

Methyldixanthogenatostibane

VON M. WIEBER, D. WIRTH und CH. BURSCHKA

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Methyldixanthogenatostibane $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{COR})_2$ erhält man entweder durch Reaktion von Methyldibromstiban mit entsprechenden Natriumxanthogenaten bei tiefen Temperaturen (-78°C) oder durch Einschlebung von CS_2 in Methyldialkoxistibane. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_2\text{H}_5)_2$ zeigt, daß im Kristall die Chelatliganden das Antimonatom intra- und intermolekular koordinieren, so daß eine pentagonal-pyramidale bzw. unter Einbezug des freien Elektronenpaares pentagonal-bipyramidale Koordination am Antimon vorliegt.

Methyldixanthatostibanes

Abstract. Methyldixanthatostibanes $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{COR})_2$ are obtained either by reacting sodium xanthates with methyldibromostibanes at low temperatures (-78°C) or by insertion of CS_2 in methyldialkoxistibanes. An X-ray analysis of $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_2\text{H}_5)_2$ is given. It shows that in the crystal the Sb atom is chelated fivefold — inter and intramolecular — by sulfur atoms, so that a pentagonal pyramidal or pentagonal bipyramidal, with inclusion the lone pair, geometry is observed.

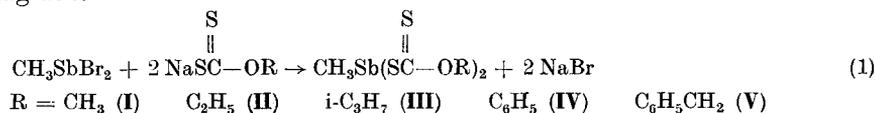
Allgemeiner Teil

Während über Methyl-bis-(dithiocarbamato)stibane bereits in einigen Arbeiten berichtet wurde [1, 2], sind die Methyldi(xanthogenato)stibane noch unbekannt.

Die Darstellung der Methyldi(xanthogenato)stibane ist auf zwei Wegen möglich:

1. Durch Umsetzung von Methyldibromstiban mit den entsprechenden Natriumxanthogenaten.

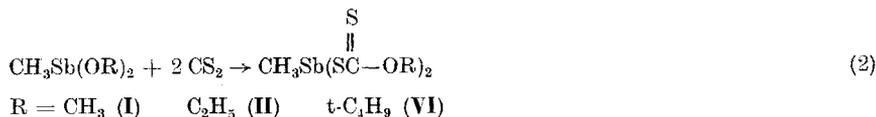
Setzt man Methyldibromstiban unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei -78° in absolutem Alkohol mit den Natriumsalzen der Dithiokohlensäure-0-ester um, so fallen die Methyldixanthogenatostibane als gelblicher kristalliner Niederschlag aus.



2. Umsetzung von Methyldialkoxystibanen mit CS_2

Ein weiterer Weg zur Darstellung der Methyldixanthogenatostibane ist die Reaktion von CS_2 mit Methyldialkoxystibanen [3] bei Raumtemperatur und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß im entsprechenden Alkohol. Die Ver-

bindungen werden nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus Methanol umkristallisiert.



Eigenschaften

Die gelben kristallinen Feststoffe sind an der Luft handhabbar, aber sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Sie sind in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut, in Alkoholen schwer löslich. Die Verbindungen II, III, und VI besitzen definierte Schmelzpunkte, während sich die Verbindungen I, IV und V mit Beginn des Schmelzens zersetzen (s. Tab. 1). Bei der thermischen Zersetzung spalten die Verbindungen CS₂ ab

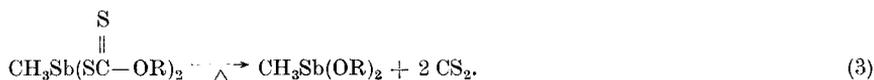
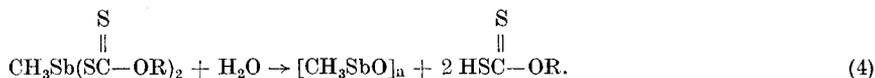


Tabelle 1. Schmelz- und Zersetzungspunkte der Verbindungen I–VI

| Verbindung | I | II | III | IV | V | VI |
|-----------------------|----|----|-----|----|----|-----|
| Schmelzpunkt (°C) | 63 | 36 | 38 | 81 | 61 | 96 |
| Zersetzungspunkt (°C) | 63 | 68 | 65 | 81 | 61 | 129 |

Mit Wasser reagieren die Verbindungen zu einem Polymer der elementaren Zusammensetzung CH₃SbO und Zersetzungsprodukten der Xanthogensäuren.



Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigten, daß die Verbindungen in benzolischer Lösung monomer vorliegen.

Strukturuntersuchung und Diskussion

Es ist von mehreren Beispielen bekannt, daß potentielle Chelatbildner wie Dithiocarbamat- und auch Xanthogenatreste in Monoorganoverbindungen der schweren VB-Elemente als zweizählige Liganden fungieren können. Dieser zunächst auf Grund spektroskopischer Befunde in Lösung vermutete Sachverhalt konnte auch durch Aufklärung der Struktur im Kristall belegt werden [5–8].

Da die IR-Spektren der hier beschriebenen Substanzen, aufgenommen in CCl₄, bezüglich der Schwingungsfrequenzen der Xanthogenatgruppe weitgehende Übereinstimmung mit Frequenzen des Spektrums von NaS₂COR [4] zeigen, kann auch hier in Lösung ein weitgehender Ladungsausgleich zwischen den Schwefelatomen formuliert werden. Wie wir bereits in mehreren Fällen bestätigt fanden, scheinen Antimon und Bismut in entsprechenden Verbindungen darüber hinaus im festen Zustand eine zusätzliche Erhöhung ihrer Koordinationszahl durch inter-

molekulare Koordination anzustreben — im Gegensatz zum Arsen, das z. B. im $C_6H_5\text{-As}(S_2CNEt_2)_2$ [5] nichts derartiges erkennen läßt.

Die Aufklärung der Kristallstruktur eines der neu synthetisierten Xanthogenate schien vor diesem Hintergrund lohnend.

Für Röntgendiffraktometermessungen geeignete Einkristalle von $CH_3Sb(S_2COC_2H_5)_2$ waren aus Ethanol zu erhalten. Eine least-squares-Rechnung mit 25 zentrierten Reflexen eines etwa $0,2 \times 0,3 \times 0,3$ mm großen Exemplars im Bereich $2\theta = 23\text{--}28^\circ$ ergab in Verbindung mit Drehkristallaufnahmen eine monokline Elementarzelle mit $a = 12,412(1)$, $b = 7,087(1)$, $c = 15,898(2)$ Å, $\beta = 90,12(2)^\circ$ (Syntex-P2-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,71069$ Å, Graphit-Monochromator), die Raum für 4 Formeleinheiten bietet ($\rho_{\text{re}} = 1,80$ mg/mm 3). Auf Grund der systematischen Auslöschung von Reflexen $0k0$ mit $k = 2n + 1$ und $h0l$ mit $h + 1 = 2n + 1$ war das Vorliegen der Raumgruppe $P2_1/n$ zu erkennen. Vermessen wurden im Bereich von $2\theta = 5\text{--}47^\circ$ insgesamt 2363 Reflexintensitäten (ω -scan, $\Delta\omega = 0,7^\circ$), von denen 2054 symmetrieunabhängig und 1837 als beobachtet klassifiziert waren ($I_0 \geq 3\sigma(I_0)$). Nachdem sich die Koordinaten für Antimon einer Pattersonsynthese entnehmen ließen, gelang es, die leichteren Atome über Fourier- und Differenzfouriersynthesen zu lokalisieren; Wasserstoff blieb dabei unberücksichtigt. Die Verfeinerung des Modells mit 127 Variablen über least-squares-Verfahren konvergierte bei einem R-Wert von $R_1 = 0,037$ (0,040), $R_2 = 0,054$ (0,054) für 1837 (2054) Reflexe und ergab die in Tab. 2 enthaltenen Parameter. Eine Auswahl der resultierenden interatomaren Abstände und Winkel zeigt Tab. 3. In der verbleibenden Differenzelektronendichte traten nur Maxima $0,6$ e/Å 3 auf. Alle Rechnungen wurden mit Programmen des Syntex-XTL-Systems erstellt unter Verwendung analytisch approximierter Strukturfaktoren für ungeladene Atome.

