

Synthese und Struktur einiger Methyl(dicarboxilato)sibane

Syntheses and Structure of Some Methyl(dicarboxilato)sibanes

Markus Wieber*, Dieter Wirth und Christian Burschka

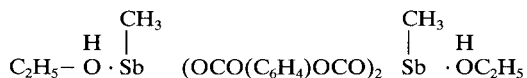
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Z. Naturforsch. **39b**, 600–603 (1984); eingegangen am 22. Dezember 1983

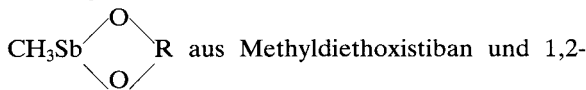
Methyldiethoxisibane, Methyl(maleato)sibane, Methyl(phthalato)sibane, X-Ray

Methyldiethoxisibane and maleic or phthalic acid in a ratio of 1:1 in ethanolic solution at -78°C react to give methyl(maleato)sibane (**1**) and methyl(phthalato)sibane (**2**) respectively. At room temperature polymeric compounds of the same analytical composition are obtained (**1a** and **2a**).

The crystal structure of the solid methyl(phthalato)sibane **2** was determined by X-ray diffraction. It shows that the central antimony atom is hexacoordinated by addition of a solvate ethanol. The correct formula for the solid should be

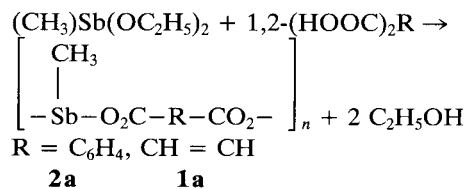


Organoantimonderivate von zweibasigen organischen Säuren waren bis vor kurzem unbekannt. H. Schmidbaur *et al.* konnten als erste Vertreter Tetramethylstiboniumphthalat, -salicylat und -maleat synthetisieren und strukturanalytisch untersuchen [1]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über cyclische Ester der methylstibonigen Säure konnten wir schon vor längerer Zeit Verbindungen des Typs



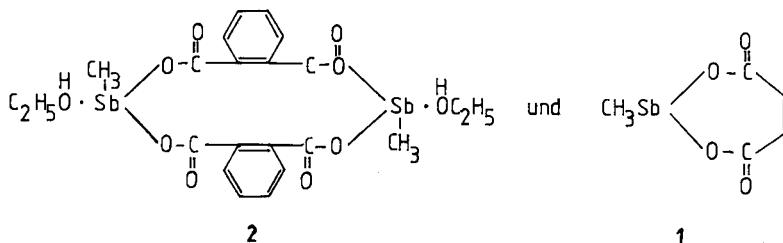
Diolen herstellen [2]. Ferner haben wir kürzlich über die Synthese von gemischten Anhydriden von methylstiboniger Säure und Essigsäure bzw. Benzoesäure $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ berichtet [3]. Im Rahmen dieser Arbeiten schien es interessant, die Untersuchungen auch auf 1,2-Dicarbonsäuren auszudehnen.

Die Reaktion



von Methyldiethoxisiban mit Maleinsäure oder Phthalsäure in Ethanol bei Raumtemperatur führt zu völlig unlöslichen, amorphen Produkten der analytischen Zusammensetzung **1a** bzw. **2a**.

Wird die Reaktion dagegen in dem selben Lösungsmittel bei -78°C durchgeführt, so erhält man die in ihren Eigenschaften von **1a** und **2a** völlig verschiedenen Produkte **2** bzw. **1**:



* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Markus Wieber.

Eigenschaften von 1 und 2

1 fällt bei der Reaktion als amorphes Pulver an. Es läßt sich im Ölpumpenvakuum bei einer Badtemperatur von *ca.* 60 °C unzerstört sublimieren und schmilzt unter Zersetzung bei 74 °C. **2** erhält man bei der Reaktion direkt kristallin. Es schmilzt unter Zersetzung bei 127 °C. Beide Substanzen sind luftstabil und werden von Wasser nur sehr langsam angegriffen. Sie sind in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, in polaren schwerlöslich, aber in komplexierenden Lösungsmitteln wie DMSO oder HMPT sehr gut löslich.

