

## ÜBER ANTIMON-HALTIGE HETEROCYCLLEN

### III \*. PHENYLIERTE STIBOCANE, $\psi$ -OKTAEDRISCHE 5- UND $\psi$ -MONOCAPPED-OKTAEDRISCHE 6-KOORDINATION UM ANTIMON(III)

HARALD M. HOFFMANN \*\* und MARTIN DRÄGER\*

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Johann Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. Mai 1985)

#### Summary

Phenyl-oxadithia- and trithiastibocanes have been synthesized from phenyldichlorostibane and the respective dithiol. The compounds have been investigated by mass,  $^{13}\text{C}$  NMR and vibrational spectra ( $\nu(\text{SbS}_2)$  350–310  $\text{cm}^{-1}$ ). The crystal structures have been determined ( $R = 0.027$  and  $0.048$ ). Three independent eight-membered rings exhibit one chair–chair and two boat–chair conformations with phenyl groups differently twisted. Single bond distances Sb–Ph and Sb–S (216–217 and 242–247 pm), 1,5-transannular interactions Sb  $\cdots$  O and Sb  $\cdots$  S (294 and 331–336 pm), and intermolecular contacts Sb  $\cdots$  S (356–404 pm) give rise to five- and six-coordinated  $\text{Sb}^{\text{III}}$  atoms ( $\psi$ -octahedrally and  $\psi$ -monocapped octahedrally). In the crystal structure the polyhedra are connected by sharing edges, resulting in double chains of molecules (oxadithiastibocane) or tetrameric units (trithiastibocane).

#### Zusammenfassung

Phenyl-oxadithia- und -trithiastibocan wurden aus Phenyldichlorstiban und dem jeweiligen Dithiol dargestellt. Charakterisiert wurden die Verbindungen durch Massen-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und Schwingungsspektren ( $\nu(\text{SbS}_2)$  350–310  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Kristallstrukturen wurden bestimmt ( $R = 0.027$  und  $0.048$ ). Drei unabhängige 8-Ringe zeigen einmal Sessel–Sessel und zweimal Wanne–Sessel-Konformation mit unterschiedlicher Verdrillung der Phenylgruppen. Direkte Sb–Ph- und Sb–S-Abstände (216–217 und 242–247 pm), 1,5-transannulare Sb  $\cdots$  O- und Sb  $\cdots$  S-Kontakte (294 und 331–336 pm) und intermolekulare Sb  $\cdots$  S-Kontakte (356–404 pm) führen zu  $\psi$ -oktaedrischer 5-, bzw.  $\psi$ -monocapped-oktaedrischer 6-Koordination um  $\text{Sb}^{\text{III}}$ .

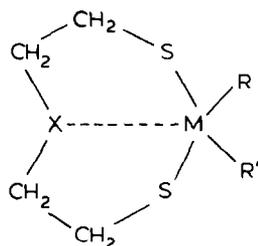
\* II. Mitteilung, siehe Lit. 1.

\*\* Mit Teilen der geplanten Dissertation von H.M. Hoffmann.

Im Kristallverband sind diese Polyeder kantenverknüpft unter Ausbildung von Moleküldoppelketten (Oxadithiastibocan), bzw. tetrameren Einheiten (Trithiastibocan).

### Einleitung

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit achtgliedrigen Heterocyclen des Germaniums [2], Zinns [3], Bleis [4], Arsens [5], Antimons [6] und Bismuts [7], für die wir die Kurzbezeichnung  $\text{MX}_8\text{RR}'$  eingeführt [3].



$\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$

$\text{X} = \text{O}, \text{S}$

$\text{R}, \text{R}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_5$

Kurzbezeichnung  $\text{MX}_8\text{RR}'$

An diesen und ähnlichen Verbindungen können unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Metall M und aliphatisch substituierten Schwefelatomen beobachtet werden. Im Organismus spielen solche Wechselwirkungen für die biologische Aktivität vieler Schwermetalle eine Rolle [8].

Alle Verbindungen  $\text{MX}_8\text{RR}'$  enthalten die skizzierte intramolekulare Akzeptor-Donor-Wechselwirkung  $\text{M} \cdots \text{X}$ . Darüber hinaus wird bei  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ -,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ - und halogenierten  $\text{Sb}^{\text{III}}$ -Analogen über Koordinationserweiterung durch intermolekulare  $\text{M} \cdots \text{S}$ -Kontakte berichtet [4,6,7]. Ein ähnlicher Befund liegt für die Antimonheterocyclen 5-Phenyl-1,4,6,5-oxadithiastibocan ( $\text{SbO}_8\text{Ph}$ ) und 2-Phenyl-1,3,6,2-trithiastibocan ( $\text{SbS}_8\text{Ph}$ ) vor, deren Darstellung und Struktur wir in der vorliegenden Arbeit beschreiben.

### Synthese

Antimon(III)-heterocyclen mit zwei endocyclischen Sb-S-Bindungen entstehen durch nucleophile Substitution einer Dithiolkomponente an bifunktionellen Antimon(III)-Verbindungen. Entsprechend bilden sich 5-Phenyl-1-chalkogena-4,6-dithia-5-stibocane bei der Umsetzung von Phenylchlorstiban mit Bis(2-mercaptoethyl)-chalkogeniden in aromatischen Lösungsmitteln. Bei der Reaktion freierendes HCl wird mit Triethylamin in situ als schwerlösliches Hydrochlorid entfernt (Gl. 1).

