

ÜBER ANTIMON-HALTIGE HETEROCYCLLEN

VI *. ARYL-SUBSTITUIERTE STIBOCANE, KORRELATION ZWISCHEN TRANSANNULAREN ABSTÄNDEN UND SCHWINGUNGSDATEN

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 (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. September 1986)

Summary

p-Nitrophenyl- and *p*-tolyl-oxadithia- and trithiastibocanes have been synthesized from the respective aryldichlorostibane and dithiole. The compounds have been characterised by means of ^{13}C NMR and vibrational spectra ($\nu(\text{SbS}_2)$ 350–320 cm^{-1}). The crystal structure of *p*-nitrophenyltrithiastibocane has been determined ($R = 0.042$). The eight-membered ring exhibits a boat–chair conformation. Single-bond distances of Sb–C and Sb–S (219, 244 and 245 pm), a 1,5-transannular Sb \cdots S interaction (319 pm), and Sb \cdots S and Sb \cdots O (339 and 353 pm) intermolecular contacts, result in a six-coordinated Sb^{III} (ψ -monocapped octahedral) species. The two additional Sb \cdots S distances are in accordance with the vibrational (Sb \cdots S) bands at 236 and 218 cm^{-1} . A logarithmic correlation between the transannular distances and the respective vibrations are discussed for a series of related trithiastibocanes.

Zusammenfassung

p-Nitrophenyl-, bzw. *p*-Tolyl-oxadithia- und -trithiastibocan wurden aus dem jeweiligen Aryldichlorstiban und Dithiol dargestellt. Charakterisiert wurden die Verbindungen durch ^{13}C -NMR- und Schwingungsspektren ($\nu(\text{SbS}_2)$ 350–320 cm^{-1}). Die Kristallstruktur von *p*-Nitrophenyltrithiastibocan wurde bestimmt ($R = 0.042$). Der Achtring zeigt Wanne–Sessel-Konformation. Direkte Sb–C- und Sb–S-Abstände (219, bzw. 244 und 245 pm), ein 1,5-transannularer Sb \cdots S (319 pm) und intermolekulare Sb \cdots S- und Sb \cdots O-Kontakte (339 und 353 pm) führen zu ψ -monocapped-oktaedrischer 6-Koordination um Sb^{III} . Die beiden zusätzlichen

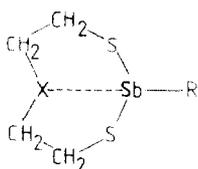
* Für V. Mitteilung, siehe Lit. 1.

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

Sb...S-Abstände entsprechen Schwingungsübergängen $\nu(\text{Sb}\cdots\text{S})$ bei 236 und 218 cm^{-1} . Eine logarithmische Korrelation zwischen transannularen Abständen und entsprechenden Schwingungen wird für eine Reihe verwandter Trithiastibocane diskutiert.

Einleitung

Zu unseren Untersuchungen an achtgliedrigen Heterocyclen des Antimons vom Typ SbX8R konnten wir kürzlich über Synthese, Strukturanalyse und Schwingungsspektren der exocyclisch phenylierten Beispiele berichten [2,3]. Diesen und den



X = O, S

R = Cl, Br, I, Ph, $\text{Ph-}d_5$, *p*-Tol, *p*-Nitro-Ph (= pnPh)

Kurzbezeichnung SbX8R

länger bekannten exocyclisch halogenierten Analogen [4] ist die skizzierte transannulare Akzeptor-Donor-Wechselwirkung $\text{Sb}\cdots\text{X}$ gemeinsam. Darüberhinaus werden koordinationserweiternde intermolekulare $\text{Sb}\cdots\text{S}$ -Kontakte beobachtet.

Für das Ausmass der transannularen Wechselwirkung ist als Trend erkennbar: starke Annäherung $\text{Sb}\cdots\text{X}$ für R = Halogen, schwache Annäherung für R = Phenyl [4,2]. Wie bei analogen Zinnverbindungen besteht eine grobe Korrelation zwischen transannularem Abstand und dazugehöriger Schwingungslage $\nu(\text{Sb}\cdots\text{X})$ [3]. Substitution der exocyclischen Phenylgruppe, z.B. durch *p*- CH_3 oder *p*- NO_2 , sollte zu einer Verfeinerung dieser Konzepte beitragen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Synthese und Schwingungsspektren dieser *para*-tolylierten und *para*-nitrophenylierten Verbindungen des Antimons. Für ein Beispiel, das 2-*para*-Nitrophenyl-1,3,6-trithia-2-stibocan (SbS8pnPh), stellen wir die Kristallstruktur vor.

