

Zur Struktur zweier Arsen- und Antimontricarboxylate

D. Rosmann, K.-W. Klinkhammer und A. Schmidt*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, D-70569 Stuttgart, Germany

Zusammenfassung. Arsen-*tris*(2,2-dimethylpropionat) (**1**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 926.2$, $b = 2158.6$, $c = 983.7$ pm, $\beta = 94.92^\circ$ und $Z = 4$. As hat gegenüber O die Koordinationszahl $3 + 3$. Antimontripropionat (**2**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 930.2$, $b = 863.0$, $c = 1575.2$ pm, $\beta = 90.27$ und $Z = 4$. Die Moleküle sind intermolekular zu Ketten verknüpft, wodurch Sb die Koordinationszahl $3 + 3 (+3)$ erreicht.

Structure of Arsen(III) and Antimony(III) Carboxylates

Summary. Arsen-*tris*(2,2-dimethylpropionate) (**1**) crystallizes monoclinic in the space group $P2_1/n$ with $a = 926.2$, $b = 2158.6$, $c = 983.7$ pm, $\beta = 94.92^\circ$, and $Z = 4$. As has a coordination number of $3 + 3$. Antimony tripropionate (**2**) crystallizes monoclinic in the space group $P2_1/c$ with $a = 930.2$, $b = 863.0$, $c = 1575.2$ pm, $\beta = 90.27$, and $Z = 4$. The molecules are bridged to chains; therefore, Sb reaches the coordination number $3 + 3 (+3)$.

Keywords. Coordination of As(III) and Sb(III); Structure; Enantiomers.

Einleitung

Carboxylatanionen fungieren in Arsen- und Antimontricarboxylaten in der Regel als zweizählige Liganden [1, 2], wobei im festen Zustand die Anionen mit einem kurzen (As–O: ca. 185 pm; Sb–O: ca. 205 pm) und einem langen *El*–O-Abstand (As–O: ca. 270 pm; Sb–O: ca. 265 pm) an das zentrale Atom gebunden sind. Die Wechselwirkung zwischen dem Carbonyl-O-Atom und dem As-Atom ist, wie der Vergleich der längeren Abstände zeigt, signifikant schwächer als in den Antimontricarboxylaten.

Auch die intermolekularen *El*...O-Kontakte sind bei As-Verbindungen weniger ausgeprägt. Im Arsentriacetat [1] liegen im Feststoff isolierte Moleküle vor, während in den bisher strukturell untersuchten Antimoncarboxylaten die intermolekularen Sb...O-Abstände immer deutlich unter der Summe der *van der Waals*-Radien liegen [2–6].

Die Zweizähligkeit der Carboxylatanionen läßt die Bildung von Δ - und Λ -Isomeren zu [7], die in Lösung racemisieren. Für Antimontribenzoat [2] und Antimon-*tris*(trifluoracetat) [3], die in den chiralen Raumgruppen R_3 bzw. $P4_32$ kristallisieren, wurden in den untersuchten Kristallen die Δ -Isomere gefunden. Im

