

Additionsverbindungen zwischen Antimon(III)-Halogeniden und 1,4-Dithiacycloheptan

Von M. SCHMIDT, R. BENDER und CH. BURSCHKA

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Aus benzolischen Lösungen von SbCl_3 , SbBr_3 und SbI_3 bilden sich mit 1,4-Dithiacycloheptan die nur in fester Form existenzfähigen Verbindungen $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiacycloheptan}$, $\text{SbBr}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiacycloheptan}$ und $2 \text{SbI}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiacycloheptan}$. Die FIR-Spektren der SbCl_3 - und SbBr_3 -Addukte sowie die Röntgenstrukturanalyse der SbCl_3 -Verbindung werden mitgeteilt.

Addition Compounds between Antimony(III)-Halides and 1,4-Dithiacycloheptane

Abstract. SbCl_3 , SbBr_3 , and SbI_3 do form the addition compounds $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiacycloheptane}$, $\text{SbBr}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiacycloheptane}$ and $2 \text{SbI}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiacycloheptane}$ from benzene solutions. The new compounds are only stable in the solid form. FIR spectra of the SbCl_3 and SbBr_3 complexes are recorded as well as the X-ray structure of the SbCl_3 compound.

Allgemeines

Vor kurzem haben wir in dieser Zeitschrift über Addukte zwischen Antimon(III)-halogeniden und s-Trithian berichtet [1], von denen dann auch die Kristallstruktur bestimmt werden konnte [2]. Die Problematik der Bindungsbeziehungen wurde dabei bereits diskutiert. Inzwischen haben wir gefunden, daß auch das — verglichen mit s-Trithian — weniger symmetrische 1,4-Dithiacycloheptan entsprechende Addukte mit ähnlichen Bindungsverhältnissen bilden kann.

Die 1:1-Addukte $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiacycloheptan}$ und $\text{SbBr}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiacycloheptan}$ kristallisieren aus den Lösungen äquimolarer Mengen an Antimon(III)-Halogenid und 1,4-Dithiacycloheptan [3] auf Zusatz von wenig n-Pentan. Auch mit Antimon(III)-iodid bildet 1,4-Dithiacycloheptan Addukte in Form gelber und gelboranger Kristalle, die beide einer Stöchiometrie Antimontriodid:1,4-Dithiacycloheptan wie 2:1 entsprechen. Ähnliche abweichende Stöchiometrie zeigt sich auch beim SbI_3 -Addukt mit 1,4-Dithiacyclohexan, das bereits von BJØRVATTEN [4] beschrieben wurde. Leider erwiesen sich die Antimoniodid-Addukte für die Röntgenstrukturanalyse wegen zu kleiner Kristalle als ungeeignet. Dagegen konnten geeignete Kristalle von Antimontrichlorid · 1,4-Dithiacycloheptan und Antimontribromid · 1,4-Dithiacycloheptan für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Wie schon bei den Additionsverbindungen von s-Trithian mit

Antimon(III)-Halogeniden [1] zeigen auch diese Verbindungen in der spektroskopischen Untersuchung ihrer Lösungen keine neuen Banden. Dies rührt daher, daß in Lösung nahezu vollständige Dissoziation erfolgt.

Spektroskopische Ergebnisse

Die Schwingungsspektren der Additionsverbindungen von SbCl_3 und SbBr_3 stellen im wesentlichen eine Überlagerung der Banden von 1,4-Dithiaheptan und der SbX_3 -Gruppe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) dar. In Tab. 1 sind die Wellenzahlen der Banden in den FIR-Spektren der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$, $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$ und $\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$, sowie die Zuordnungen gegenübergestellt.

Tabelle 1 Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) im FIR-Bereich von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$, $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$ und $\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$

1,4-Dithiepan ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$)	$\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$	$\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$	Zuordnung
416 s		415 m	} Ringdeformation
405 m		405 m, br	
395 st		392 m	
	380 st	380 s	} $\nu(\text{SbCl}_3)$
	348 sst	372 s	
	341 st		
	318 sst	326 Sch	
302 st	301 sst	303 st	Ringdeformation
	283 Sch	290 Sch	
250 st	252 s	256 Sch	} $\nu(\text{SbBr}_3)$
	244 st	247 sst	
	237 Sch	240 sst	
	231 Sch	220 sst	
	220 Sch	221 sst	
	212 s		
194 sst	197 st		} δSbX_3 und Librationen und Translationen
	180 Sch	187 s	
163 sst		168 m	
157 sst	156 sst	160 m	
150 Sch		149 m	
143 Sch		142 Sch	
135 Sch	136 st		
		132	
	123 Sch		
	101 m	103 m	
	90 st	93 s	
	86 Sch	87 s	
		88 m	
		70 m	

Informationen lassen sich vor allem aus dem Verhalten der Antimon-Halogen-Valenzschwingungen erhalten, deshalb wurde nur der langwellige Bereich (FIR ab etwa 400 cm^{-1}) untersucht.