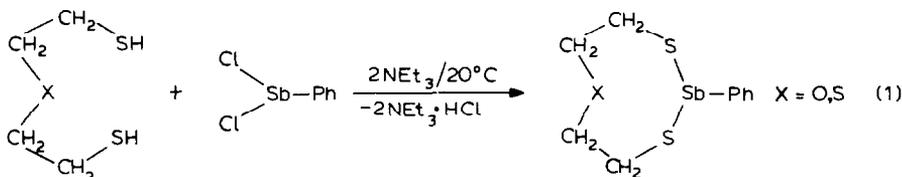


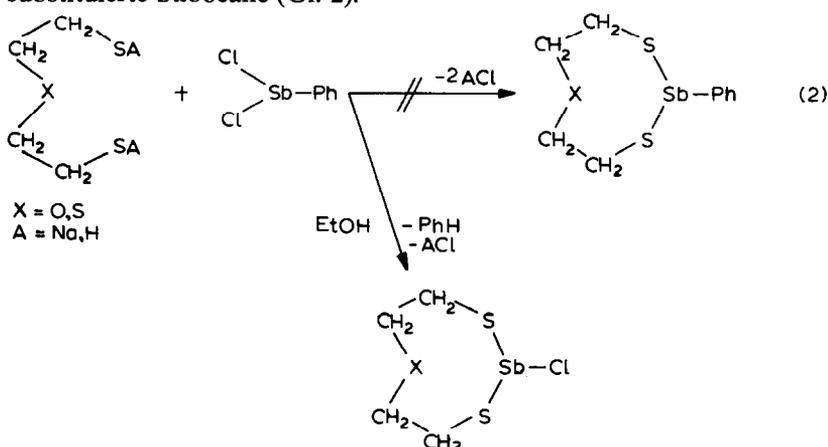
TABELLE 1

SCHMELZPUNKTE, ZERSETZUNGSTEMPERATUREN UND ELEMENTARANALYSENWERTE FÜR SbX8Ph

Verbindung	Fp. (°C) (optisch)	Zersetzung (°C) (thermograv.)	$\Delta m$ (%) <sup>a</sup>	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))			
					C	H	S	Sb
SbO8Ph	108	191	76.3	SbS <sub>2</sub> OC <sub>10</sub> H <sub>13</sub> (335.09)	35.77 (35.84)	3.99 (3.91)	19.11 (19.14)	35.49 (36.33)
SbS8Ph	85	225	77.3	SbS <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> (351.16)	34.47 (34.20)	3.81 (3.73)	27.25 (27.39)	34.17 (34.67)

<sup>a</sup> Masseverlust bei der Zersetzung.

Die zur Darstellung analoger phenylierter Blei- [4], bzw. Zinn- [3] Heterocyclen bewährte Dithiolatmethode lässt sich hierbei nicht anwenden. Ebenso wenig führt die direkte Umsetzung von Antimon(III)- und Dithiolkomponente ohne Abfangen von freierendem HCl zum gewünschten Ergebnis; in beiden Fällen entstehen chlor-substituierte Stibocane (Gl. 2).



Die phenylierten Stibocane sind farblose, kristalline und bei Raumtemperatur an trockener Luft stabile Verbindungen. Tabelle 1 zeigt die optisch bestimmten Schmelz- und thermogravimetrisch bestimmten Zersetzungstemperaturen, sowie die Elementaranalysenwerte.

Erst deutlich über dem Schmelzpunkt beginnt die thermische Zersetzung. Es zeigt sich nur eine thermogravimetrische Zerfallsstufe mit einer Massendifferenz um jeweils etwa 75%. Ein Teil der flüchtigen Zersetzungsprodukte muss deshalb Antimon enthalten, wahrscheinlich in Form von einem Mol Triphenylstiban auf drei Mol SbX8Ph. Bei einem ausschliesslichen Verbleib von zwei Mol Antimon im Rückstand resultiert ein theoretischer Masseverlust von 75.8% bei SbO8Ph und 76.9% bei SbS8Ph. Diese Werte stimmen mit dem Messergebnis gut überein (Tabelle 1).

### Spektroskopische Daten

#### Massenspektren

Tabelle 2 zeigt die in den Massenspektren der beiden Phenylstibocane beobachteten Fragmentkationen. Von beiden Substanzen kann ein Molekülpeak beob-

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN SbX8Ph,  $m/e^a$  (relative Intensität  $^b$ )

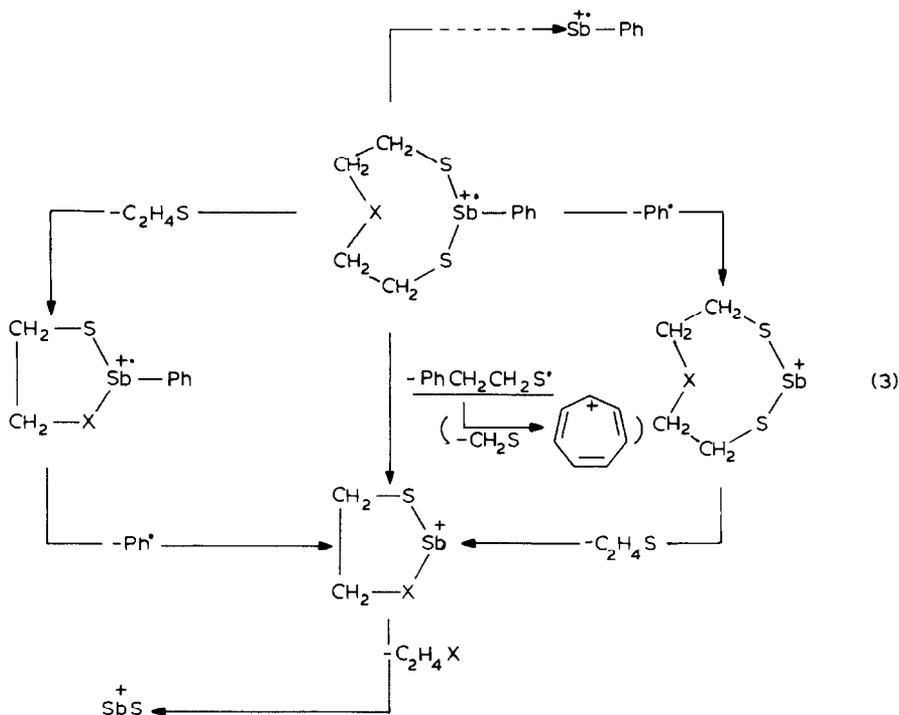
Fragmentkation	X = O <sup>c</sup>	X = S <sup>d</sup>
SbS <sub>2</sub> XPhC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>++</sup> (M <sup>++</sup> )	334 (1.00)	350 (0.13)
SbS <sub>2</sub> XC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	257 (0.66)	273 (1.00)
SbSXPhC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>++</sup>	274 (0.14)	290 (0.45)
SbSXC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	197 (0.92)	213 (0.49)
SbS <sub>2</sub> PhH <sup>+</sup>	–	263 (0.23)
SbS <sub>2</sub> Ph <sup>++</sup>	–	262 (0.14)
SbSPh <sup>++</sup>	230 (0.76)	–
SbS <sup>+</sup>	153 (0.78)	153 (0.36)
SbPh <sup>++</sup>	198 (0.61)	198 (0.07)
S <sub>2</sub> PhC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	–	193 (0.26)
S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>++</sup>	92 (0.38)	–
SPhC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	137 (0.87)	137 (0.20)
SPhH <sup>+</sup>	110 (0.13)	–
SPh <sup>++</sup>	109 (0.16)	–
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	91 (0.49)	91 (0.16)

<sup>a</sup> Masse der häufigsten Isotopenzusammensetzung. <sup>b</sup> Relative Intensität des Gesamtfragmentes (Summe aller Isotopenkombinationen) bezogen auf das intensivste Gesamtfragment. <sup>c</sup> Probeheizung 35°C.

