

## Methylbis(dithiocarbamato)stibane Synthese und Kristallstruktur

M. WIEBER\*, D. WIRTH, J. METTER und CH. BURSCHKA

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

**Inhaltsübersicht.** Die Titelverbindungen können durch Reaktion von Methyl dibromstiban mit Natriumdithiocarbamaten bei tiefen Temperaturen ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) erhalten werden. Bezüglich seiner Kristallstruktur läßt sich  $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  gut zwischen dem entsprechenden Bismutan  $\text{CH}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  und dem Arsan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  einordnen. Anzeichen für ungewöhnliche intermolekulare Wechselwirkungen sind bei dieser Verbindung nicht zu erkennen.

### Methylbis(dithiocarbamato)stibanes. Synthesis and Crystal Structure

**Abstract.** The title compounds are obtained by reaction of methyl dibromostibane with the sodium dithiocarbamates in methanol at low temperature ( $-78^{\circ}\text{C}$ ). The crystal structure of  $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  as elucidated by X-ray diffraction shows no special intermolecular interactions. It can be compared to that of the corresponding bismutane  $\text{CH}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  and the arsane  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ .

### Einleitung

Aus der Klasse der Organostibane und -bismutane  $\text{R-M-L}_2$  mit potentiell zweizähligen Thioliganden L, wie Xanthogenaten und Dithiocarbamaten, haben wir schon mehrere Vertreter synthetisiert und röntgenographisch untersucht, wobei uns die Koordination des Metallatoms besonders interessierte. Bisher fanden wir, daß sich die Thioliganden — anders als im schon länger bekannten Arsan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  [1] — annähernd koplanar ausrichten, so daß das Metallatom in der Ebene eines planaren Schwefelvierecks liegt, auf dem die Metall-C-Bindung nahezu senkrecht steht. In den Strukturen von  $\text{CH}_3\text{-Sb}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  [2] und  $\text{CH}_3\text{-Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  [3] gibt es darüber hinaus starke Hinweise für die Einbeziehung eines fünften Schwefelatoms in die Koordinationssphäre des Metalls und zwar über intermolekulare Metall-Schwefel-Kontakte.

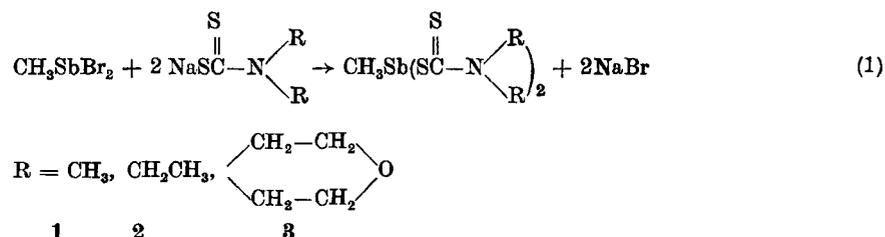
Ob diese bei ähnlichen Verbindungen regelmäßig auftreten oder ob sie an bestimmte Packungseffekte gebunden sind, hoffen wir durch Strukturuntersuchungen weiterer Beispiele klären zu können.

Für einen Vergleich mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  und  $\text{CH}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  geeignet erschienen uns entsprechende Stibane.

### Synthese und Eigenschaften von Methylbis(dithiocarbamato)stibanen

Während NAGASAWA und MAEDA Methylchlorstiban mit Natriumdithiocarbamaten umsetzten [4], konnten MEINEMA und NOLTES einige Verbindungen durch Einschlebung von CS<sub>2</sub> in Organodiaminostibane darstellen [5].

Ähnlich wie erstgenannte Autoren, konnten wir nach



Methylbis(dithiocarbamato)stibane durch Umsetzung von Methyl dibromstiban mit Natriumdithiocarbamaten in Methanol oder Ethanol bei -78 °C und unter Stickstoff synthetisieren. Die Verbindungen 1-3 fallen dabei aus der Reaktionslösung aus. Durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petrolether 30/50 im Verhältnis 1:2 oder aus Ethanol, erhält man bei allen drei Verbindungen hellgelbe Kristalle. Sie sind relativ luftbeständig, kaum hydrolyseempfindlich und liegen, wie Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen, in Lösung monomolekular vor. Sie lösen sich gut in mäßig polaren Lösungsmitteln, wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> und Benzol. In stark polaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen und Ether, sind sie schwer löslich, während sie in unpolaren Lösungsmitteln, wie gesättigten Kohlenwasserstoffen, unlöslich sind.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden in Benzol aufgenommen, sie zeigen die erwarteten Signale - s. Experimentaltel.

