Z. anorg. allg. Chem. **580** (1990) 139—150 J. A. Barth, Leipzig

Element-Element-Bindungen. VI [1, 2]

Kristallines 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibol – ein mehrfach verknüpftes Koordinationspolymeres

G. Becker*, O. Mundt und H. Stadelmann

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Professor Gerhard Fritz zum 70. Geburtstage am 14. Dezember 1989 gewidmet

Inhaltsübersicht. Das nach Anchisi und Mitarb. [3] aus o-Hydroxythiophenol und Antimon(III)-chlorid dargestellte, gelbe 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibol **4a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ {a = 1109,9(3); b = 610,5(2); c = 1201,5(2) pm; β = 100,35(2)° bei −120 ± 3°C; Z = 4}. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse (R = 0,029) bauen die Moleküle im Kristall über Sb···Cl-, Sb···O- und Sb···η^2-Aren-Wechselwirkungen koordinationspolymere Schichten auf. Charakteristische Strukturelemente sind Sb—Cl···Sb—Cl-Schrauben (Sb—Cl···Sb 119°; Cl—Sb···Cl 95°) und zentrosymmetrische, viergliedrige Sb_2O_2-Ringe (O—Sb···O 64°; Sb—O···Sb 116°). Die Liganden am Antimonatom bilden ein stark verzerrtes Oktaeder: Sb—S 242; Sb—Cl 243; Sb···Cl 328; Sb—O 201; Sb···O 287; Sb···C 338 und 341 pm; S—Sb—O 85°; S—Sb—Cl 94°; O—Sb—Cl 92°.

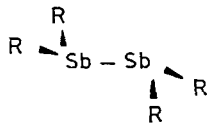
Element-Element-Bonds. VI. Crystalline 2-Chloro-1,3,2-benzoxathiastibole — a Multiply Linked Coordination Polymer

Abstract. Yellow 2-chloro-1,3,2-benzoxathiastibole **4a** first prepared by Anchisi and coworkers [3] from o-hydroxythiophenol and antimony trichloride, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ {a = 1109.9(3); b = 610.5(2); c = 1201.5(2) pm; β = 100.35(2)° at −120 ± 3°C; Z = 4}. An X-ray structure determination (R = 0.029) shows the molecules to form coordination polymeric layers via Sb···Cl, Sb···O and Sb···η^2-arene interactions in the solid. Characteristic structural features are Sb—Cl···Sb—Cl helices (Sb—Cl···Sb 119°; Cl—Sb···Cl 95°) and centrosymmetric, four membered Sb_2O_2-rings (O—Sb···O 64°; Sb—O···Sb 116°). The ligands set up a strongly distorted octahedron around the antimony atom: Sb—S 242; Sb—Cl 243; Sb···Cl 328; Sb—O 201; Sb···O 287; Sb···C 338 and 341 pm; S—Sb—O 85°; S—Sb—Cl 94°; O—Sb—Cl 92°.

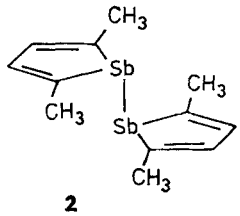
Einleitung

Nach Strukturuntersuchungen aus den letzten Jahren ist die für eine Reihe von Distibanen **1** wie das Tetramethyl- [4, 5], Tetrakis(trimethylsilyl)- [6], Tetrakis(trimethylgermyl)- [7] und Tetrakis(trimethylstannyl)-Derivat [2, 8] charakteristische, tief rote Farbe im Festkörper mit einer Ausrichtung dieser Moleküle zu unendlich ausgedehnten, nahezu linearen Ketten verknüpft. Die mit den Sb—Sb-Bindungen alternierenden Sb···Sb-Kontakte sind gegenüber

dem van-der-Waals-Abstand beträchtlich verkürzt; der durch Schmelzen oder Lösen der Verbindungen in organischen Solventien hervorgerufene Abbau dieser Assoziate wird von einem Farbwechsel nach schwach gelb begleitet.



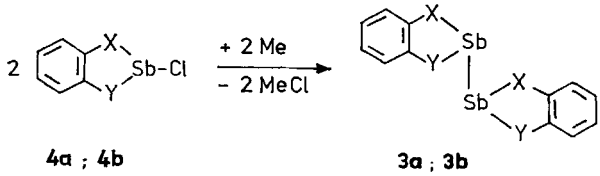
1



2

R = CH_3 ; $Si(CH_3)_3$; $Ge(CH_3)_3$; $Sn(CH_3)_3$

Angesichts der Tatsache, daß der von ASHE III u. Mitarb. ([9]; s. auch [10, 11]) synthetisierte Heterocyclus 2,2′,5,5′-Tetramethyl-1,1′-bistibol **2** die gleiche physikalische Eigenschaft und eine analoge Packung der Moleküle im Kristall aufweist, überraschen die von ANCHISI und Mitarb. [3, 12] als gelber bzw. farbloser Festkörper beschriebenen Heterocyclen 2,2′-Bis[1,3,2-benzoxathiastibol] **3a** und 2,2′-Bis[1,3,2-benzodioxastibol] **3b**, wo doch aufgrund ähnlicher Molekülgestalt auch hier die Ausbildung entsprechender Assoziate und damit eine analoge Packung im Kristall zu erwarten wäre. Bei der Synthese gingen die Autoren vom o-Hydroxythiophenol oder Brenzkatechin aus, setzten mit Antimon(III)-chlorid zunächst zum 2-Chlor-1,3,2-benzoxathia- (**4a**) bzw. 2-Chlor-1,3,2-benzodioxastibol **4b** um und gelangten dann über eine Reduktion mit Alkalimetall oder über einen Metall-Halogen-Austausch mit Lithiumorganylen sowie anschließender Lithiumhalogenid-Abscheidung zu den gesuchten Distibanen **3a** und **3b** (Gl. (1)) [3]; auch die pyrolytische Zersetzung der entsprechenden 2-Phenylstibole bei +150 °C soll zum Ziel führen [12].