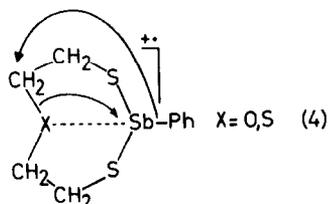
<sup>d</sup> Probeheizung 70°C.

achtet werden. Die Verdampfungstemperatur lag jeweils deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur, so dass SbPh<sub>3</sub><sup>++</sup> nicht auftritt.

Betrachtet man die beiden Verbindungen gemeinsamen Fragmentkationtypen, so lässt sich das in Gl. 3 wiedergegebene Abbauschema formulieren.



Der Abbau der Phenylstibocan-Moleküle lässt sich bis zum  $\text{SbS}^+$ -Kation verfolgen. Dazu sind unterschiedliche Wege möglich. Zum einen bildet sich unter Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$  ein Fünfringradikalkation, das in einem weiteren Zerfallsschritt seine Phenylgruppe abgibt. Zum anderen kann dieser Abbau in umgekehrter Reihenfolge verlaufen: der nach Phenylabtrennung zunächst verbleibende Achtring eliminiert  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$  unter Bildung eines Fünfringkations. Dieses kann auch direkt aus dem Molekülkation entstehen, wobei durch 1,5-*trans*-annulare X-Substitution (Gl. 4) das  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$  Radikal abgespalten wird.



Das Fünfringkation schliesslich zerfällt unter  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ - bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ -Abspaltung zum  $\text{SbS}^+$ -Kation.

Uneinheitlich verläuft der Abbau zum  $\text{SbPh}^+$ -Kation, welches bei beiden Verbindungen beobachtet wird. Es werden keine gemeinsamen Zwischenschritte gefunden.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Beide phenylierten Stibocane zeigen bei Raumtemperatur vier Phenyl- und zwei Methylen-<sup>13</sup>C-Signale. Tabelle 3 zeigt die Signallagen im Vergleich zu denen der bislang bekannten Halogenstibocane [5,9]. Es lassen sich drei Gruppen von Methylen-<sup>13</sup>C-Signalen unterscheiden. Innerhalb dieser Gruppe variieren die Signallagen der phenylierten und halogenierten Verbindungen kaum.

Die Phenyl-<sup>13</sup>C-Signale weichen nur wenig voneinander ab und entsprechen den Werten für Triphenylstiban [10].

TABELLE 3

<sup>13</sup>C-NMR-SIGNALE BEI PHENYLIERTEN <sup>a</sup> UND HALOGENIERTEN <sup>b</sup> [5,9] STIBOCANEN UND  $\text{SbPh}_3$  [10] ZUM VERGLEICH ( $\delta$  in ppm gegen TMS)

Verbindung	$\delta(\text{C}_{ipso})$	$\delta(\text{C}_{ortho})$	$\delta(\text{C}_{meta})$	$\delta(\text{C}_{para})$	$\delta(\text{CH}_2\text{SSb})$	$\delta(\text{CH}_2\text{S})$	$\delta(\text{CH}_2\text{O})$
$\text{SbO8Ph}$	144.5	134.4	128.9	129.2	31.1		72.9
$\text{SbS8Ph}$	146.8	133.9	128.7	129.1	29.8	40.0	
$\text{SbPh}_3$ <sup>a</sup>	139.3	136.8	129.4	129.2			
$\text{SbO8Cl}$					30.5		74.0
$\text{SbO8Br}$					30.9		74.1
$\text{SbO8I}$					31.7		74.3
$\text{SbS8Cl}$					32.0	42.4	
$\text{SbS8Br}$					31.7	42.8	
$\text{SbS8I}$					35.4	45.2	

<sup>a</sup> In  $\text{CDCl}_3$ -Lösung <sup>c</sup>. <sup>b</sup> In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung <sup>c</sup>. <sup>c</sup> Die Verwendung beider Lösungsmittel bei  $\text{SbO8Cl}$  und  $\text{SbS8Cl}$  ergab keine nennenswerten Unterschiede für  $\delta$ .

TABELLE 4  
SCHWINGUNGSÜBERGÄNGE AM Sb-ATOM ( $\text{cm}^{-1}$ ) IN DEN VERBINDUNGEN SbO8Ph

		SbO8Ph		SbS8Ph		
		IR	Raman	IR	Raman	
SbPh-mode <sup>a</sup>	q	1067s	–	1065s	1065w	
	r <sup>b</sup>	656s	655m	656m	656m	
	y	454s	452vw	455s	454w	
	t	{	251s	254m	271w	270s
			241w	242w	244s	244s
	u	{	208m	217m	222w	226w
181m			182m	214w	214m	
$\nu(\text{SbS}_2)$	{	343s	340s	344w	339vs	
		335w		337s		
				325w	327m	
		314vs	316vs	314vs	315s	

<sup>a</sup>Substituentenmassen-abhängige Phenylgruppenschwingungen [11]. <sup>b</sup> Überlagerung mit  $\nu_s(\text{CH}_2-\text{S})$ .

### Schwingungsspektren

Die Valenzschwingungen um das Sb-Atom beider Phenylstibocane sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die sechs substituentenmassen-abhängigen Phenylgruppenschwingungen [11] stimmen mit den entsprechenden Bandenlagen im Triphenylstiban [12,13] gut überein. Sb-S-Valenzschwingungen werden für SbO8Ph und SbS8Ph zwischen 350 und 310  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Diese Banden liegen in einem Frequenzbereich, wie er auch für Sb-S-Valenzschwingungen halogenierter Stibocane gefunden wird [9].

