

Intermolekulare Koordination bei zyklischen Estern der stibonigen und der thio-stibonigen Säure

VON CH. BURSCHKA

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Die Struktur von Einkristallen des 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibols und des 2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibols konnte über Röntgendiffraktometermessungen ermittelt werden. Die Verbindungen kristallisieren beide monoklin mit Elementarzellen, die jeweils 4 Formel-einheiten enthalten, sie sind jedoch nicht isomorph. Als Raumgruppe ergibt sich $P2_1/n$ bzw. $P2_1/c$. Ungewöhnlich kurze intermolekulare Antimon-Chalkogen-Abstände lassen in der Struktur des Oxa-stibols koordinative Bindungen erkennen, die in dieser Stärke beim Thiastibol nicht auftreten.

Intermolecular Coordination in Cyclic Esters of Stibonic Acid and Thiostibonic Acid

Abstract. The crystal structure of 2-methoxy-1,3,2-benzodioxastibole and of 2-methylthio-1,3,2-benzodithiastibole was solved by X-ray diffraction methods. The compounds crystallize with monoclinic unit cells which contain 4 formula units each, they are, however, not isomorphous. The space group is $P2_1/n$ and $P2_1/c$, respectively. Unusually short intermolecular antimony-chalcogen distances reveal the existence of additional coordinative bonds within the structure of the oxastibole, which to such an extent cannot be observed within the corresponding thiastibole.

1. Problemstellung

Bei den in neuerer Zeit von WIEBER, BAUMANN und BAUDIS [1–5] beschriebenen Estern, Alkoholaten und Thiolaten des Antimons, Wismuts, Bleis und Thalliums wurde vermutet, daß einige dieser Substanzen in festem Zustand Koordinationspolymere bilden. So zeichnen sich ganz besonders die zyklischen Derivate von 1,2-Diolen im Falle des Antimons und Wismuts aus durch geringe Löslichkeit in schwach polaren Lösungsmitteln, Zersetzung bei Verdampfung und durch das Fehlen der Molekülpeaks in ihren Massenspektren. Demgegenüber zeigen die analogen Thiolate und Thioester beider Metalle nicht diese Eigenschaften, sondern liegen allem Anschein nach in Lösung wie in festem Zustand monomer vor.

Es ist anzunehmen, daß primär der stärker polare Charakter der Metall-Sauerstoffbindung gegenüber der Metall-Schwefel-Bindung für diesen Unterschied verantwortlich ist, und es wäre denkbar, daß durch ihn die Kristallstruktur entscheidend geprägt wird. Ob dies der Fall ist, läßt sich nur durch Vergleich der Strukturdaten mehrerer verschiedener Verbindungen dieses Typs ermitteln. Es könnten sich prinzipielle oder nur graduelle Unterschiede ergeben, je nachdem, ob man innerhalb der vermuteten Molekülverbände starke gerichtete Bindungen mit ko-

valentem Anteil findet oder aber nur eng assoziierte Moleküle, die durch eher ungerichtete Kräfte, z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zusammengehalten werden.

Um Aufschluß darüber zu erhalten, wurde mit der röntgenographischen Strukturaufklärung einiger dieser Verbindungen begonnen. Im folgenden wird berichtet über die Struktur des 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibols und die des 2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibols.

2. Aufklärung der Struktur mit Röntgenbeugung

2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibol [6] kristallisiert aus Methanol überwiegend in Form von farblosen dünnen Plättchen. Die röntgenographische Vermessung eines Einkristalls mit Abmessungen von etwa $0,3 \cdot 0,2 \cdot 0,02$ mm ergab einen Datensatz mit 1041 symmetrieeunabhängigen Reflexen, davon 909 mit $I_0 \geq 3\sigma_{I_0}$. Die in Tab. 1 angegebenen Gitterkonstanten wurden über eine least-square-Rechnung mit 15 Reflexen dieses Kristalls im Bereich von $2\theta = 24-43^\circ$ erhalten, bei Aufstellung in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Regel für die Auslöschung von Reflexen der Schichtlinie $h0l$: $h+l = 2n+1$ und von Reflexen der reziproken Gitterlinie $0k0$: $k = 2n+1$). Die alternative Aufstellung in der Raumgruppe $P2_1/c$ (No. 14) ergibt für die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle folgende Werte:

$$a = 6,578(1) \text{ \AA}, b = 19,272(3) \text{ \AA}, c = 7,214(1) \text{ \AA}, \beta = 119,6(1)^\circ.$$