¹H-NMR-Spektren in *d*₆-DMSO (TMS = Standard) zeigen die erwarteten Signale:

- 1:** δ Sb-CH₃ = 1,0 (s) ppm; δ CH = 6,2 (s) ppm.
2: δ Sb-CH₃ = 1,03 (s) ppm; δ C-CH₃ = 1,17 (t) ppm;
 δ CH₂ (q) = 3,5 ppm; δ C₆H₄ = 7,5 (m) ppm.

Die chemische Verschiebung für die Sb-CH₃-Gruppe ist mit diesen Werten etwas kleiner als in den offenkettigen Methyl(di(carboxilato)stibanen [3]. IR-Spektren in Nujolverreibung zeigen Carbonylschwingungen [in cm⁻¹] bei **1:** 1630 (sst); **2:** 1620, 1610 (sst); **1a:** 1620 (sst); **2a:** 1591 (sst). Aus diesen Frequenzen wird auf eine Beteiligung beider Carbonsauerstoffe an der Bindung geschlossen.

Untersuchungen zur Kristallstruktur von 2

Verbindungen des Antimons mit multifunktionalen sauerstoffhaltigen Liganden erscheinen im Hinblick auf ihre Struktur besonders interessant, da hier aufgrund der Kombination starker Donoren mit einem Lewis-aciden Metallzentrum die Bildung oligomerer oder polymerer Aggregate erwartet werden kann. Hinweise darauf sind bei den hier beschriebenen Produkten vor allem durch ihre Schwerlöslichkeit in polaren Lösungsmitteln gegeben. Löslichkeit durch Aufbrechen intermolekularer Bindungen ist dementsprechend nur mit Lösungsmitteln ähnlich hoher Donorfähigkeit zu erzielen. Gut kristallin konnte bisher nur **2** erhalten werden, in dem eine Koordinationsstelle am Sb-Atom durch Ethanol blockiert ist, was die Bildung von ketten- oder netzförmigen Polymeren verhindert.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50673, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Röntgenographische Untersuchungen wurden an einem Einkristall von 0,15×0,15×0,2 mm Größe vorgenommen (Syntex-P2₁-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, $T = ca. 295 \text{ K}$). Drehaufnahmen und 20 zentrierte Reflexe in Bereich $23^\circ < 2\theta < 27^\circ$ führten über eine least-squares-Rechnung zu einer triklinen Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 8,526(2) \text{ \AA}$, $b = 9,102(2) \text{ \AA}$, $c = 9,700(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 69,74(1)^\circ$, $\beta = 77,57(1)^\circ$, $\gamma = 62,54(1)^\circ$, die Raum für 2 Formeleinheiten SbO₄C₉H₇·C₂H₅OH bietet ($\rho_{\text{r0}} = 1,84 \text{ mg/mm}^3$). Intensitätsmessungen (ω -scan, $\Delta\omega = 1,5^\circ$) im Bereich $4^\circ < 2Q < 50^\circ$ umfaßten 2349 Reflexe, von denen 2176 symmetrieunabhängig und 2054 als beobachtet klassifiziert waren ($I_0 \geq 3\sigma(I_0)$). Die erfolgreiche Lösung in der Raumgruppe P $\bar{1}$ ergab die Zentrosymmetrie der Struktur. Die angegebenen Atomparameter (vgl. Tab. I) wurden nach Verfeinerung über least-squares-Verfahren mit 166 Variablen bei einem *R*-Wert von $R_1 = 0,020$ $R_2 = 0,026$ ($R_1 =$