Synthese

Die Synthese von 5-*p*-Nitrophenyl- bzw. 5-*p*-Tolyl-1-chalkogena-4,6-dithia-5-stibocanen erfolgt durch Umsetzung von *p*-Nitrophenyl- bzw. *p*-Tolyldichlorstiban mit Bis(2-mercaptoethyl)-chalkogeniden in toluolhaltiger Lösung. Bei der Reaktion freierwerdendes HCl muss dabei in situ abgefangen werden. Hierzu wird Triethylamin als Hilfsbase zugesetzt.

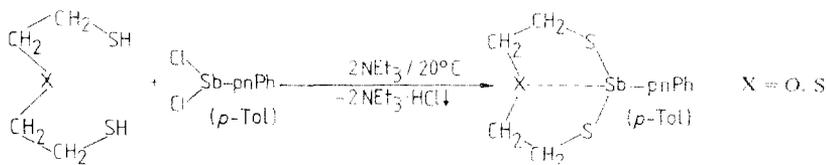


TABELLE 1

ELEMENTARANALYSENWERTE, SCHMELZPUNKTE UND ZERSETZUNGSTEMPERATUREN FÜR SbX8pnPh UND SbX8pTol

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))				Fp. (°C) (optisch)	Zersetzung (°C) (thermograv.)
		Sb	S	C	H		
SbO8pnPh	SbS ₂ O ₃ NC ₁₀ H ₁₂ (380.07)	31.31 (32.03)	16.31 (16.87)	31.13 (31.60)	3.31 (3.18)	158	206
SbS8pnPh	SbS ₃ O ₂ NC ₁₀ H ₁₂ (396.13)	31.57 (30.73)	24.31 (24.28)	29.35 (30.32)	2.91 (3.05)	120 ^a	170
SbO8pTol	SbS ₂ OC ₁₁ H ₁₅ (349.12)	34.86 (34.87)	18.34 (18.37)	37.48 (37.84)	4.25 (4.33)	72	145
SbS8pTol	SbS ₃ C ₁₁ H ₁₅ (365.18)	32.37 (33.34)	26.70 (26.34)	35.82 (36.18)	4.28 (4.14)	115 ^a	211

^a Irreversibel.

Die *p*-tolylierten Stibocane sind farblose, die *p*-nitrophenylierten Stibocane gelbe kristalline, bei Raumtemperatur an trockener Luft stabile Verbindungen. Tabelle 1 zeigt die Elementaranalysenwerte, sowie die optisch bestimmten Schmelz- und thermogravimetrisch ermittelten Zersetzungstemperaturen.

Das Schmelzverhalten beider Donor-S-Verbindungen (SbS8pnPh, SbS8pTol) ist irreversibel, verbunden mit glasartigem Erstarren nach Abkühlen. Für die Analogverbindung SbS8Ph wird gleichartiges Verhalten beobachtet. Wahrscheinlich findet eine Umwandlung des Molekülgerüsts unter Bildung von Oligo- bzw. Polymeren der Zusammensetzung (SbS8R)_n statt. Zersetzung unter Bildung flüchtiger Komponenten tritt erst bei deutlich höheren Temperaturen auf, wie die Ergebnisse der Thermogravimetrie zeigen.

Struktur von 2-*p*-Nitrophenyl-1,3,6-trithia-2-stibocan (SbS8pnPh)

SbS8pnPh kristallisiert aus Toluol in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit den Kristalldaten (Mo-*K*_{α1}-Strahlung 70.926 pm): *a* 1139.6(1), *b* 1806.1(2), *c* 1330.5(1) pm, *V* 2738 × 10⁶ pm³, Molmasse 396.1, *Z* = 8, *d*_{rönt} 1.92 g cm⁻³, *d*_{exp} 1.89 g cm⁻³, *μ* 24.2 cm⁻¹.

