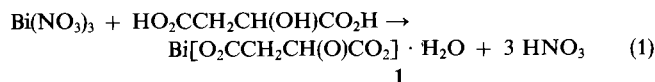
Reaction of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ with L-(–)-malic acid results in the formation of bismuth(III) malate monohydrate $\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) containing the tridentate ligand [L-(–)-malate]^{3–} with all donating functions deprotonated. By way of contrast, reaction of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ with L-(+)-tartraic acid gives bismuth(III) tartrate trihydrate (2), in which two different tartrate ligands, [L-(+)-tartrate]^{1–} and

[L-(+)-tartrate]^{2–} are present. The solid-state structures have been determined by single-crystal X-ray methods and confirmed by powder diffraction measurements. The structure analyses exhibit a three-dimensional network in the crystal-line state resulting from bridging and chelating properties of the polydentate hydroxycarboxylate ligands. Bismuth shows high coordination numbers.

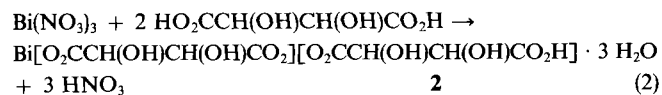
Hydroxycarboxylat-Komplexe von Bismut sind allgemein als Modelle für die Wechselwirkung zwischen Metall-Ionen und körpereigenen Säuren, im speziellen aber für die Behandlung chronischer Gastritiden (z. B. Telen®) von Interesse^[1,2]. Insbesondere die strukturellen Kenntnisse über diese Stoffklasse sind derzeit noch gering. In Fortsetzung von Untersuchungen über therapeutisch relevante Bismut-Komplexe haben wir Derivate der Äpfel- und der Weinsäure synthetisiert und strukturell charakterisiert. Im Mittelpunkt steht die Frage nach der Konstitution der gebildeten Bismut(III)-hydroxycarboxylate. Über die Beteiligung der Carboxyl- und Hydroxy-Gruppen an der Salzbildung liegen bisher keine einheitlichen Ergebnisse vor^[3].

Darstellung der Bismut(III)-hydroxycarboxylate

Durch Umsetzung äquimolarer Mengen Bismut(III)-nitrat-pentahydrat mit L-(–)-Äpfelsäure in heißem Wasser und anschließender Kristallisation bilden sich nach einigen Tagen farblose, würfelförmige Einkristalle der analytischen Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{BiO}_6$ (1), in denen der dreibasige Komplexligand $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5]^{3-}$ vorliegt [Gl. (1)]. Die mit Ethanol und Diethylether gewaschenen Kristalle enthalten ein Äquiv. Kristallwasser, sind luftstabil und zersetzen sich ab 245°C. Ein pulveriges Produkt kann durch Fällung mit Methanol aus wässriger Lösung erhalten werden. Eine Verbindung analoger Zusammensetzung war aus Bismut(III)-hydroxid oder Bismut(III)-lactat mit Äpfelsäure erhalten worden^[4], konnte bis jetzt aber nicht strukturell charakterisiert werden.



Analog läßt sich Bismut(III)-tartrat-trihydrat der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BiO}_{15}$ (2) aus Bismut(III)-nitrat-pentahydrat mit L-(+)-Weinsäure im Molverhältnis 1:2 kristallin herstellen [Gl. (2)]^[5]. Die beiden Tartrat-Liganden sind aus Ladungsgründen unterschiedlich deprotoniert. Die kristalline Substanz enthält drei Äquiv. Kristallwasser.



Strukturchemie

Bismut(III)-malat-monohydrat

Das Malat 1 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_121$. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle besteht aus einem Bi^{3+} -Ion mit einem dreifach deprotonierten Äpfelsäure-Molekül **a** als zweizähniger Chelatligand und einem koordinativ gebundenen Wassermolekül. Durch drei weitere symmetrieerzeugte Malat-Liganden **b** ($1 - y, 1 + x - y, z + \frac{1}{3}$), **c** ($1 + x - y, 2 - y, \frac{1}{3} - z$) sowie **d** ($2 - y, 1 + x - y, z + \frac{1}{3}$), die ebenfalls als zweizählige Chelatliganden fungieren, besitzt das Zentralmetall in der Zelle die Koordinationszahl 9. Abb. 1 stellt die vollständige Koordinationssphäre des Bismut-Ions dar.

