

μ -Oxo-bis(triorganoantimon- und -bismutsulfonate). Kristallstruktur von $\{[(\text{CH}_3)_3\text{SbOH}_2]_2\text{O}\}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$

R. Rütter, F. Huber* und H. Preut

*Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, Postfach 500 500, D-4600 Dortmund 50
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 17. August 1987)

Abstract

μ -Oxo-bis(triorganoantimony- and -bismuthsulfonates) $(\text{R}_3\text{MO}_3\text{SR}')_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Sb}$, $\text{R} = \text{Ph}$, benzyl, $\text{M} = \text{Bi}$, $\text{R} = \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CF_3 , Ph , $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$] and $(\text{Me}_3\text{SbO}_3\text{SR}')_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$, $\text{R}' = \text{CF}_3$, Ph , $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $n = 0$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) have been prepared by reaction of $(\text{Ph}_3\text{SbO})_2$ and $\text{Me}_3\text{Sb(OH)}_2$, respectively, with the appropriate sulfonic acids or with $(\text{R}_3\text{MX})_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, benzyl; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) and $\text{R}'\text{SO}_3\text{H}$ in the presence of Ag_2O . The anhydrous compounds $(\text{Me}_3\text{SbO}_3\text{SR}')_2\text{O}$ are obtained by heating the hydrates. $\text{Me}_3\text{Sb(OH)}_2$ and $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$ react to give the hydroxosulfonate $\text{Me}_3\text{Sb(OH)O}_3\text{SR}'$. CH_3OH solvolyzes the products. A covalent structure, with pentacoordinated Sb or Bi atoms, unidentate $\text{O}_3\text{SR}'$ ligands and μ -oxygen in apical, and R in equatorial positions, is inferred from the vibrational data for all nonhydrated sulfonate compounds. A correlation between $\nu_{as}(\text{Sb-O-Sb})$ vibration and Sb-O-Sb bond angles in hexaphenyl distiboxans was established, which indicates that the Sb-O-Sb bridges are linear in $(\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SR}')_2\text{O}$ ($\text{R}' = 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2$) and bent in the other compounds. Data also indicate that there is a linear Bi-O-Bi bridge in $(\text{Ph}_3\text{BiO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$. The hydrated compounds have a distinctly different ionic structure one H_2O being coordinated apically to each of the pentacoordinated Sb atoms in the cation $[(\text{Me}_3\text{SbOH}_2)_2\text{O}]^{2+}$. This proposal is verified by the crystal structure determination of $(\text{Me}_3\text{SbO}_3\text{SPh})_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ which revealed an ionic structure: $[(\text{Me}_3\text{SbOH}_2)_2\text{O}](\text{O}_3\text{SPh})_2$. The angles $\mu\text{-O-Sb-O(H}_2\text{O)}$ of $171.7(2)$ and $171.0(2)^\circ$ and $\mu\text{-O-Sb-C(CH}_3)$ of 98.3° (mean) reflect the distortion of the trigonal bipyramidal surrounding of the Sb atoms, and the long Sb-O(H_2O) distance of $244.4(5)$ pm (mean) the rather weak bonding of the water molecules to Sb. The distances S-O [$144.6(6)$ pm (mean)] and the angles O-S-O [$112.6(4)^\circ$ (mean)] in the sulfonate anion are essentially identical. Hydrogen bonds exist between the water ligands and O atoms of the anions.

Zusammenfassung

μ -Oxo-bis(triorganoantimon- und -bismutsulfonate) $(R_3MO_3SR')_2O$ [$M = Sb$, $R = Ph$, benzyl, $M = Bi$, $R = Ph$; $R' = Me$, CH_2CH_2OH , CF_3 , Ph , $4-CH_3C_6H_4$; $2,4-(NO_2)_2C_6H_3$] und $(Me_3SbO_3SR')_2O \cdot nH_2O$ ($n = 2$, $R' = CF_3$, Ph , $4-CH_3C_6H_4$; $n = 0$, $R' = CH_3$, CH_2CH_2OH) wurden durch Umsetzung von $(Ph_3SbO)_2$ und $Me_3Sb(OH)_2$ mit der entsprechenden Sulfonsäure oder durch Reaktion von $(R_3MX)_2O$ ($R = Ph$, benzyl; $X = Cl$, Br) und $R'SO_3H$ in Gegenwart von Ag_2O dargestellt. Die wasserfreien Verbindungen $(Me_3SbO_3SR')_2O$ wurden durch Erhitzen der Hydrate erhalten. $Me_3Sb(OH)_2$ und $2,4-(NO_2)_2C_6H_3SO_3H$ reagierten unter Bildung des Hydroxosulfonats $Me_3Sb(OH)O_3SR'$. In Methanol werden die Verbindungen solvolysiert. Auf Grund der schwingungsspektroskopischen Daten besitzen alle wasserfreien Sulfonate eine kovalente Struktur, wobei der einzähnig gebundene O_3SR' -Ligand und das μ -Sauerstoffatom die apikalen, die Reste R die äquatorialen Positionen einnehmen.