### Struktur von 5-Phenyl-1,4,6,5-oxadithiastibocan (SbO8Ph) und 2-Phenyl-1,3,6,2-trithiastibocan (SbS8Ph)

Einkristalle von SbO8Ph und SbS8Ph wurden röntgenographisch untersucht. Die wichtigsten Kristalldaten sind in Tabelle 5 enthalten.

TABELLE 5  
KRISTALLDATEN VON SbO8Ph UND SbS8Ph

	SbO8Ph	SbS8Ph
Lösungsmittel	Ethanol	Methanol/n-Pentan (1/1)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a (pm)	608.2(1)	1002.4(3)
b (pm)	2065.6(1)	1201.1(2)
c (pm)	974.4(1)	2103.0(2)
$\beta$ (Grad)		90.83(2)
$V \times 10^{-6}$ ( $\text{pm}^3$ )	1224	2532
Molmasse	335.09	351.16
Z	4	8 <sup>a</sup>
$d_{\text{rönt}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.82	1.84
$d_{\text{exp}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.80	1.88

<sup>a</sup> Zwei unabhängige Moleküle.

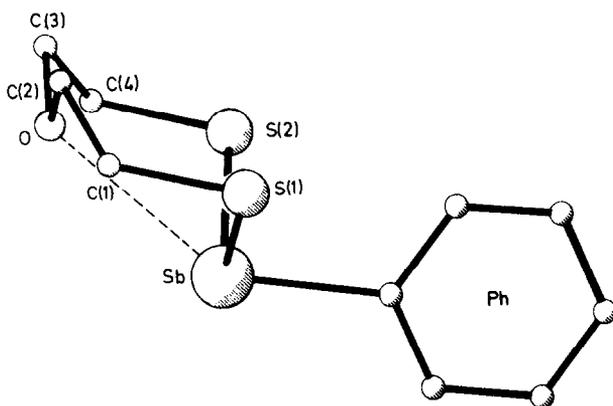


Fig. 1. Gefundenes SbO8Ph-Molekül (Ph C(5) bis C(10)).

Die Struktur von SbO8Ph wurde bis  $R = 0.0266$  verfeinert, Tabelle 6 enthält Lage- und Temperaturparameter. Figur 1 zeigt das isolierte Molekül. Die Verfeinerung der Struktur von SbS8Ph konvergierte bei  $R = 0.0475$ . Figur 2 zeigt die Anordnung der beiden unabhängigen Moleküle SbS8Ph-1 und -2 im Kristallverband. Tabelle 7 enthält Lage- und Temperaturparameter.

### Konformation

Die Heterocyklen SbO8Ph und SbS8Ph kristallisieren mit unterschiedlichen Achtring-Konformationen. Während beide Moleküle in der Struktur von SbS8Ph eine Wanne-Sessel-Konformation besitzen, zeigt das SbO8Ph-Molekül Sessel-Sessel-Konformation. Tabelle 8 enthält die hierfür relevanten Torsionswinkel. Abstände und Bindungswinkel sind in allen drei Achtringen normal (C-S 181–183, C-O 143 und 145 pm, Sb-S s.u.).

Die Sessel-Sessel-Anordnung im SbO8Ph-Molekül kann auch als System zweier kondensierter Fünfringe mit Verbindungskante Sb und O angesehen werden. Die Ringe sind nahezu spiegelsymmetrisch zur Ebene O, Sb, C(5) angeordnet und zeigen Briefumschlag-Konformation. Die Atome C(1) und C(4) befinden sich jeweils an der Spitze des Briefumschlags und sind um 83.7(6), bzw. 87.0(6) pm von der besten Ebene durch die übrigen Fünfringatome entfernt.

Die Wanne-Sessel-Anordnungen beider SbS8Ph-Moleküle unterscheiden sich

(Fortsetzung s. S. 42)

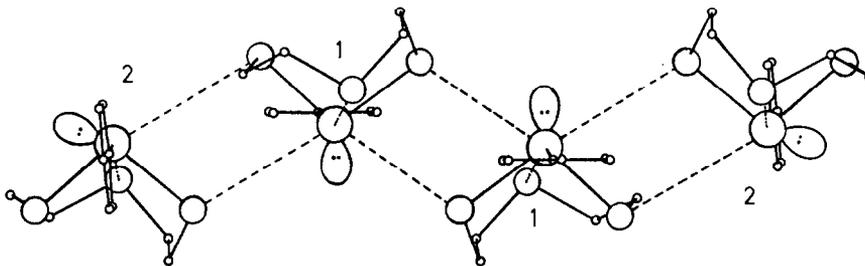


Fig. 2. Tetramere Einheit der Moleküle 1 und 2 von SbS8Ph im Kristallverband (Atomkennungen s. Tabelle 7).

TABELLE 6  
LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON SbO8Ph MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sb	0.37541(4)	-0.35420(1)	-0.50000	0.0317(1)	0.0319(2)	0.0290(2)	-0.0009(1)	-0.0042(1)	0.0010
S(1)	-0.0042(1)	-0.31437(5)	-0.4987(2)	0.0376(4)	0.0461(5)	0.0382(4)	0.0050(6)	-0.0017(6)	0.0113(4)
S(2)	0.3463(2)	-0.47088(7)	-0.5319(1)	0.0733(8)	0.0325(5)	0.0411(9)	-0.0025(4)	0.0028(6)	0.0088(5)
O	0.1323(4)	-0.4128(1)	-0.2704(5)	0.033(1)	0.040(1)	0.042(2)	0.002(1)	0.000(1)	0.001(1)
C(1)	-0.0714(9)	-0.3187(2)	-0.3154(6)	0.040(2)	0.042(2)	0.045(2)	-0.011(2)	0.000(2)	0.004(2)
C(2)	-0.0864(9)	-0.3866(3)	-0.2652(6)	0.040(2)	0.054(3)	0.038(2)	0.006(2)	0.006(2)	0.001(2)
C(3)	0.1396(9)	-0.4829(2)	-0.2797(8)	0.057(3)	0.039(2)	0.058(4)	0.014(2)	0.012(2)	0.005(2)
C(4)	0.3520(9)	-0.4993(3)	-0.3555(7)	0.052(2)	0.036(2)	0.052(3)	0.014(2)	0.004(2)	0.007(2)
C(5)	0.3906(7)	-0.3432(2)	-0.7206(6)	0.047(3)	0.027(1)	0.029(2)	-0.004(2)	-0.002(1)	0.006(1)
C(6)	0.5709(9)	-0.3157(2)	-0.7817(5)	0.040(2)	0.044(2)	0.032(2)	0.000(1)	-0.003(2)	-0.008(2)
C(7)	0.5892(12)	-0.3135(3)	-0.9255(6)	0.074(3)	0.060(3)	0.030(2)	0.005(2)	0.005(2)	0.009(2)
C(8)	0.4266(11)	-0.3397(3)	-1.0040(10)	0.067(2)	0.064(2)	0.032(2)	0.002(4)	-0.004(4)	0.013(2)
C(9)	0.2452(11)	-0.3704(3)	-0.9426(6)	0.065(4)	0.067(3)	0.036(2)	-0.002(2)	-0.017(2)	-0.008(3)
C(10)	0.2241(8)	-0.3704(3)	-0.8027(5)	0.038(2)	0.049(2)	0.037(2)	-0.002(2)	-0.004(2)	0.001(2)

