

Hubert Schmidbaur und Karl-Heinz Mitschke

Schwefelverbindungen des fünfwertigen Antimons, I

Tetramethylantimon-mercaptide vom Typ $(\text{CH}_3)_4\text{Sb-SR}$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. März 1971)

Durch Umsetzung von Pentamethylantimon mit Methyl-, Äthyl- und Benzylmercaptan sowie Thiophenol bei -30 bis $+20^\circ$ wurden unter Abspaltung von Methan die bisher unbekanntenen Tetramethylantimon-mercaptide $(\text{CH}_3)_4\text{Sb-SR}$ (**1–4**) erhalten. Diese sind nur unterhalb Raumtemperatur stabil und zerfallen beim Erwärmen in die Thioäther CH_3SR und Trimethylantimon. Den Verbindungen wird eine kovalente Molekülstruktur mit fünfbindigem Antimon zugeschrieben.

Sulfur Compounds of Pentavalent Antimony, I

Tetramethylantimony Thiolates

The hitherto unknown tetramethylantimony thiolates $(\text{CH}_3)_4\text{Sb-SR}$ (**1–4**) are obtained by reaction of pentamethylantimony with methane-, ethane-, and phenylmethanethiol as well as with thiophenol at low temperatures under liberation of methane. **1–4** are stable only if kept below room temperature, and decompose upon warming to yield the thioethers CH_3SR and trimethylantimony. The substances are assigned a covalent molecular structure containing pentavalent antimony.

In jüngster Zeit wurde an mehreren Stellen die Frage nach der Existenzfähigkeit von Verbindungen des fünfwertigen Antimons mit zweiwertigem Schwefel neu aufgegriffen und unter Anwendung modernster Untersuchungsmethoden intensiv bearbeitet. Diese Untersuchungen galten zunächst vor allem dem „Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 “, das jahrzehntelang durch die Literatur weitergereicht worden war, ohne daß eine Klärung seiner Bindungsverhältnisse möglich gewesen wäre.

Es scheint jetzt festzustehen, daß diese Verbindung kein Sulfid des fünfwertigen Antimons, sondern ein Polysulfid des dreiwertigen Antimons ist. Spezielle analytische Untersuchungen¹⁾ waren dazu ebenso beweiskräftig wie die kürzlich mitgeteilten Mößbauer-Studien²⁾. (Im Schlipfeschen Salz scheint dagegen wirklich Tetrathioantimonat(V) vorzuliegen³⁾.) Unter den *Organoantimonverbindungen* können bisher

¹⁾ M. Schmidt, D. Eichelsdörfer und R. Fukas, unveröffentlicht; Zulassungsarbeit R. Fukas, Univ. München 1960.

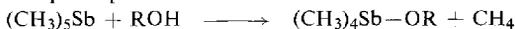
²⁾ G. G. Long und L. H. Brown, Inorg. nucl. Chem. Letters 6, 837 (1970).

³⁾ G. G. Long, J. G. Stewens, L. H. Brown und S. L. Ruby, Inorg. nucl. Chem. Letters 5, 21 (1969).

lediglich die Triorganoantimonsulfide R_3SbS als echte Sb^{+5}/S^{2-} -Verbindungen gelten, da alle Arbeiten über diese Verbindungsklasse keinerlei Zweifel an der Richtigkeit der Formulierung aufkommen ließen⁴⁻⁸).

Verbindungen des fünfwertigen *und* fünfbindigen Antimons (d. h. mit Koordinationszahl 5 am Antimon) mit Bindung zu Schwefel waren bisher jedoch nicht bekannt, und Versuche zu ihrer Darstellung waren gescheitert. Dies galt sowohl für die Typen R_4SbSR als auch für $R_3Sb(SR)_2$, $R_2Sb(SR)_3$ usw. In allen Fällen schien unter den angewendeten Bedingungen eine Oxydation der Schwefelkomponente unter gleichzeitiger Reduktion des Antimons zur dreiwertigen Stufe unvermeidlich zu sein^{9,10}.