Die zweizählige Chelatisierung des dreiwertigen Bismut-Ions durch Malat **a** wird durch das Sauerstoff-Atom O(11a) der Carboxyl-Gruppe und das Sauerstoff-Atom O(2a) der deprotonierten Hydroxy-Gruppe erzeugt. Auf diese Weise kommt es zur Ausbildung von nahezu planaren Fünfringsystemen BiOCCO . Diese Art der Chelatisierung ist für Malat-Liganden charakteristisch und ist aus bereits publizierten Festkörperstrukturen dieser Systeme bekannt^[6]. Für die

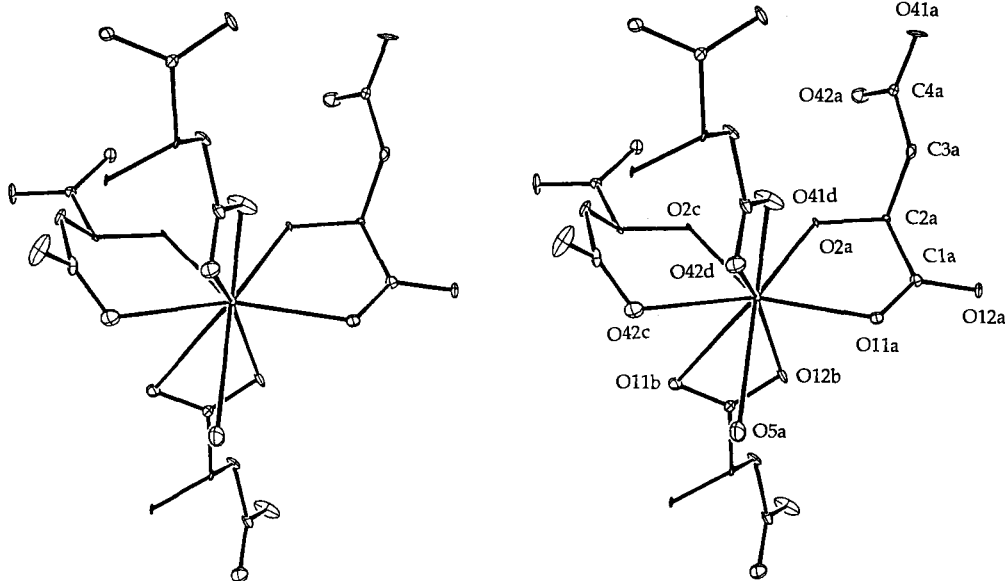


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der vollständigen Koordinationssphäre des Bismut-Ions in der Kristallstruktur von **1** mit vier Malat-Ionen **a**, **b**, **c** und **d**; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Bi(1)–O(2a) 224.4(6), Bi(1)–O(2c) 225.5(6), Bi(1)–O(41d) 235.1(9), Bi(1)–O(11a) 240.7(8), Bi(1)–O(12b) 255.3(8), Bi(1)–O(42c) 257.1(9), Bi–Ow 280(1), Bi(1)–O(11b) 295.9(9), Bi(1)–O(42d) 323.3(9), O(11)–C(1) 125(1), O(12)–C(1) 126(1), O(2)–C(2) 142(1), O(41)–C(4) 126(1), O(42)–C(4) 124(2); O(2a)–Bi–O(11a) 69.5(2), O(11b)–Bi–O(12b) 46.1(2), O(2c)–Bi–O(42c) 75.9(3), O(41d)–Bi–O(42d) 42.8(3), O(41d)–Bi–O(12b) 157.5(3), O(41d)–Bi–O(11a) 87.9(4), O(41d)–Bi–O(2a) 76.3(3), O(41d)–Bi–O(2c) 86.4(4), O(41d)–Bi–O(42c) 85.4(3)

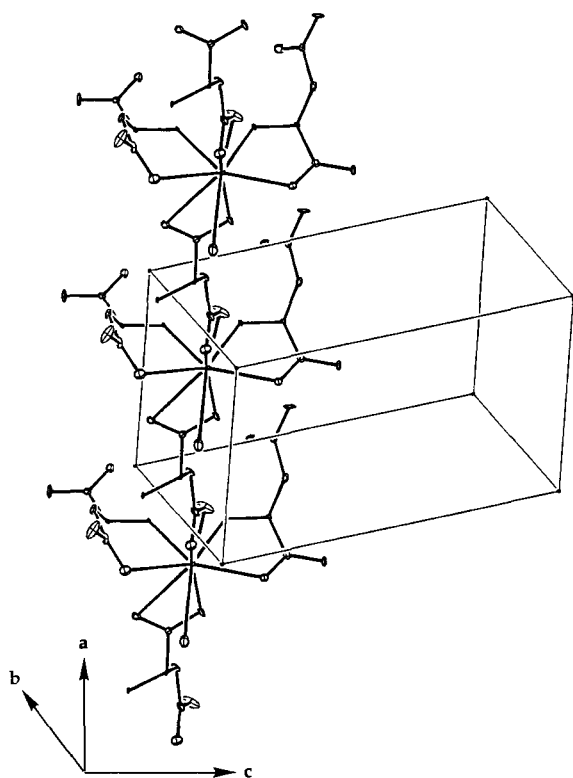


Abb. 2. Ausschnitt aus einem Kettenstrang der Kristallstruktur von **1** entlang der kristallographischen *a*-Achse

Koordination der symmetrieeerzeugten Malat-Liganden werden andere Bauprinzipien wahrgenommen: Während die Carboxyl-Gruppen der Malat-Liganden **b** und **d** mit dem Metallzentrum planare Vierringe BiOCO ausbilden, kom-

plexiert das vierte Hydroxycarboxylat **c** über das Sauerstoff-Atom O(42c) der Carboxyl-Gruppe und O(2c) der Hydroxy-Gruppe und führt somit zur Ausbildung von gewellten Sechsringen BiOCCCO . Die resultierenden strukturellen Grundeinheiten aus Bi^{3+} -Ion, Malat-Liganden und einem Wassermolekül bilden im Kristall untereinander verknüpfte polymere Ketten, da die Malat-Liganden, wie aufgezeigt, jeweils vier Metallzentren als Koordinationspartner besitzen. In Abb. 2 ist ein Kettenstrang in Richtung der kristallographischen *a*-Achse dargestellt.

Die Bindungsabstände des Bismut-Zentrums zu den deprotonierten Sauerstoff-Atomen O(2a) und O(2c) der Hydroxy-Gruppen betragen 224.4(6) bzw. 225.5(6) pm und sind somit geringfügig länger als der entsprechende Bi–O-Abstand in Kalium-bismut(III)-citrat-trihydrat $\text{C}_6\text{H}_4\text{BiKO}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[7], in dem ein Bi–O-Bindungsabstand von 212.7(7) pm vorliegt. Die Abstände liegen im Bereich von Bindungen mit kovalentem Charakter und tragen somit stark zur Komplexstabilität bei. Über Fünfring- und Sechsring-Bildung werden die oben formulierten Ketten zum dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abb. 3). Die vielfältigen Möglichkeiten des Malat-Liganden zu Kettenbildung und -verknüpfung führen zu einer sehr dichten Packung, die sich in der kristallographisch berechneten Dichte von 3.535 g cm^{-3} niederschlägt.

Bismut(III)-tartrat-trihydrat

Das ternäre Salz kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Bi^{3+} -Ion, einem Tartrat-Dianion, einem Hydrogentartrat-Monoanion sowie drei Molekülen Wasser in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Ein Wassermolekül (Ow1) ist koordinativ an das Metall-