Der Bereich für die Lage der Antimon-Halogen-Valenzschwingungen ergibt sich durch den Vergleich mit den $\nu(\text{SbX}_3)$ der reinen Antimon(III)-Halogenide [5, 6]. In den FIR-Spektren sind die $\nu(\text{SbX}_3)$ -Banden durch ihre hohe Intensität

leicht aufzufinden. Vergleicht man die Lage der ν (SbX_3)-Valenzschwingungen für gasförmiges SbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [5] bzw. festes SbX_3 [6] und in den Addukten gebundenes SbX_3 , so stellt man eine Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen fest. Diese Verschiebung kann mit Sicherheit durch eine Schwächung der $\text{Sb}-\text{X}$ -Bindung auf Grund eines donativen Effektes des Schwefels auf das Antimon angenommen werden. Die Vielzahl der Banden in den Additionsverbindungen des 1,4-Dithiepan gegenüber ähnlichen Verbindungen von *s*-Trithian [1] erklärt sich aus der Tatsache, daß im Falle der 1,4-Dithiepan-Addukte die $\text{Sb}-\text{X}$ -Bindungen eine unterschiedliche Verlängerung erfahren, wodurch zusätzliche Banden entstehen. Die Deformationsschwingungen der Antimontrihalogenide in den Addukten überschneiden sich mit den Gitterschwingungen, die intensivitätsstärkste Bande im $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiepan}$ bei 156 cm^{-1} kann aber sicherlich einer δ (SbCl_3) zugeordnet werden. Im Falle von $\text{SbBr}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiepan}$ lassen sich die Banden zwischen $103\text{--}78 \text{ cm}^{-1}$ als δ (SbBr_3) zuordnen, da dieser Bereich frei von Banden des 1,4-Dithiepan ist.

Von den Additionsverbindungen mit SbI_3 konnten nur schlecht aufgelöste, nicht reproduzierbare FIR-Spektren erhalten werden, da diese Verbindungen beim Bestrahlen mit Licht schnelle Zersetzung erfahren.

Aufklärung der Kristallstruktur von $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiepan}$

Ein Einkristall dieser Verbindung mit Abmessungen von etwa $0,3 \cdot 0,3 \cdot 0,3 \text{ mm}$ wurde auf einem Syntex P2_1 -Diffraktometer vermessen (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, 1081 symmetrieunabhängige Reflexe im Bereich bis $2\theta = 40^\circ$, davon 1038 mit $I_{\text{obs}} > 3\sigma I_{\text{obs}}$. Der Datensatz wurde bezüglich Absorption nicht korrigiert ($\mu = 33,8 \text{ cm}^{-1}$). Sämtliche Rechnungen wurden mit Programmen des S.A.I. XTL Systems durchgeführt.

Tabelle 2 Strukturparameter der Verbindung $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiepan}$ (Raumgruppe: $\text{P2}_1/c$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

Atom	x	y	z	B [\AA^2]		
Sb	0,7188 (1)	0,6006 (0)	0,1370 (0)			
S1	0,5802 (3)	0,8553 (2)	0,0837 (2)			
S2	0,4348 (3)	0,4219 (2)	0,1488 (2)			
Cl1	0,8094 (3)	0,4155 (2)	0,1237 (2)			
Cl2	0,9538 (3)	0,6884 (2)	0,1379 (2)			
Cl3	0,8707 (4)	0,5993 (2)	0,3600 (2)			
C1	0,7069 (10)	0,9021 (6)	0,2020 (7)			3,0 (2)
C2	0,7547 (11)	0,9331 (8)	0,3347 (8)			3,4 (2)
C3	0,5292 (10)	0,2869 (6)	0,2212 (7)			3,0 (2)
C4	0,3234 (12)	0,7960 (8)	0,1391 (8)			3,9 (2)
C5	0,3607 (11)	0,8698 (7)	0,0575 (8)			3,3 (2)

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Sb	2,5 (0)	2,6 (0)	2,7 (0)	-0,2 (0)	1,3 (0)	-0,1 (0)
S1	3,4 (1)	2,9 (1)	2,5 (1)	0,1 (1)	1,7 (1)	0,0 (1)
S2	2,8 (1)	3,1 (1)	2,5 (1)	-0,2 (1)	1,4 (1)	0,2 (1)
Cl1	3,8 (1)	2,7 (1)	4,2 (1)	0,5 (1)	2,1 (1)	0,2 (1)
Cl2	3,4 (1)	4,0 (1)	5,1 (1)	-1,4 (1)	2,4 (1)	-0,7 (1)
Cl3	4,3 (1)	5,9 (2)	2,2 (1)	-0,3 (1)	0,8 (1)	-0,2 (1)