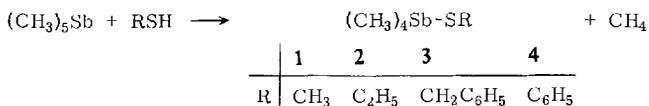
Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Chemie des Pentamethylantimons^{11,12} haben wir die durch diese bemerkenswerte Verbindung¹³) gegebenen synthetischen Möglichkeiten auch in dieser Hinsicht überprüft und hier in der Tat einen neuen Weg gefunden. Das schon zur Darstellung von Tetramethylantimon-alkoxiden mit Erfolg angewendete Syntheseprinzip



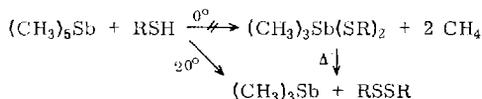
ließ sich ohne Schwierigkeiten auf die Schwefelanalogen übertragen. Die sehr schonenden Reaktionsbedingungen und die Abwesenheit störender Nebenprodukte gaben hierfür den Ausschlag.

Darstellung

Pentamethylantimon reagiert im Temperaturbereich -30 bis $+20^\circ$ zügig mit zugesetztem Methyl-, Äthyl- oder Benzylmercaptan sowie mit Thiophenol unter Methanentwicklung. Letztere erlaubt eine laufende volumetrische Kontrolle der Umsetzung und läßt erkennen, wann die Reaktion zu Ende gekommen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Acidität der Mercaptane: $C_6H_5 > CH_2C_6H_5 > CH_3 > C_2H_5$.



Ein Überschuß der flüchtigen Mercaptane CH_3SH und C_2H_5SH stört nicht, da diese einerseits leicht entfernbar sind und andererseits keine Weiterreaktion mit dem Produkt befürchten lassen. Letzteres gilt unter 0° auch für $C_6H_5CH_2SH$ und C_6H_5SH . Eine Abspaltung einer zweiten Molekel Methan nach



- ⁴) W. J. Lile und R. C. Menzies, J. chem. Soc. [London] **1950**, 617.
⁵) W. J. C. Dyke und W. J. Jones, J. chem. Soc. [London] **1930**, 1921.
⁶) R. A. Zingaro und A. Merijaniän, J. organomet. Chem. **1**, 369 (1964), dort ältere Literatur.
⁷) M. Shindo, Y. Matsumura und R. Okawara, J. organomet. Chem. **11**, 299 (1968).
⁸) J. Otera und R. Okawara, Inorg. nucl. Chem. Letters **6**, 855 (1970).
⁹) Y. Matsumura, M. Shindo und R. Okawara, Inorg. nucl. Chem. Letters **3**, 219 (1967).
¹⁰) J. Otera und R. Okawara, J. organomet. Chem. **16**, 335 (1969).
¹¹) H. Schmidbaur, J. Weidlein und K.-H. Mitschke, Chem. Ber. **102**, 4136 (1969).
¹²) H. Schmidbaur und K.-H. Mitschke, Angew. Chem. **83**, 149 (1971).
¹³) G. Wittig und K. Torssell, Acta chem. scand. **7**, 1293 (1953).

tritt erst oberhalb Raumtemperatur ein, führt dann aber sofort zu den Zersetzungsprodukten einer Redoxreaktion, nämlich zu Disulfiden und Trimethylantimon (siehe dazu die folgende Arbeit¹⁴⁾).

Die Isolierung von **1–4** gelingt durch Umkristallisation bei tiefen Temperaturen. Destillationsversuche führen zu Zersetzung (s. u.).

Eigenschaften

1–4 sind bei Raumtemperatur kurzzeitig haltbare, farblose, kristalline bzw. flüssige Substanzen von unerträglichem Geruch und beträchtlicher Empfindlichkeit gegen Hydrolyse. Die für **1, 2** und **3** bestimmten Schmelzpunkte sind Zersetzungstemperaturen, die für die gleiche Probe nicht reproduzierbar sind.

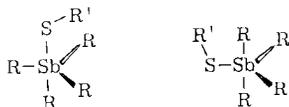
Die Zersetzung verläuft, auch beim Lagern der Stoffe bei Raumtemperatur, unter Bildung von Thioäthern und Trimethylantimon.