Die Struktur wurde bis *R* = 0.042 verfeinert. Tabelle 2 enthält Lage- und äquivalente Temperaturparameter, Fig. 1 zeigt das isolierte Molekül.

Konformation

Der Achtringteil des SbS8pnPh-Moleküls besitzt eine Wanne-Sessel-Konformation (relevante Torsionswinkel siehe nächste Formel) mit normalen Abständen und Bindungswinkeln (C-S 180–181, C-C 2 × 152 pm, Sb-S s.u.). Diese Konformation ist allen bisher untersuchten Donor-S-Stibocanen gemeinsam (SbS8Cl [6], SbS8Br [4,7], SbS8Ph [2]), während die beiden bekannten Donor-O-Analogen SbO8Cl [6] und SbO8Ph [2] in der Sessel-Sessel-Konformation kristallisieren.

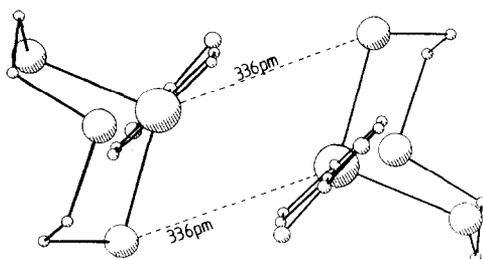


Fig. 2. SbS8pnPh-Dimereneinheit.

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) IM ψ -MONOCAPPED-OKTAEDER ^a UM Sb^{III} BEI SbS8pnPh MIT STANDARDABWEICHUNGEN

		Δ^b (pm)
Sb-S(1)	244.9(2)	
Sb-S(2)	244.0(2)	
Sb-C(5)	218.9(5)	
Sb-S(3)	318.9(2)	74.9
Sb-S(1a)	338.6(2)	94.6
Sb-O(1b)	353.4(7)	153.4

^a 3 *trans*-Winkel 146.8–166.8°, 12 *cis*-Winkel 71.1–119.2°. ^b Differenz gefundener Abstand-Einfachbindungslänge (Sb-O 200, Sb-S 244 pm).

Konfiguration und Kristallstruktur

Im isoliert betrachteten SbS8pnPh-Molekül ist das Antimonatom ψ -trigonal-bipyramidal koordiniert. Hierbei ist die 1,5-transannulare Sb...S-Annäherung in die Koordinationssphäre um Sb^{III} miteinbezogen. Der entsprechende Abstand nimmt mit 319 pm erwartungsgemäss eine Zwischenstellung zu den bei halogenierten (283–288 pm [4]), bzw. phenylierten (331–336 pm [2]) Donor-S-Analogen beobachteten Werten ein. Im Kristallverband sind doppelt Sb...S-verknüpfte Dimereneinheiten (339 pm, Enantiomerenpaare) erkennbar (Fig. 2), die über Sb...O-Kontakte (353 pm) helixartig miteinander verbunden sind. Die beschriebenen intermolekularen Annäherungen erhöhen die Koordinationszahl 4 um Sb^{III} im isoliert betrachteten Molekül auf 6. Tabelle 3 enthält Bindungslängen und Winkelbereiche für das als ψ -monocapped Oktaeder (freies Elektronenpaar über Dreiecksfläche S(1a), O(1b), S(3)) postulierte Koordinationspolyeder. Die Polyederverknüpfung erfolgt über gemeinsame Ecken und Kanten.

Schwingungsspektren

Valenzschwingungen in den Koordinationspolyedern um das Sb-Atom der vier Stibocane werden im wesentlichen unterhalb 390 cm⁻¹ beobachtet. Die einzelnen IR-Absorptionen und Raman-Emissionen sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die Sb-S-Valenzschwingungen werden in allen vier Beispielen zwischen 350 und 320 cm⁻¹ angeregt, entsprechend dem ausführlich beschriebenen Verhalten der phenylierten und pentadeuterophenylierten Stibocane (350–310 cm⁻¹) [3]. Die sub-