Tabelle 3 Interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiepan}$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Abstände und Winkel am Antimonatom						
Sb—Cl 1	2,40	S 1	S 2	S 2'	Cl 1	Cl 2
Sb—Cl 2	2,36	S 2	87,6			
Sb—Cl 3	2,39	S 2'	112,9	97,0		
Sb—S 1	3,23	Cl 1	165,1	78,1	73,3	
Sb—S 2	3,13	Cl 2	79,9	83,1	167,2	94,3
Sb—S 2'	3,40	Cl 3	99,9	170,3	85,8	94,0
(Standardabweichung: $\leq 0,3$)		(Standardabweichung ≤ 1)				
Abstände und Winkel im 1,4-Dithiepan-Ringsystem						
S 1—C 1	1,83 (1)	S 1—C 1—C 2	115,2 (6)			
C 1—C 2	1,54 (1)	C 1—C 2—S 2	114,3 (7)			
C 2—S 2	1,83 (1)	C 2—S 2—C 3	102,6 (4)			
S 2—C 3	1,83 (1)	S 2—C 3—C 4	113,2 (6)			
C 3—C 4	1,55 (1)	C 3—C 4—C 5	117,0 (8)			
C 4—C 5	1,53 (1)	C 4—C 5—S 1	115,5 (7)			
C 5—S 1	1,83 (1)	C 5—S 1—C 1	102,7 (4)			

Die systematische Auslöschung von Reflexen $0k0$ mit $k = 2n+1$ und $h0l$ mit $h+1 = 2n+1$ führte zunächst zur Raumgruppe $P2_1/n$. Für die Abmessungen der monoklinen Elementarzelle, die 4 Formeleinheiten enthält, ergaben sich die Werte: $a = 9,003(3)$ Å, $b = 11,985(3)$ Å, $c = 10,955(4)$ Å, $\beta = 101,53(3)^\circ$. Nachdem die Struktur gelöst war, wurde jedoch eine andere Aufstellung gewählt, und zwar in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), die eine einfachere Beschreibung der intermolekularen Verknüpfung ermöglicht. Die transformierte Zelle hat folgende Gitterkonstanten:

$$a = 9,001(3) \text{ \AA}, b = 11,984(3) \text{ \AA}, c = 12,711(4) \text{ \AA}, \beta = 122,43(3)^\circ.$$

Direkte Methoden zur Vorzeichenbestimmung der Strukturamplituden (Multan) lieferten die Positionen der Antimon- und Schwefel- oder Chloratome. Die Ortsparameter der Kohlenstoffatome konnten anschließend anhand einer Fouriersynthese ermittelt werden. Least-square-Verfeinerungen (volle Matrix) ergaben bei einem konventionellen R-Wert von $R = 0,034$ (1028 Reflexe, 75 Parameter) die in Tab. 2 angegebenen Strukturparameter. Eine Auswahl der resultierenden interatomaren Abstände ist in Tab. 3 aufgeführt.

Die Strukturklärung der Verbindung $\text{SbBr}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiepan}$, von der wir vermuten, daß sie mit der oben genannten isotyp ist, konnte bisher nicht abgeschlossen werden, da die Kristalle an normaler Atmosphäre schnell verwittern. Für die Gitterkonstanten dieser Verbindung lieferte eine Least-square-Rechnung mit 18 Reflexen eines Einkristalls ($2\theta = 20-26^\circ$) folgende Werte: $a = 9,200(2)$ Å, $b = 12,028(2)$ Å, $c = 12,870(3)$ Å, $\beta = 120,42(1)^\circ$. Die Zelle bietet Raum für 4 Formeleinheiten, die systematische Auslöschung von Reflexen führt zu der Raumgruppe $P2_1/c$.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Bezüglich ihrer Struktur zeigen die vorliegenden Verbindungen Merkmale, die schon bei anderen Additionsprodukten des Antimon(III)-chlorids mit cyclischen Thioethern gefunden wurden. Wesentlich für die Bildung dieser Addukte, die bis jetzt nur im festen Zustand erhalten wurden, ist die Auffüllung der Koordinations-sphäre des Antimonatoms und die Ausbildung schwacher Sb—S-Bindungen. Die

Existenz der Verbindungen $\text{SbCl}_3 \cdot 1,3,5\text{-Trithian}$ [1, 2] und $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-Dithian}$ [7] zeigt, daß eine Erhöhung der Koordinationszahl am Antimonatom sowohl auf 5 als auch auf 6 möglich ist.