Tabelle 2 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren in der Kristallstruktur von $CH_3Sb(S_2COC_2H_5)_2$

| | X | Y | Z | B eq (Å 2) |
|-----|------------|-------------|------------|----------------|
| SB | 0,26648(3) | 0,07855(6) | 0,09697(2) | 4,81(3) |
| S1A | 0,1487(2) | 0,3932(3) | 0,0363(1) | 6,2(1) |
| S2A | 0,2734(2)' | 0,1197(3) | -0,0642(1) | 6,6(1) |
| SqB | 0,3174(0)2 | -0,1655(0)3 | 0,2333(1)1 | 6,4(0) |
| S2B | 0,3790(2) | -0,2222(3) | 0,0597(1) | 5,8(1) |
| O1A | 0,1946(5) | 0,4208(7) | -0,1258(3) | 7,1(3) |
| O1B | 0,4374(4) | -0,4385(6) | 0,1876(3) | 5,5(2) |
| C1 | 0,1138(6) | -0,0674(10) | 0,0941(5) | 6,1(4) |
| C1A | 0,2020(6) | 0,3231(10) | -0,0545(4) | 5,3(3) |
| C2A | 0,1341(9) | 0,6042(13) | -0,1273(6) | 9,0(6) |
| C3A | 0,1372(8) | 0,6838(14) | -0,2063(5) | 7,9(5) |
| C1B | 0,3831(6) | -0,2917(10) | 0,1629(4) | 5,1(3) |
| C2B | 0,4990(6) | -0,5472(10) | 0,1272(5) | 5,9(4) |
| C3B | 0,5432(7) | -0,7117(12) | 0,1776(5) | 7,0(4) |

Methyldi(ethylxanthogenato)stiban zeigt bezüglich seiner Molekülstruktur (vgl. Abb. 1) bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem schon bekannten Phenyl-di(ethylxanthogenato)bismutan [7]. Charakteristisch ist, daß die drei kürzesten Bindungen zum Zentralatom (vgl. Tab. 3) miteinander Winkel von annähernd 90° bilden, wie man es für ein p^3 -Zentrum erwartet, jedoch wird die Koordination des Metalls in beiden Fällen durch asymmetrische Chelatbildung erhöht. Die ebenen Chelatgruppen S_2CO liegen mit einem Winkel von etwa 6° jeweils nahezu koplanar. Während darüber hinaus im Bismutan keine deutlichen Anzeichen für zusätzliche intermolekulare Koordination erkennbar sind, bestehen solche im Stiban zweifellos. Wie in Abb. 1 veranschaulicht, wird das Umgebungspolyeder des Me-

talls durch Koordination zum Atom S1B' eines Nachbarmoleküls zu einer pentagonalen Pyramide ergänzt, in der 5 Schwefelatome die äquatoriale Ebene aufspannen und das Methyl-C-Atom die Spitze bildet. Es ist anzunehmen, daß das freie Elektronenpaar am Zentralatom diese Anordnung zu einer pentagonalen Ψ -Bipyramide vervollständigt. Die für ein ideales derartiges Polyeder erwartete Koplanarität der 5 Schwefelatome mit dem zentralen Antimon wird annähernd erreicht. Das Metall weicht von einer besten Ebene S1A S2A S1B S2B nur um 0,1 Å ab, bei dem Atom S1B' ist diese Abweichung mit 0,6 Å jedoch deutlich größer. Für seine Beteiligung an der Koordination spricht der gegenüber der Summe der van-der-Waals Radien um 0,8 Å kürzere Abstand Sb—S1B'. Die Verkleinerung des gegenüberliegenden Winkels S2A-Sb-S2B von 90° auf 81,3(1)° ist auch auf diese Ursache zurückzuführen, erscheint zunächst plausibel, jedoch liegt der vergleichbare Wert im entsprechenden Bismutan [8], wo die kürzesten intermolekularen Bi...S-Abstände über 3,8 Å liegen, mit 78,9(1)° noch niedriger.