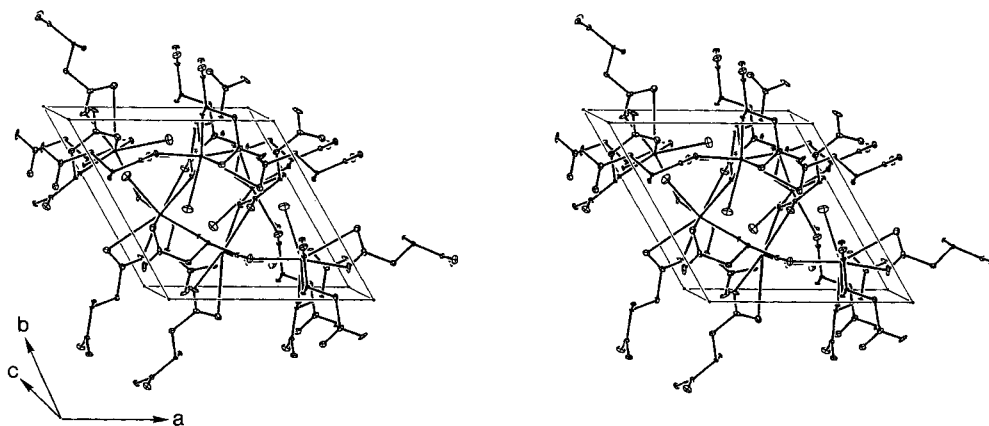


Abb. 3. Elementarzelle des Bismut(III)-malats 1

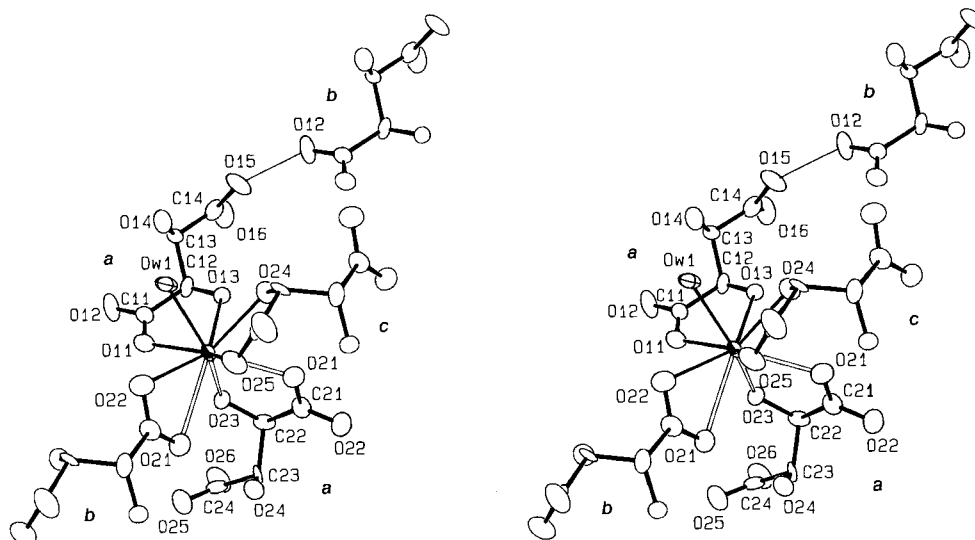


Abb. 4. ORTEP-Darstellung der vollständigen Koordinationssphäre des Bismut-Ions im Doppeltartrat des Komplexes 2 mit den unterschiedlichen Tartrat-Liganden **Ia**, **Ib**, **IIa**, **IIb** und **IIc**; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Bi–O(11) 238.1(10), Bi–Ow1 240.9(9), Bi–O(25c) 245.3(9), Bi–O(24c) 245.8(10), Bi–O(13) 246.7(9), Bi–O(22b) 248.2(10), Bi–O(23) 258.8(10), Bi–O(21) 261.5(11), Bi–O(21b) 275.4(11); O(11)–Bi–O(13) 66.8(3), O(11)–Bi–O(21) 128.4(3), O(11)–Bi–O(22b) 77.8(3), O(11)–Bi–O(23) 71.1(3), O(11)–Bi–O(24c) 129.2(3), O(11)–Bi–O(25c) 145.1(4), O(13)–Bi–O(21) 81.8(3), O(13)–Bi–O(23) 74.1(3), O(13)–Bi–O(24c) 70.6(3), O(21)–Bi–O(23) 61.2(3), O(21)–Bi–O(24c) 68.6(3), O(24c)–Bi–O(25c) 65.5(3)

zentrum gebunden. Als Kristallwasser erfüllen die beiden anderen Spezies (Ow2 und Ow3) ihre Funktion einerseits als „Trennmedium“ und andererseits als „Bindeglied“ zwischen den Anionen.

Abb. 4 zeigt die Metallkoordination. Auch an diesem Beispiel finden wir, wie in allen anderen kristallographisch gesicherten Strukturen^[1,7,8], die bekannte Vorzugsgeometrie von Bismut. Bei enger Betrachtungsweise ist das Metallzentrum pentagonal-bipyramidal koordiniert (fette Bindungsstäbe), wobei eine apikale Position dem freien Elektronenpaar zuzuweisen wäre und die andere vom Wassermolekül Ow1 besetzt wird. Die Kontaktabstände von 238 bis 248 pm liegen im Bereich starker ionischer Wechselwirkungen. Noch deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (360 pm)^[9] liegen drei weitere Abstände (offene Bindungen: 259–275 pm) im Bereich polarer Wechselwirkungen und erweitern somit die Koordinationszahl auf 9. Ins-