TABELLE 4

SCHWINGUNGSÜBERGÄNGE AM Sb-ATOM (cm^{-1})^a IN DEN VERBINDUNGEN SbX8pnPh UND SbX8pTol

	SbO8pnPh		SbS8pnPh	
	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{SbS}_2)$	{ 336sh 330vs 321sh	336vs 320s	340s 321vs	335vs 324s
SbpnPh-mode [8]	{ 267s	304w 265s	287w 276w 264w	287w 260m
$\nu(\text{Sb} \cdots \text{X})$	{ 241m	240s		236w 218w
SbpnPh-mode [8]	{ 209m 196s	209s 191m 185m	202s 182m	202m 181m
$\delta(\text{NO}_2 - \text{C})$	164m	160w		171s
	SbO8pTol		SbS8pTol	
	IR	Raman	IR	Raman
SbpTol-mode [9]	364m	361	357w	355sh
$\nu(\text{SbS}_2)$	{ 351m 336vs	345vs 336s	340s 321vs	339vs 325s
SbpTol-mode [9]	292w	293w		
SbpTol-mode [9]	276w			267m
SbpTol-mode [9]	{ 239s 225s	240m 226w	229s	229m
$\nu(\text{Sb} \cdots \text{X})$	{ 204m 187w	206m 198s 185m	209w,br 197m,br	208sh 197w

^a Intensitätsangaben: v sehr, w schwach, m mittel, s stark; Bandenform: br breit, sh Schulter

TABELLE 5

TRANSANNULARE ABSTÄNDE $d(\text{Sb} \cdots \text{S})$, ABSTANDSDIFFERENZEN ZUR ENTSPRECHENDEN EINFACHBINDUNG $d(\text{Sb}-\text{S})$ ^a UND ZUGEHÖRIGE VALENZSCHWINGUNGEN $\nu(\text{Sb} \cdots \text{S})$ STRUKTURELL UNTERSUCHTER DONOR-S-STIBOCANE

Verbindung	$d(\text{Sb} \cdots \text{S})$ (pm)	$d(\text{Sb} \cdots \text{S}) - d(\text{Sb}-\text{S})$ (pm)	$\nu(\text{Sb} \cdots \text{S})$ (cm^{-1})
SbS8Cl [4]	286 ^b	42	276–270
SbS8Br [4]	286	42	278–271
SbS8pnPh	319	75	236 (218 ^c)
SbS8Ph [2]	334 ^b	90	226–227

^a Sb–S 244 pm [2]. ^b Mittelwert. ^c Zusätzliche Bande bei 218 cm^{-1} gehört möglicherweise zu dem intermolekularen Kontakt mit 339 pm (Δ 95 pm).

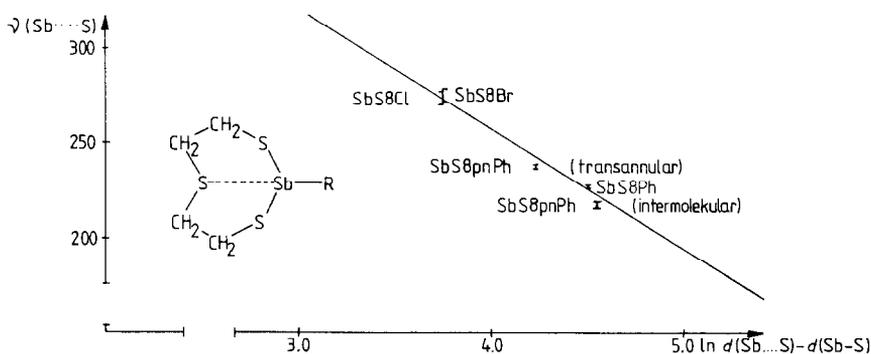


Fig. 3. Auftragung $\nu(\text{Sb} \cdots \text{S})$ als Funktion von $\ln(d(\text{Sb} \cdots \text{S}) - d(\text{Sb}-\text{S}))$ für die Reihe der Verbindungen SbS8R (Balken = Bereich der beobachteten Bandenlagen, vgl. Tabelle 5).

stituentenmassen-abhängigen Arylgruppenschwingungen konnten durch Vergleich mit Literaturangaben für 1-Iod-4-Nitrobenzol [8] bzgl. SbX8pnPh und 1-Iod-4-Methylbenzol [9] bzgl. SbX8pTol zugeordnet werden.