Tabelle 1 IR-Banden der Verbindungen 1-3

| Verbindung | $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ | Intensität | Zuordnung                          |
|------------|------------------------|------------|------------------------------------|
| 1          | 1500                   | sst        | $\nu_{\text{C}\cdots\text{N}}$     |
|            | 1140                   | st         | $\text{N}-\text{C}=\text{S}$       |
|            | 980                    | sst        | $\nu_{\text{CS}_2}$                |
| 2          | 1495                   | sst        | $\nu_{\text{C}\cdots\text{N}}$     |
|            | 1145                   | } sst      | $\nu_{\text{N}-\text{C}=\text{S}}$ |
|            | 1095                   |            |                                    |
|            | 996                    | sst        | $\nu_{\text{as}} \text{CS}_2$      |
|            | 918                    | st         | $\nu_{\text{s}} \text{CS}_2$       |
| 3          | 1465                   | st         | $\nu_{\text{C}\cdots\text{N}}$     |
|            | 1120                   | m          | $\nu_{\text{N}-\text{C}=\text{S}}$ |
|            | 1025                   | st         |                                    |
|            | 995                    | sst        |                                    |

IR-Spektren. Die IR-Spektren wurden in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. Charakteristisch für alle 3 Verbindungen ist die starke Bande im Bereich von  $1460-1500\text{ cm}^{-1}$ , die der C—N-Bindung zugeordnet werden kann (Tab. 1). Der Wert liegt zwischen den Werten für eine C=N-Doppelbindung und einer C—N-Einfachbindung. Daraus kann man schließen, daß die C—N-Bindung in den Verbindungen 1–3 einen gewissen Doppelbindungsanteil besitzt [6]. Im Bereich  $950-1000\text{ cm}^{-1}$  tritt bei allen 3 Verbindungen nur jeweils eine Bande auf. Sie läßt sich der  $\text{CS}_2$ -Gruppe zuordnen. Aus der Lage der Bande läßt sich schließen, daß bei allen 3 Verbindungen eine symmetrische zweizählige Koordination vorhanden ist [5, 7], wie auch aufgrund von Antimon-121-Mößbauer-Spektren ähnlicher Verbindungen vermutet wurde [8].

#### Strukturaufklärung mit Röntgenbeugung

Für Röntgendiffraktometermessungen geeignete Einkristalle von  $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$  waren aus Ethanol zu erhalten. Eine least-squares-Rechnung mit 25 zentrierten Reflexen eines etwa  $0,2 \times 0,2 \times 0,4\text{ mm}$  großen Exemplars im Bereich  $2\theta = 22-30^\circ\text{C}$  ergab in Verbindung mit Drehkristallaufnahmen eine monokline Elementarzelle mit  $a = 9,567(2)$ ,  $b = 14,231(1)$ ,  $c = 13,837(2)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,25(2)^\circ$  (Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $\lambda = 0,71069\text{ \AA}$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator), die Raum für 4 Formeleinheiten bietet ( $\rho_r = 1,58$ ,  $\rho_{\text{pykn}} = 1,56\text{ mg/mm}^3$ ) Auf Grund der systematischen Auslöschung von Reflexen  $0k0$  mit  $k = 2n + 1$  und  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  war das Vorliegen der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  (No. 14) zu erkennen.

Vermessen wurden im Bereich von  $2\theta = 5-48^\circ$  insgesamt 3198 Reflexintensitäten ( $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 0,7^\circ$ ), von denen 2864 symmetrieunabhängig und 2679 als beobachtet klassifiziert waren ( $I_o \geq 3\sigma(I_o)$ ). Nachdem sich die Koordinaten für Antimon einer Pattersonsynthese entnehmen ließen, gelang es, die leichteren Atome über Fourier- und Differenzfouriersynthesen zu lokalisieren.