TABELLE 7

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON SbS<sub>8</sub>Ph MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Molekül 1: Sb(1), S(1)-S(3), C(1)-C(4) und C(5)-C(10) (Ph(1));

Molekül 2: Sb(2), S(4)-S(6), C(11)-C(14) und C(15)-C(20) (Ph(2))

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Sb(1)	0.47433(2)	0.01498(2)	0.11686(1)	0.0347(1)	0.0282(1)	0.0327(1)	-0.0000	0.0019(1)	-0.0001
Sb(2)	0.52187(3)	0.00906(2)	0.36334(2)	0.0440(1)	0.0297(1)	0.0410(1)	0.0012(1)	0.0000(1)	-0.0015
S(1)	0.3141(1)	0.05568(9)	0.19922(5)	0.0496(5)	0.0442(5)	0.0341(5)	0.0007(4)	0.0086(4)	0.0020(4)
S(2)	0.3271(1)	0.02858(8)	0.02191(5)	0.0541(5)	0.0373(4)	0.0298(4)	-0.0027(3)	-0.0024(3)	0.0038(4)
S(3)	0.3924(1)	0.28425(9)	0.09636(6)	0.0579(5)	0.0348(4)	0.0552(7)	-0.0014(4)	0.0045(5)	-0.0034(4)
S(4)	0.6766(1)	-0.00934(9)	0.27428(6)	0.0738(7)	0.0372(4)	0.0358(5)	0.0030(3)	0.0073(5)	0.0083(4)
S(5)	0.6799(1)	-0.0163(1)	0.44999(6)	0.0657(6)	0.0492(6)	0.0362(5)	-0.0013(4)	-0.0065(5)	-0.0034(4)
S(6)	0.6074(1)	-0.25660(9)	0.35682(7)	0.0597(6)	0.0340(4)	0.0632(8)	0.0027(4)	-0.0049(5)	-0.0028(4)
C(1)	0.3553(4)	0.1993(3)	0.2180(2)	0.047(1)	0.056(2)	0.040(2)	-0.015(1)	-0.001(1)	0.001(1)
C(2)	0.3028(4)	0.2855(4)	0.1718(2)	0.064(2)	0.050(2)	0.048(2)	-0.012(2)	0.004(2)	0.010(2)
C(3)	0.2600(4)	0.2533(3)	0.0392(2)	0.060(2)	0.040(2)	0.051(2)	0.007(1)	-0.003(2)	0.015(1)
C(4)	0.2069(4)	0.1355(3)	0.0428(2)	0.046(1)	0.052(2)	0.036(2)	-0.002(1)	-0.006(1)	0.007(1)
C(5)	0.4469(3)	-0.1635(3)	0.1251(2)	0.038(1)	0.029(1)	0.042(2)	0.000(1)	-0.000(1)	0.000(1)
C(6)	0.4444(4)	-0.2300(3)	0.0698(2)	0.053(2)	0.038(1)	0.052(2)	-0.004(1)	0.006(1)	-0.000(1)
C(7)	0.4457(4)	-0.3312(3)	0.1888(2)	0.058(2)	0.039(2)	0.076(3)	0.018(2)	0.002(2)	-0.001(1)
C(8)	0.4462(4)	-0.3952(3)	0.1351(3)	0.053(2)	0.026(1)	0.093(4)	0.007(2)	-0.006(2)	-0.001(1)
C(9)	0.4444(4)	-0.3451(3)	0.0758(3)	0.057(2)	0.037(2)	0.080(3)	-0.015(2)	0.006(2)	-0.002(1)
C(10)	0.4478(4)	-0.2165(3)	0.1843(2)	0.052(2)	0.035(1)	0.051(2)	-0.004(1)	-0.002(1)	-0.000(1)
C(11)	0.7941(4)	-0.1132(3)	0.3024(2)	0.048(2)	0.049(2)	0.045(2)	-0.003(1)	0.006(1)	0.001(1)
C(12)	0.7417(4)	-0.2311(4)	0.3024(2)	0.060(2)	0.044(2)	0.055(2)	-0.001(2)	0.001(2)	0.013(1)
C(13)	0.6933(5)	-0.2503(4)	0.4339(3)	0.070(2)	0.049(2)	0.070(3)	0.025(2)	-0.009(2)	0.009(2)
C(14)	0.6426(5)	-0.1573(4)	0.4763(2)	0.070(2)	0.063(2)	0.041(2)	0.021(2)	0.002(2)	0.000(2)
C(15)	0.5458(3)	0.1874(3)	0.3673(1)	0.042(1)	0.030(1)	0.026(1)	-0.000(1)	-0.001(1)	0.001(1)
C(16)	0.6690(3)	0.2407(3)	0.3643(2)	0.040(1)	0.040(1)	0.045(2)	-0.001(1)	0.007(1)	0.001(1)
C(17)	0.6755(4)	0.3552(4)	0.3676(2)	0.060(2)	0.044(2)	0.058(3)	-0.004(2)	0.005(2)	-0.019(1)
C(18)	0.5590(5)	0.4185(3)	0.3740(2)	0.093(3)	0.032(2)	0.053(3)	-0.003(1)	0.002(2)	0.000(2)
C(19)	0.4399(4)	0.3669(3)	0.3778(2)	0.062(2)	0.043(2)	0.050(2)	-0.003(1)	-0.001(2)	0.017(1)
C(20)	0.4304(3)	0.2530(3)	0.3746(2)	0.044(1)	0.049(2)	0.030(2)	0.001(1)	-0.000(1)	0.003(1)