gesamt sind vier Tartrat-Ionen in unterschiedlicher Weise an der Chelatisierung des Metallzentrums beteiligt. Zwei Tartrat-Liganden [**IIa** und **IIc** ($\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$)] und ein Hydrogentartrat-Ion (**Ia**) bilden planare Metalla-Fünfringe BiOCCO, bei denen jeweils ein Sauerstoff-Atom einer deprotonierten Carboxyl-Gruppe und der benachbarten Hydroxy-Funktion an der Metallkoordination beteiligt sind. Hinzu kommt ein Metalla-Vierring BiOCO, gebildet durch Chelatisierung des Zentral-Ions durch die Sauerstoff-Atome an C22 des Ligand-Ions **IIb** ($-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$). Die Verknüpfung benachbarter Bismut-Ionen erfolgt einerseits durch die Tartrat-Dianionen in Kopf-Schwanz-Sequenz und andererseits über die Verbrückung durch das Sauerstoffatom O21 unter Ausbildung von „Zick-Zack-Ketten“. Entsprechend der niedrigeren Ladung sind die Hydrogentartrat-Ionen [**Ia**, **Ib** ($1 + x, y, z$) usw.] nicht direkt an der Verbrückung benachbarter Metallzentren beteiligt.

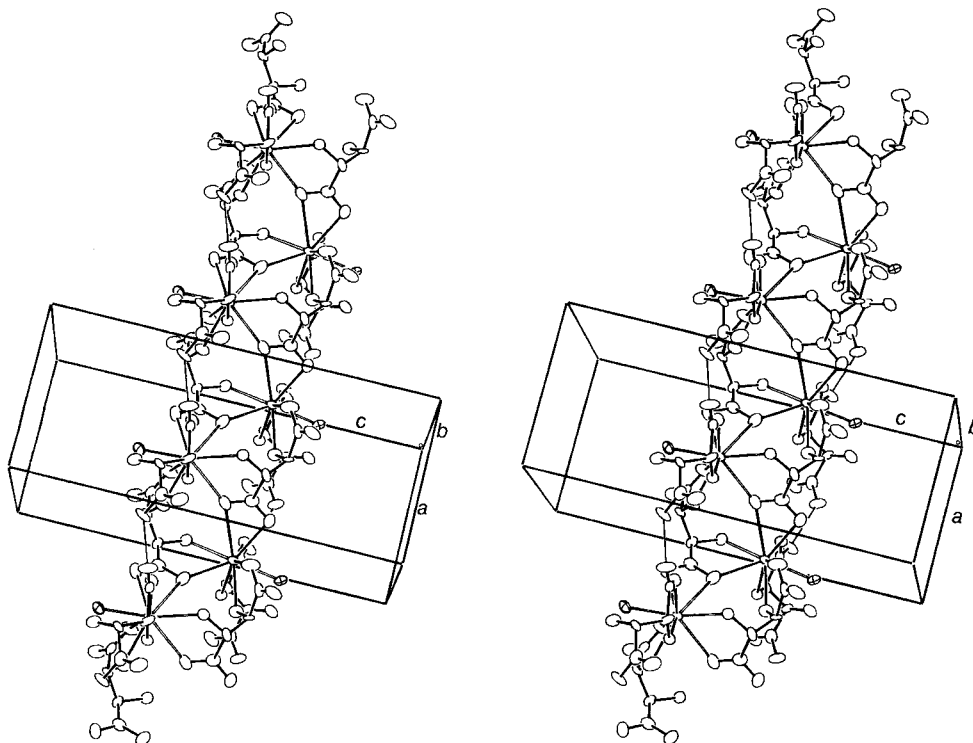


Abb. 5. Ausschnitt aus einem Kettenstrang der Kristallstruktur von **2** entlang der kristallographischen *a*-Achse

Zwischen den Hydrogentartrat-Ionen besteht jedoch eine sehr starke Wasserstoff-Brückenbindung [$\text{O}(15) - \text{H} \cdots \text{O}(12)$: 243 pm], die als Brücke immer übernächste Bismut-Ionen zusammenhält. Aus den C—O-Abständen kann eindeutig auf die Zuordnung des sauren Protons an O15 geschlossen werden. Innerhalb der Standard-Abweichung sind alle C—O-Abstände der deprotonierten Carboxyl-Gruppe gleich lang. Mit durchschnittlich 125 pm liegen die Abstände genau zwischen Einfach- und Doppelbindung. Während der Abstand C(14)—O(16) mit 121 pm eindeutig Doppelbindungscharakter aufweist, liegt der Abstand C(14)—O(15) mit 134 pm im Einfachbindungsbereich. Die so gebildeten Doppelstränge laufen parallel der *a*-Achse durch das Kristallgitter (Abb. 5).