Tabelle 2 Strukturparameter für  $\text{CH}_3\text{Sb SCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , mit isotropen Temperaturfaktoren

| Atom | x          | y          | z          | Beq [ $\text{\AA}^2$ ] |
|------|------------|------------|------------|------------------------|
| Sb   | 0,33577(5) | 0,47058(3) | 0,29247(3) | 3,63(2)                |
| S1   | 0,2328(2)  | 0,4637(1)  | 0,1039(1)  | 3,7(1)                 |
| S2   | 0,2558(2)  | 0,6395(1)  | 0,2548(1)  | 3,7(1)                 |
| S3   | 0,3689(2)  | 0,2883(1)  | 0,1976(1)  | 4,1(1)                 |
| S4   | 0,3827(2)  | 0,5923(1)  | 0,4659(1)  | 4,8(1)                 |
| N1   | 0,1884(6)  | 0,2974(4)  | 0,0166(4)  | 3,8(2)                 |
| N2   | 0,2767(6)  | 0,7604(4)  | 0,4023(4)  | 3,9(2)                 |
| C1   | 0,5521(8)  | 0,5022(6)  | 0,2833(6)  | 4,6(3)                 |
| C2   | 0,2581(7)  | 0,3432(4)  | 0,1002(4)  | 3,4(3)                 |
| C3   | 0,2080(9)  | 0,1962(5)  | 0,0017(6)  | 5,1(4)                 |
| C4   | 0,0990(11) | 0,1374(6)  | 0,0348(8)  | 7,3(5)                 |
| C5   | 0,0852(8)  | 0,3461(5)  | -0,0674(5) | 4,1(3)                 |
| C6   | 0,1601(9)  | 0,3837(6)  | -0,1435(5) | 5,5(4)                 |
| C7   | 0,3042(7)  | 0,6726(4)  | 0,3775(4)  | 3,4(3)                 |
| C8   | 0,2229(8)  | 0,8333(5)  | 0,3230(6)  | 4,9(4)                 |
| C9   | 0,0646(10) | 0,8404(7)  | 0,3010(7)  | 6,5(5)                 |
| C10  | 0,3095(8)  | 0,7934(5)  | 0,5083(5)  | 4,9(4)                 |
| C11  | 0,4641(9)  | 0,8329(7)  | 0,5414(6)  | 6,1(4)                 |

Wasserstoff blieb dabei unberücksichtigt. Die Verfeinerung des Modells mit 163 Variablen über least-squares Verfahren konvergierte bei einem R-Wert von  $R = 0,044$  (0,046),  $R_2 = 0,070$  (0,070) für 2679 (2863) 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  $\leq 0,68 \text{ e}/\text{\AA}^3$  auf. Alle Rechnungen wurden mit Programmen des Syntes-XTL-Systems erstellt unter Verwendung analytisch approximierter Atomformfaktoren für ungeladene Atome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sind unter Angabe der Autoren und der Zeitschrift unter der Hinterlegungs-Nr. 50855 beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, erhältlich.

Tabelle 3 Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel in [ $^\circ$ ] in der Kristallstruktur von  $\text{CH}_3\text{Sb}[\text{SCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

|           |           | Ligand A  |           | Ligand B |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| Sb—C1     | 2,152(8)  | Sb—S1     | 2,554(2)  | Sb—S2    | 2,538(2)  |
| Sb—S4'    | 3,847(2)  | Sb—S3     | 2,960(2)  | Sb—S4    | 2,904(2)  |
|           |           | C2—S3     | 1,688(6)  | C7—S2    | 1,712(6)  |
|           |           | C2—S1     | 1,734(6)  | C7—S4    | 1,707(6)  |
|           |           | C2—N1     | 1,352(8)  | C7—N2    | 1,339(8)  |
|           |           | N1—C5     | 1,497(9)  | N2—C8    | 1,505(9)  |
|           |           | N1—C3     | 1,474(9)  | N2—C10   | 1,497(9)  |
|           |           | C5—C6     | 1,510(11) | C8—C9    | 1,473(12) |
|           |           | C3—C4     | 1,493(13) | C10—C11  | 1,542(12) |
| S1—Sb—S3  | 64,52(5)  | Cl—Sb—S1  | 94,7(2)   |          |           |
| S1—Sb—S2  | 78,80(6)  | Cl—Sb—S2  | 92,0(2)   |          |           |
| S2—Sb—S4  | 65,27(6)  | Cl—Sb—S3  | 87,0(2)   |          |           |
| S4—Sb—S3  | 151,38(5) | Cl—Sb—S4  | 88,0(2)   |          |           |
| S4—Sb—S3  | 93,02(5)  | Cl—Sb—S4' | 67,8(2)   |          |           |
| S4'—Sb—S4 | 59,20(5)  |           |           |          |           |