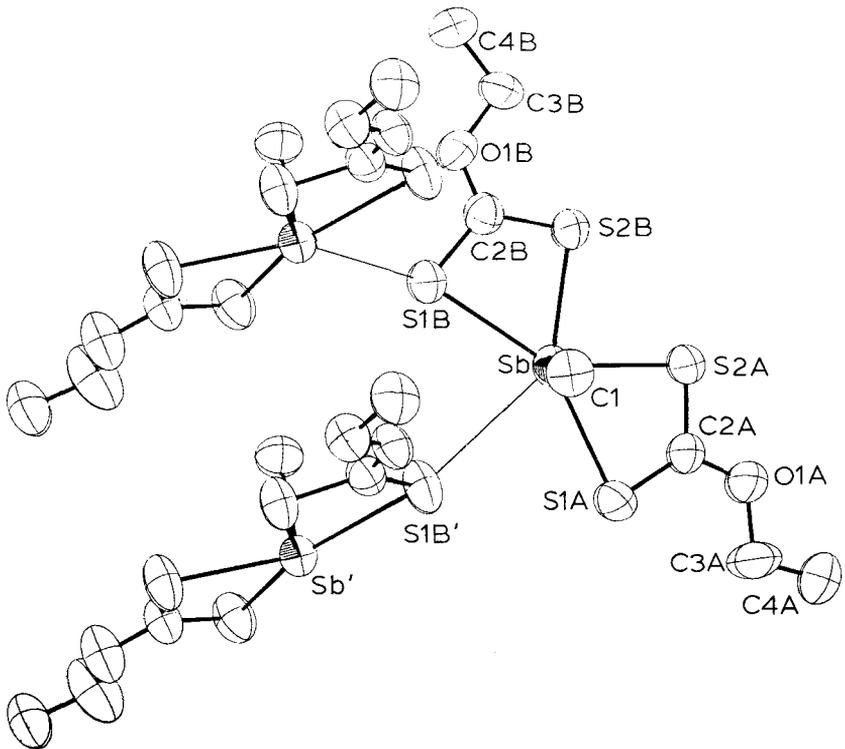


Abb. 1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_2\text{H}_5)_2$

Da die $\text{Sb}\cdots\text{O}$ -Abstände alle größer als 4,1 Å sind, ist eine Beteiligung des Xanthogenat-Sauerstoffs an der Koordination auszuschließen.

Tabelle 3 Auswahl der interatomaren Abstände (Å) und Winkel (Grad) mit geschätzter Standardabweichung in Klammern

| | | | |
|---------|----------|-------------|-----------|
| Sb—S1A | 2,834(2) | S1A—Sb—S2A | 65,88(6) |
| Sb—S2A | 2,581(2) | S2A—Sb—S2B | 81,29(7) |
| Sb—S1B | 2,904(2) | S2B—Sb—S1B | 64,82(6) |
| Sb—S2B | 2,617(2) | S1B—Sb—S1B' | 77,60(6) |
| Sb—S1B' | 3,353(2) | S1B—Sb—S1A | 71,31(6) |
| Sb—C4 | 2,159(8) | S1B—Sb—S1A | 147,46(6) |
| C1A—S1A | 1,664(7) | C4—Sb—S1A | 85,30(2) |
| C1A—S2A | 1,700(8) | C4—Sb—S2A | 93,70(2) |
| C1A—O1A | 1,332(8) | C4—Sb—S2B | 94,2(2) |
| O1A—C2A | 1,50(1) | C4—Sb—S1B | 85,4(2) |
| O2A—C3A | 1,38(1) | C4—Sb—S1B' | 90,1(2) |
| C1B—S1B | 1,705(7) | S1A—C1A—S2A | 122,7(4) |
| C1B—S2B | 1,713(7) | S1B—C1B—S2B | 120,6(4) |
| C1B—O1B | 1,301(8) | C1A—O1A—C2A | 119,8(6) |
| O1B—C2B | 1,45(1) | C1B—O2B—C2B | 119,9(5) |
| O2B—C3B | 1,52(1) | | |

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 60 MHz und Zimmertemperatur aufgenommen. Als Standard wurde Benzol ($\delta = 7,27$ ppm) bzw. TMS verwendet. Die C,H-Werte wurden mittels Verbrennungsanalyse, der Schwefelgehalt nach SCHÖNINGER bestimmt. Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer 283 registriert und ergaben folgende charakteristische Frequenzen ν_{as} CS₂ 1221 sst, ν_{as} CS₂ 1160 st, $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$ COC 1092 s + 1053 st cm⁻¹.

Umsetzung von Methyldibromstiban mit Natriumxanthogenaten. Zu einer Lösung des Methyldibromstibans in abs. Alkohol ließ man bei -78°C eine Lösung des Natriumxanthogenats in Alkohol zutropfen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Niederschlag abgefritzt und aus Methanol umkristallisiert.