Bei SbO8pnPh können Signale um 240 cm^{-1} als transannulare Valenzschwingungen $\nu(\text{Sb} \cdots \text{O})$ aufgefasst werden. Eine entsprechende Raman-Emission (236 cm^{-1}) für SbS8pnPh lässt sich als $\nu(\text{Sb} \cdots \text{S})$ Bande interpretieren. Für solche Schwingungen eines transannularen Kontaktes $\text{M} \cdots \text{X}$ konnte bei analogen halogenierten und phenylierten Antimon- und Zinnverbindungen eine Abnahme der Schwingungsenergie mit Anwachsen des Kontaktabstandes $d(\text{M} \cdots \text{X})$ festgestellt werden [3] (logarithmische Korrelation [10]). Das hier strukturell untersuchte SbS8pnPh nimmt in der Reihe der Donor-S-Stibocane nicht nur bzgl. $d(\text{Sb} \cdots \text{S})$ sondern auch für die Lage von $\nu(\text{Sb} \cdots \text{S})$ die erwartete Mittelstellung ein (Tabelle 5).

Das zu den Werten der Tabelle 5 gehörige Korrelationsdiagramm ist in Fig. 3 wiedergegeben (vgl. die entsprechende Auftragung für die analogen Donor-O-Zinn(IV)-Verbindungen; Abb. 1 in [3]).

Experimenteller Teil

Ausgangskemikalien: SbCl_3 (Merck), Bis(2-mercaptoethyl)ether und -sulfid (EGA-Chemie); Aryl- SbCl_2 durch Reduktion von Arylstibonsäure mit SO_2/HCl analog einer optimierten Vorschrift zur Synthese von PhSbCl_2 [11]; Arylstibonsäure durch Zersetzung von Aryldiazoniumtetrachloroantimonat (III) [12]. C/H/S-Analyse: mikroanalytisches Labor des Institutes für Organische Chemie der Universität Mainz. Sb-Analyse: Röntgenfluoreszenz in Lösung (ca. 50 mg/25 ml Toluol), Eichung mit Triphenylstiban in Toluol, Gerät PW 1400 der Firma Philips. Thermogravimetrie: Thermowaage TG 750 der Firma Stanton Redcroft, Einwaage ca. 5 mg, Heizrate $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 -Strom. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius; Rechnungen im Rechenzentrum der Universität Mainz (HB-DPS-8/70) mit SHELX-76 [13] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung: Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung. Schwingungsspektren: FIR, Proben als Polyethylenpresslinge (ca. 3 mg/70 mg), Gerät IFS 113 der Firma

TABELLE 6
 SYNTHESDATEN

Verbindung	Reaktionslösungen ^a		Ausbeute ^c (g (%))
	Lösung A (Zutropf)	Lösung B (Vorlage)	
SbO8pnPh	3.15 g pnPhSbCl ₂ ^b in 25 ml Toluol	1.38 g BMEE	1.30 (45)
SbS8pnPh		1.55 g BMES	
SbO8pTol	1.38 g BMEE + 2.02 g NEt ₃ in 15 ml Toluol	2.84 g pTolSbCl ₂ in 50 ml Toluol + 20 ml CHCl ₃	1.20 (34)
SbS8pTol			

^a BMEE(S) = Bis(2-mercaptoethyl)ether(sulfid); Mengen in g entsprechen 10 mmol Dithiol bzw. ArylSbCl₂ und 20 mmol NEt₃. ^b Kann als öliges Rohprodukt eingesetzt werden. ^c Nach Umkristallisation aus Toluol.

Bruker; Raman. Proben mikrokristallin in Schmelzpunktskapillare. Gerät Coderg T 800 (SbO8pnPh, SbS8pTol) und SPEX 1403 (SbS8pnPh, SbO8pTol). Anregung jeweils Ar-Laser 514.5 nm. ¹³C-NMR-Spektren: Spektrometer WP8ODS der Firma Bruker.