Dieser Vorgang ist offenbar irreversibel. Es ist diese Redoxreaktion, die frühere Versuche zur Darstellung der hier beschriebenen Verbindungen scheitern ließ.

Die Tetramethylantimon-mercaptide sind auch in unpolaren Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich und darin, wie die Molekulargewichtsbestimmung bei **1** zeigt, nicht assoziiert. Die tief liegenden Schmelzpunkte deuten darüber hinaus ebenfalls darauf hin, daß es sich hier um kovalent aufgebaute Verbindungen handelt, keineswegs aber um „Stibonium-mercaptide“ im Sinne der Formeln $\text{R}_4\text{Sb}^{\oplus}\text{SR}^{\ominus}$. Dem Antimonatom ist dann die Koordinationszahl 5 zuzuschreiben, ohne daß zunächst Aussagen über die Geometrie der Ligandenanordnung möglich sind. Es ist bemerkenswert, daß solche Verbindungen weder bei den Elementen Phosphor und Arsen, geschweige denn bei Wismut bekannt sind. Hier scheint aus einer Reihe von Gründen eine Existenzfähigkeit selbst bei tiefen Temperaturen nicht gegeben.

Nach ¹H-NMR-Untersuchungen sind die vier antimonständigen Methylgruppen bei ca. 20° äquivalent. Dies läßt auf Ligandenreorganisationsvorgänge schließen, die, gemessen an der NMR-Zeitskala, rasch verlaufen müssen, will man nicht von vornherein eine echte Strukturäquivalenz im Sinne einer Besetzung der Basis einer tetragonalen Monopyramide durch die Methylgruppen annehmen. Weder hier noch bei den analogen Alkoxiden¹¹⁾ war bisher durch Probenkühlung eine ausreichende Verlangsamung des möglichen Platzwechsels zu erzielen, die eine Unterscheidung nicht äquivalenter Liganden erlaubt hätte (Meßgrenze ~50°).



Für den Grundzustand der Moleküle sollte eine Fixierung der Mercaptogruppe in einer axialen oder äquatorialen Position einer trigonalen Bipyramide am wahrscheinlichsten sein. Eine Lösung des Problems mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie dürfte wegen der niedrigen C_s -Symmetrien der einzelnen Formen schwierig sein.

¹⁴⁾ H. Schmidbaur und K.-H. Mitschke, Chem. Ber. **104**, 1842 (1971), nachstehend.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden zum Ausschluß von Feuchtigkeit unter getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorbehandelt und gekühlt.

Alle *NMR-Daten* (TMS externer Standard) beziehen sich auf 60 MHz. Gekühlte Lösungen (ca. 5°) wurden in der ca. 35° warmen Probenhalterung so rasch vermessen, daß die Zersetzungsvorgänge noch nicht zu erkennbaren zusätzlichen Signalen führten. Die CH-Analysen entstammen einem Automaten F. u. M. und wurden von Frau E. Ullrich im hiesigen Institut durchgeführt.

Tetramethylantimon-methylmercaptid (1): 3.255 g (16.5 mMol) *Pentamethylantimon* werden bei 10–15° mit einem Überschuß von gekühltem *Methylmercaptan* (83 mMol) versetzt und die Mischung bei dieser Temp. 8 Stdn. gerührt. Es fällt unter gleichzeitiger Gasentwicklung (Manometer) ein farbloser Festkörper aus. Während der ganzen Zeit wird die Apparatur unter Überdruck gehalten, der durch einen dichten Luftballon aufrechterhalten wird und mit der Gasentwicklung zunimmt. Überschüssiges CH₃SH und etwaige Zersetzungsprodukte werden bei 0° i. Vak. abgezogen, der Rückstand in gekühltem Pentan aufgenommen und durch Kühlen auf –40° wieder auskristallisiert. Nach Filtration in einer gekühlten Fritte und Trocknen i. Vak. bei 0° werden 2.89 g (77%) **1** erhalten, Zers.-P. 55–56°.

C₅H₁₅SSb (229.0) Ber. C 26.22 H 6.60

Gef. C 27.0 H 6.27 Mol.-Gew. 224 (Kryoskop. in Benzol)

¹H-NMR (C₆H₆): δCH₃Sb –32.5 Hz (s, 12H); CH₃S –99.5 (s, 3H).