### Diskussion

Wie schon aufgrund spektroskopischer Ergebnisse vermutet, sind die Thioliganden auch in der vorliegenden Struktur asymmetrisch chelatartig gebunden. Die Fragmente  $\text{S4S2C7N1C8C10}$  und  $\text{S1S3C2N2C5C3}$  sind mit guter Näherung planar (größte Abweichung von der besten Ebene:  $0,13(1) \text{ \AA}$  bzw.  $0,07(1) \text{ \AA}$ ) und schließen miteinander einen Winkel von  $19,1^\circ$  ein. Das Metallatom liegt dabei exakt (Abweichung  $0,052(1) \text{ \AA}$ ) in der von den 4 Schwefelatomen aufgespannten Ebene (vgl. Abb. 1), auf der die Metall-C-Bindung annähernd senkrecht steht.

Die in dieser Ebene befindliche Koordinationslücke ermöglicht, ebenso wie bei  $\text{CH}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  [3], die paarweise Annäherung zentrosymmetrisch zueinander orientierter Moleküle, so daß das Metall an ein zusätzliches Schwefelatom (in Abb. 1  $\text{S4}'$ ) des Nachbarmoleküls koordinieren kann. Der Metall-Schwefel-Abstand liegt hier mit  $3,847(2) \text{ \AA}$  jedoch nur knapp unter der Summe der van der Waals-Radien von Antimon ( $2,28 \text{ \AA}$ ) und Schwefel ( $1,85 \text{ \AA}$ ) und spricht somit nicht für eine bindende Wechselwirkung — ebenso wie in der Kristallstruktur des Arsins  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  [1]. Während sich in letzterer zentrosymmetrisch zueinander orientierte Moleküle nur bis auf  $4,1 \text{ \AA}$  nähern, sind die entsprechenden

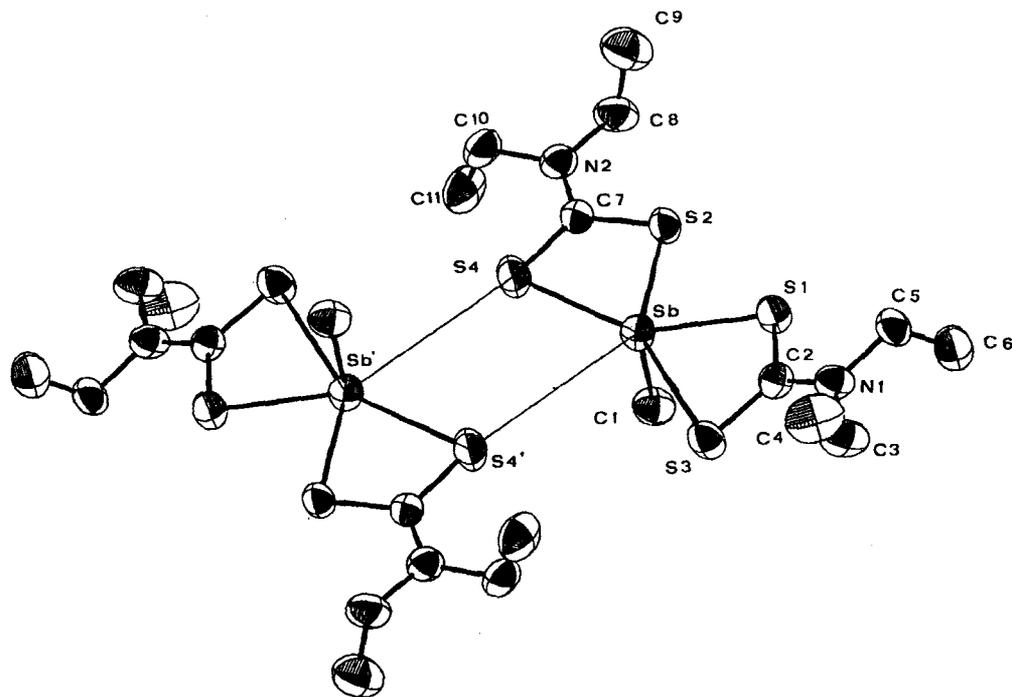


Abb. 1. Zentrosymmetrische Anordnung zweier Moleküle in der Kristallstruktur von  $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$

Abstände in  $\text{CH}_2\text{Sb}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  [2] mit 3,35 Å und in  $\text{CH}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  [3] mit 3,27 Å deutlich kürzer. Eine Auswirkung dieser Unterschiede auf die intramolekulare Anordnung der Liganden ist bisher nicht zu erkennen. Das freie Elektronenpaar scheint auch in dieser Struktur die Halbsphäre gegenüber der Metall-C-Bindung zu beanspruchen. In diesem letzten Punkt stimmen alle bisher von uns aufgeklärten Monoorgano-Vb Element-Verbindungen überein, so daß eine begrenzte Voraussage hinsichtlich der Molekülstruktur weiterer Vertreter dieser Klasse möglich erscheint.

#### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auf einem Varian T-60 gemessen. Als Standard diente Benzol. (7,27 ppm bezogen auf TMS). Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer 283 aufgenommen. C, H und N-Werte wurden mittels Verbrennungsanalyse, Sb-Werte durch Flammenspektroskopie ermittelt.

Methyldibromstiban wurde nach bekannten Vorschriften hergestellt [9].

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von Methyldibromstiban in abs. Methanol tropfte man eine Lösung des Natriumsalzes der Dithiocarbamate bei  $-78^\circ\text{C}$  zu. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und in Methylenechlorid aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Unlöslichen wurde das Produkt durch Petrolether 30/50 ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Methylbis(dimethyldithiocarbamato)stiban (1).  $C_7H_{15}SbN_2S_4$  (377,22) umkrist. aus EtOH; Ausbeute 75%; Smp. 147°C mit exothermer Zersetzung; 21,96 C (ber. 22,29); 3,96 H (4,00); 7,24 N (7,43); 32,1 Sb (32,3%);  $^1H$ -NMR: ( $C_6H_6$ ):  $CH_3Sb$  2,2 ppm (s; 3 H);  $N-CH_2$  2,9 ppm (s; 12 H).

Methylbis(diethyldithiocarbamato)stiban (2).  $C_{11}H_{23}SbN_2S_4$  (433,33) umkrist. aus EtOH; Ausbeute 80%; Smp. 111°C — ab 125°C exothermer Zersetzung; 30,45 C (30,49); 5,36 H (5,35); 6,37 N (6,46); 28,4 Sb (28,1%);  $^1H$ -NMR: ( $C_6H_6$ ):  $CH_3Sb$  2,1 ppm (s; 3 H);  $C-CH_3$  1,0 ppm (t; 12 H);  $N-CH_2$  3,5 (q; 8 H).

Methylbis(morpholinodithiocarbamato)stiban (3).  $C_{11}H_{19}SbN_2O_2S_4$  (461,29) umkrist. aus EtOH; Smp. 157°C mit endothermer Zersetzung; 28,78 C (28,64); 4,10 H (4,15); 6,05 N (6,07); 36,3 Sb (26,4%);  $^1H$ -NMR: ( $C_6H_6$ ):  $CH_3-Sb$  2,2 ppm (s; 3 H);  $N-CH_2$  3,2 ppm (t, 8 H);  $O-CH_2$  3,7 (t; 8 H).

Dem Fond der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die wertvolle Unterstützung der Arbeit.

### Literatur

- [1] BALLY, R.: Acta Crystallogr. 23 (1967) 295.
- [2] WIEBER, M.; WIRTH, D.; BURSCHKA, CH.: Z. anorg. allg. Chem. 505 (1983) 141.
- [3] WIEBER, M.; BURSCHKA, CH.: Z. Naturforsch. 34b (1979) 1037.
- [4] NAGASAWA, M.; MAEDA, T.: Ihara Agricultural Chemical Co. Japan. P. 8117 (63) (1959) C.A. 59 (1963) 11273.
- [5] MEINEMA, H. A.; NOLTES, J. G.: J. Organomet. Chem. 25 (1970) 139/48.
- [6] KELLNER, R.; PROKOPOWSKI, P.; MALISSA, H.: Anal. Chim. Acta 68 (1974) 401.
- [7] MONOUSSAKIS, G. E.; TSIPIS, C. A.: J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 743.
- [8] STEVENS, J. G.; TROOSTER, J. M.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 740.
- [9] WIEBER, M.; WIRTH, D.; FETZER, I.: Z. anorg. allg. Chem. 505 (1983) 134.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1984.

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