Tabelle 1 Kristalldaten der Stibonigsäureester

Summenformel	$\text{SbO}_3\text{C}_7\text{H}_7$	$\text{SbS}_3\text{C}_7\text{H}_7$
Zellkonstanten	$a = 6,578(1) \text{ \AA}$ $b = 19,271(3) \text{ \AA}$ $c = 6,959(1) \text{ \AA}$ $\beta = 115,67(1)^\circ$	$a = 12,585(1) \text{ \AA}$ $b = 7,391(1) \text{ \AA}$ $c = 11,537(1) \text{ \AA}$ $\beta = 114,03(1)^\circ$
Raumgruppe	$P2_1/n$ $Z = 4$	$P2_1/c$ $Z = 4$
Dichte (röntgen.)	$\rho = 2,18 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 2,09 \text{ g/cm}^3$
Dichte (pyknom.)	$\rho = 2,1 \text{ g/cm}^3$	$\sigma = 2,05 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeff.	$\mu = 34,7 \text{ 1/cm}$	$\mu = 33,9 \text{ 1/cm}$

Diffraktometer: Syntex $P2_1$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Über direkte Methoden zur Vorzeichenbestimmung der Strukturamplituden, Fourier- und Differenzfouriersynthesen wurde ein Strukturmodell (ohne Wasserstoffatome) erarbeitet, das bei Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren bis auf einen R-Wert von $R = 0,03$ verfeinert werden konnte (909 Reflexe, 100 Parameter). Die bei diesem Stand erhaltenen Strukturparameter sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel zeigt Tab. 4.

Kleine gelbe scheibchenförmige Kristalle des 2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibols konnten aus Lösung in Acetonitril erhalten werden [7]. Intensitätsdaten von 2052-Reflexen eines Einkristalls mit Abmessungen von etwa $0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,1$ mm ergaben einen Satz von 906 symmetrieeunabhängigen Strukturamplituden (870 davon mit $I_0 \geq 3\sigma_{I_0}$). Eine least-square-Rechnung mit 17 indizierten Reflexen dieses Kristalls im Bereich $2\theta = 20-23^\circ$ führte zu den in Tab. 1 angegebenen Abmessungen der monoklinen Elementarzelle. Auf Grund der systematischen Auslöschung von Reflexen $h0l$ mit $l = 2n+1$ und $0k0$ mit $k = 2n+1$ wurde das Vorliegen der Raumgruppe $P2_1/c$

Tabelle 2 Strukturparameter der Verbindung $\text{SbO}_3\text{C}_7\text{H}_{12}$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern)

Atom	x	y	z
Sb	0,2001 (1)	0,0144 (0)	0,3560 (1)
O1	0,4328 (9)	0,9066 (3)	0,6124 (8)
O2	0,9525 (8)	0,9505 (3)	0,3644 (8)
O3	0,1973 (10)	0,9393 (3)	0,1546 (9)
C1	0,3984 (16)	0,9215 (5)	0,7565 (15)
C2	0,0746 (14)	0,8902 (4)	0,2504 (12)
C3	0,2239 (16)	0,8388 (4)	0,2417 (14)
C4	0,7581 (18)	0,7801 (5)	0,1178 (15)
C5	0,1071 (22)	0,7742 (5)	0,0098 (15)
C6	0,0466 (18)	0,8262 (5)	0,0178 (13)
C7	0,0607 (15)	0,8854 (5)	0,1415 (12)

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Sb	2,3 (0)	3,4 (0)	2,5 (0)	0,1 (0)	1,1 (0)	0,3 (0)
O1	2,5 (3)	4,2 (3)	2,9 (2)	0,4 (2)	1,2 (2)	1,8 (2)
O2	2,3 (2)	3,4 (2)	3,4 (2)	-0,2 (2)	1,6 (2)	-0,2 (2)
O3	4,6 (3)	4,4 (3)	3,6 (3)	-0,8 (2)	2,8 (2)	-0,6 (2)
C1	3,4 (4)	5,6 (5)	4,3 (5)	-1,0 (4)	1,5 (4)	2,2 (4)
C2	3,2 (4)	3,7 (4)	1,8 (3)	0,4 (3)	0,1 (3)	0,3 (3)
C3	3,5 (4)	3,4 (4)	3,4 (4)	-1,2 (3)	-0,2 (3)	0,6 (3)
C4	5,6 (6)	3,8 (5)	4,1 (5)	-0,7 (4)	0,1 (4)	0,6 (3)
C5	8,0 (7)	3,7 (5)	3,2 (5)	0,1 (5)	0,3 (5)	-0,2 (3)
C6	7,2 (7)	2,8 (4)	3,1 (4)	0,9 (4)	1,2 (4)	-0,2 (3)
C7	3,8 (4)	3,9 (4)	1,9 (4)	0,1 (3)	0,6 (3)	0,3 (3)

(No. 14) angenommen. Über direkte Methoden zur Vorzeichenbestimmung (Mullan) konnten die Positionen der Antimon- und Schwefelatome ermittelt werden. Fourier- und Differenzfouriersynthesen lieferten anschließend die Ortsparameter der Kohlenstoffatome. Die Verfeinerung des Strukturmodells ohne Wasserstoffatome war mit isotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoffatome sowie anisotropen Temperaturfaktoren für Antimon und Schwefel bis zu einem konventionellen R-Wert von $R = 0,033$ möglich. Nach Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren für die Kohlenstoffatome ergaben sich für die C—C-Abstände innerhalb des Benzolringsystems noch etwas einheitlichere Werte. Die bei diesem Stand ($R = 0,030$, 100 Parameter, 870 Reflexe) resultierenden Strukturparameter sind in Tab. 3 wiedergegeben. Tab. 5 enthält eine Auswahl der zugehörigen interatomaren Abstände und Winkel.

3. Beschreibung der Strukturen und Diskussion

Die beiden untersuchten Stibonigsäureester sind nicht isomorph. Ihre Strukturen weisen jedoch deutliche Gemeinsamkeiten auf, zumal die Verbindungen hinsichtlich ihrer molekularen Gestalt nur wenig voneinander abweichen.

Die Umgebung des Antimonatoms bezüglich Sauerstoff im Oxastibol läßt sich als schiefe Pyramide mit viereckiger Grundfläche beschreiben, wobei das Atom O1 die Pyramidenspitze darstellt. Das Metallatom ist wenig unterhalb der Grundfläche angeordnet, die von den Atomen O2, O3, O1' und O2'' gebildet wird. Im Thia-stibol ergibt sich für Antimon ein ähnliches Umgebungspolyeder, wobei die Grundfläche der Pyramide, bestehend aus den Atomen S1, S3, S2'' und S1' (das

Tabelle 3 Strukturparameter der Verbindung $SbS_3C_7H_7$, (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern)

Atom	x	y	z
Sb	0,0299 (0)	0,2388 (1)	0,4063 (0)
S2	0,1058 (2)	0,3511 (2)	0,6231 (2)
S1	0,1209 (2)	0,9349 (2)	0,4511 (2)
S3	0,1932 (2)	0,3994 (3)	0,3880 (2)
C1	0,2599 (7)	0,9741 (11)	0,5851 (8)
C2	0,2412 (6)	0,4492 (8)	0,6441 (7)
C3	0,3131 (7)	0,5082 (9)	0,7677 (8)
C4	0,4197 (7)	0,5823 (10)	0,7895 (8)
C5	0,4589 (7)	0,6003 (10)	0,6941 (9)
C6	0,3870 (7)	0,5423 (9)	0,5712 (9)
C7	0,2781 (6)	0,4680 (8)	0,5466 (7)