I C₅H₉SbO₂S₄ (351,1); Lösungsmittel: abs. Methanol; Schmp. 63°C (exoth. Zers.); Ausb. 80%; C 16,6 (ber. 17,1); H 2,44 (2,58); S 36,1 (36,5)%; ¹H-NMR (Benzol): s 1,38 ppm Sb—CH₃; s 3,64 ppm O—CH₃.

II C₇H₁₃SbO₂S₄ (379,2); Lösungsmittel: abs. Ethanol; Schmp. 36°C, ab 68°C exoth. Zers.; Ausb. 50%; C 22,0 (22,1); H 3,45 (3,46); S 33,5 (33,8)%; ¹H-NMR (Benzol): t 0,97 ppm C—CH₃; s 1,82 ppm Sb—CH₃; q 4,30 ppm O—CH₃.

III C₉H₁₇SbO₂S₄ (407,2); Lösungsmittel: i-Propanol; Schmp. 38°C, ab 65°C exoth. Zers.; Ausb. 30%; C 25,7 (26,5); H 4,20 (4,21); S 30,8 (31,4)%; ¹H-NMR (Benzol): d 1,04 ppm C—CH₃; s 1,85 ppm Sb—CH₃; sept. 5,4 ppm O—CH.

IV C₁₅H₁₃SbO₂S₄ (475,3); Lösungsmittel: abs. Methanol; Schmp. 61°C (exoth. Zers.); Ausb. 35%; C 32,7 (32,8); H 2,77 (2,76); S 26,4 (26,9)%; ¹H-NMR (CCl₄/TMS): s 2,0 ppm Sb—CH₃; m 6,83 ppm Ph—H.

V C₁₇H₁₇SbO₂S₄ (503,3); Lösungsmittel: abs. Methanol; Schmp. 82°C (exoth. Zers.); Ausb. 32%; C 40,3 (40,5); H 3,92 (3,40); S 25,9 (25,4)%; ¹H-NMR (CCl₄/TMS): s 1,77 ppm Sb—CH₃; s 5,63 ppm O—CH₂; m 7,37 ppm Ph—H.

Umsetzung von Methyldialkoxytiban mit CS₂. Zu einer Lösung des Methyldialkoxytiban im entsprechenden Alkohol gibt man einen Überschuß an CS₂. Dabei färbt sich die Reaktionslösung gelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

I $C_5H_9SbO_2S_4$ (351,1); Lösungsmittel: abs. Methanol; Ausb. 95% bezogen auf $CH_3Sb(OCH_3)_2$.

II $C_7H_{11}SbO_2S_4$ (379,2); Lösungsmittel: abs. Ethanol; Ausb. 86% bezogen auf $CH_3Sb(OC_2H_5)_2$.

VI $C_{11}H_{21}SbO_2S_4$ (435,3); Lösungsmittel: t-Butanol; Schmp. 96°C, ab 129°C exoth. Zers.; Ausb. 51% bezogen auf $CH_3Sb(O-t-C_4H_9)_2$; C 30,4 (30,7); H 4,67 (4,89); S 29,2 (29,7)%; 1H -NMR (Benzol): s 1,5 ppm C-CH₃; s 1,87 ppm Sb-CH₃.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- [1] N. NAGASAWA, T. MAEDA u. I. KANE, *Agricultur. Chem. Co., Japan P* 8117, ('63) 1959.
- [2] H. A. MEINEMA u. J. G. NOLTES, *J. Organomet. Chem.* **25**, 139 (1970).
- [3] N. BAUMANN u. M. WIEBER, *Z. anorg. allg. Chem.* **408**, 261 (1974).
- [4] R. MATTES, *Spectrochim. Acta* **29 A**, 1339 (1973).
- [5] R. BALLY, *Acta Crystallogr.* **23**, 295 (1967).
- [6] J. G. STEVENS u. J. M. TROOSTER, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 740.
- [7] CH. BURSCHKA, *Z. anorg. allg. Chem.* **485**, 217 (1982).
- [8] CH. BURSCHKA u. M. WIEBER, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1037 (1979).

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1983.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. M. WIEBER, D. WIRTH und Dr. CH. BURSCHKA, Inst. f. Anorg. Chemie.
d. Univ., Am Hubland, D-8700 Würzburg