Die hier zu besprechende Struktur läßt sich sowohl bezüglich ihres Aufbaus als auch im Hinblick auf die Koordination des Sb-Atoms gut zwischen den beiden genannten Verbindungen einordnen: Sie zeigt, daß das Metallatom bei gleichem stöchiometrischem Verhältnis wie in dem bekannten 1,4-Dithian-Addukt [7], nämlich $\text{Sb}:\text{S}:\text{Cl} = 1:2,3$, die dort verwirklichte 5er-Koordination nicht eindeutig bevorzugt, sondern in der hier aufgeklärten Struktur ein Beispiel gibt für die Erhöhung seiner Koordinationszahl auf 6 unter Ausbildung verknüpfter Koordinationspolyeder.

Wie ein Vergleich der interatomaren Abstände zeigt, koordiniert Antimon zwar bevorzugt an 2 seiner 3 nächsten Schwefelnachbarn ($\text{Sb}-\text{S}_2: 3,13 \text{ \AA}$, $\text{Sb}-\text{S}_1: 3,23 \text{ \AA}$), jedoch wird auch das dritte Schwefelatom ($\text{Sb}-\text{S}_2': 3,40 \text{ \AA}$) in die Koordinationssphäre miteinbezogen. Dies wird deutlich bei Berücksichtigung des mittleren $\text{Sb}-\text{S}$ -Abstandes ($3,25 \text{ \AA}$) zu den drei nächsten Schwefelatomem, der dem bei [2] gefundenen Wert von $3,26 \text{ \AA}$ sehr nahe kommt. In jener Verbindung, $\text{SbCl}_3 \cdot 1,3,5\text{-Trithian}$, ist Antimon an 3 symmetrisch äquivalente Schwefelatomem koordiniert, die sein Umgebungspolyeder zu einem verzerrten Oktaeder ergänzen. Eine ähnliche Koordination findet man auch in der vorliegenden Struktur, allerdings bei niedrigerer Symmetrie, wobei zusätzlich je zwei der verzerrten Oktaeder über eine gemeinsame Kante zu Paaren verknüpft sind.

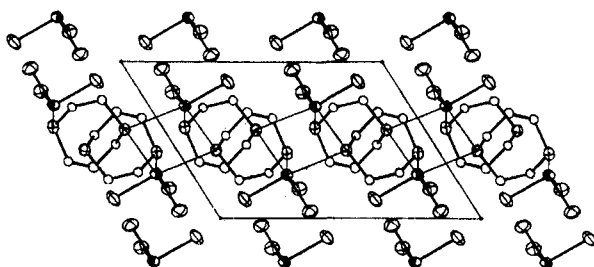


Abb. 1 Ausschnitt aus der Struktur von $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-Dithiepan}$ (Projektion auf die ac -Ebene parallel b)

Ähnlich wie im Trithian-Addukt kommt es auch hier zur Ausbildung von Schichten, die in diesem Falle parallel zur kristallographischen bc -Ebene verlaufen. Eine Projektion der Struktur parallel der Zellachse b auf die ac -Ebene (vgl. Abb. 1) läßt die Abfolge der Schichten erkennen. Im Gegensatz zu den Trithianmolekülen sind die niedersymmetrischen 1,4-Dithiepanringe jedoch nicht parallel sondern quer zur Schichtebene angeordnet. Die SbCl_3 -Moleküle sind an beiden Seiten jeder Schicht angelagert, wobei das Antimonatom zur Schichtmitte hin ausgerichtet ist und über schwache Antimon-Schwefel-Bindungen einen zweidimensionalen Zusammenhalt der Verbindungspartner bewirkt.

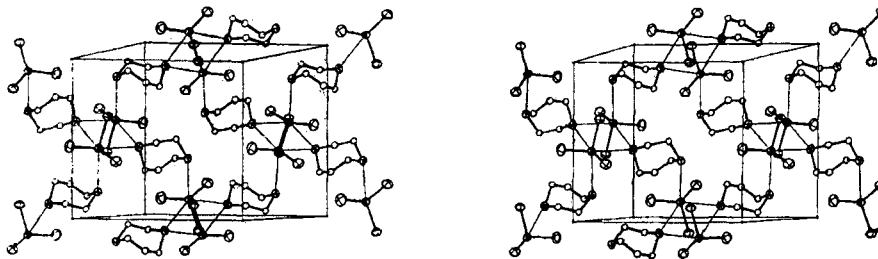


Abb. 2 Stereoskopische Darstellung der Struktur (Blickrichtung auf die bc-Ebene)

