

## Darstellung und Molekülstruktur von 2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibol

Preparation and X-ray Structure of 2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibole

Markus Wieber, Christian Burschka und Ulrich Baudis

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Z. Naturforsch. **33b**, 1051–1052 (1978); eingegangen am 2. Juni 1978

2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibole, Preparation, X-ray

Starting with  $\text{SbCl}_3$  and 1,2-benzenedithiol, one can easily obtain heterocyclic 2-chloro-1,3,2-benzodithiastibole [1], which, without isolation, can be treated with a solution of sodium methanethiolate to yield 2-methylthio-1,3,2-benzodithiastibole. Yellow crystals were obtained by recrystallization from acetonitrile. The compound was found to be monomeric in benzene solution.

The crystal structure was solved by means of X-ray diffraction methods and could be refined to an  $R$ -value of 0.03 with 870 independent reflections observed. The monoclinic unit cell contains 4 formula units, the space group is  $P2_1/c$ . The structure can be compared with that of 2-methoxy-1,3,2-benzodioxastibole, a preliminary report of which has been given [2]. The compounds are, however, not isomorphous. Interactions between neighbouring molecules in the thiastibole seem to be significantly weaker than in the corresponding oxygen compound.

Verbindungen des Typs  $\text{R}-\text{M} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{R}'$ ,  $\text{M} = \text{P, As}$ ,

kennt man als niedermolekulare, cyclische Verbindungen [3]. Dagegen sind Ester von 1,2-Diolen mit Organo-Sb- oder -Bi-Säuren ( $\text{M} = \text{Sb, Bi}$ ) schwer- oder unlösliche, nicht unzersetzt schmelzende, farblose Pulver [4, 5]. Diese Eigenschaften sind nicht auf eine herkömmliche kettenpolymere Struktur der Sb- und Bi-Verbindungen zurückzuführen, sondern darauf, daß zwischen den heterocyclischen Moleküleinheiten intermolekulare M–O-Wechselwirkungen herrschen, die unter Erhöhung der Koordinationszahl am Metall-Atom zur Ausbildung einer koordinationspolymeren Struktur führen. Dies wurde unlängst durch Aufklärung der Struktur an Einkristallen des 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibols nachgewiesen [2].

Wir interessieren uns jetzt für die Struktur des 2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibols, der analogen heterocyclischen Verbindung, bei der Sauerstoff

durch Schwefel ersetzt ist. Es sollte untersucht werden, welchen Einfluß die gegenüber der M–O-Bindung geringere Polarität der M–S-Bindung auf die Kristallstruktur hat und ob in der Schwefelverbindung ebenfalls assoziierte Moleküle erkennbar sind.

Von früheren Untersuchungen [4, 5] her ist bekannt, daß bei Ersatz der Sauerstoffatome durch Schwefelatome in Organo-Sb- und -Bi-Verbindungen meist farbige, lösliche, z. T. relativ niedrig und unzersetzt schmelzende Verbindungen resultieren, die in benzolischer Lösung monomer vorliegen. Schon diese Eigenschaften legen nahe, daß schwefelhaltigen Sb- und Bi-Heterocyclen nur erheblich schwächere zwischenmolekulare Bindungskräfte zukommen. In Übereinstimmung mit diesen Befunden ergaben Abstandsberechnungen innerhalb der Struktur des 2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibols keine derart kurzen intermolekularen Distanzen, daß die Annahme starker koordinativer Bindungen zwischen benachbarten Molekülen gerechtfertigt wäre. Die intramolekularen Abstände zwischen Antimon und Schwefel betragen: Sb–S1 2,47 Å, Sb–S2 2,43 Å und Sb–S3 2,46 Å; als kürzeste intermolekulare Abstände wurden folgende Werte ermittelt: Sb–S1' 3,24 Å, Sb–S2'' 3,72 Å.

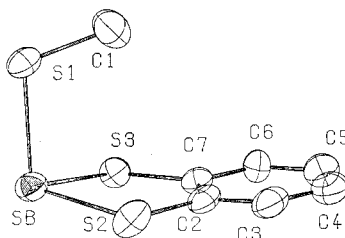


Abb. 1. Gerüststruktur von 2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibol.

Die Molekülstruktur (vgl. Abb. 1) ist der für das Oxastibol gefundenen sehr ähnlich. Die Bindungswinkel am Antimon betragen  $\text{S2}-\text{Sb}-\text{S3}$   $86,0^\circ$ ,  $\text{S1}-\text{Sb}-\text{S2}$   $98,1^\circ$  und  $\text{S1}-\text{Sb}-\text{S3}$   $97,3^\circ$ .

Elementarzelle:  $a = 12,585(1)$  Å,  $b = 5,391(1)$  Å,  $c = 11,537(1)$  Å;  $\beta = 114,03(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ .

### Arbeitsvorschrift

**A:** 4,56 g (20 mmol)  $\text{SbCl}_3$  werden in 50 ml Benzol gelöst. Man läßt 2,84 g (20 mmol) 1,2-Benzoldithiol [6], gelöst in ca. 30 ml Benzol, innerhalb 45 min unter Rühren zutropfen. Um Nebenreaktionen des oxidationsempfindlichen Thiols zu vermeiden, wird unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Man erhitzt die klare, gelbe Lösung bis zum schwachen Rückfluß und leitet 3 h lang einen kräftigen Stickstoffstrom ein, um HCl-Gas auszutreiben.

**B:** Unter Stickstoffatmosphäre werden 0,46 g (20 mmol) Natrium in ca. 30 ml abs. Ethanol aufgelöst. In die entstandene Natriumethylatlösung

leitet man einen geringen Überschuß an Methanthiol ein.  $\text{CH}_3\text{SH}$  kann bequem durch Reduktion von Methyldisulfid mit  $\text{Zn}/\text{HCl}$  gewonnen werden; das Gas wird über  $\text{CaCl}_2$  geleitet und getrocknet. Die entstandene Lösung von  $\text{NaSCH}_3$  in Ethanol wird anschließend zur Reaktionslösung aus Vorschrift A getropft. Das Produkt fällt als feiner, gelber Niederschlag aus, der in der Hitze weitgehend in Lösung geht.

#### 2-Methylthio-1.3.2-benzodithiastibol

Gelbe Kristalle, löslich in der Hitze in Benzol, Toluol, Ethanol, Acetonitril u. a., in der Kälte in DMSO. Gut umkristallisierbar aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ , weniger gut aus Benzol. Ausb. 4,9 g (80%), Schmp. 123 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6/\text{CCl}_4$ ; TMS):  $\delta = 2,30$  ppm (s, S- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 6,66$ – $7,33$  ppm (sym. Multiplett,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{S}_3\text{Sb}$ , Mol.-Masse 309,0 (gef. 305, kryoskopisch in Benzol; 308, aus dem Massenspektrum, bezogen auf  $^{121}\text{Sb}$ ).

Ber.	C 27,2	H 2,28	S 31,1	Sb 39,4,
Gef.	C 27,3	H 2,31	S 32,0	Sb 39,0.

Wird 3.4-Toluoldithiol (Merck) als Thiolkomponente eingesetzt, so erhält man in analoger Weise

#### 5-Methyl-2-methylthio-1.3.2-benzodithiastibol

Gelbe Kristallnadeln, löslich in der Hitze in Benzol, Toluol,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , in der Kälte in DMSO. Umkristallisierbar aus Benzol/Ethanol oder aus Toluol. Die Substanz kristallisiert schlechter, es bilden sich feine Nadeln, die zur Röntgenstrukturanalyse weniger geeignet sind. Ausb. 4,8 g (75%), Schmp. 132 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6/\text{CDCl}_3$ ; TMS):  $\delta = 2,26$  ppm (s) und 2,30 ppm (s), S- $\text{CH}_3$  und C- $\text{CH}_3$ . Die Zuordnung dieser nur um 2,5 Hz voneinander getrennten Singulets ist nicht eindeutig. In DMSO- $d_6/\text{CCl}_4$  fallen die beiden Signale bei 2,30 ppm zusammen.  $\delta = 6,50$ – $6,80$  ppm und 7,10– $7,26$  ppm (charakt. Multiplett der  $\text{C}_6\text{H}_3$ -Protonen).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{S}_3\text{Sb}$ , Mol.-Masse 323,0 (gef. 330, kryoskopisch in Benzol; 322, aus dem Massenspektrum, bezogen auf  $^{121}\text{Sb}$ ).

Ber.	C 29,7	H 2,81	S 29,8	Sb 37,7,
Gef.	C 29,5	H 2,83	S 30,7	Sb 37,5.

- [1] H. P. Brown und J. A. Austin, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2054 (1941).  
 [2] M. Wieber, N. Baumann und Ch. Burschka, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1215 (1977).  
 [3] G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York 1972; G. O. Doak und L. F. Freedman, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony*

- and Bismuth, Wiley-Interscience, New York 1970.  
 [4] M. Wieber und N. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408**, 261 (1974).  
 [5] M. Wieber und U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 40 (1976).  
 [6] A. Ferretti, *Organic Synthesis, Coll. Vol. V*, S. 419, J. Wiley, New York 1973.