(1)

4a ; **4b** **3a** ; **3b**

a: X=S ; Y=O **b**: X=Y=O

Da sich die publizierten Vorschriften bisher nur teilweise bestätigen ließen, wandten wir uns Strukturuntersuchungen an den Ausgangsverbindungen **4a** und **4b** zu. Ihre überraschend geringe Löslichkeit in den gängigen unpolaren organischen Solventien läßt bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Arenringes und eines durch negative Substituenten positivierten dreiwertigen Antimonatoms die Ausbildung von Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukten im Festkörper erwarten, wie sie von den MENSHUTKIN-Komplexen (Übersichten [13, 14], vgl. auch [15]; [16—21] u. zit. Lit.) seit langem bekannt sind und kürzlich auch von uns

für Dichlor-, Dibrom- und Diiod(phenyl)stiban [1, 22] nachgewiesen wurden. Da die Struktur des Dioxa-Derivates **4b** von einer anderen Arbeitsgruppe [23] aufgrund von Fehlordnungen nicht bestimmt werden konnte, wählten wir für die weiteren Arbeiten die besser kristallisierende Oxathia-Verbindung **4a** aus.

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Zur Gewinnung geeigneter Einkristalle kühlt man eine bei +90 °C gesättigte Lösung des 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibols **4a** in Toluol zunächst bis zur beginnenden Kristallisation auf etwa +80 °C ab, erhöht dann aber die Temperatur des Heizbades nochmals vorübergehend um etwa 2 °C, so daß sich die gebildeten Kristallkeime größtenteils wieder auflösen. Aus dieser durch ständiges Rühren

Tabelle 1 Kristalldaten des 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibols **4a**
$C_6H_4ClOSSb$, CAS-Registry-Nr. [61329-21-3]; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14 [24a]), Z = 4; Meßtemp. −120 ± 3 °C; Schmp. 191···193 °C (189···191 °C [3]); Raumerfüllung nach KITAIGORODSKII [24b]: 75% [a])

a = 1109,9(3) pm	b = 610,5(2) pm	c = 1201,5(2) pm
β = 100,35(2)°	V = 800,9 · 10^{-30} m^3	d_c = 2,333 g · cm^{-3}

[a]) Der Berechnung liegen die in Tab. 4 angegebenen Bindungslängen und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde: Sb 220 pm; S 185; Cl 180; C 170; O 140; H 120 pm [24c, d]; die intermolekularen Bindungen werden nicht berücksichtigt.

Tabelle 2 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten, zur Strukturbestimmung und zur Verfeinerung
Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ der Firma Syntex, Cupertino (USA); MoKα-Strahlung; Graphitmonochromator; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von 98 Reflexen; empirische Absorptionskorrektur mit dem ψ-Scan von sechs symmetrieunabhängigen Reflexen (μr = 0,5) und Datenreduktion: SHELXTL [24e]; Strukturbestimmung MULTAN77 [24f]; Atomformfaktoren der neutralen Atome nach CROMER und MANN [24g] mit den Werten für die anomale Dispersion nach CROMER und LIBERMAN [24h]; Verfeinerungen mit vollständiger Matrix und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen [24e]; Minimalisierung der Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$

Kristallabmessungen und -gestalt	1,05 × 0,22 × 0,11 mm; gelbe Nadel
Meßbereich und -temperatur	$2° < 2\Theta < 60°$; −120 ± 3 °C
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq +15$; $0 \leq k \leq +8$; $-16 \leq l \leq +16$
Scanmodus und -breite [a])	ω-Scan; 2°
obere Grenze der variablen Meßzeit	60 s
symmetrieunabhängige Reflexe	2341
Meßwerte mit $\{F_o < 3\sigma(F_o)\}$ [b])	76
linearer Absorptionskoeffizient μ [24e]	3,981 · 10^3 m^{-1}
Gewichtsfunktion w	$1/[\sigma(F_o)]^2 + 0{,}00025 \cdot F_o^2$
R-Werte [c])	R = 0,029; R_w = 0,031
maximale Restelektronendichte	1,6 · 10^{30} e · m^{-3}

[a]) Messung des Untergrundes in einer der Meßzeit des Reflexes entsprechenden Dauer;
[b]) bei den Verfeinerungen nicht verwendet; [c]) $R = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$;
$R_w = \Sigma[\sqrt{w}||F_o| - |F_c||]/\Sigma(\sqrt{w}|F_o|)$

Tabelle 3 Lage- und Auslenkungsparameter der Atome
Die Numerierung der schwereren Atome ist Abb. 1 zu entnehmen; die Wasserstoffatome sind wie die zugehörigen Kohlenstoffatome beziffert. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-22} m²) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + U_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + \ldots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$; aus diesen Werten wurden nach HAMILTON [24j] die isotropen Parameter B (10^{-20} m²) der schwereren Atome berechnet

	X/a	Y/b	Z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	B
Sb	0,91454(2)	0,59302(3)	0,33883(1)	2,22(1)	0,92(1)	1,97(1)	0,14(1)	−0,27(1)	−0,08(1)	1,41(1)
Cl	0,74200(7)	0,37209(13)	0,37246(6)	2,44(3)	2,58(3)	3,10(3)	−0,45(3)	−0,24(2)	0,13(3)	2,20(2)
S	0,93800(8)	0,39847(11)	0,16812(6)	3,63(4)	1,86(4)	1,82(3)	0,39(2)	−0,31(3)	−0,09(2)	2,00(2)
O	1,0352(2)	0,3748(3)	0,4188(2)	2,48(9)	1,39(8)	1,89(8)	0,44(7)	−0,22(7)	−0,34(7)	1,57(4)
C1	1,0307(2)	0,1890(4)	0,2408(2)	2,1(1)	1,5(1)	1,9(1)	0,1(1)	0,3(1)	−0,3(1)	1,45(5)
C2	1,0695(3)	0,0118(5)	0,1815(3)	2,6(1)	1,9(1)	2,5(1)	−0,1(1)	0,5(1)	−0,8(1)	1,83(6)
C3	1,1460(3)	−0,1490(5)	0,2382(3)	2,7(1)	1,9(1)	3,3(1)	0,0(1)	1,0(1)	−0,6(1)	2,04(6)
C4	1,1822(3)	−0,1354(5)	0,3555(3)	2,5(1)	1,6(1)	3,5(1)	0,6(1)	0,9(1)	0,1(1)	1,94(6)
C5	1,1432(3)	0,0359(5)	0,4160(2)	2,4(1)	1,7(1)	2,2(1)	0,4(1)	0,3(1)	0,1(1)	1,65(6)
C6	1,0686(2)	0,2013(4)	0,3579(2)	1,9(1)	1,0(1)	2,0(1)	0,1(1)	0,2(1)	−0,1(1)	1,32(5)