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Sb	3,9 (0)	2,5 (0)	2,6 (0)	0,0 (0)	1,0 (0)	0,0 (0)
S2	3,2 (1)	2,8 (1)	2,3 (1)	0,0 (1)	1,2 (1)	0,0 (1)
S1	4,0 (1)	2,2 (1)	4,0 (1)	0,1 (1)	1,9 (1)	-0,3 (1)
S3	5,8 (1)	3,3 (1)	3,2 (1)	-0,9 (1)	2,7 (1)	-0,4 (1)
C1	4,0 (4)	5,1 (4)	4,8 (5)	0,7 (3)	0,7 (3)	0,1 (3)
C2	3,1 (3)	1,9 (3)	3,3 (4)	0,3 (2)	1,3 (3)	-0,1 (3)
C3	2,9 (4)	2,8 (3)	3,9 (4)	-0,4 (3)	0,4 (3)	-0,4 (3)
C4	4,2 (4)	3,0 (4)	5,4 (5)	0,2 (3)	1,0 (4)	-0,3 (3)
C5	4,0 (4)	3,1 (4)	6,3 (5)	0,4 (3)	1,8 (4)	0,2 (4)
C6	3,8 (4)	2,4 (3)	6,1 (5)	0,1 (3)	2,4 (4)	0,2 (3)
C7	3,6 (4)	1,8 (3)	3,9 (4)	0,1 (3)	1,8 (3)	-0,4 (3)

Atom S2 bildet die Pyramidenspitze), jedoch stärker verwunden, d.h. weniger eben ist.

Die Atome des jeweiligen Ringsystems liegen mit guter Näherung in einer Ebene (maximale Abweichung von der Ausgleichsebene 0,02 Å) — sofern man von Antimon absieht. Das Metall-Chalkogen-Dreieck der Ringsysteme ist in beiden Fällen aus dieser Ebene herausgedreht. Der Winkel zwischen den Flächennormalen beträgt beim Oxastibol 4,3°, im Thiaastibol dagegen 10,3°. Der Bindungswinkel an den Schwefelatomen ist dementsprechend kleiner: ein Indiz für den stärkeren p-Charakter der beteiligten Orbitale. Dieser dürfte auch für den kleineren Winkel in der Methylthiogruppe (103,8°) gegenüber der Methoxigruppe (128,6°) verantwortlich sein.

Der Aufbau der Kristallstruktur folgt zunächst einem für beide Verbindungen gleichen Prinzip: Die $SbX_3C_7H_7$ -Einheiten ($X = O, S$) treten zu Paaren zusammen und zwar so, daß Antimon und das exozyklische Chalkogenatom der Nachbarinheit (X') sich einander bis auf 2,36 Å bzw. 3,24 Å nähern. Die Atome Sb, X1, Sb' und X1' bilden ein Parallelogramm, dessen Mittelpunkt ein Inversionszentrum ist. Die genannten Sb—X'-Abstände ergeben die engsten intermolekularen Kontakte. Sie sind gegenüber den vergleichbaren intramolekularen Abständen um etwa 17% ($X = O$) bzw. um etwa 32% ($X = S$) größer. Diese Werte sprechen für eine erheblich stärkere intermolekulare Wechselwirkung innerhalb des 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibols (Abb. 1).

Tabelle 4 Auswahl der interatomaren Abstände (Å) und Winkel in $\text{SbO}_3\text{C}_7\text{H}_7$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern)

Sb—O1	2,00 (1)	O1—C1	1,42 (1)	C7—C6	1,41 (1)	O1—O1'	2,47 (1)
Sb—O2	2,06 (1)	O2—C2	1,37 (1)	C6—C5	1,41 (2)	O2—O2''	2,56 (1)
Sb—O3	2,01 (1)	O3—C7	1,35 (1)	C5—C4	1,39 (2)	O2—O3	2,61 (1)
				C4—C3	1,39 (1)		
Sb—O1'	2,36 (1)	Sb—Sb'	3,61 (0)	C3—C2	1,38 (1)	O1—O2	2,89 (1)
Sb—O2''	2,65 (1)	Sb—Sb''	3,98 (0)	C7—C2	1,40 (1)	O1—O3'	2,90 (1)
Sb—O3'''	3,49 (1)					O1—O3	2,92 (1)
O1—Sb—O2	90,5 (2)	O1—Sb—O1'	68,4 (2)	C1—O1—Sb	128,2 (6)		
O1—Sb—O3	93,6 (2)	O1—Sb—O2'	81,3 (2)	C2—O2—Sb	113,3 (5)		
O2—Sb—O3	79,7 (2)	O1'—Sb—O2'	126,4 (2)	C7—O3—Sb	113,9 (5)		
		O2—Sb—O1'	151,6 (2)	C1—O1—Sb'	120,0 (5)		
		O2—Sb—O2'	64,8 (2)	Sb—O1—Sb'	111,6 (2)		
		O3—Sb—O1'	82,9 (2)				
		O3—Sb—O2'	144,0 (2)				