Eine Fülle weiterer Wasserstoff-Brücken lassen sich durch sorgfältige Analyse der O \cdots O-Abstände sowie der strukturellen Eigenschaften eindeutig lokalisieren. Eingebettet in das komplexe dreidimensionale Netzwerk sind die Kristallwassermoleküle Ow2 und Ow3.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Verwendung von destilliertem Wasser ausgeführt. Die Reagenzien hatten p.a.-Qualität. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt. — Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten mit einer Schmelzpunktapparatur der Fa. Büchi (Typ S).

1) *Bismut(III)-L-(–)-malat-monohydrat (1)*: In eine heiße Lösung von 1.34 g (10.0 mmol) L-(–)-Äpfelsäure werden portionsweise 4.85 g (10.0 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ hinzugefügt. Die zunächst klare

Lösung trübt sich zunehmend. Man rührt noch ca. 15 min bei 60°C und filtriert anschließend die ungelösten Reaktionsprodukte ab. Die klare Lösung wird in einem Dewar-Gefäß mit heißem Wasser der Kristallisation überlassen. Innerhalb ca. 4 Wochen scheiden sich farblose würfelförmige Kristalle ab. Sie werden von der Reaktionslösung abzentrifugiert und mit Aceton gewaschen und getrocknet.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{BiO}_6$ (358.06) Ber. C 13.42 H 1.41 Bi 58.36 O 26.81
Gef. C 13.40 H 1.34 Bi 58.5 O 27.31

2) *Bismut(III)-L-(+)-tartrat-trihydrat (2)*: 4.85 g (10.0 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden in ein Gemisch aus 5 ml Wasser und 3 ml Eisessig eingebracht. Dann wird ca. 10 min unter Rückfluß erhitzt. Die noch ungelösten Anteile an Bismutnitrat werden heiß abfiltriert. Zu dieser klaren Lösung gibt man bei ca. 40°C eine Lösung von 3.10 g (2.06 mmol) L-(+)-Weinsäure in 5 ml Wasser. Den zunächst amorphen Niederschlag läßt man einige Tage stehen. Nach 5 d werden die entstandenen Kristallbüschel auf einem Büchnertrichter abgesaugt, mit eiskaltem weinsäurehaltigen Wasser, Ethanol sowie Diethylether gewaschen und zuletzt getrocknet.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BiO}_{15}$ (560.17) Ber. C 17.15 H 2.70 Bi 37.31 O 42.84
Gef. C 17.07 H 2.58 Bi 37.6 O 43.06

3) Röntgenstrukturanalyse des Malat-Komplexes **1** und des Tartrat-Komplexes **2**

a) *Pulvertechnik*: Das bei dem Herstellungsprozeß anfallende mikrokristalline Pulver von **1** erweist sich als röntgenographisch einphasig und läßt sich mit den aus der Einkristallmessung gewonnenen Gitterkonstanten widerspruchlos interpretieren. Die Aufnahmen erfolgten mit einem Guinier-Diffraktometer 642 der Fa. Huber mit Ge-Monochromator ($\lambda = 154.056 \text{ pm}$) im Winkelbereich $\Theta = 5 - 50^\circ$ in Transmission (Flachpräparat mit Si als internem Standard).

b) *Einkristallmessungen*: Verbindungen **1** und **2** kristallisieren aus Wasser als farblose Würfel bzw. Nadeln. Die Gitterkonstanten sind