	X/a	Y/b	Z/c	B		X/a	Y/b	Z/c	B
H2	1,050(5)	0,019(9)	0,118(5)	4,0(10)	H4	1,234(4)	−0,240(7)	0,400(3)	2,4(8)
H3	1,170(4)	−0,263(7)	0,194(3)	3,3(9)	H5	1,168(4)	0,057(6)	0,484(3)	1,6(7)

stets gut durchmischten Lösung scheiden sich anschließend im Laufe von Tagen weitere kleine Kristalle ab, die beim schrittweisen Abkühlen des Ansatzes um 5°C pro Tag an Größe langsam zunehmen.

Filmaufnahmen weisen mit den systematischen Auslöschungen (h0l: $h+l = 2n+1$; 0k0: $k = 2n+1$) auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/n$ [24a] hin; die mit den 2Θ-Werten von 20 Reflexen im Bereich ($32° \leq 2\Theta \leq 46°$) bei -120 ± 3 °C am Vierkreisdiffraktometer ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Berechnung der Raumerfüllung über Volumeninkremente [24b] führt zu 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle; der hohe Wert von 75% läßt sich bereits jetzt als Hinweis auf das Vorliegen beträchtlicher intermolekularer Wechselwirkungen interpretieren. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten, zur empirischen Absorptionskorrektur und zur Strukturbestimmung können Tab. 2 entnommen werden. Einer bei einem Gütefaktor R von 0,030 gerechneten Differenz-Fouriersynthese ließen sich die Lagen aller Wasserstoffatome entnehmen; sie konnten ebenso wie die zugehörigen isotropen Auslenkungsparameter zu sinnvollen Werten verfeinert werden. In Tab. 3 sind die Koordinaten und die isotropen sowie die anisotropen Auslenkungsparameter aufgeführt. Abstände und Winkel finden sich in Tab. 4.

Molekülstruktur

Abb. 1 zeigt ein chirales, hier R-konfiguriertes Molekülmodell des 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibols **4a** in stereoskopischer Darstellung.

Der Bicyclus ist weitgehend planar (Tab. 5); die Heteroatome Sb, S und O des annelierten fünfgliedrigen Ringes sind mit Werten von −11,6, +4,2 und +5,2 pm geringfügig aus der von den Kohlenstoffatomen C1 bis C6 gebildeten Ebene B des Benzolrings herausgerückt, so daß die Ebene C des Stibolringes mit B einen Winkel von lediglich 2,0° einschließt. Die Sb—Cl-Bindung steht mit Torsionswinkeln C6—O—Sb—Cl und C1—S—Sb—Cl von +86,2° und −85,2° (Tab. 4) auf der Ringebene nahezu senkrecht; mit der zur Ebene A des Bicyclus gehörenden Flächennormalen ergibt sich ein Winkel von 3,1° (Tab. 5).

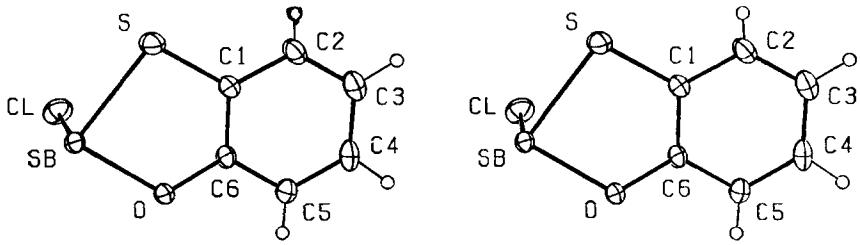


Abb. 1 Molekülmodell des 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibols **4a** in stereoskopischer Darstellung. Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [24i] erstellt. Die Auslenkungsellipsoide sind auf 50% skaliert; der Radius der Wasserstoffatome ist willkürlich gewählt.

Tabelle 4 Bindungslängen (pm) und -winkel (°) sowie charakteristische Torsionswinkel (°) in der monomeren Einheit und im Koordinationspolymeren

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatenungenauigkeit (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterparameter (Tab. 1), jedoch nicht die Korrelationen zwischen symmetrieäquivalenten Atomen. Die C—H-Abstände variieren zwischen 76 und 96 pm, die C—C—H-Winkel zwischen 114° und 125°. Symmetrieäquivalente Atome sind mit Apostrophen versehen; ihre Lageparameter erhält man mit folgenden Operationen aus den Werten von Tab. 3: (′) 2−x; 1−y; 1−z; (″) 1,5−x; 0,5+y; 0,5−z; (‴) x; 1+y; z; (⁗) 1,5−x; −0,5+y; 0,5−z; (′⁗) x; −1+y; z. Mit M‴ wird die Mitte zwischen den Kohlenstoffatomen C3‴ und C4‴ bezeichnet. Das Vorzeichen des Winkels A—B—C—D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A—B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C—D zur Deckung gebracht wird [24k]

Sb—Cl	243,5(1)	Sb—S	242,4(1)	Sb—O	200,8(2)	S—C1	177,0(3)
O—C6	137,5(3)	C1—C2	140,5(4)[a]	C2—C3	139,3(4)	C3—C4	139,7(4)
C4—C5	138,6(4)	C5—C6	140,8(4)	C6—C1	139,6(3)	Sb—Cl″	328,4(1)
Sb—O′	287,2(2)	Sb—C3‴	341,4(3)	Sb—C4‴	337,6(3)	Sb—M‴	332,3