Wählt man eine andere Blickrichtung (Abb. 2), so werden innerhalb des 1,4-Dithiepanadduktes Baugruppen erkennbar, die stark an die Koordinationsverhältnisse erinnern, welche man im 2:1 Addukt von Antimontrijodid mit 1,4-Dithian findet [4]. In jener Struktur sind jeweils zwei Schwefelatome, die zwei verschiedenen 1,4-Dithianringen angehören, über zwei Antimontrihalogenidmoleküle koordinativ verbunden. Eine ähnliche „doppelte Verbrückung“ tritt vereinzelt auch hier zwischen zwei 1,4-Dithiepanringen auf, und zwar entlang den Abständen $\text{Sb}-\text{S}2$ und $\text{Sb}-\text{S}2'$. Das Atom $\text{S}1$ koordiniert nur an ein Antimonatom.

Beschreibung der Versuche

1. $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4$ -Dithiacycloheptan. 0,67 g 1,4-Dithiepan werden in 25 ml absolutem Benzol p. A. unter Erwärmen gelöst. Zur heißen Lösung werden 1,14 g SbCl_3 p. A. gegeben und solange in der Wärme gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Beim Erkalten unter Stickstoff fallen auf Zusatz von 0,5 ml n-Pentan farblose, perlmuttartig glänzende Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute an. Der Zers.-P. liegt bei 108–109°C.

Analysen: C gef. 16,66 (ber. 16,57); H 2,83 (2,76); S 17,40 (17,68); Sb 34,00 (33,61)%.
MG gef. 184 (ber. 362 für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{S}_2\text{Sb}$).

2. $\text{SbBr}_3 \cdot 1,4$ -Dithiacycloheptan. Wie oben beschrieben werden 0,67 g 1,4-Dithiepan und 1,81 g SbBr_3 in 30 ml Benzol p. A. gelöst. Beim Erkalten unter Stickstoff fallen 2,32 g (= 92,2%) der Additionsverbindung in Form farbloser Kristalle vom Zers.-P. 106°C an.

Analysen: C gef. 12,02 (ber. 12,10); H 2,08 (2,02); S 13,10 (12,92); Sb 25,3 (24,6)%.
MG gef. 252 (ber. 495,5 für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{S}_2\text{Sb}$).

3. 2 $\text{SbI}_3 \cdot 1,4$ -Dithiacycloheptan. 2,5 g SbI_3 und 0,67 g 1,4-Dithiepan werden wie oben beschrieben in 150 ml absolutem Benzol p. A. unter Rückfluß gelöst. Beim Erkalten und langsamem Einengen durch übergeleiteten Stickstoff fallen aus der Lösung nebeneinander 0,2 g (= 7,04%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 129–131°C und 1,89 g (= 66,54%) hellorange Kristalle vom Zers.-P. 135 bis 136°C aus.

Analysen der gelben Kristalle: C gef. 5,41 (ber. 5,27); H 0,92 (0,88); Sb 22,1 (21,4)%. MG gef. 384 (ber. 1139 für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{I}_6\text{S}_2\text{Sb}_2$).

Analysen der hellorangenen Kristalle: C gef. 5,37 (ber. 5,27); H 0,91 (0,88); Sb 22,0 (21,4)%. MG gef. 390 (ber. 1139 für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{I}_6\text{S}_2\text{Sb}_2$).

Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt. Da in Lösung jeweils vollständige Dissoziation erfolgt, erklären sich die zu niedrigen Werte.

Herrn Prof. Dr. J. ELLERMANN, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, danken wir für die Aufnahme der FIR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung der Untersuchungen.

Literatur

- [1] M. SCHMIDT, R. BENDER, J. ELLERMANN u. H. GÄBELEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* **437**, 149 (1977).
- [2] W. LINDEMANN, R. WÖGERBAUER u. P. BERGER, *Z. anorg. allg. Chem.* **437**, 155 (1977).
- [3] E. WEISSFLOG, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
- [4] T. BJÖRVÄTÉN, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1863 (1966).
- [5] R. J. H. CLARK u. D. M. RIPPON, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 58 (1974).
- [6] E. CHEMOUN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 2317 (1971).
- [7] G. KYEL u. R. ENGLER, *Chem. Ber.* **107**, 3444 (1974).

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1979.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. SCHMIDT, Dr. R. BENDER und Dr. C. BURSCHKA, Inst. f. Anorg.
Chemie d. Univ., Am Hubland, D-8700 Würzburg