Tetramethylantimon-äthylmercaptid (2): 2.595 g (13.2 mMol) (CH₃)₅Sb werden mit ca. 1.8 g *Äthylmercaptan* (28 mMol) verrührt (15°) und der Reaktionsablauf volumetrisch verfolgt. Nach Beendigung der Umsetzung (13 mMol Methan) und Abziehen flüchtiger Bestandteile i. Vak. bei –10° verbleibt eine farblose Flüssigkeit, die bei –50° aus Pentan kristallisiert. 2.32 g (72.5%) **2**, Zers.-P. –19 bis –18°.

C₆H₁₇SSb (243.1) Ber. C 29.64 H 7.04 Gef. C 29.65 H 6.96

¹H-NMR (C₆H₆): δCH₃Sb –35 Hz (s, 12H); CH₃C –57.5 (t, 3H), CH₂ –127.5 (q, 2H), J_{HCC} 7.5 Hz.

Tetramethylantimon-benzylmercaptid (3): 2.595 g (13.2 mMol) (CH₃)₅Sb und 1.639 g (13.2 mMol) *Benzylmercaptan* werden in 10 ccm kaltem Pentan gelöst und bei 0° solange gerührt, bis ca. 13 mMol Methan entwickelt sind. Dann wird wie oben aufgearbeitet. 3.35 g (83.5%) **3**, Zers.-P. 39–41°.

C₁₁H₁₉SSb (305.1) Ber. C 43.30 H 6.27 Gef. C 42.60 H 6.70

¹H-NMR (C₆D₆): δCH₃Sb –15 Hz (s, 12H); CH₂ –190 (s, 2H); C₆H₅ –394 (m, 5H).

Tetramethylantimon-phenylmercaptid (4): Eine mit Eis gekühlte Lösung von 2.85 g (14.6 mMol) (CH₃)₅Sb in 10 ccm Pentan wird tropfenweise mit einer Lösung von 1.625 g *Thiophenol* (14.56 mMol) in 10 ccm Pentan versetzt, wobei unter Methanentwicklung sich farblose Kristalle abscheiden. Nach 5stdg. Rühren wird in einer Kühlfritte abfiltriert, mit kaltem Pentan/Diäthyläther (1:1) gewaschen und i. Vak. getrocknet. 4.05 g (95.5%) **4**, Schmp. 81–83°.

C₁₀H₁₇SSb (291.1) Ber. C 41.26 H 5.89 Gef. C 41.20 H 6.08

¹H-NMR (C₆D₆): δCH₃Sb –24.5 Hz (s, 12H); C₆H₅ –410.5 (m, 5H).

Thermischer Zerfall

2.35 g **4** wurden bei 48stdg. Lagern bei Raumtemp. flüssig. Die fraktionierte Destillation lieferte beim Sdp.₇₆₀ 79–80° eine erste Fraktion, 1.44 g (75.5%), die als *Trimethylantimon* identifiziert wurde:

a) NMR (C₆H₆): δCH₃ –17 Hz.

b) 1.12 g (6.73 mMol) der farblosen, selbstentzündlichen Flüssigkeit wurde in Äther solange mit *Brom* versetzt, als letzteres rasch entfärbt wurde. Kristallisation aus Äther/Benzol gab 1.96 g (89%) *Trimethylantimondibromid*, Schmp. 196–197° (Lit.¹⁰): 198°).

Eine zweite Fraktion vom Sdp.₁₂ 77–77.5° bestand aus 0.99 g (69.5%) *Methyl-phenylsulfid*.

C₇H₈S (124.2) Ber. C 67.69 H 6.49 Gef. C 68.4 H 6.22

¹H-NMR (CH₂Cl₂): δCH₃ –141.5 Hz (s, 3H); C₆H₅ –422.5 (m, 5H).

Der Zerfall von **1–3**⁷ wurde nur qualitativ verfolgt. In allen Fällen entstand *Trimethylantimon*, daneben die ¹NMR-spektroskopisch leicht erkennbaren Thioäther (CH₃)₂S, CH₃SC₂H₅ und CH₃SCH₂C₆H₅.

[75/71]