Tab. 1. Kristallographische Daten und Meßparameter für Verbindungen 1 und 2

	1	2
Summenformel	C ₈ H ₅ BiO ₆	C ₈ H ₅ BiO ₁₅
M [a.m.u.]	358.06	560.17
Kristallsystem	trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe	P 3 ₁ 21 (IT-Nr. 152)	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (IT-Nr. 19)
Kristallformat [mm]	nicht vermessen	0.32x0.04x0.07
Farbe und Habitus	farblose Würfel	farblose Nadeln
Meßtemperatur [K]	296	296
a [pm]	996.29(4)	747.7(1)
b [pm]	996.29(4)	1087.3(1)
c [pm]	1167.44(9)	1761.9(1)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	120	90
V [pm ³ · 10 ⁶]	1003	1432
Z	6	4
d _{calc.} [gcm ⁻³]	3.535	2.598
Strahlenquelle	Cu-Kα	Cu-Kα
μ [cm ⁻¹]	516	249.6
Scantyp	ω/2θ	ω/2θ
Meßzeit [s]	max. 90	max. 90
Scanbreite [°]	(1.00+0.30·tanθ)	
Θ _{max} [°]; Oktanten	65; +h,+k,±l	65; +h,+k,±l
Untergrund	±25% vor u. nach jedem Reflex	±25% vor u. nach jedem Reflex
Korrekturen	LP; Zersetzung; numerische Absorption; Extinktion	LP; Zersetzung; numerische Absorption; Extinktion
gemessene Reflexe	3604	2784
unbeob. Reflexe (I < 0.01)	123	125
unabhängige Reflexe	1131	2362
R _{merge}	0.07	0.02
für Rechnung (NO)	1128	2355
Parameter (NV)	100	218
Reflexe/Parameter	11.3	10.8
R ² /R _w	0.032/0.031	0.048/0.049
R ² /R _w (enantiomeres)		0.063/0.070
GOF; p	—	3.893; 0.00
Gewichtungsschema; w	Prince ¹⁸⁾	1/σ ² (F _o)
shift/error	<0.001	<0.001
max./min. Restelektro-nendichte [e ₀ Å ⁻³]	+2.31; -2.61	+2.27; -3.14

$$^a) R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum (|F_o|); R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}; \text{GOF} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}.$$

Tab. 2. Atomkoordinaten und U_{eq}-Werte des Bismut-Komplexes 1; U_{eq} = 1/3 Σ U_{ij} a_i^{*} a_j^{*} a_i a_j

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq} [Å ²]
Bi(1)	0.55995(5)	0.78889(4)	0.86805(3)	0.0091
O(2)	0.6465(8)	0.9677(7)	0.7285(5)	0.0082
O(5)	0.340(1)	0.499(1)	0.9559(9)	0.0424
O(11)	0.481(1)	0.6666(9)	0.6834(7)	0.0188
O(12)	0.479(1)	0.695(1)	0.4976(7)	0.0244
O(41)	1.022(1)	1.190(1)	0.496(1)	0.0447
O(42)	0.862(1)	1.242(1)	0.5892(8)	0.0279
C(1)	0.522(1)	0.750(1)	0.5963(9)	0.0138
C(2)	0.631(1)	0.926(1)	0.6105(8)	0.0077
C(3)	0.786(1)	0.976(1)	0.554(1)	0.0177
C(4)	0.896(1)	1.149(1)	0.5473(9)	0.0184

auf der Basis von 25 hochindizierten Reflexen verfeinert. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte bei Raumtemperatur mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius; Graphitmonochromator) bei variabler Scan-Breite. Die Strukturlösung gelang mit Patterson-Synthese und Differenz-Fourier-Technik. Nur die Wasserstoff-Atomlagen an den Kohlenstoff-Atomen sind in idealer Geometrie berechnet [d_{C-H} : 96 pm (1) bzw. 95 pm (2); pro Kohlenstoff-Atom ein kollektiv isotroper Auslenkungsfaktor; $B_H = 1.3 \cdot B_C$ (2)] und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt^[10]. Die

absolute Konfiguration des L-(–)-Malat-Liganden bei 1 konnte durch den Flack-Test bestätigt werden^[11]; für 2 erbringt eine Verfeinerung in der enantiomorphen Aufstellung deutlich schlechtere Übereinstimmungsfaktoren. In beiden Fällen stimmt die röntgenographisch ermittelte absolute Konfiguration mit der der Edukte überein. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem CRYSTALS^[12] und STRUX-IV^[13] mit den Programmen MULTAN 11/82^[14], ORTEP II^[15], SCHAKAL^[16] sowie SDP^[17]. Als Rechner standen ein Micro-VAX 3100 und ein VAX 11/730 zur Verfügung. Zusätzliche Angaben finden sich in Tab. 1–3^[18,19].