TABELLE 8

TORSIONSWINKEL (Grad) DER ACHTRINGE IN SbO8Ph, SbS8Ph-1 UND SbS8Ph-2 MIT STANDARDABWEICHUNGEN

SbO8Ph <sup>a</sup>		SbS8Ph-1 <sup>b</sup>		SbS8Ph-2 <sup>b</sup>	
SbS(1)–C(1)C(2)	– 68.5(4)	C(2)S(3)–C(3)C(4)	– 70.4(4)	C(11)C(12)–S(6)C(13)	– 71.1(4)
S(1)C(1)–C(2)O	68.1(5)	S(3)C(3)–C(4)S(2)	– 65.4(4)	S(4)C(11)–C(12)S(6)	– 65.7(4)
C(1)C(2)–OC(3)	– 156.3(5)	C(3)C(4)–S(2)Sb(1)	76.8(3)	Sb(2)S(4)–C(11)C(12)	74.6(4)
C(2)O–C(3)C(4)	151.5(5)	C(4)S(2)–Sb(1)S(1)	32.9(9)	S(5)Sb(2)–S(4)C(11)	35.5(2)
O C(3)–C(4)S(2)	– 65.7(6)	S(1)Sb(1)–S(1)C(1)	– 102.7(1)	C(14)S(5)–Sb(2)S(4)	– 105.1(2)
C(3)C(4)–S(2)Sb	71.2(4)	Sb(1)S(1)–C(1)C(2)	78.2(3)	C(13)C(14)–S(5)Sb(2)	75.8(4)
C(4)S(2)–SbS(1)	– 94.2(2)	S(1)C(1)–C(2)S(3)	– 72.3(4)	S(6)C(13)–C(14)S(5)	– 68.4(4)
S(2)Sb–S(1)C(1)	90.4(2)	C(1)C(2)–S(3)C(3)	119.8(3)	C(12)S(6)–C(13)C(14)	118.1(4)

<sup>a</sup> Sessel–Sessel-Konformation. <sup>b</sup> Wanne–Sessel-Konformation (Wannen-Teil oben, Sessel-Teil unten).

hinsichtlich der Achtring-Kenndaten nur geringfügig. Es können wieder kondensierte Fünfringe in Briefumschlag-Konformation diskutiert werden mit Spitzen C(1), C(4), C(11) und C(14) (Entfernungen von den jeweils besten Ebenen 84.7(4), 84.9(4), 83.3(5) und 83.7(5) pm).

Im SbO8Ph-Molekül setzt sich die angenäherte  $C_s$ -Symmetrie des Achtrings im Phenylsubstituenten fort (Fig. 1) mit einer nur geringfügigen Verdrillung relativ zur zentralen Achtringebene (Sb, X,  $C_{ipso}$ ). Das gleiche gilt für SbS8Ph-2, während im SbS8Ph-1, die Phenylgruppe nahezu senkrecht zu dieser Ebene steht (Fig. 2 und Tabelle 9).

#### Konfiguration und Kristallstruktur

1,5-Transannulare Antimon-Chalkogen-Annäherungen führen in allen drei Fällen zu einer Erweiterung der Koordinationssphäre um das Antimonatom, jedoch weniger ausgeprägt als bei analogen Halogenstibocanen. Der  $Sb \cdots O$ -Abstand ist bei SbO8Ph mit 294.2(4) pm deutlich länger als der entsprechende Wert in SbO8Cl (252.9 pm [1]). Gleiches gilt für die entsprechenden transannularen  $Sb \cdots S$ -Abstände von 336.3(1) pm (330.7(1) pm) in SbS8Ph-1 (SbS8Ph-2) gegenüber 286.3 pm in SbS8Br [6,9]. In erster Näherung resultiert so dreimal  $\psi$ -trigonal-bipyramidale Koordination um  $Sb^{III}$ .

SbO8Ph ist isostrukturell mit der analogen Bismutverbindung BiO8Ph [7]. Die Anordnung der Moleküle lässt wie bei BiO8Ph Molekülstapel erkennen (vgl. Fig. 2 in [7]). Auffällige intermolekulare Akzeptor–Donor-Wechselwirkungen  $Sb \cdots S$  bestehen sowohl innerhalb der Molekülstapel, als auch zwischen gegenüberliegenden

TABELLE 9

PHENYLGRUPPENVERDRILLUNG BEI SbO8Ph, SbS8Ph-1 UND SbS8Ph-2 MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Molekül	Atome der Achtring-Zentralebene	Atome der Phenylebene	Verdrillung (Grad)
SbO8Ph	OSbC(5)	C(6)C(5)C(10)	8.7(3)
SbS8Ph-1	S(3)Sb(1)C(5)	C(6)C(5)C(10)	82.3(3)
SbS8Ph-2	S(6)Sb(2)C(15)	C(16)C(15)C(20)	4.7(2)

TABELLE 10

BINDUNGSABSTÄNDE IN KOORDINATIONSPOLYEDERN UM Sb<sup>III</sup> BEI SbO8Ph, SbS8Ph-1 UND SbS8Ph-2 MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Molekül (Polyeder)	Bindungspartner	Bindungslängen (pm)	$\Delta^a$ (pm)
SbO8Ph <sup>b</sup> ( $\psi$ -monocapped Oktaeder)	Sb-S(1)	245.1(1)	
	Sb-S(2)	243.7(2)	
	Sb-C(5)	216.4(6)	
	Sb-O	294.2(4)	94.2
	Sb-S(1a)	386.2(1)	142.2
	Sb-S(1b)	355.8(1)	111.8
SbS8Ph-1 <sup>c</sup> ( $\psi$ -monocapped Oktaeder)	Sb(1)-S(1)	242.8(1)	
	Sb(1)-S(2)	247.1(1)	
	Sb(1)-C(5)	216.9(4)	
	Sb(1)-S(3)	336.3(1)	92.3
	Sb(1)-S(2a)	359.4(1)	115.2
	Sb(1)-S(4)	386.8(1)	142.8
SbS8Ph-2 <sup>d</sup> ( $\psi$ -Oktaeder)	Sb(2)-S(4)	245.9(2)	
	Sb(2)-S(5)	241.8(1)	
	Sb(2)-C(15)	215.8(4)	
	Sb(2)-S(6)	330.8(1)	86.8
	Sb(2)-S(1a)	404.4(1)	160.4