Cl—Sb—S	94,4(1)	Cl—Sb—O	91,7(1)	S—Sb—O	85,2(1)	Sb—S—C1	94,5(1)
Sb—O—C6	118,5(1)	S—C1—C2	120,6(2)[b]	S—C1—C6	120,1(2)	O—C6—C5	118,6(2)
O—C6—C1	121,1(2)	C6—C1—C2	119,2(2)	C1—C2—C3	120,6(3)	C2—C3—C4	119,4(3)
C3—C4—C5	120,9(3)	C4—C5—C6	119,5(2)	C5—C6—C1	120,3(2)	Cl—Sb—O′	83,4(1)
O—Sb—O′	64,5(1)	S—Sb—O′	149,4(1)	Cl″—Sb—O′	136,7(1)	M‴—Sb—O′	96,0(1)
Cl—Sb—Cl″	95,3(1)	S—Sb—Cl″	73,9(1)	O—Sb—Cl″	158,3(1)	M‴—Sb—Cl″	88,3(1)
Cl—Sb—M‴	175,3(1)	S—Sb—M‴	83,7(1)	O—Sb—M‴	83,8(1)	Sb—Cl—Sb⁗	118,8(1)
Sb—O—Sb′	115,5(1)						

Cl—S—Sb—Cl	−85,2	C6—O—Sb—Cl	+86,2
Sb—O—C6—C1	+7,1	O—C6—C1—S	0,0
Sb⁗—Cl—Sb—Cl″	+54,5	Cl—Sb—O′—Sb′	+95,1
Cl—S—Sb—O	+6,2	S—Sb—O—C6	−8,0
C6—C1—S—Sb	−5,1	Sb—Cl—Sb′⁗—Cl′⁗	+60,4
Cl″—Sb—O′—Sb′	−174,1		

[a]) Mittlerer C—C-Abstand 139,8 pm; [b]) Winkelsummen an den Kohlenstoffatomen C1 bis C6 zwischen 359,5° und 360,0°.

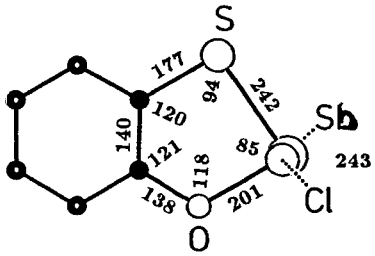
Tabelle 5 Entfernung der Atome (pm) von charakteristischen Ausgleichsebenen und Winkel (°) zwischen den Flächennormalen sowie zur Sb—Cl-Bindung[1])
Die jeweilige Ausgleichsebene wird durch die Positionen der mit einem Stern (*) gekennzeichneten Atome festgelegt

Ringebene A des Bicyclus											
Sb*	−8,8	S*	+5,3	O*	+7,1	C1*	+0,2	C2*	−1,9	C3*	−1,2
C4*	−1,0	C5*	−1,3	C6*	+1,6	Cl	−251,9	Cl″	+4,2		
Ebene B des Benzolringes											
C1*	0,0	C2*	−0,9	C3*	+0,7	C4*	+0,4	C5*	−1,2	C6*	+1,0
S	+4,2	H2	+4,4	H3	+1,3	H4	+0,6	H5	+6,7	O	+5,2
Sb	−11,6	Cl	−254,7	Sb″″″	−331,4						
Ebene C des Stibolringes											
Sb*	−5,2	S*	+5,0	C1*	−3,9	C6*	−2,2	O*	+6,3	C2	−9,2
C3	−11,5	C4	−11,0	C5	−8,2	Cl	−248,4	Cl″	+12,8		
Winkel											
A/B	0,5	A/C	1,5	B/C	2,0	A/Sb—Cl	3,1	C/Sb—Cl	2,6		

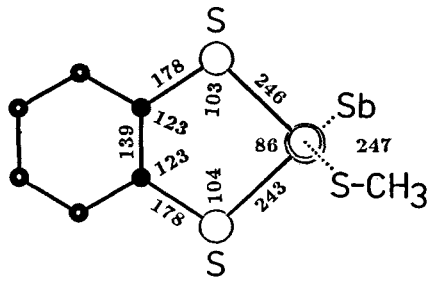
Nach Auswertung entsprechender Literaturangaben (Abb. 2) liegt die für die Sb—S, Sb—O, S—C und in eingeschränktem Maße auch für die O—C-Bindung ermittelte Länge von 242, 201, 177 und 138 pm im Erwartungsbereich; dabei entsprechen die drei zuerst genannten Werte den um den Einfluß von Elektronegativität und Hybridisierung korrigierten Summen der Kovalenz-Radien von 244, 202 und 179 pm [24c]. Die gegenüber einem analog angepaßten Standard von 141 pm etwas verkürzte O—C-Bindung ist nach Kitaigorodskii [24b] charakteristisch für Phenole und verwandte Verbindungen; beispielsweise beträgt der C—O-Abstand im Phenol [33] selbst im Mittel ebenfalls 138 pm. Die mit 243 pm lange Sb—Cl-Bindung wird als Bestandteil intermolekularer Sb—Cl···Sb-Brücken im Rahmen der Kristallstruktur eingehender diskutiert. Im Hinblick auf Abb. 2 sei aber bemerkt, daß die Autoren [30] für das dort aufgeführte 2-Chlor-1,3,2-dithiastibolan **8** trotz eines langen Sb—Cl-Abstandes von 246 pm keine Sb—Cl···Sb-Brücken angeben. Eine Überprüfung unsererseits ergibt aber zwei zu 349 und 381 pm berechnete Sb···Cl-Kontakte. Mit 245 pm für das Sauerstoff- bzw. 251 pm für das Schwefel-Derivat ähnlich lange Sb—Cl-Bindungen finden sich in den von Dräger u. Mitarb. [34] untersuchten 5-Chlor-1-chalkogena-4,6-dithia-5-stibocanen mit intramolekularer, 1,5-transannularer Wechselwirkung.

Bei vorgegebener Planarität der fünfgliedrigen Ringe und einer damit verbundenen Winkelsumme von 540° sind die in Abb. 2 entsprechenden Werten des 2-Methylthio-1,3,2-benzodithia- (**5**) [26, 27] und 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibols **6** [27, 28] gegenübergestellten endocyclischen Winkel des 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibols **4a** aufgrund der bereits diskutierten Bindungslängen voneinander abhängig. Geht man beim Vergleich von der Tendenz des Antimons und der beiden Kohlenstoffatome aus, einen Winkel einerseits um 90° und andererseits um 120° auszubilden, so müssen unter dem Zwang des Ringschlusses die Winkel an den Sauerstoff- und den Schwefelatomen mit Werten von 113° bis 118° sowie 94° bis 104° in Richtung auf eine sp^2- bzw. sp^3-Hybridisierung auf-

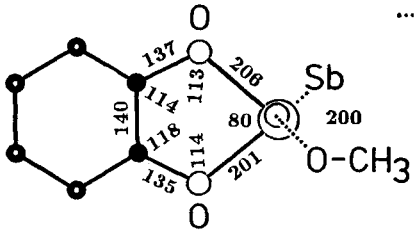
[1]) Die Kennzeichnung symmetrieäquivalenter Atome wird in der Legende von Tab. 4 erläutert.



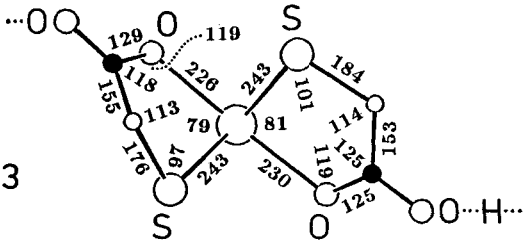
2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibol **4a**



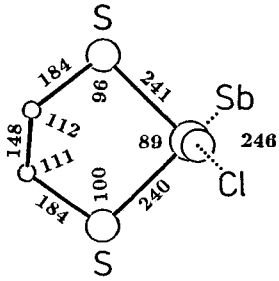
2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibol **5**



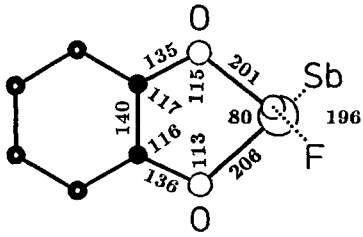
2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibol **6**



Antimon-hydrogen-bis(thioglykolat) **7**



2-Chlor-1,3,2-dithiastibolan **8**



2-Fluor-1,3,2-benzodioxastibol (als 1,10-Phenanthrolin-Addukt **9**)

● C; ◐ C-H; ○ CH_2

Abb. 2 Charakteristische Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in Dichalkogenastibol- und Dichalkogenastibolan-Ringen.
Die wiedergegebenen Parallelprojektionen [24i] beruhen auf den in der Datenbank [25] gespeicherten Strukturparametern. Zusätzlich zu den endocyclischen Bindungslängen und -winkeln sind gegebenenfalls die Abstände zu exocyclischen Substituenten an den Antimonatomen aufgeführt. Literaturangaben: **5** [26, 27]; **6** [27,28]; **7** [29]; **8** [30]; **9** [31]; weitere Beispiele [32].

geweitet werden. Dabei sind die Schwefelatome bestrebt, durch Vergrößerung entsprechender Winkel entweder an den Kohlenstoffatomen auf 123° im Dithiastibol **5** oder am Sauerstoffatom auf 118° im Oxathiastibol **4a** eine allzu starke Beteiligung des s-Orbitals an den von ihnen ausgehenden Bindungen zu vermeiden.

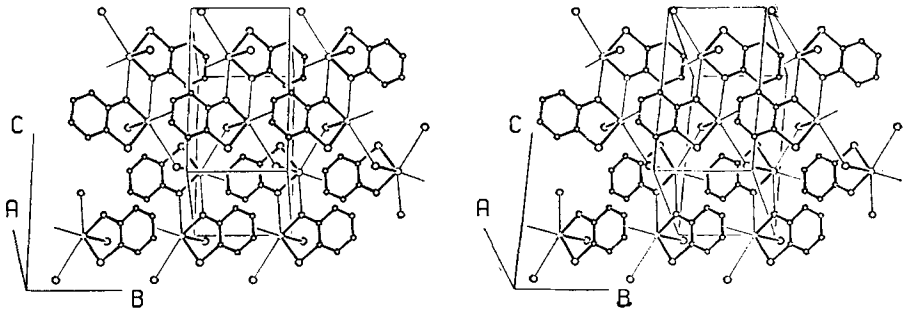


Abb. 3 Anordnung der Moleküle im Kristall.

Die Packung wird durch einen Ausschnitt aus der im Text näher beschriebenen Molekülschichten parallel $(10\bar{1})$ verdeutlicht; die Blickrichtung verläuft etwa senkrecht dazu. Einer besseren Übersicht wegen wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die übrigen Atome mit willkürlich gewählten Radien gezeichnet [24i]; die Koordinationssphären der am Ausschnittrand gelegenen Antimonatome sind ergänzt.

Kristallstruktur

Die Kristallstruktur des 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibols **4a** (Abb. 3) wird durch das Auftreten charakteristischer Koordinationspolymerer bestimmt, wobei monomere Einheiten über Sb···O-Kontakte, Sb—Cl···Sb-Brücken sowie über Sb···Aren-Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. Das Schwefelatom ist hierbei im Gegensatz zu den Sauerstoff-freien Derivaten **5** und **8** nicht beteiligt, so daß in Anbetracht des unterschiedlichen Koordinationsverhaltens der Chalkogene eine Fehlordnung der Kristalle von Verbindung **4a** unter Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel aus chemischen Gründen ausgeschlossen ist.

In Abb. 3 fallen als beherrschende Strukturelemente zunächst Paare coplanarer Moleküle auf, in denen jeweils zwei etwa entlang $[1\,0\,\bar{1}]$ benachbarte monomere Einheiten über Sb···O′-Kontakte[1]) zentrosymmetrisch verknüpft sind, so daß sich streng ebene, viergliedrige (Sb—O···Sb′—O′···)-Ringe ausbilden. Die weitgehend flachen, dimeren Bausteine lagern sich entlang [0 1 0] dachziegelartig zu Doppelsträngen aneinander, wobei jeder Arenring das Antimonatom einer in derselben Richtung benachbarten, translatorisch identischen Molekel koordiniert. Diese von den MENSHUTKIN-Komplexen ([13, 14, 16—21] und dort zit. Lit.) her bekannte Wechselwirkung wurde in Abb. 3 durch eine Linie zwischen dem Antimonatom und der Mitte der Bindung C3—C4 angedeutet.