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) in **1** und **2**

1			
As(1)–O(1)	183.5(4)	C(1)–O(1)	133.4(6)
As(1)–O(2)	182.3(4)	C(1)–O(11)	121.2(6)
As(1)–O(3)	181.5(4)	C(3)–O(3)	135.5(6)
As(1)–O(11)	264.4(4)	C(3)–O(31)	119.8(6)
As(1)–O(21)	258.7(4)	As(1)–O(11)'	332.1(5)
As(1)–O(31)	284.6(4)		
O(1)–As(1)–O(2)	86.2(2)	O(1)–C(1)–O(11)	120.1(5)
O(1)–As(1)–O(3)	92.0(2)	O(3)–C(3)–O(31)	122.7(5)
O(2)–As(1)–O(3)	92.6(2)	O(1)–As(1)–O(21)	141.6(2)
O(1)–As(1)–O(31)	130.0(2)	O(11)–As(1)–O(11)'	86.5(2)
O(3)–As(1)–O(11)'	169.4(2)	As(1)–O(11)–As(1)'	93.5(2)
2			
Sb(1)–O(11)	204.7(2)	C(11)–O(11)	131.3(3)
Sb(1)–O(12)	206.2(2)	C(11)–O(21)	123.3(3)
Sb(1)–O(13)	207.1(2)	C(12)–O(12)	131.4(3)
Sb(1)–O(21)	263.2(2)	C(12)–O(22)	122.8(3)
Sb(1)–O(22)	255.3(2)	C(13)–O(13)	131.0(3)
Sb(1)–O(23)	277.2(2)	C(13)–O(23)	122.3(3)
Sb(1)–O(12)	355.1(2)	Sb(1)–O(23)	311.7(2)
Sb(1)–O(21)'	304.9(2)		
O(11)–Sb(1)–O(12)	88.19(7)	O(21)–Sb(1)–O(22)	125.0(1)
O(11)–Sb(1)–O(13)	83.57(8)	O(22)–Sb(1)–O(23)	122.3(1)
O(12)–Sb(1)–O(13)	82.40(8)	O(21)–Sb(1)–O(23)	112.4(1)
O(11)–Sb(1)–O(21)	54.43(6)	C(11)–O(11)–Sb(1)	105.5(1)
O(11)–Sb(1)–O(22)	81.76(7)	C(11)–O(21)–Sb(1)	80.2(1)
O(11)–Sb(1)–O(23)	134.45(7)	O(11)–C(11)–O(21)	119.9(2)

Arsentriacetat [**1**] (achirale Raumgruppe Cc) liegen im Feststoff dagegen beide Isomere abwechselnd übereinandergestapelt vor.

Ergebnisse und Diskussion

Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 angegeben.

Aus Abb. 1 können die Bezeichnungen der Atome von **1**, die Fehlordnung der an das C(21)-Atom gebundenen Methylgruppen und die Bindung der Pivaloatanionen als Chelatliganden (As–O: \approx 182 pm; As–O: \approx 265 pm) an das As, das dadurch die Koordinationszahl 3 + 3 erhält, entnommen werden.

Zwei Moleküle haben Kontakte über die O(11)-Atome, wie aus Abb. 2 hervorgeht, wobei die As(1)–O(11)–Abstände mit 332 pm deutlich kürzer sind als die Summe der *van der Waals*-Radien ($\Sigma_{v.d.W.} = 350$ pm). Das resultierende Dimer hat im Schwerpunkt des planaren, fast rechteckigen As(1)–O(11)–As(1)–O(11)–Vierringes

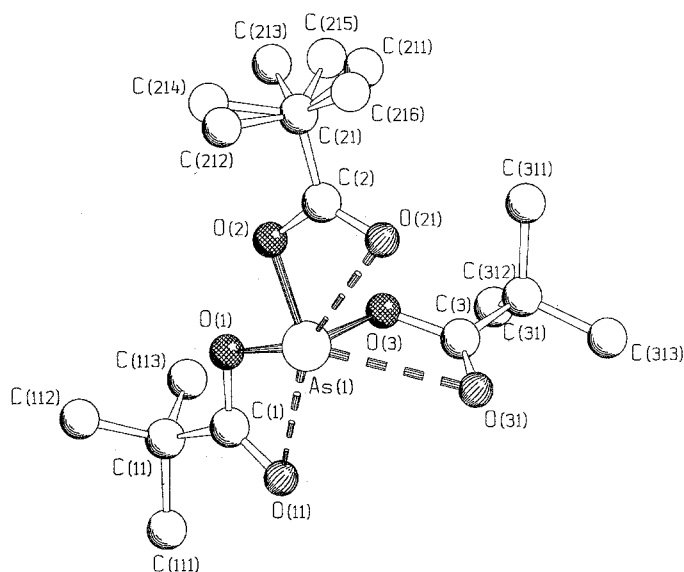


Abb. 1. Struktur und Bezeichnung der Atome von Arsen-tris(2,2-dimethylpropionat) (1); die Abbildungen wurden nach Ref. [10] erstellt

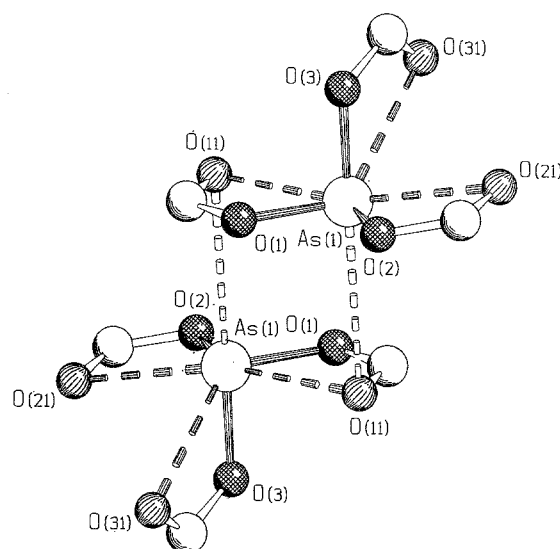


Abb. 2. Kontakte zweier Moleküle von 1. Die *tert*-Butylgruppen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen

ein Inversionszentrum, wodurch die Anordnung der drei Chelatringe zueinander in den beiden Molekülen festgelegt wird.

Die Einzelmoleküle von **2** (Abb. 3) sind im Kristall zu Strängen parallel zu [010] assoziiert (Abb. 4). Die intermolekularen Kontakte erfolgen dabei von den Atomen O(12) bzw. O(23) zu Sb(1)' und von O(21)' zum Atom Sb(1). Der Abstand O(12)⋯Sb(1)' ist mit 355.1 pm sehr viel länger als die beiden anderen intermolekularen Abstände, jedoch gegenüber der Summe der *van der Waals*-Radien ($\Sigma_{v.d.W} = 370$ pm) signifikant verkürzt. Die Koordination des Sb kann deshalb mit $3 + 3(+2 + 1)$ beschrieben werden, wie dies in Abb. 5 dargestellt ist.

Die Atome Sb(1), O(21), O(22) und O(23) liegen innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene. Wenn auf das in Abb. 3 gezeigte Molekül die Nomenklaturregeln für

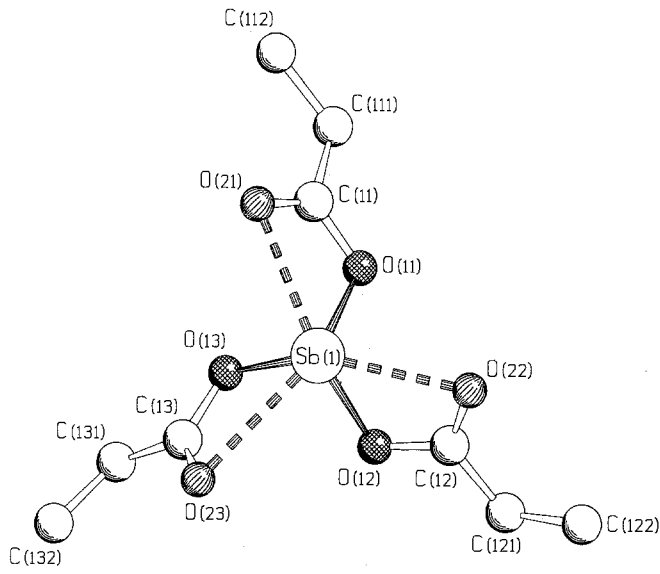


Abb. 3. Struktur und Bezeichnung der Atome von Antimontripropionat (**2**, Δ -Isomer)

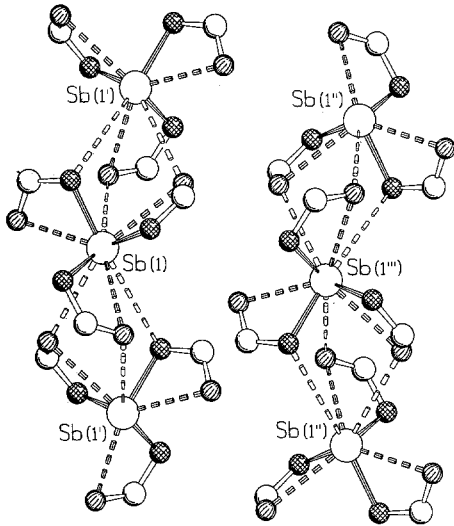


Abb. 4. Assoziation von **2** zu Ketten parallel zu [010] (links Λ -, rechts Δ -Isomere); die C_2H_5 -Gruppen sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen

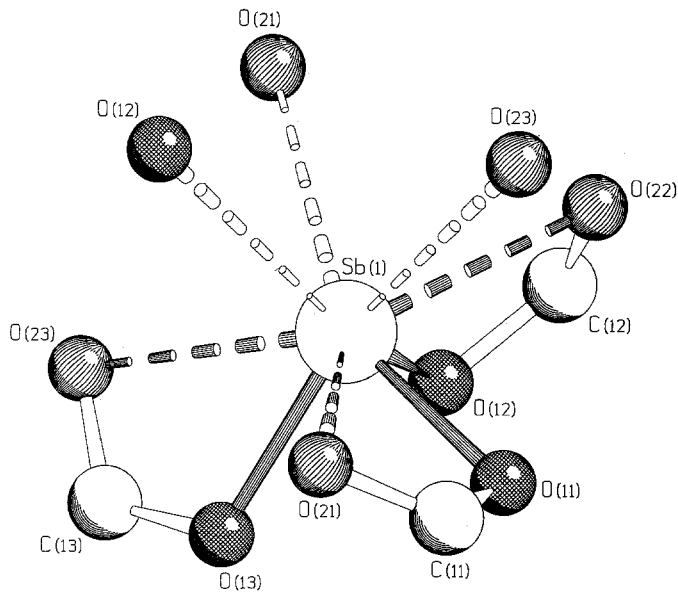


Abb. 5. Koordinationspolyeder um Sb in **2**

Tabelle 2. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von Arsen-*tris*(2,2-dimethylpropionat) (**1**)

Summenformel	$C_{15}H_{27}AsO_6$
Formelgewicht	378.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14 [8])
<i>a</i> (pm)	926.2(2) ^a
<i>b</i> (pm)	2158.6(4)
<i>c</i> (pm)	983.7(2)
β (°)	94.92
Zellvolumen (pm ³)	$1959.5(7) \cdot 10^6$
Zahl der Formeleinheiten	4
ρ röntgenographisch (g/cm ³)	1.282
Meßtemperatur (K)	173(2)
Meßbereich (2 Θ)	$3.78 \leq 2\Theta \leq 56$
Datenbereich	$0 \leq h \leq 12$ $0 \leq k \leq 28$ $-13 \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	4996
Zahl der symmetrieeinabhängigen Reflexe	4728
Zahl der beobachteten Reflexe $I > 2, 0\sigma(I)$	4725
Zahl der verfeinerten Parameter	227
F(000)	792
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	1.756
min./max. Restelektronendichte (e·m ⁻³)	$-0.622/1.412 \cdot 10^{30}$
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.071
$R_1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	
wR_2	0.1901
$wR_2 = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2)^{1/2}$	
$w = 1/(\sigma^2 \cdot F_o^2 + (0.0840 \cdot P)^2 + 1.89 \cdot P)$	
$P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
$\text{Goof}(F^2)$	1.084
$\text{Goof} = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p))^{1/2}$	

^a Die Zahlen in Klammern in dieser und den folgenden Tabellen geben die Standardabweichung bezogen auf die letzte Stelle an

tris(zweizählige) oktaedrische Komplexe [7] angewandt werden, dann hat dieses die absolute Konfiguration Δ .

Im Gegensatz zum Antimontribenzoat und Antimon-*tris*(trifluoracetat) werden in **2** (achirale Raumgruppe $P2_1/c$) im Kristall beide Chiramere gefunden. In Abb. 4 enthält der linke Strang die Λ - und der rechte die Δ -Isomere.