<sup>a</sup> Differenz gefundener Abstand – Einfachbindungslänge (Sb–O 200, Sb–S 244 pm). <sup>b</sup> 3 *trans*-Winkel 145.1–169.5°, 12 *cis*-Winkel 65.8–125.2°. <sup>c</sup> 3 *trans*-Winkel 158.4–175.0°, 12 *cis*-Winkel 71.6–113.2°. <sup>d</sup> 2 *trans*-Winkel 158.6 und 170.0°, 8 *cis*-Winkel 71.6–103.2°.

Enantiomeren, so dass eine polymere Doppelkettenstruktur resultiert. Die beiden vernetzenden intermolekularen Sb ··· S-Kontakte (386.2(1) und 355.8(1) pm) sind um 142, bzw. 112 pm länger als Sb–S-Einfachbindungen in bisher untersuchten Verbindungen SbX8R (Mittelwert 244 pm).

In der kristallinen Anordnung von SbS8Ph ist keine Kettenstruktur zu erkennen. Vielmehr bilden zwei Molekülpaare SbS8Ph-1–SbS8Ph-2 eine durch intermolekulare Sb ··· S-Kontakte zusammengehaltene tetramere Einheit (Fig. 2). Die dazugehörenden vier Antimonatome liegen fast auf einer Linie parallel zur *z*-Achse und zeigen die Sequenz Sb(2)–Sb(1)–Sb(1)–Sb(2). Die Orientierung der Achtringe ist alternierend, als Folge des Inversionszentrums zwischen den beiden Sb(1)-Atomen. Die drei unabhängigen Sb ··· S-Wechselwirkungen (404.4(1), 386.8(1) und 359.4(1) pm) sind um 160, 143 und 115 pm länger als der erwähnte Mittelwert von 244 pm für Sb–S Einfachbindungen. Die beschriebenen intermolekularen Sb ··· S-Kontakte erhöhen die Koordinationszahl 4 um Sb<sup>III</sup> in den isoliert betrachteten Molekülen auf 5 (SbS8Ph-2), bzw. 6 (SbO8Ph und SbS8Ph-1), wobei die Koordinationspolyeder in zweiter Näherung als  $\psi$ -Oktaeder (SbS8Ph-2) bzw.  $\psi$ -monocapped-Oktaeder (SbO8Ph und SbS8Ph-1) beschrieben werden können. Tabelle 10 enthält Bindungslängen und Winkelbereiche für die drei postulierten Polyeder. Das  $\psi$ -Oktaeder um Sb<sup>III</sup> im SbS8Ph-2 ist gut erfüllt. Das  $\psi$ -monocapped-Oktaeder ist für SbO8Ph (freies Elektronenpaar über Dreiecksfläche O, S(1a), S(1b) stärker verzerrt als im SbS8Ph-1 (freies Elektronenpaar über S(1), S(4), S(2a)).

In allen drei Strukturen erfolgt die Vernetzung (Moleküldoppelketten im SbO8Ph,

TABELLE 11

ANTIMON-SCHWEFEL-ABSTÄNDE IN PHENYL- UND HALOGENSTIBOCANEN (SbX8R)

Verbindung	Koordinationspolyeder	Sb-S-Abstände (pm)		
		direkt	intramolekular	intermolekular
SbO8Cl [6]	$\psi$ -monocapped Oktaeder	244		376, 379
SbS8Cl-1 [6]	$\psi$ -monocapped Oktaeder	244	283	358, 388
SbS8Cl-2 [6]	$\psi$ -monocapped Oktaeder	245	288	358, 358
SbS8Br [6]	$\psi$ -quadratisches Antiprisma	244	286	370, 370
SbO8Ph	$\psi$ -monocapped Oktaeder	244		356, 386
SbS8Ph-1	$\psi$ -monocapped Oktaeder	245	336	359, 387
SbS8Ph-2	$\psi$ -Oktaeder	244	331	404

tetramere Einheiten im SbS8Ph) über gemeinsame Kanten der Koordinationspolyeder.

#### *Diskussion der Sb-S-Abstände*

Bei allen bisher von uns untersuchten Stibocanen kann Koordinationserweiterung unter Beteiligung intra- und intermolekularer Sb  $\cdots$  S-Wechselwirkungen beobachtet werden. Tabelle 11 zeigt die beobachteten Antimon-Schwefelabstände und unterscheidet nach drei Kategorien.

Die direkten Sb-S-Abstände schwanken nur wenig um 244 pm. Intramolekulare (1,5-transannulare) Sb  $\cdots$  S-Abstände zeigen eine grosse Abhängigkeit von der Art der exocyclischen Substituenten an Antimon. Intermolekulare Kontaktabstände bewegen sich zwischen 356 und 404 pm und sind damit ca. 110–160 pm weiter als direkte Sb  $\cdots$  S-Abstände. Bei dem Bismocan BiO8Ph [7] bestehen intermolekulare Bi  $\cdots$  S-Kontakte, die 84 bzw. 91 pm weiter sind, als die dort gemessenen Einfachbindungslängen. Keine intermolekularen As  $\cdots$  S-Kontakte zeigen die bisher untersuchten Halogenarsocane [6]. Innerhalb der Verbindungsklasse MX8R nimmt das Antimonatom bezüglich der Akzeptorwirkung zu Schwefel erwartungsgemäss eine Zwischenstellung im Vergleich mit Arsen und Bismut ein.