Die Verknüpfung der Doppelstränge untereinander erfolgt über Sb—Cl···Sb′′′′-Brücken, die von zweizähligen Schraubenachsen z. B. in (0,75/y/0,25) (Abb. 3) zu Helices entlang [0 1 0] aufgereiht werden. Inversionen oder Gleitspiegelungen führen die im gewählten Ausschnitt wiedergegebene rechtsgängige in parallel dazu verlaufende linksgängige Schrauben über; ihre Steigung ergibt sich aus den zugehörigen und zu 55° bzw. 60° bestimmten Torsionswinkeln Sb′′′′···Cl—Sb···Cl′′

und Sb—Cl···Sb''''—Cl'''' (Tab. 4). Die so vereinigten Doppelstränge bilden Schichten parallel $(10\bar{1})$, die nicht weiter vernetzt sind; bei ihrer Stapelung treten nur noch gewöhnliche van-der-Waals-Kontakte auf.

Eingehende, von EINSTEIN und MACGREGOR [35] begonnene, dann von BÜRGI [36] und LIPKA [37] fortgesetzte Untersuchungen an allerdings linearen Cl—Sb···Cl-Systemen lassen auch für die in Verbindung **4a** auftretende, mit 95° (Tab. 4) nahezu rechtwinklig geknickte Cl—Sb···Cl''-Brücke eine starke Korrelation zwischen Bindungslänge und Kontakt erwarten. Zu ihrer Beschreibung gehen wir aber nicht von der um die Elektronegativitätsdifferenz korrigierten Summe der kovalenten Radien von 238 pm [24c] aus, sondern legen den mit 234 pm angegebenen Standard [37], wie er mit 232 pm ähnlich für die Sb—Cl-Bindungslänge im gasförmigen Antimon(III)-chlorid angegeben wird [38], zugrunde. Die Anwendung der von PAULING aufgestellten Formel [39]:

$$\log n(\mathrm{Sb{-}Cl}) = \frac{234 - d(\mathrm{Sb{-}Cl})}{100}$$

n(Sb—Cl): Bindungsordnung der Sb—Cl-Bindung

d(Sb—Cl): beobachtete Sb—Cl-Bindungslänge

ergibt für die Chloratome des kristallinen Trichlorids [40] sowie des 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibols **4a** eine Gesamtbindungsordnung von 1,05 bzw. 0,92. Möglicherweise läßt sich der kleinere Wert auf den auch im kristallinen Dichlorphenylstiban [22] beobachteten trans-Effekt des koordinierten Arenringes und die damit einhergehende Verlängerung der Sb—Cl-Bindung zurückführen.

Ähnliche Beziehungen zwischen Bindungslänge und Kontakt treten auch bei den Sb—O-Abständen auf. So stehen sich in den bereits erwähnten, zentrosymmetrischen viergliedrigen (Sb—O···Sb'—O'···)-Ringen des 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibols **4a** Werte von 201 und 287 pm (Tab. 4) gegenüber; mit 198 und 292 bzw. 206 und 265 pm gleichartige Paare finden sich in der kubischen Modifikation des Antimon(III)-oxids [41] und in dem von BURSCHKA untersuchten 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibol **6** [27, 28]. Zwar sind alle Kontakte wesentlich kürzer als die mit 360 pm angegebene Summe der van-der-Waals-Radien [24c]; gerade das letztgenannte Beispiel fällt aber durch die außergewöhnlich starke Verlängerung einer Sb—O-Bindung auf. Zur quantitativen Erfassung der Befunde eignet sich die von BROWN [42] aufgestellte, auf eine Formel von DONNAY und ALLMANN [43] zurückgehende Beziehung:

$$n(\mathrm{Sb{-}O}) = \left[\frac{191}{d(\mathrm{Sb{-}O})}\right]^{4,5}$$

n(Sb—O): Bindungsordnung der Sb—O-Bindung

d(Sb—O): beobachtete Sb—O-Bindungslänge

Unter der Voraussetzung eines Standards von 191 pm [42] ermittelt man für die Gesamtbindungsordnung der Sb—O···Sb-Fragmente Werte von 0,96 (**4a**), 1,00 (Sb_4O_6) und 0,94 (**6**).

Mit einer Gesamtbindungsordnung von 1,20 völlig abweichend verhält sich aber das ebenfalls im 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibol **6** an der verbrückenden Methoxy-Einheit auftretende Paar von 200 und 236 pm [27, 28]. Inwieweit diese Werte von der ungewöhnlichen sp^2-Hybridisierung des Sauerstoffatoms beeinflußt sind, muß nach Auffassung der Autoren noch geklärt werden.

Abb. 4 zeigt die Koordinationsverhältnisse am Antimonatom Sb nochmals im Detail. Der Sb—O- und der Sb—S-Bindung steht mit einem Winkel von 158° bzw. 149° für O—Sb···Cl'' und S—Sb···O' (Tab. 4) der jeweilige Kontakt aus der Sb···Cl''—Sb''-Brücke und aus dem viergliedrigen (Sb—O···Sb'—O'···)-Ring gegenüber. Transständig zur Sb—Cl-Einheit ordnet sich der Arenring eines in [010] translatorisch identischen Moleküls so an, daß er mit Sb···C-Abständen

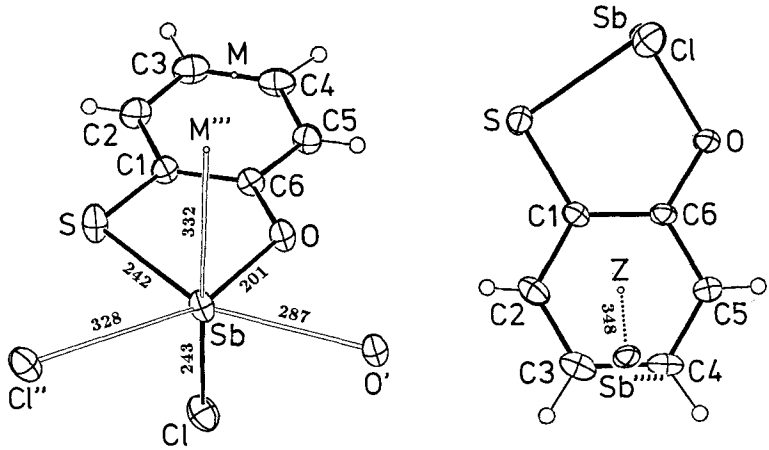


Abb. 4 Koordinationsverhältnisse am Antimonatom[1])