Synthese von SbO8pnPh, SbS8pnPh, SbO8pTol und SbS8pTol

Die Darstellung der Achtringverbindungen gelingt nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift (Zusammensetzung der Reaktionslösungen s. Tabelle 6). Bei Raumtemperatur wird unter Rühren und trockenem Ar langsam (2 h) Lösung (A) zur vorgelegten Lösung (B) zugetropft. Nach weiterem mehrstündigem Rühren wird ausgefallenes NEt₃ · HCl abgetrennt, auf -20°C abgekühlt, über Nacht stehengelassen und anschließend abgesaugt. Aus der Mutterlauge kann nach Einengen am Rotationsverdampfer weiteres Produkt zur Kristallisation gebracht werden. Ausbeuten siehe Tabelle 6. Charakterisierung durch ¹³C-NMR siehe Tabelle 7.

SbS8pnPh ist stark verunreinigt und muss mehrfach aus Toluol umkristallisiert werden, wobei sich schliesslich durch langsames Abkühlen und längeres Aufbewahren bei -20°C (ca. 1 Woche) quaderförmige, gelbe Einkristalle bilden.

TABELLE 7

¹³C-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN SbO8pnPh, SbS8pnPh, SbO8pTol UND SbS8pTol (δ in ppm gegen TMS, Atomkennungen auf Sb bezogen)^a

Verbindung	δ(C _{1psa})	δ(C _{ortho})	δ(C _{meta})	δ(C _{para})	δ(CH ₂ SSb)	δ(CH ₂ S)	δ(CH ₂ O)	δ(CH ₃)
SbO8pnPh ^c	148.6 ^b	135.7	123.4	156.9	31.4	–	73.0	–
SbS8pnPh ^c	148.5	135.0	123.0	157.9	30.0	40.2	–	–
SbO8pTol	141.0	134.4	129.8	139.3	31.2	–	73.1	24.4
SbS8pTol	144.4	134.0	129.7	139.7	30.0	41.2	–	21.4

^a CDCl₃-Lösung, Raumtemperatur. ^b Nur in NO₂Ph-d₅ bei Langzeitmessung beobachtet; übrige Signale entsprechend wie bei ^a. ^c Zuordnung nicht völlig sicher.

Strukturanalyse von *SbS8pnPh*

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente ein unregelmässiger Quader mit den Abmessungen $0.08 \times 0.14 \times 0.56$ mm (in Glaskapillare eingeschmolzen). Gemessen wurde im ω - 2θ -modus mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm; Messbereich bis $\sin \theta/\lambda = 0.0070$ pm⁻¹). Der Reflexverlauf der Standardreflexe zeigte einen Intensitätsabfall um 10%, der linear korrigiert wurde. Nach den üblichen Korrekturen resultierten 3960 unabhängige Reflexe (davon 1593 nicht weiterverwendete Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$).

Die Lösung der Struktur erfolgte durch eine Patterson- (Sb-Position), zwei Fourier- und eine Differenz-Fourier-Synthese (S, C, N, O-Positionen). Nach Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (154 Parameter bei 2367 Observablen) wurden alle 12 H-Atome einer anschliessenden Differenz-Fourier-Synthese entnommen (Eingabe in den Datensatz mit fixierter Position). Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.0423$ (gewichtetes $R = 0.0533$, Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + gF^2)$ mit $g = 0.000828$); alle Parameteränderungen im letzten Cyclus $< 0.1\sigma$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Dr 109/8-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 H.M. Hoffmann und M. Dräger, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2 H.M. Hoffmann und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 33.
- 3 H.M. Hoffmann, M. Dräger, B.M. Schmidt und N. Kleiner, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 4 M. Dräger, W. Hafner und H.M. Hoffmann, *Z. Krist.*, 159 (1982) 33.
- 5 W.C. Hamilton, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 609.
- 6 M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 428 (1977) 243.
- 7 M. Dräger und H.M. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 L. Smetakankine und S. Etchepare, *J. Mol. Struct.*, 19 (1973) 799.
- 9 J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta*, A 26 (1970) 1523.
- 10 L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 542; J.D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell Univ. Press, Ithaca-London, 1979, S. 363.
- 11 D. Issleib und A. Balszuweit, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 158.
- 12 G.O. Doak und H.H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3025.
- 13 G. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination.