

Darstellung und Struktur der 1:1-Additionsverbindung $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-Dithian}$

Gertrud Kiel* und Rudolf Engler

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz,
D-6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

Eingegangen am 12. Juni 1974

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von $\text{SbCl}_3 \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ werden beschrieben. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit $a = 7.257$, $b = 11.618$ und $c = 12.366$ Å, $Z = 4$. Die Struktur ist aufgebaut aus SbCl_3 - und $\text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ -Molekülen.

Synthesis and X-ray Structure Determination of $\text{SbCl}_3 \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$

The synthesis of $\text{SbCl}_3 \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ is described. The compound crystallizes in the space group $P2_12_12_1$ (No. 19) with cell constants $a = 7.257$, $b = 11.618$ and $c = 12.366$ Å, $Z = 4$. The structure is built up by molecules of SbCl_3 and $\text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Antimon-Schwefelverbindungen¹⁾ haben wir die Additionsverbindung $\text{SbCl}_3 \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ hergestellt und röntgenographisch untersucht. In diesem Zusammenhang sind die strukturanalytischen Arbeiten über 1,4-Dithian²⁾, SbCl_3 ³⁾ und $(\text{SbJ}_3)_2 \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ ⁴⁾ von Interesse.

Strukturbestimmung

$\text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{SbCl}_3$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit den Gitterkonstanten $a = 7.257$ (± 8), $b = 11.618$ (± 9), $c = 12.366$ (± 9) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $d_4^{25} = 2.21$ g/cm³, $d_r = 2.219$ g/cm³, $Z = 4$.

Die Patterson-Synthese lieferte die Position des Sb-Atoms. Die erste Fourier-Synthese zeigte die Maxima der Chloratome. Anschließendes Fourier-Synthesen ließen sich die Schwefel- und die Kohlenstoffpositionen entnehmen. Die isotrope Verfeinerung dieser Positionen führte zu einem R -Wert ($R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$, ohne ummeßbar schwache Reflexe) von 0.094. Nach drei anisotropen Verfeinerungszyklen wurde ein R -Wert von 0.06 erreicht. Eine anschließende Differenzsynthese lieferte keine eindeutigen Positionen für Wasserstoffatome. Die berechneten Lage- und Temperaturparameter sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die Lageparameter entsprechen den Positionen 0 in den Abb. 1 und 2.

1) M. Dräger und R. Engler, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

2) R. E. Marsh, Acta Crystallogr. 8, 91 (1955).

3) I. Lindquist und A. Niggli, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 345 (1956).

4) T. Bjorvatten, Acta Chem. Scand. 20, 1863 (1966).

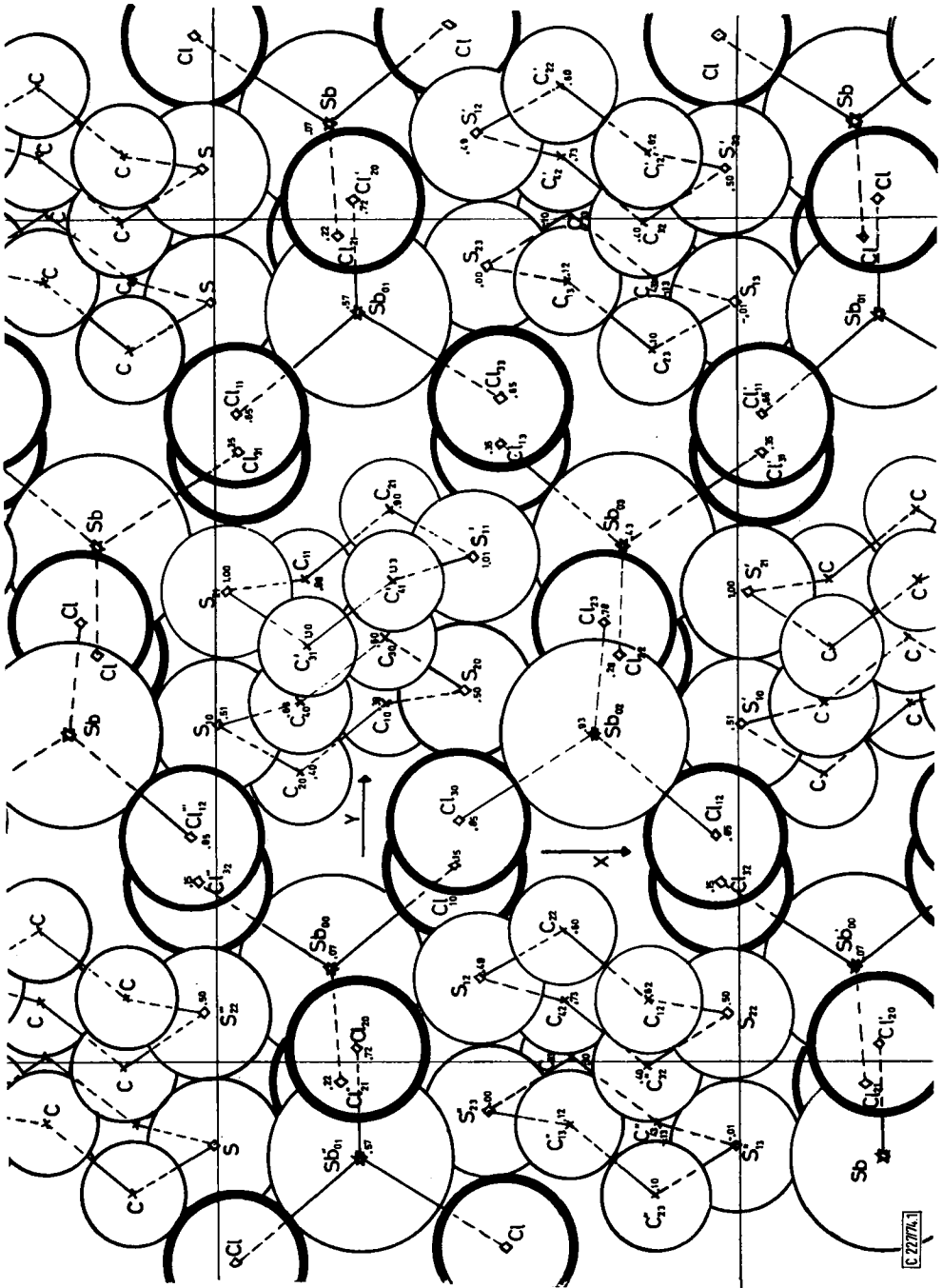
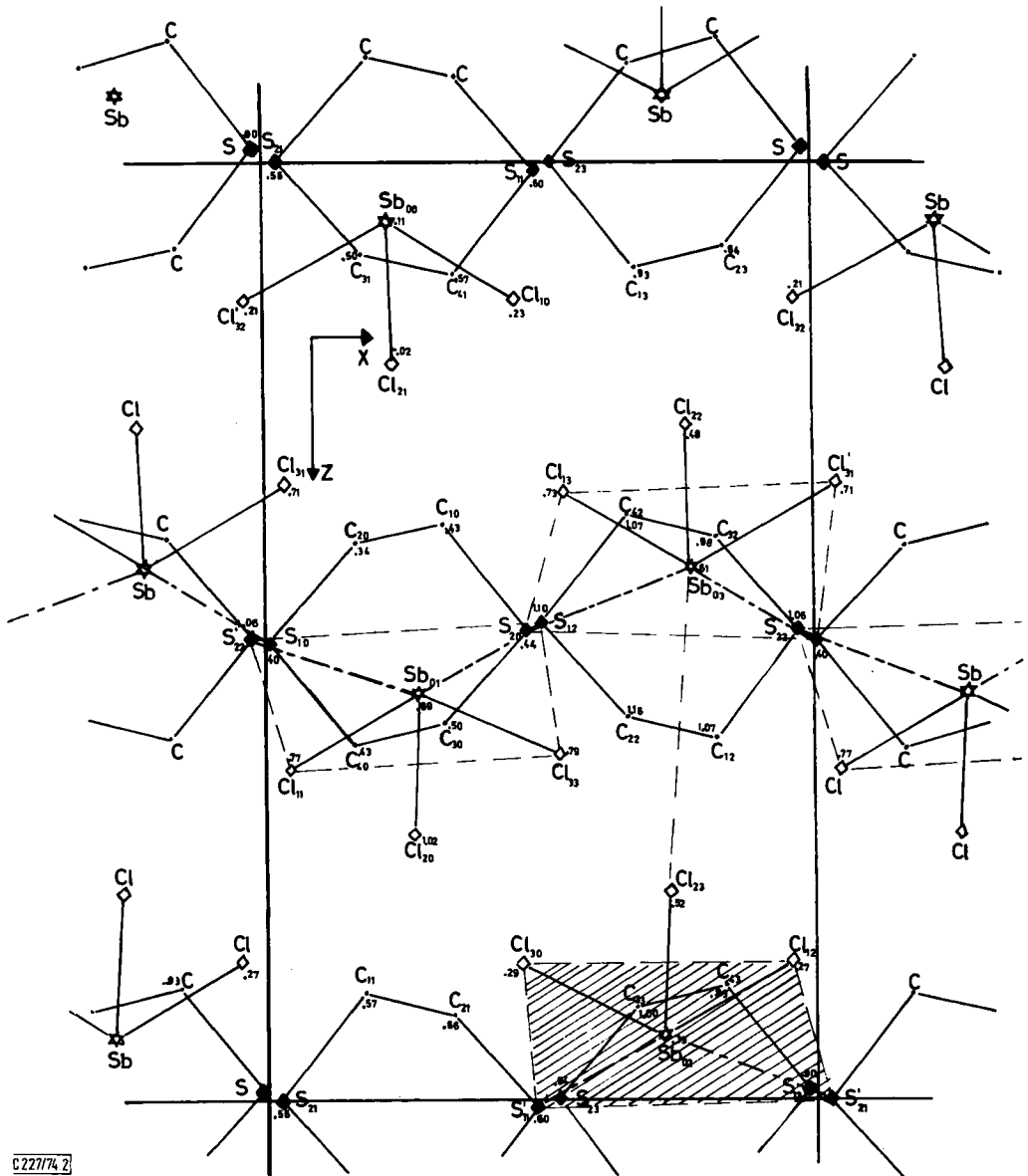


Abb. 1. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle, projiziert parallel z auf die xy-Ebene. Die Zahlen an den Atompositionen geben den Parameter in z-Richtung an. Der erste Index am Elementzeichen gibt die Nummer des Atoms, der zweite seine Symmetrieposition an



C 227174, 2

Abb. 2. Elementarzelle projiziert parallel y auf die xz -Ebene. Die Zahlen an den Atompositionen geben den Parameter in y -Richtung an. Der erste Index am Elementzeichen gibt die Nummer des Atoms, der zweite seine Symmetrieposition an. Schraffiert eingezeichnet ist die Ebene des Koordinationspolyeders, für die die Ebenengleichung berechnet wurde⁵⁾

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Struktur ist aus SbCl_3 - und sesselförmigen $\text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ -Molekülen aufgebaut. Dabei sind die Chloratome in Schichten parallel zur xy -Ebene mit Schwerpunkt in

Tab.1. Lageparameter und Temperaturfaktoren von $\text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{-SbCl}_3$ nach dem 3.Verfeinerungszyclus. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. (U_{ij} multipliziert mit 10^2)

Atom	X	Y	Z
Sb	.22352(20)	.11163(13)	.06720(12)
Cl ₁	.45589(97)	.23277(67)	.14914(67)
Cl ₂	.26788(98)	.01699(63)	.71739(52)
Cl ₃	.46516(93)	.28588(71)	.85144(68)
S ₁	.00585(80)	.39862(60)	.51104(58)
S ₂	.47619(84)	.44029(56)	.49961(58)
C ₁	.3156(34)	.4263(24)	.3805(20)
C ₂	.1654(35)	.3460(24)	.4038(24)
C ₃	.3203(39)	.5047(28)	.5982(23)
C ₄	.1657(40)	.4314(33)	.6284(25)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Sb	2.039(50)	2.959(59)	2.817(57)	.126(59)	-.022(58)	-.006(67)
Cl ₁	3.24(32)	3.99(33)	4.54(39)	-.78(28)	-.88(29)	-.30(32)
Cl ₂	2.92(27)	5.42(37)	3.37(28)	-.25(30)	-.15(26)	-1.60(27)
Cl ₃	2.83(31)	4.68(38)	4.83(41)	-.78(28)	-.57(29)	-1.28(35)
S ₁	2.09(23)	3.38(30)	4.27(33)	-.28(26)	-.07(23)	.18(31)
S ₂	2.22(25)	2.92(27)	3.83(32)	-.16(22)	.03(25)	.11(26)
C ₁	2.6(1.1)	4.4(1.3)	3.0(1.1)	-.8(1.0)	.2(.9)	-.5(1.0)
C ₂	2.4(1.0)	4.2(1.4)	5.4(1.7)	1.0(1.0)	-.8(1.1)	-1.6(1.2)
C ₃	3.2(1.3)	5.6(1.7)	3.8(1.4)	.4(1.3)	.7(1.0)	-.8(1.3)
C ₄	3.0(1.2)	8.1(2.4)	3.8(1.5)	-.7(1.5)	.2(1.2)	.7(1.6)

[C 2277/4, Tab.1]

$z = 1/4$ und $3/4$ angeordnet. Jedes Sb-Atom bindet über Schwefelbrücken je zwei Ringe $\text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$, so daß Ketten parallel zur x -Richtung entstehen (vgl. Abb. 1 und 2). Die intramolekularen Abstände und Winkel sind in Tab. 2 enthalten, Tab. 3 gibt einige intermolekulare Abstände wieder.

Die kürzesten Antimon-Schwefel-Abstände haben eine Länge von 3.065 bzw. 3.135 Å und sind um 0.98 bzw. 0.91 Å kürzer als die van der Waals-Radiensumme (4.05 Å). Wir haben es hier, ähnlich wie in der Verbindung $(\text{SbJ}_3)_2 \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8^{(4)}$, mit Sb-S-Charge-transfer-Bindungen zu tun. Dabei erhält das Antimon eine Koordination aus 5 Atomen (vgl. Abb. 3). Man kann diese Anordnung als stark verzerrtes Oktaeder beschreiben, dessen Spitzen durch ein Antimon- und ein Chloratom besetzt sind. Die Atome Cl₁, Cl₃, S₂ und S₁ dieser Anordnung bilden eine Ebene (Abweichung ± 0.0002 Å)⁵⁾. Cl₂ liegt 2.071 Å über dieser Ebene, Sb 0.273 Å darunter. Die Flächennormale und die Bindungsrichtung der Sb-Cl₂-Bindung schließen einen Winkel von 10.8° ein. Der Abstand der Ebene zum nächsten symmetrieäquivalenten Cl₂-Atom beträgt 3.554 Å (vgl. Abb. 2).

⁵⁾ Für die in Abb. 2 schraffiert eingezeichnete Ebene berechnet sich die Gleichung $0.0271x + 0.4728y - 0.8808z = -7.612$.

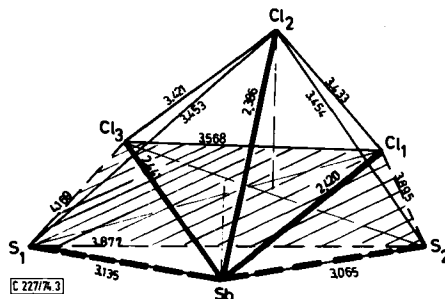
Tab. 2. Intramolekulare Abstände und Winkel von $S_2C_4H_8 \cdot SbCl_3$

Atom	Abstand [\AA]	σ [\AA]	Atom	Winkel [$^\circ$]	σ [$^\circ$]
Sb—Cl ₁	2.420	0.002	C ₂ —C ₁ —S ₂	111.2	0.05
Sb—Cl ₂	2.386	0.001	C ₁ —S ₂ —C ₃	100.0	0.07
Sb—Cl ₃	2.441	0.002	S ₂ —C ₃ —C ₄	114.2	0.06
C ₁ —C ₂	1.463	0.001	C ₃ —C ₄ —S ₁	113.1	0.05
C ₃ —C ₄	1.457	0.001	C ₄ —S ₁ —C ₂	103.3	0.08
C ₂ —S ₁	1.864	0.001	S ₁ —C ₂ —C ₁	113.2	0.05
C ₄ —S ₁	1.896	0.001	Cl ₃ —Sb—Cl ₂	90.3	0.04
C ₁ —S ₂	1.886	0.001	Cl ₂ —Sb—Cl ₁	91.2	0.04
C ₃ —S ₂	1.823	0.001	Cl ₁ —Sb—Cl ₃	94.6	0.08

Tab. 3. Intermolekulare Abstände für $SbCl_3 \cdot S_2C_4H_8$ *)

Atom	Abstand [\AA]	σ [\AA]	Atom	Abstand [\AA]	σ [\AA]
Cl ₂₃ —Cl ₁₂	3.433	0.002	Cl ₃₀ —Cl ₁₂	3.568	0.003
Cl ₂₃ —Cl ₃₀	3.421	0.002	Cl ₃₀ —S ₂₀	4.707	0.003
Cl ₂₃ —S' ₁₁	3.453	0.002	Cl ₃₀ —S'' ₂₃	4.439	0.003
Cl ₂₃ —S' ₂₁	3.454	0.002	Cl ₃₀ —S' ₁₁	4.169	0.003
Cl ₂₃ —S ₂₀	4.060	0.002	Cl ₃₀ —S ₁₂	4.977	0.003
Cl ₂₃ —S' ₁₀	4.141	0.002	Sb ₀₂ —S' ₂₁	3.065	0.002
Cl ₁₂ —S' ₂₁	3.895	0.003	Sb ₀₂ —S' ₁₁	3.135	0.002
Cl ₁₂ —S' ₁₀	4.486	0.003	Sb ₀₂ —S ₂₀	5.682	0.004
Cl ₁₂ —S'' ₁₃	4.618	0.003	Sb ₀₂ —S' ₁₀	5.605	0.004
Cl ₁₂ —S ₂₂	4.962	0.003	Sb ₀₃ —Cl ₂₃	4.474	0.004
			Sb ₀₃ —Sb ₀₂	6.705	0.004
			S' ₂₁ —S' ₁₁	3.877	0.003
			C' ₃₁ —Cl ₃₀	4.418	0.002
			C' ₃₁ —Cl'' ₁₂	4.360	0.003

*) Indizierung wie in Abb. 1 und 2. Der erste Index steht für die Atom-Nummer, der zweite für die Symmetrie-position in der Zelle. Durch Striche sind Positionen in angrenzenden Zellen gekennzeichnet.

Abb. 3. Koordinationspolyeder des Antimons in $SbCl_3 \cdot S_2C_4H_8$ (idealisierte Darstellung)

Lindquist und *Niggli*³⁾ fanden im SbCl_3 Sb—Cl-Abstände von $2.36 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Im SbCl_5 betragen die Abstände 2.29 \AA in der Ebene und 2.34 \AA zur Spitze der trigonalen Bipyramide⁶⁾. Mit diesen Abständen stimmt der hier gefundene Abstand Sb—Cl₂ (2.386 \AA) recht gut überein, während die Abstände zu den in der Ebene liegenden Cl-Atomen mit 2.420 \AA für Sb—Cl₁ und 2.441 \AA für Sb—Cl₃ hiergegen leicht aufgeweitet sind (vgl. Abb. 3).

Die Abstände Cl₂—Cl₁, Cl₂—Cl₃, Cl₂—S₁ und Cl₂—S₂ von der Spitze des „Oktaeders“ zur Basisfläche sind um rund 0.2 \AA kürzer als die van der Waals-Radiensummen. So deutet sich auch hier eine Wechselwirkung zwischen den beteiligten Atomen an. In der Ebene bestehen keine Kontaktmöglichkeiten zwischen Chlor- und Schwefel-Atomen.

In der von *Bjorvatten*⁴⁾ berechneten Struktur der 2:1-Additionsverbindung SbJ_3 mit 1,4-Dithian finden sich analoge Verhältnisse. Die dort benannten Atome Sb (1), J (2), J (3), J (4), S (5) und S (14) bilden ebenfalls ein stark verzerrtes Oktaeder. Mit den in dieser Arbeit angegebenen Parametern läßt sich für die Atome J (2), J (4), S (14) und S (5) eine kleinste-Quadrate-Ebene⁷⁾ berechnen, von der die beteiligten Atome Abstände von $\pm 0.05 \text{ \AA}$ zeigen⁸⁾. J (3) liegt 2.399 \AA über dieser Ebene, Sb (1) 0.238 \AA darunter. Zwei solcher „Oktaeder“ haben jeweils eine gemeinsame Kante, gebildet aus S (5) und S (14), und sind durch ein Symmetriezentrum aufeinander bezogen. Auch hier sind die Abstände Sb—J zur Ebene gegenüber dem Abstand zur Spitze des „Oktaeders“ leicht aufgeweitet (0.03 \AA). Das gesamte Polyeder ist stärker verzerrt als die oben beschriebene Anordnung mit Chlor an Stelle des Jods. Doch sind auch hier gegenüber den entsprechenden van der Waals-Radiensummen deutlich verkürzte Abstände vorhanden (vgl. Tab. 4).

Tab. 4. Abstände im Sb-Koordinationspolyeder in $\text{SbCl}_3 \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ und $(\text{SbJ}_3)_2 \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ ⁴⁾

Atom	Abstand [\AA]	Atom	Abstand [\AA]
Cl ₂ —S ₂	3.454	J (3)—S (14)	3.733
Cl ₂ —S ₁	3.453	J (3)—S (5)	5.551
Cl ₂ —Cl ₃	3.421	J (3)—J (2)	4.629
Cl ₂ —Cl ₁	3.433	J (3)—J (4)	4.096
Sb—Cl ₃	2.441	Sb (1)—J (2)	2.774
Sb—Cl ₁	2.420	Sb (1)—J (4)	2.767
Sb—Cl ₂	2.386	Sb (1)—J (3)	2.746
Sb—S ₁	3.135	Sb (1)—S (5)	3.336
Sb—S ₂	3.065	Sb (1)—S (14)	3.274
S ₁ —Cl ₃	4.169	S (5)—J (2)	3.974
Cl ₃ —Cl ₁	3.568	J (2)—J (4)	4.129
Cl ₁ —S ₂	3.895	J (4)—S (14)	4.248
S ₂ —S ₁	3.877	S (14)—S (5)	4.755

6) *S. M. Ohlberg*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 811 (1959).

7) Ebenengleichung: $-0.2840 x - 0.4460 y - 0.8488 z = -9.805$.

8) Möglicherweise sind die von *Bjorvatten*⁴⁾ berechneten Parameter mit einem größeren Fehler behaftet. Immerhin standen ihm für seine Berechnungen nur etwa die Hälfte (1197) an Reflexen zur Verfügung, verglichen mit unserer Berechnung (2426).

Die Zentrosymmetrie des Dithians^{2,4)} ist hier gestört (vgl. Tab. 2). Die vier C-Atome des Ringes bilden eine Ebene (Abweichung $\pm 0.015 \text{ \AA}$)⁹⁾. S₁ liegt 0.854 Å über dieser Ebene, S₂ 0.990 Å darunter.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für die Bereitstellung des Diffraktometers und finanzieller Mittel.

Experimenteller Teil

Darstellung

0.1 mol SbCl₃ werden in 200 ml C₆H₆ unter Erwärmen gelöst und mit 0.1 mol 2-Mercaptoäthanol versetzt. Die Lösung wird bis zu 8 h unter Rückfluß gekocht, vom Ungelösten wird heiß abfiltriert. Beim Erkalten kristallisiert die 1:1-Additionsverbindung von SbCl₃ mit 1,4-Dithian aus. Umkristallisieren aus CHCl₃ ergibt farblose Nadeln.

SbCl₃·S₂C₄H₈ (348.2) Ber. Sb 34.95 C 13.79 H 2.31 Gef. Sb 34.99¹⁰⁾ C 13.70 H 2.18

Das IR-Spektrum gleicht im wesentlichen dem des 1,4-Dithians¹¹⁾. Außer der zu erwartenden Aufspaltung der C—H-Deformationsschwingungsbande bei 1400 treten zusätzliche Banden bei 1205, 822 und 627 cm⁻¹ auf.

IR (KBr): 2950 w,sh, 2900 w, 1412 m,sh, 1404 s, 1400 s, 1380 m, 1292 m, 1272 s, 1205 m, 1160 m, 1156 w,sh, 1150 s, 1143 w,sh, 1002 m, 940 w, 898 s, 894 s, 822 w, 667 s,sh, 665 s, 660 m,sh, 627 w cm⁻¹. (s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.)

Kristallvermessung

Die Messung erfolgte mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius) mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphitmonochromator). Die maximale Zählzeit pro Reflex betrug 3 min. Gemessen wurden 2426 unabhängige Reflexe im ω -2 θ -scan bis zu einem maximalen θ von 35°. Scanwinkel $\omega = (0.9 + 0.6 \text{ tg } \theta)$. Zwei Standardreflexe dienen zur Skalierung des Datensatzes. Bei einem Schwellenwert von 2 σ wurden 488 Reflexe als nicht beobachtet eingestuft. Die Daten wurden der üblichen Reduktion unterworfen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die verwendeten Streufaktoren entstammen der Publikation von *Hanson* et al.¹²⁾. Die ersten orientierenden Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Mainz (CDC 3300) durchgeführt, die endgültige Berechnung im Rechenzentrum der Universität Freiburg (Univac 1106) mit Hilfe des X-Ray-Systems (Version Juli 1970).

⁹⁾ Gleichung $-0.6523 x + 0.7171 y - 0.2455 z = 0.888$ für die Symmetrieposition 0 der Abb. 2.

¹⁰⁾ Die Sb-Bestimmung erfolgte jodometrisch. Hierzu wurde die Verbindung in wenig Methanol gelöst und mit Weinsäure komplex in Lösung gehalten.

¹¹⁾ *P. J. Hendra* und *D. B. Powell*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5105.

¹²⁾ *H. P. Hanson*, *F. Herman*, *J. D. Lea* und *S. Skillman*, *Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1964).