Links ist die verzerrt oktaedrische Umgebung des Antimonatoms Sb in Parallelprojektion [24i] so wiedergegeben, daß die drei stärkeren intramolekularen Bindungen nach hinten und die schwächeren intermolekularen auf den Betrachter zuweisen. Das Zentrum des Arenringes ist mit Z, die Mitte der Bindung C3—C4 mit M markiert; zusätzlich sind charakteristische Abstände (pm) zum Antimonatom eingetragen. Der rechte Abbildungsteil verdeutlicht die stark exzentrische Koordination des Antimonatoms Sb''''' an den Arenring über eine Projektion auf dessen Ebene.

von 341 und 338 pm nur über die Atome C3''' und C4''' bindet. Die Umgebung des Antimonatoms ist als verzerrt oktaedrisch anzusehen, wenn in vereinfachter Darstellung dem η^2-Liganden lediglich eine Koordinationsstelle M''' zugeordnet wird. Die damit gekennzeichnete Mitte der Bindung C3'''—C4''' weist einen Abstand von 332 pm zum Antimonatom Sb auf; mit einem Cl—Sb···M'''-Winkel von 175° ist eine nur geringfügige Abweichung von der Linearität zu beobachten. Bemerkenswerterweise hat die Koordination zum Antimonatom keine merkliche Verlängerung des C3'''—C4'''-Abstandes zur Folge; mit 140 pm (Tab. 4) weicht er nicht vom Standard ab. Der Abstand zwischen dem Zentrum Z des Arenringes und dem Antimonatom Sb''''' beträgt 348 pm.

Nach den bisher publizierten Röntgenstrukturanalysen an Addukten aus der Lewis-Base Aren und der Lewis-Säure Antimon(III)-halogenid ([16—21] und zit. Lit.) ist das auf die Ebene des Hückel-Aromaten projizierte Antimonatom in der Regel (s. aber [44]) vom Zentrum zur Peripherie hin und damit in Richtung auf eine η^2- oder η^3-Koordination verschoben. Dabei kann nach SCHMIDBAUR [20] der Winkel α zwischen der Verbindungslinie (Metallatom-Zentrum des Arenringes) und der Flächennormalen des Arenringes als Maß für die Zentrierung des Metallatoms über dem Arenring gelten. Der kürzeste Abstand zwischen diesem Atom und der Ausgleichsebene des Liganden variiert über einen weiten Bereich von 294 pm im Phenanthren · $2\,SbCl_3$ [18] bis 330 pm im Biphenyl · $2\,SbBr_3$ [45]. Das koordinationspolymere 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibol **4a** stellt mit einem entsprechenden Wert von 331 pm (Tab. 5) wie auch hinsichtlich der beob-

achteten η^2-Koordination (Abb. 4) und dem damit verbundenen, verhältnismäßig großen Winkel α von 18° einen Extremfall in der Reihe bisher untersuchter Verbindungen dar. Da in analogen Addukten mit Arsen(III)- und Bismut(III)-halogenid stets ein über dem Zentrum des Arens angeordnetes Pnikogenatom beobachtet wird ([20] und zit. Lit.), haben wir zur weiteren Klärung dieses Phänomens mit Untersuchungen an Dihalogen-phenylbismutanen begonnen.

Die Berechnungen wurden an den Rechenanlagen CYBER 170—835 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart und ECLIPSE S/250 des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, Stuttgart-Büsnau durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Hoechst AG für Personal- und Sachmittel sowie für Chemikalienspenden.

Literatur

[1] Vorbericht: BECKER, G.; MUNDT, O.; STADELMANN, H.; THURN, H.: Z. Kristallogr. **182** (1988) 16.
[2] V. Mitteilung: BECKER, G.; MEISER, M.; MUNDT, O.; WEIDLEIN, J.: Z. anorg. allg. Chem. **569** (1989) 62.
[3] ANCHISI, C.; CABIDDU, S.; CORDA, L.; MACCIONI, A.; PODDA, G.: J. Heterocycl. Chem. **13** (1976) 1033.
[4] MUNDT, O.; RIFFEL, H.; BECKER, G.; SIMON, A.: Z. Naturforsch. **B 39** (1984) 317.
[5] ASHE, A. J., III; LUDWIG, E. G. jr.; OLEKSYSZYN, J.; HUFFMAN, J. C.: Organometallics **3** (1984) 337.
[6] BECKER, G.; FREUDENBLUM, H.; WITTHAUER, C.: Z. anorg. allg. Chem. **492** (1982) 37.
[7] BREUNIG, H. J.; ATES, M.: Vortrag B24, Chemiedozenten-Tagung 1988, Mainz, 13. bis 16. 3. 1988.
[8] ROLLER, S.; DRÄGER, M.; BREUNIG, H. J.; ATES, M.; GÜLEC, S.: J. Organomet. Chem. **329** (1987) 319.
[9] ASHE, A. J., III; BUTLER, W.; DIEPHOUSE, T. R.: J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 207.
[10] ASHE, A. J., III; BUTLER, W. M.; DIEPHOUSE, T. R.: Organometallics **2** (1983) 1005.
[11] ASHE, A. J., III; KAUSCH, C. M.; EISENSTEIN, O.: Organometallics **6** (1987) 1185.
[12] ANCHISI, C.; CORDA, L.; MACCIONI, A.; PODDA, G.; SECCI, M.: J. Heterocycl. Chem. **16** (1979) 1439.
[13] PERKAMPUS, H.-H.: Wechselwirkung von π-Elektronensystemen mit Metallhalogeniden; Berlin: Springer-Verlag 1973.
[14] JUTZI, P.: Adv. Organomet. Chem. **26** (1986) 217.
[15] SCHMIDBAUR, H.: Angew. Chem. **97** (1985) 893.
[16] HULME, R.; MULLEN, D. J. E.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 802.
[17] VEZZOSI, I. M.; ZANOLI, A. F.; BATTAGLIA, L. P.; BONAMARTINI CORRADI, A.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1988**, 191.
[18] DEMALDÉ, A.; MANGIA, A.; NARDELLI, M.; PELIZZI, G.; VIDONI TANI, M. E.: Acta Crystallogr. **B 28** (1972) 147.
[19] MOOTZ, D.; HÄNDLER, V.: Z. anorg. allg. Chem. **533** (1986) 23.
[20] SCHMIDBAUR, H.; WALLIS, J. M.; NOWAK, R.; HUBER, B.; MÜLLER, G.: Chem. Ber. **120** (1987) 1837.
[21] HAASE, D.; LOTZ, R.; POHL, S.: Z. Kristallogr. **186** (1989) 111.
[22] BECKER, G.; MUNDT, O.; STADELMANN, H.; THURN, H.: unveröffentlicht.
[23] BARNARD, P. W. C.; DONALDSON, J. D.; TRICKER, M. J.: Inorg. Chim. Acta **32** (1979) L77.
[24] a) HAHN, T. (Hrsg.): International Tables for Crystallography, Bd. A, Space-Group Symmetry, 2. Aufl.; Dordrecht (NL): D. Reidel Publ. Comp. 1984; b) KITAIGORODSKII, A. I.: Organic Chemical Crystallography; New York: Consultants Bureau 1961, S. 13f, S. 3; c) PAULING, L.:

Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl.; Weinheim: Verlag Chemie 1968, S. 249, S. 217 bis 226; d) HUHEEY, J. E.: Inorganic Chemistry, 3. Aufl.; Cambridge: Harper International 1983, S. 258; e) SHELDRICK, G. M.: SHELXTL, Program for Crystal Structure Determination, Rev. 5.1., 1981; f) MAIN, P.; LESSINGER, L.; WOOLFSON, M. M.: MULTAN77, York (GB): Department of Physics, University of York, 1977; g) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: Acta Crystallogr. **A 24** (1968) 321; h) CROMER, D. T.; LIBERMAN, D.: J. Chem. Phys. **53** (1970) 1891; i) JOHNSON, C.-K.: ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge (Tennessee): Oak Ridge National Laboratory, 1965; j) HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609; k) KLYNE, W.; PRELOG, V.: Experientia **16** (1960) 521.

[25] Cambridge Crystallographic Data Center (Hrsg.): CSD Cambridge Structural Database, Cambridge (GB): University of Cambridge, Chemical Laboratory, September 1988.

[26] WIEBER, M.; BURSCHKA, C.; BAUDIS, U.: Z. Naturforsch. **B 33** (1978) 1051.

[27] BURSCHKA, C.: Z. anorg. allg. Chem. **446** (1978) 185.

[28] WIEBER, M.; BAUMANN, N.; BURSCHKA, C.: Z. Naturforsch. **B 32** (1977) 1215.

[29] HANSSON, I.: Acta Chem. Scand. **22** (1968) 509.

[30] BUSH, M. A.; LINDLEY, P. F.; WOODWARD, P.: J. Chem. Soc. **A 1967**, 221.

[31] PREUT, H.; HUBER, F.; ALONZO, G.; BERTAZZI, N.: Acta Crystallogr. **B 38** (1982) 935.

[32] Dithiastibolane: HOFFMANN, H. M.; DRÄGER, M.: Z. Naturforsch. **B 41** (1986) 1455; Dioxastibole: AURIVILLIUS, B.; SÄRNSTRAND, C.: Acta Chem. Scand. **A 30** (1976) 232; ALAMGIR, M.; ALLEN, N.; BARNARD, P. W. C.; DONALDSON, J. D.; SILVER, J.: Acta Crystallogr. **B 37** (1981) 1284; DONALDSON, J. D.; ALAMGIR, M.: J. Bangladesh Acad. Sci. **5** (1981) 67 zit. nach [25], Referenz-Nr. 39212; SHUDE, Z.; JIPING, Z.; JIAXING, Y.; XIUYUN, L.; ANZHI, W.: Ko Hsueh Tung Pao **27** (1982) 172 zit. nach [25], Referenz-Nr. 63792; HUBER, F.; PREUT, H.; ALONZO, G.; BERTAZZI, N.: Inorg. Chim. Acta **102** (1985) 181.

[33] SCHERINGER, C.: Z. Kristallogr. **119** (1963) 273; GILLIER-PANDRAUD, H.: Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 1988.

[34] DRÄGER, M.: Z. anorg. allg. Chem. **424** (1976) 183; DRÄGER, M.; ENGLER, R.: Z. anorg. allg. Chem. **405** (1974) 183; DRÄGER, M.: Z. anorg. allg. Chem. **428** (1977) 243.

[35] EINSTEIN, F. W. B.; MACGREGOR, A. C.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 778.

[36] BÜRGI, H.-B.: Angew. Chem. **87** (1975) 461.

[37] LIPKA, A.: Z. Kristallogr. **159** (1982) 88.

[38] CAZZOLI, G.; CAMINATI, W.: J. Mol. Spectrosc. **62** (1976) 1.

[39] PAULING, L.: J. Am. Chem. Soc. **51** (1929) 1010; **69** (1947) 542.

[40] LIPKA, A.: Acta Crystallogr. **B 35** (1979) 3020.

[41] SVENSSON, C.: Acta Crystallogr. **B 31** (1975) 2016; vgl. auch: ROGERS, D.; SKAPSKI, A. C.: Proc. Chem. Soc. **1964**, 400.

[42] BROWN, I. D. in: O'KEEFFE, M.; NAVROTSKY, A. (Hrsgg.): Structure and Bonding in Crystals, Bd. II; New York: Academic Press, 1981, S. 1; vgl. auch: TRÖMEL, M.: Acta Crystallogr. **B 42** (1986) 138.

[43] DONNAY, G.; ALLMANN, R.: Am. Mineralog. **55** (1970) 1003.

[44] SCHMIDBAUR, H.; NOWAK, R.; HUBER, B.; MÜLLER, G.: Organometallics **6** (1987) 2266.

[45] BOMBIERI, G.; PEYRONEL, G.; VEZZOSI, I. M.: Inorg. Chim. Acta **6** (1972) 349.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1989.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. OTTO MUNDT und Dr. HEINZ STADELMANN, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)