Winkel im Benzolringsystem: 117,2–122,4 (8–10) (van der Waals-Radius für Sauerstoff: 1,4 Å)

Tabelle 5 Auswahl der interatomaren Abstände (Å) und Winkel in $\text{SbS}_3\text{C}_7\text{H}_7$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern)

Sb—S1	2,47 (0)	S1—C1	1,82 (1)	S2—S3	3,33 (0)
Sb—S2	2,43 (0)	S2—C2	1,78 (1)	S2—S3'''	3,35 (0)
Sb—S3	2,46 (0)	S3—C7	1,78 (1)	S2—S1'	3,37 (0)
Sb—S1'	3,24 (0)	C2—C3	1,41 (1)	S1—S3	3,70 (0)
Sb—S2''	3,43 (0)	C3—C4	1,37 (1)	S1—S2	3,71 (0)
Sb—S2''	3,82 (0)	C4—C5	1,38 (1)	S2—S2''	3,72 (0)
		C5—C6	1,40 (1)	S1—S1'	3,77 (0)
		C6—C7	1,39 (1)	Sb—Sb'	4,36 (0)
		C7—C2	1,39 (1)	Sb—Sb''	4,64 (0)
S1—Sb—S2	98,1 (1)	C1—S1—Sb	103,8 (3)		
S2—Sb—S3	86,0 (1)	C7—S3—Sb	102,9 (3)		
S1—Sb—S3	97,3 (1)	C2—S2—Sb	103,3 (3)		

Winkel im Benzolringsystem: 119,5–121,7 (7–8) (van der Waals-Radius für Schwefel: 1,85 Å für Antimon: 2,2 Å)

Verfolgt man den Verlauf der nächstgrößeren intermolekularen Abstände von 2,65 Å (Sb—O2'') bzw. 3,43 Å (Sb—S2''), die nun allerdings schon 30 bzw. 40% größer sind als die entsprechenden intramolekularen, so ergibt sich im Oxastibol eine eindimensional unendliche Verknüpfung zu kettenförmigen Verbänden, die in Richtung der kristallographischen a-Achse verlaufen. Nur eines der beiden endozyklischen Sauerstoffatome, nämlich O2'', koordiniert an das Antimonatom eines Nachbarmoleküls, während das andere (O3''') mit einem Sb—O-Abstand von

3,49 Å nicht mehr in die Koordinationssphäre benachbarter Moleküle miteinbezogen wird.

Die bindenden Wechselwirkungen zwischen entsprechenden Molekülpaaren innerhalb des Thiasibols sind offensichtlich wesentlich schwächer. Sie sind in dem Parallelogramm Sb, S2, Sb'', S2'' zu suchen und würden eine eindimensional unendliche Verknüpfung der Moleküle in Richtung der kristallographischen b-Achse bedeuten (vgl. Abb. 2).

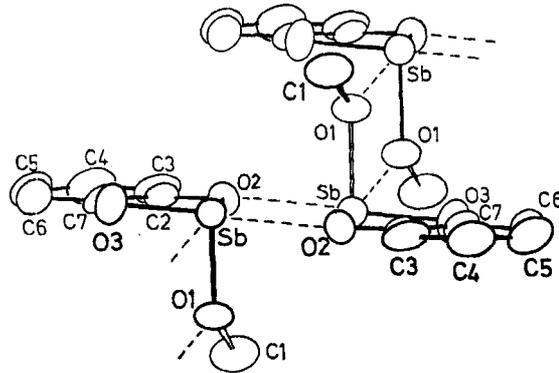


Abb. 1 Intermolekulare Koordination in der Kristallstruktur des 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxasibols (Strichelung entlang den kürzesten intermolekularen Sb—O-Abständen)