Tab. 3. Atomkoordinaten und B_{eq}-Werte des Bismut-Komplexes 2; B_{eq} = 4/3 [a² · β(1,1) + b² · β(2,2) + c² · β(3,3)]

Atom	x/a	y/a	z/a	B _{eq} [Å ²]
Bi	0.50759(9)	0.33991(4)	0.58558(3)	1.027(7)
O11	0.334(1)	0.5222(9)	0.6001(6)	1.6(2)
O12	0.314(1)	0.7260(9)	0.6109(7)	2.1(2)
O13	0.685(1)	0.5298(8)	0.5730(6)	1.0(2)
O14	0.682(1)	0.649(1)	0.7122(6)	1.7(2)
O15	1.010(2)	0.6953(7)	0.6559(5)	2.1(2)
O16	0.902(1)	0.831(1)	0.5727(6)	2.3(2)
C11	0.401(1)	0.629(1)	0.5982(8)	1.6(3)
C12	0.600(2)	0.645(1)	0.5812(9)	1.5(3)
C13	0.690(2)	0.719(1)	0.6466(9)	1.1(3)
C14	0.876(2)	0.756(1)	0.6219(9)	1.5(3)
O21	0.705(1)	0.273(1)	0.4703(6)	1.9(2)
O22	0.738(1)	0.2374(9)	0.3478(6)	1.7(2)
O23	0.434(1)	0.4271(9)	0.4525(6)	1.6(2)
O24	0.318(1)	0.2008(8)	0.3753(6)	1.4(2)
O25	0.060(1)	0.3687(8)	0.3664(7)	2.0(2)
O26	0.220(1)	0.492(1)	0.2929(7)	2.3(2)
C21	0.657(2)	0.289(1)	0.4029(9)	1.3(3)
C22	0.508(3)	0.3789(9)	0.3829(7)	1.2(2)
C23	0.360(2)	0.311(1)	0.3381(8)	1.1(3)
C24	0.202(2)	0.397(1)	0.3308(9)	1.4(3)
Ow1	0.541(1)	0.3951(9)	0.7172(5)	1.8(2)
Ow2	0.947(1)	0.4577(8)	0.7188(7)	2.2(3)
Ow3	0.625(2)	0.455(1)	0.925(1)	10.2(5)

- [1] IV. Mitteilung: W. A. Herrmann, P. Kiprof, W. Scherer, L. Pajdla, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2657–2660.
- [2] J. Wieriks, W. Hespe, K. D. Jaitly, P. H. Koekkoek, U. Lavy, *Scand. J. Gastroenterol.* **1982**, 17, Suppl. 80, 11–16; C. A. M. McNulty, *Brit. Med. J.* **1986**, 293, 645–649; G. N. J. Tytgat, *Digestion* **1987**, 37, Suppl. 2, 31–41; J. P. Bader, *Digestion* **1987**, 37, Suppl. 2, 53–59.
- [3] Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie*, Band 19, Bismut, **1964**, 829ff.
- [4] H. Telle, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1908**, 246, 484–503.
- [5] M. Picon, *J. Pharm. Chim.* **1927**, 5, 8–14.
- [6] C. B. Knobler, A. J. Wilson, R. N. Hider, I. W. Jensen, B. R. Penfold, W. T. Robinson, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1299–1303.
- [7] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, L. Pajdla, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2580–2582.
- [8] E. Asato, W. L. Driessen, R. A. G. de Graaff, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4210–4218. — [8b] C. I. Stalhandske, *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 1525–1533.
- [9] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- [10] D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham **1974**; D. T. Cromer, J. T. Waber, *ibid.*, Bd. IV, Tab. 2.2.B., Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [11] H. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1983**, 39, 876.
- [12] D. J. Watkin, P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, *CRYSTALS, User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, **1986**.
- [13] W. Scherer, P. Kiprof, E. Herdtweck, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, *STRUX-IV, ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, TU München und Universität Marburg, **1985/87**.

- [14] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, University of York, England und Louvain, Belgien, **1982**.
- [15] C. K. Johnson, *ORTEP II. Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, **1976**.
- [16] E. Keller, *SCHAKAL, ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, **1986/88**.
- [17] B. A. Frenz, *ENRAF-NONIUS SDP-Plus Structure Determination Package*, Version 4.0. Enraf-Nonius, Delft, Holland, **1988**.
- [18] E. Prince, *Mathematical Techniques in Crystallography*, Springer-Verlag, Berlin, **1982**.
- [19] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56409, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[248/92]