#### **Experimenteller Teil**

Ausgangskemikalien: SbCl<sub>3</sub> (Merck), Bis(2-mercaptoethyl)-ether und -sulfid (EGA-Chemie); PhSbCl<sub>2</sub> durch Reduktion von Phenylstibonsäure [14]; Phenylstibonsäure durch Zersetzung von Phenyldiazoniumtetrachloroantimonat(III) [15]. C/H/S-Analyse: mikroanalytisches Labor des Inst. f. Org. Chemie der Universität Mainz. Sb-Analyse: Röntgenfluoreszenz in Lösung (ca. 60 mg/25 ml Toluol), Eichung mit Triphenylstiban in Toluol, Gerät PW 1400 der Fa. Philips. Thermogravimetrie: Thermowaage TG 750 der Fa. Stanton Redcroft, Einwaage ca. 6 mg, Heizrate 20°C/min, N<sub>2</sub>-Strom. Massenspektren: Spektrometer CH4 der Fa. Varian - MAT; Elektronenstossionisation 70 eV. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Spektrometer WP80DS der Fa. Bruker. Schwingungsspektren: FIR, Proben als Polyethylenpresslinge (ca. 3.5 mg/70 mg), Gerät IFS 113 der Fa. Bruker; MIR, Proben als KBr-Presslinge, Gerät IRA-2 der Fa. Jasco; Raman, Proben mikrokristallin in Schmelzpunktskapillare, Gerät Coderg T800, Anregung Ar-Laser 514.5 nm. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius; Rechnungen im Rechenzentrum der

Universität Mainz (HB66/80 (SbO8Ph) und HB-DPS-8/70 (SbS8Ph)) mit SHELX-76 [16] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung: Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung.

#### Darstellung von SbO8Ph und SbS8Ph

1.38 g (10 mmol) Bis(2-mercaptoethyl)ether bzw. 1.54 g (10 mmol) Bis(2-mercaptoethyl)sulfid und 2.02 g (20 mmol) Triethylamin werden in 50 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren und trockener Argonatmosphäre langsam (2 h) eine Lösung von 2.70 g (10 mmol) PhSbCl<sub>2</sub> in 10 ml Toluol zugetropft. Nach weiterem fünfstündigen Rühren wird das ausgefällte NEt<sub>3</sub>·HCl abfiltriert. Das Filtrat wird auf -20°C abgekühlt, über Nacht stehen gelassen (Kristallisation beginnt nach wenigen Minuten) und anschliessend abgesaugt. Ausbeuten: SbO8Ph 1.60 g (4.8 mmol), 48% d.Th; SbS8Ph 2.66 g (7.6 mmol), 76% d.Th.

Einkristalle von SbO8Ph werden durch langsames Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Ethanol auf -20°C und Aufbewahrung über Nacht meist als Nadeln erhalten.

Einkristalle von SbS8Ph werden aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Methanol/n-Pentan (1/1) erhalten. Bei -20°C gelagert kristallisieren kleine quaderförmige Kristalle im Verlauf mehrerer Monate aus (Keimbildung teilweise erst nach einem Monat beobachtet).

#### Röntgenstrukturanalysen von SbO8Ph und SbS8Ph

Tabelle 12 enthält die wichtigsten Angaben über die verwendeten Kristalle, die Sammlung der Röntgendaten und die Ergebnisse der Verfeinerungen. Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden für beide Verbindungen sowie der H-Atomparameter für SbS8Ph können angefordert werden.

Die Lösung der Struktur erfolgte für SbO8Ph aus der Pattersonsynthese, für SbS8Ph mit Hilfe von MULTAN-78 [17]. Bei SbO8Ph wurde der Datensatz vor der Endverfeinerung invertiert (acentrische Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub>), H-Atome wurden nicht eingefügt. Bei SbS8Ph wurden die H-Atome einer Differenz-Fourier-Synthese ent-

TABELLE 12

DATEN ZUR STRUKTURANALYSE VON SbO8Ph UND SbS8Ph

	SbO8Ph	SbS8Ph
Kristallform	sechseckige Platte	Bipyramide mit rechteckigem Querschnitt
Kristallabmessung (mm)	0.54 × 0.25 × 0.12	1.20 × 0.60 × 0.50
Messbereich <sup>a</sup> bis $\sin \theta / \lambda$ (pm <sup>-1</sup> )	0.0065	0.0070
linearer Absorptions-Koeffizient <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )	25.32	25.98
Unabhängige Reflexe	1476	7346
Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$	108	1195
Verfeinerte Parameter	128	255
Reflexe pro Parameter	10.7	24.0
R	0.0266	0.0475
gewichtetes R <sup>b</sup>	0.0289	0.0492
Gewichts-g <sup>b</sup>	0.0022	0.002 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung; λ 71.069 pm. <sup>b</sup> Gewichtssetzung gemäss  $w = k / (\sigma^2(F) + gF^2)$ . <sup>c</sup> Fixiert.

nommen, aber nicht mitverfeinert. In beiden Fällen waren alle Parameteränderungen im letzten Verfeinerungszyklus  $< 0.1 \sigma$ .

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Dr 109/7-3) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

### Literatur

- 1 M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., 424 (1976) 183.
- 2 M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., 423 (1976) 53.
- 3 M. Dräger und H.-J. Guttmann, J. Organomet. Chem., 212 (1981) 171.
- 4 M. Dräger und N. Kleiner, Z. Anorg. Allg. Chem., 522 (1985) 48.
- 5 M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., 482 (1981) 7.
- 6 M. Dräger, W. Hafner und H.M. Hoffmann, Z. Krist., 159 (1982) 33.
- 7 M. Dräger und B.M. Schmidt, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 133.
- 8 J.S. Thayer, J. Organomet. Chem., 76 (1974) 265.
- 9 M. Dräger und H.M. Hoffmann, Publ. in Vorbereitung.
- 10 C. Jongasma, J.J. de Kok, R.J.M. Weustink, M. van der Ley, J. Bulthuis und F. Bickelhaupt, Tetrahedron, 33 (1977) 205.
- 11 D.H. Whiffen, J. Chem. Soc., (1956) 1350.
- 12 F.W. Parrett, Spectrochim. Acta, A 26 (1970) 1271.
- 13 K.M. Mackay, D.B. Sowerby und W.C. Young, Spectrochim. Acta, A 24 (1968) 611.
- 14 D. Issleib und A. Balszuweit, Z. Anorg. Allg. Chem., 418 (1975) 158.
- 15 G.O. Doak und H.H. Jaffé, J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 3025.
- 16 G. Sheldrick, SHELX - 76, Program for Crystal Structure Determination.
- 17 P. Main, York 1978.