Experimentelles

Arsen-*tris*(2,2-dimethylpropionat) (**1**)

2.2 g (11.22 mmol) As_2O_3 wurden mit 6.2 g (33.6 mmol) Pivalinsäureanhydrid auf 140 °C erwärmt. Nach ca. 3 h hatte sich eine klare Lösung gebildet, die beim Abkühlen erstarrte. Nach Kristallisation

Tabelle 3. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von Antimontripropionat (**2**)

Summenformel	$C_9H_{15}O_6Sb$
Formelgewicht	340.96
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14 [8])
a (pm)	930.2(2)
b (pm)	863.0(2)
c (pm)	1575.2(3)
β (°)	90.27(3)
Zellvolumen (pm ³)	$1264.5(5) \cdot 10^6$
Zahl der Formeleinheiten	4
ρ röntgenographisch (g/cm ³)	1.791
Kristalldimensionen (mm)	0.2·0.2·0.6
Meßtemperatur (K)	173(2)
Meßbereich (2 Θ)	$4.38 \leq \Theta \leq 60$
Datenbereich	$0 \leq h \leq 13$ $0 \leq k \leq 12$ $-22 \leq l \leq 22$
Zahl der gemessenen Reflexe	3886
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3679
Zahl der beobachteten Reflexe $I > 2, 0\sigma(I)$	3672
Zahl der verfeinerten Parameter	194
F(000)	672
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ (mm ⁻¹)	2.191
min./max. Restelektronendichte (e·m ⁻³)	$-1.178/0.548 \cdot 10^{30}$
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0250
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	
wR_2	0.0698
$wR_2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{1/2}$	
$w = 1/(\sigma^2 \cdot F_o^2 + (0.0302 \cdot P)^2 + 1.03 \cdot P)$	
$P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
$\text{Goof}(F^2)$	1.189
$\text{Goof} = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p))^{1/2}$	

aus Toluol wurden 3.6 g (85%) **1** in Form farbloser, sehr hydrolyseempfindlicher Kristalle erhalten. Smp.: 59–61 °C; $C_{15}H_{27}AsO_6$ (378.30); ber.: C 47.63, H 7.19, As 19.80; gef.: C 47.05, H 7.25, As 19.70.

Antimontripropionat (2)

4.0 g (13.6 mmol) Sb_2O_3 wurden in 20 ml Propionsäureanhydrid unter Rückfluß erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden war. Überschüssiges Propionsäureanhydrid wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 4.3 g (92%) **2** in Form farbloser, sehr hydrolyseempfindlicher Nadeln. Smp.: 97 °C; $C_9H_{15}O_6Sb$ (340.96); ber.: C 31.70, H 4.43, Sb 35.71; gef.: C 31.56, H 4.47, Sb 35.43.

Die röntgenographischen Messungen wurden unter Kühlung der Kristalle mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator) ausgeführt. Die Gitterkon-

Tabelle 4. Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\cdot 10^{-1}$) (pm^2) für **1**; der äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{eq} ist 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
As(1)	8847(1)	752(1)	928(1)	39(1)
O(1)	8638(4)	853(2)	-931(4)	43(1)
O(11)	11021(4)	780(2)	-646(4)	62(1)
C(1)	9938(6)	838(2)	-1418(6)	41(1)
C(11)	9888(6)	919(3)	-2960(6)	48(1)
C(111)	11399(7)	812(3)	-3419(7)	62(2)
C(112)	8837(7)	443(4)	-3643(6)	69(2)
C(113)	9386(10)	1577(4)	-3298(9)	96(3)
O(2)	6881(4)	826(2)	862(4)	44(1)
O(21)	7432(5)	861(2)	3071(4)	56(1)
C(2)	6499(6)	856(2)	2137(5)	40(1)
C(21)	4881(6)	898(3)	2266(6)	47(1)
C(211)	4480(37)	1046(19)	3667(22)	104(14)
C(212)	4330(41)	250(13)	1819(48)	112(14)
C(213)	4196(26)	1369(15)	1226(29)	80(8)
C(214)	3989(22)	472(13)	1328(23)	85(7)
C(215)	4481(23)	1581(8)	1993(35)	93(9)
C(216)	4647(21)	757(13)	3760(16)	73(6)
O(3)	9123(4)	1576(2)	1203(4)	42(1)
O(31)	10773(4)	1345(2)	2931(4)	55(1)
C(3)	10067(5)	1725(3)	2283(5)	41(1)
C(31)	10070(7)	2415(3)	2563(6)	50(1)
C(311)	8578(8)	2584(3)	3027(9)	81(2)
C(312)	10345(10)	2768(4)	1250(7)	97(3)
C(313)	11277(7)	2566(3)	3684(9)	59(2)