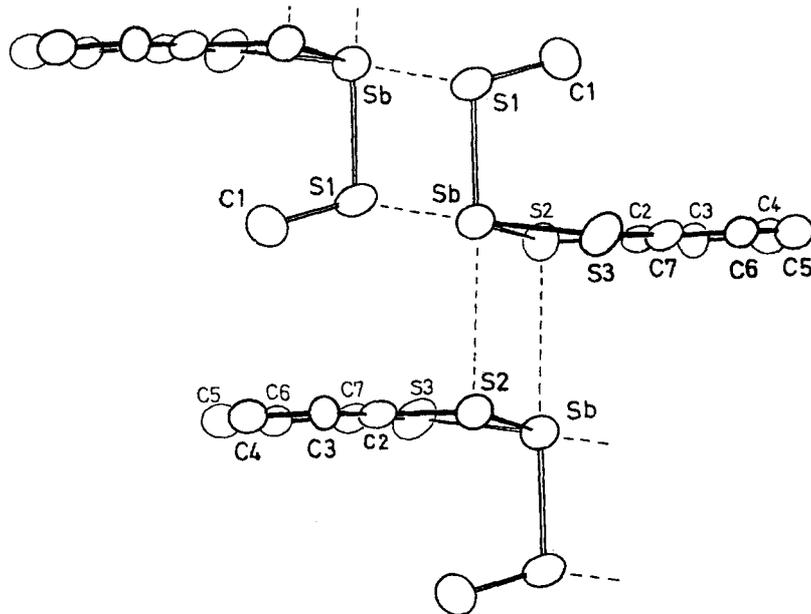


Abb. 2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur des 2-Methylthio-1,3,2-benzodithiasibols (Strichelung entlang den kürzesten intermolekularen Sb—S-Abständen)

Inwieweit zwischen Antimon und Schwefel bei einem Abstand von 3,43 Å noch strukturbestimmende Bindungskräfte erkennbar sind, läßt sich erst nach einer Abschätzung der Gitterenergie klären. Hier kann nur eine vorläufige Betrachtung unter Zugrundelegung der von PAULING [12] angegebenen van der Waals-Radien aufgezeigt werden: Der gegenüber der Summe der van der Waals-Radien um 0,6 Å kürzere Sb—S2-Abstand läßt zunächst eine bindende Wechselwirkung zwischen diesen Atomen und eine Analogie zur Struktur des Oxastibols vermuten. Im Oxastibol erscheint die Lokalisierung intermolekularer Bindungen innerhalb der oben genannten Parallelogramme gerechtfertigt im Hinblick auf die energetisch ungünstige Annäherung der Atome O1—O1' und O2—O2'' bis auf 2,47 Å bzw. 2,56 Å (van der Waals-Abstand: 2,8 Å), die ja durch Sb—O-Bindungen überkompensiert werden muß. Im Thiaastibol dagegen übertreffen die entsprechenden Schwefel-Schwefel-Abstände knapp den van der Waals-Abstand für Schwefel von 3,7 Å. Es gibt andere intermolekulare S—S-Abstände, die kürzer sind (vgl. Tab. 5), jedoch wird die intramolekulare Annäherung der Atome S2—S3 nicht übertroffen.

Hilfreich für die Diskussion intermolekularer Bindungsenergien wären quantitative Berechnungen bezüglich der Polarität und des effektiven Dipolmomentes der Antimon-Chalkogen-Bindungen. Solange nur sehr wenige Strukturdaten ähnlicher Verbindungen verfügbar sind, läßt sich vorläufig nur vermuten, daß die intermolekularen Bindungen in den eingangs erwähnten Substanzen als intermolekulare Donorbindung aufzufassen sind.