Tab. I. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren $Beq [\text{\AA}^2]$ in der Kristallstruktur von **2**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Beq
Sb	0,07773(3)	1,10056(2)	0,23322(2)	3,33(1)
O1	0,2636(3)	1,2846(3)	0,1691(3)	4,2(1)
O2	-0,0027(3)	0,9250(3)	0,2065(2)	4,3(1)
O3	-0,0758(4)	0,9176(3)	0,4381(3)	5,7(1)
O4	-0,1632(3)	0,8768(2)	-0,0114(2)	3,3(1)
O5	0,0890(3)	0,6382(3)	0,0417(2)	3,9(1)
C1	0,3251(5)	0,8938(4)	0,2936(4)	4,5(2)
C2	-0,0725(5)	0,8690(4)	0,3341(4)	4,0(1)
C3	-0,1479(4)	0,7450(4)	0,3478(3)	3,4(1)
C4	-0,2181(5)	0,6802(4)	0,4853(4)	4,3(2)
C5	-0,2785(5)	0,5565(5)	0,5078(4)	4,5(2)
C6	-0,2714(5)	0,4973(4)	0,3927(4)	4,3(2)
C7	-0,2015(5)	0,5610(4)	0,2551(3)	3,8(1)
C8	-0,1403(4)	0,6847(4)	0,2310(3)	3,0(1)
C9	-0,0591(4)	0,7352(4)	0,0780(3)	3,5(1)
C10	0,4365(6)	1,2461(6)	0,0957(5)	5,8(2)
C11	0,5564(7)	1,2637(9)	0,1682(7)	9,3(4)
HO1	0,201(0)	1,408(0)	0,136(0)	6,0(0)
H11	0,394(0)	0,922(0)	0,327(0)	6,0(0)
H12	0,388(0)	0,852(0)	0,208(0)	8,0(0)
H13	0,305(0)	0,799(0)	0,373(0)	8,0(0)
H41	-0,194(4)	0,709(0)	0,573(4)	4,0(0)
H51	-0,320(5)	0,510(4)	0,605(4)	4,0(0)
H61	-0,328(5)	0,421(4)	0,392(4)	4,0(0)
H71	-0,217(4)	0,536(4)	0,170(4)	4,0(0)
H101	0,489(0)	1,127(0)	0,102(0)	6,0(0)
H102	0,425(0)	1,331(0)	-0,024(0)	6,0(0)
H113	0,673(0)	1,242(0)	0,101(0)	6,0(0)
H111	0,585(0)	1,175(0)	0,266(0)	8,0(0)
H112	0,509(0)	1,378(0)	0,182(0)	8,0(0)

Tab. II. Auswahl der interatomaren Abstände [Å] und Winkel [°] mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern.

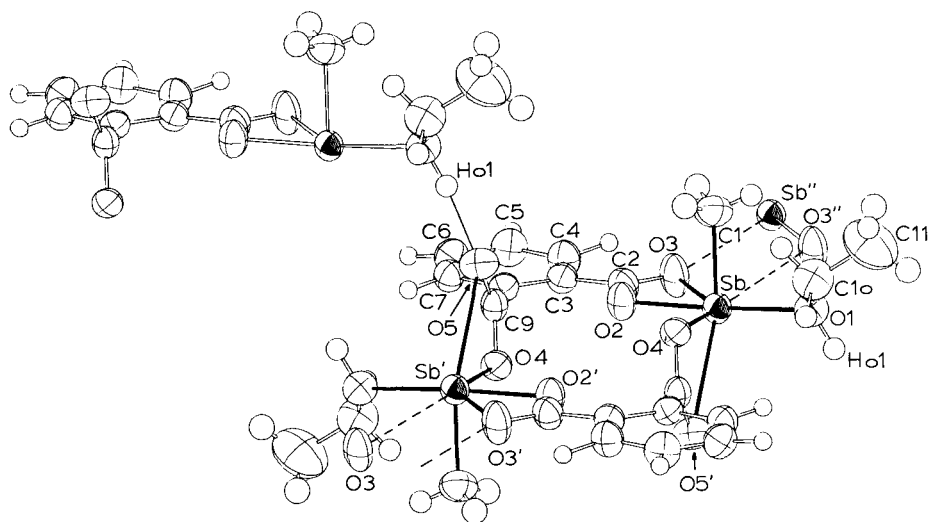
Sb—O1	2,647(3)	O1—Sb—C1	82,3(1)
Sb—O2	2,113(3)	O2—Sb—C1	88,8(1)
Sb—O3	2,652(3)	O3—Sb—C1	88,4(1)
Sb—O4'	2,088(2)	O4—Sb—C1	89,8(1)
Sb—O5'	2,985(2)	O3'—Sb—C1	78,4(1)
Sb—O3"	3,132(2)	O5—Sb—C1	137,8(1)
Sb—C1	2,107(4)	O3—Sb—O3"	62,1(1)
C2—O2	1,293(4)	O3"—Sb—O1	86,2(1)
C2—O3	1,224(4)	O2—Sb—O3	53,1(1)
C9—O4	1,305(4)	O4—Sb—O5	48,5(1)
C9—O5	1,223(4)	O4—Sb—O1	75,0(1)
C10—O1	1,431(6)	O4—Sb—O2	82,5(1)
C2—C3	1,494(6)	O2—C2—O3	120,4(4)
C3—C4	1,387(5)	O4—C9—O5	124,4(3)
C4—C5	1,377(6)		
C5—C6	1,378(5)		
C6—C7	1,383(5)		
C7—C8	1,380(5)		
C8—C9	1,507(4)		
C8—C3	1,398(4)		

0,022, $R_2 = 0,026$) für 2054 (2176) Reflexe erhalten. Eine Auswahl der resultierenden Abstände und Winkel enthält Tab. II. Das Numerierungsschema ist aus der Fig. 1 ersichtlich, die auch die Koordination veranschaulicht.

Wie die Strukturparameter bekannter Sb(III)-Carboxylate [5, 6] erwarten lassen, koordinieren die Carboxylgruppen (mit den Atomen O2, O3 und O4, O5) auch in der vorliegenden Verbindung chelatartig asymmetrisch an das Metallatom, wobei eines der beteiligten Sauerstoffatome (O3) bei einem Abstand

von Sb—O3" von 3,132(2)° zusätzlich eine schwache intermolekulare koordinative Bindung zu einem zweiten Metallzentrum erkennen läßt.

Über die kurzen Sb—O-Abstände, an denen Carboxylat-Sauerstoff beteiligt ist (O₂ und O₄, vgl. Tab. I), sind jeweils zwei asymmetrische Einheiten der Struktur zu einem zentrosymmetrischen Dimeren verknüpft. Sie sind nur geringfügig länger als entsprechende Abstände vergleichbarer Strukturen, z. B. der von Sb(O₂CCH₃)₃ [5] oder CH₃OSbO₂C₆H₄ [4]. Demgegenüber unterscheiden sich die längeren Abstände der Chelatgruppierungen, nämlich Sb—O3: 2,653(3) Å und Sb—O5: 2,985(2) Å unvermutet stark. Es überrascht, daß der Sauerstoff des Lösungsmittelmoleküls O1 stärker koordiniert als O5. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt sehen wir in der sterischen Aktivität des freien Elektronenpaares am Metallatom, die, wie man es von entsprechenden Dithiocarbamaten mit nur einer Metall-C-Bindung kennt [7–9], in *trans*-Position zu dieser offenbar besonders hoch ist. Bei der Ausbildung koordinativer Bindungen wird deshalb die Ebene senkrecht zur Metall-C-Bindung bevorzugt. Dementsprechend liegen die Atome Sb, O1, O2, O3 und O4 bis auf eine Abweichung von 0,2 Å koplanar. Für das nur schwach koordinierende Atom O3" gilt dies nicht mehr (Abweichung: 1,0 Å). Die Vorstellung, daß das freie Elektronenpaar einen recht großen Raumwinkelbereich abdeckt, wird dadurch gestützt. Eine Drehung des Atoms O5 in diese Ebene wird vermutlich nur auf Grund sterischer Zwänge innerhalb eines Dimere verhindert, denn bei vergleichbaren Di-



thiocarbamaten und Xanthogenaten mit unverknüpften Liganden stehen die „Chelat“gruppierungen annähernd koplanar [7–9].

In Zusammenhang mit dem fehlenden Chelat-effekt am Atom O5 muß jedoch auch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke O1–H(O1)···O5 gesehen werden, auf die auf Grund des günstigen Winkels von 169,8(2)°, einem Abstand O5···H(O1) von 1,829(2) Å (O1···O5: 2,779(3) Å) und Vergleichswerten der Literatur [10] geschlossen werden kann. Sie wird durch die Koordination Sb–O1, die eine Aciditätserhöhung bei O1 bedingt, begünstigt und erniedrigt ihrerseits die Ladungsdichte am Atom O5, was eine Koordination Sb–O5 beeinträchtigt.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian T 60 bei Raumtempertur aufgenommen, mit TMS als Standard. Die Signale liegen bei niedrigerem Feld. Eine Verbrennungsanalyse lieferte die Werte für den C- und H-Gehalt, Flammenspektroskopie den Wert für Sb. IR-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer 283 aufgenommen, die Schmelz- und Zersetzungspunkte über Differentialthermoanalysen ermittelt. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Ausgangsverbindung diente bei allen Versuchen N₂ als Schutzgas.

Methyl(maleato)stiban **1** und Methyl(phthalato)stiban **2**

Zu einer Lösung von CH₃Sb(OEt)₂ in abs. Ethanol tropft man bei –78 °C langsam ethanolische Lösung der entsprechenden 1,2-Dicarbonsäure. Dabei fällt das Produkt aus der Lösung aus. Nach Erwärmen auf RT wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

1: 16 mmol CH₃Sb(OEt)₂ (3,6 g); 16 mmol Maleinsäure (1,9 g). Ausbeute: 55%, Sbl.pkt. 55°/0,02 Torr.

C₅H₅SbO₄ (250,84)

Ber. C 23,94 H 2,01 Sb 48,6,

Gef. C 23,62 H 1,98 Sb 48,6.

2: 16 mmol CH₃Sb(OEt)₂ (3,6 g); 16 mmol Phthalsäure (2,6 g). Ausbeute: 95%; Schmp. 127 °C.

C₉H₇SbO₄·C₂H₅OH (344,96)

Ber. C 38,30 H 3,79 Sb 35,3,

Gef. C 38,32 H 3,74 Sb 35,2.

Methyl(maleato)stiban **1a**- und Methyl(phthalato)stiban **2a**-Polymere

Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wird bei Raumtemperatur gearbeitet. Der jeweils ausfallende amorphe Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol gut gewaschen und getrocknet.

1a: 10 mmol CH₃Sb(OEt)₂ (2,3 g); 10 mmol Maleinsäure (1,2 g). Ausbeute: 85%; Zersetzungspkt.: ab 68 °C.

[C₅H₅SbO₄]_n 23,49 C (23,94)

Ber. H 2,01 Sb 48,5,

Gef. H 1,96 Sb 48,5.

2a: 12 mmol CH₃Sb(OEt)₂ (2,7 g); 12 mmol Phthalsäure (2 g). Ausbeute: 79%; Zersetzungspkt.: ab 123 °C.

[C₉H₇SbO₄]_n 35,85 C (35,92)

Ber. H 2,60 Sb 40,5,

Gef. H 2,55 Sb 39,7.

Dem Fond der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit und dem Rechenzentrum der Universität Würzburg für die Möglichkeit zur Anfertigung des ORTEP-Plots.

- [1] B. Milewsky-Mahrla und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. **37b**, 1393 (1982).
- [2] M. Wieber und N. Baumann, Z. Anorg. Allg. Chem. **408**, 261 (1974).
- [3] M. Wieber, D. Wirth und K. Hess, Z. Anorg. Allg. Chem. **505**, 138 (1983).
- [4] Ch. Burschka, Z. Anorg. Allg. Chem. **446**, 185 (1978).
- [5] M. Hall und D. B. Sowerby, J. Chem. Soc. Dalton **1980**, 1292.

- [6] S. P. Bone und D. B. Sowerby, J. Organomet. Chem. **184**, 181 (1980).
- [7] Ch. Burschka und M. Wieber, Z. Naturforsch. **34b**, 1037/39 (1979).
- [8] M. Wieber, D. Wirth, J. Metter und Ch. Burschka, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [9] Ch. Burschka, Z. Anorg. Allg. Chem. **485**, 217 (1982).
- [10] G. H. Stout und L. H. Jensen, X-Ray Structure Determination, Mc Millan Pub. Co. Inc., New York 1968.