stanten konnten über die Positionen von 26 ausgesuchten Reflexen ($20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$) für **1** und 30 Reflexen ($18^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$) für **2** ermittelt und durch Ausgleichsrechnungen verfeinert werden. Die kristallographischen Daten sind, zusammen mit weiteren Einzelheiten zu den Messungen, in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Für **1** und **2** wurde das Phasenproblem mit direkten Methoden gelöst. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern (Vollmatrix, Least Squares basierend auf F_0^2 -Werten) verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie angeordnet und mit individuellen isotropen Temperaturparametern nach dem *Reiter*-Modell verfeinert. Dazu wurden die Auslenkungsparameter für die Wasserstoffatome auf den 1,5-fachen U_{eq} -Wert der entsprechend gebundenen C-Atome gesetzt.

Die Rechnungen wurden mit den Programmsystemen SHELXTL-PLUS und SHELX-93 [9] mit einem PC ausgeführt.

Die Ortsparameter von **1** und **2** sind in den Tabellen 4 und 5 enthalten.

Zusätzliche Informationen zur Strukturbestimmung können beim Autor oder beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Bundesrepublik Deutschland, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404359 (**1**) bzw. CSD-404358 (**2**), des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 5. Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\cdot 10^{-1}$) (pm^2) für **2**; der äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{eq} ist 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sb(1)	261(1)	2219(1)	7077(1)	28(1)
O(11)	778(2)	3339(2)	5974(1)	33(1)
O(21)	1604(2)	4897(2)	6971(1)	33(1)
C(11)	1410(2)	4629(3)	6211(1)	30(1)
C(111)	1869(4)	5695(4)	5515(2)	44(1)
C(112)	2648(4)	7131(4)	5817(2)	48(1)
O(12)	81(2)	200(2)	6383(1)	33(1)
O(22)	-1945(2)	1451(2)	6203(1)	42(1)
C(12)	-1245(3)	262(3)	6094(1)	31(1)
C(121)	-1778(3)	-1153(4)	5640(2)	44(1)
C(122)	-3368(4)	-1228(5)	5538(4)	91(2)
O(13)	2417(2)	1623(2)	7080(1)	40(1)
O(23)	1679(2)	142(2)	8131(1)	42(1)
C(13)	2650(3)	579(3)	7669(2)	35(1)
C(131)	4168(3)	-26(4)	7708(2)	48(1)
C(132)	4532(3)	-888(5)	8514(3)	62(1)

Dank

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Kamenar B, Bruvo M, Butumovic J (1993) *Z anorg allg Chem* **619**: 943
- [2] Rosmann D, Hübler K, Schmidt A (1995) *Monatsh Chem* **126**: 1045 (dort weitere Literatur)
- [3] Bullivant DP, Dove MFA, Haley MJ (1980) *J Chem Soc Dalton Trans*: 105
- [4] Mattes R, Rühl D (1984) *Inorg Chim Acta* **84**: 125
- [5] Hall M, Sowerby DB (1980) *J Chem Soc Dalton Trans*: 1292
- [6] Bone SP, Sowerby DB (1980) *J Organomet Chem* **184**: 181
- [7] Nomenklatur der anorganischen Chemie. VCH Verlag Weinheim, 1995; Regel I-10.7.2 ff, S 224
- [8] Hahn T (1984) *International tables for crystallography*, Band A. Space-group symmetry, 2. Aufl. Reidel, Dordrecht (NL)
- [9] Sheldrick GM (1989) *Programmsystem SHELXTL Plus*, Rel. 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, Wisconsin Sheldrick GM (1993) *Programm SHELXL93*, Göttingen
- [10] E. Keller. Schakal 92, a computer program for the graphic representation of molecular and crystallographic models

Received October 25, 1995. Accepted November 7, 1995