Auf Grund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall und Chalkogen werden die intramolekularen Bindungen mit steigendem Metall- und fallendem Nichtmetallradius zunehmend polarisiert. Das Ladungsdefizit am Metallatom kann intermolekular dadurch ausgeglichen werden, daß Elektronendichte aus besetzten Orbitalen des Chalkogens in leere Metallorbitale zurückfließen kann. Dieser Effekt sollte begünstigt sein, wenn dafür stark raumgreifende Orbitale, z. B. solche mit sp^3 - oder sp^2 -Hybridcharakter am Nichtmetallatom zur Verfügung stehen, wie es für Sauerstoff anzunehmen ist, für Schwefel dagegen weit weniger.

Einen deutlichen Hinweis auf kovalente Anteile in den intermolekularen Bindungen des Oxastibols könnte die planare Umgebung des exozyklischen Sauerstoffatoms O1 bedeuten, wie sie für ein sp^2 -Zentrum zu erwarten wäre. Ob es sich hier um eine zufällige Konstellation handelt, werden Strukturuntersuchungen an ähnlichen Oxastibolen noch erweisen müssen. Die Verbrückung zweier Antimonatome über offenbar sp^2 -hybridisierte Äthoxi-Sauerstoffatome ist von zumindest einem Beispiel, nämlich der Verbindung $(SbCl_4(OC_2H_5))_2$ bekannt [8] (Sb—O: 2,09 Å, Sb—O': 2,16 Å, O—C: 1,48 Å). Bemerkenswert ist außerdem, daß im Oxastibol Molekülpaare auftreten, deren Ringebenen parallel verlaufen und nur um 0,4 Å gegeneinander versetzt sind (vgl. Abb. 1). Die entsprechenden Molekülebenen sind im Thiaastibol wesentlich weiter voneinander entfernt (vgl. Abb. 2).

Die Bevorzugung des exozyklischen Chalkogenatoms bei der Ausbildung intermolekularer Kontakte wirft schließlich die Frage auf, ob bei derartigen Verbindungen unter geeigneten Bedingungen in Lösung Dimerisierung zu erwarten ist.

Bei keiner der erwähnten Verbindungen wurden jedoch bisher Anzeichen für eine Dimerisation beobachtet. Hier müssen die Ergebnisse weiterer Untersuchungen abgewartet werden, denn beim Nachbar-element Zinn liegen z. B. in den Lösungen von CH_3SnOH [9] und $((\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O}$ [9–11] Dimere vor, wobei das Metallatom durch intermolekulare Sn–O-Kontakte eine Erhöhung seiner Koordinationszahl erfährt. Es bestehen somit Anzeichen dafür, daß es sich bei der Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl bezüglich Sauerstoff um ein allgemeines Merkmal der schweren Elemente der 3.–5. Hauptgruppe handelt.

Literatur

- [1] M. WIEBER u. N. BAUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **402**, 43 (1973).
- [2] N. BAUMANN u. M. WIEBER, Z. anorg. allg. Chem. **408**, 261 (1974).
- [3] M. WIEBER u. U. BAUDIS, Z. anorg. allg. Chem. **423**, 40 (1976).
- [4] M. WIEBER u. U. BAUDIS, Z. anorg. allg. Chem. **439**, 134 (1978).
- [5] U. BAUDIS, Dissertation, Würzburg 1977.
- [6] M. WIEBER, N. BAUMANN u. CH. BURSCHKA, Z. Naturforsch. **32b**, 1215 (1977).
- [7] M. WIEBER, CH. BURSCHKA u. U. BAUDIS, Z. Naturforsch. **33b** 1051 (1978).
- [8] H. PREISS, Z. anorg. allg. Chem. **362**, 24 (1968).
- [9] A. J. BLOODWORTH, in: Tin and Lead, MTP Intern. Review of Science, Inorg. Chemistry Ser. 1, Vol. 4, S. 281, Butterworths University Press, London/Baltimore 1972.
- [10] R. OKAWARA, Proc. Chem. Soc. **1961**, 383.
- [11] R. OKAWARA, N. KASAI u. K. JASUDA, 2nd Intern. Sympos. on Organomet. Chemistry (1965) p. 128 (ref. 78).
- [12] L. PAULING, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 245, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1978.

Anschr. d. Verf.: Dr. CH. BURSCHKA, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Am Hubland,
D-8700 Würzburg