Zwischen der ν_{as} Sb–O–Sb-Schwingung und dem Sb–O–Sb-Winkel besteht eine Korrelation; diese lässt darauf schliessen, dass die Sb–O–Sb-Brücke in den Verbindungen $(Ph_3SbO_3SR')_2O$ ($R' = 2,4-(NO_2)_2C_6H_3$, $2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2$) linear, in den anderen Verbindungen hingegen gewinkelt ist. Die Daten des $(Ph_3BiO_3SCH_2CH_2OH)_2O$ deuten ebenfalls auf das Vorliegen einer linearen Bi–O–Bi-Brücke hin. Die hydratisierten Verbindungen weisen hingegen eine ionische Struktur auf, in der das Kation $[(Me_3SbOH_2)_2O]^{2+}$ vorliegt. Die zwei Wassermoleküle sind jeweils apikal an eines der beiden pentakoordinierten Sb-Atome gebunden. Die Röntgenstrukturanalyse des $(Me_3SbO_3SPh)_2 \cdot 2H_2O$ bestätigte die ionische Struktur $[(Me_3SbOH_2)_2O](O_3SR')_2$ dieser Verbindungsklasse. Die Winkel $\mu-O-Sb-O(H_2O)$ von $171.7(2)$ und $171.0(2)^\circ$ sowie $\mu-O-Sb-C(CH_3)$ von 98.3° (Mittelwert) spiegeln die Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Umgebung des Sb-Atoms wider. Der lange Sb–O(H_2O) Abstand von $244.4(5)$ pm (Mittelwert) spricht für eine nur relativ schwache Bindung des Wassermoleküls an das Sb-Atom. Die Abstände S–O [$144.6(6)$ pm (Mittelwert)] und die Winkel O–S–O [$112.6(4)$ (Mittelwert)] im Sulfonation unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Zwischen den Wassermolekülen und Sauerstoffatomen der Anionen liegen Wasserstoffbrückenbindungen vor.

Einleitung

Organometall(V)-sulfonate der Elemente Bismut und insbesondere Antimon weisen eine erstaunliche Variationsbreite in bezug auf Zusammensetzung und Struktur auf, die von den organischen Substituenten am Metallatom und von der Art der Sulfonsäure abhängig ist [1].

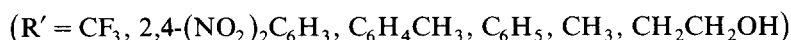
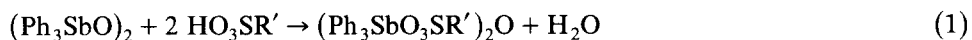
Dabei erregten Verbindungen des Typs $(R_3MO_3SR')_2O$ ($M = Sb$, Bi) unser besonderes Interesse. Distiboxane können ähnlich wie Stannoxane [2] und Siloxane [3] gewinkelte oder lineare Element–Sauerstoff–Element-Brücken aufweisen. So liegt im $(Ph_3SbN_3)_2O$ [4] eine gewinkelte, im $(Ph_3SbOO-t-Bu)_2O$ [5] eine lineare Sb–O–Sb-Brücke vor. Der Sb– μ -O-Abstand ist in diesen Phenylantimonverbindungen mit 198.5 bzw. 197.4 pm erheblich kürzer als der übliche Sb–O-Einfachbindungsabstand (~ 204 pm [6]). Hingegen liegen die Sb– μ -O-Abstände in den

gewinkelt aufgebauten Methylantimonverbindungen $(\text{Me}_3\text{SbX})_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{ClO}_4$) [7] im Bereich zwischen 207 bis 212 pm. Kristallographische Untersuchungen an Distiboxanen des Typs $(\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SR}')_2\text{O}$, von denen eines eine lineare Sb–O–Sb-Brücke aufweist, führten uns zu dem Schluss, dass die Ausbildung eines linearen oder gewinkelten Sb–O–Sb-Gerüsts hauptsächlich auf Packungseffekte zurückzuführen ist [8,9].

Im Folgenden berichten wir über die Synthese und schwingungsspektroskopische Untersuchungen dieser und weiterer μ -Oxo-bis(triorganometallsulfonate) sowie über die Struktur eines hydratisierten Distiboxans.

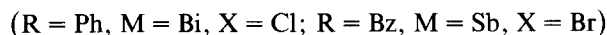
Ergebnisse und Diskussion

Dimeres Triphenylantimonoxid [1,10] reagiert mit Sulfonsäuren rasch unter Bildung der μ -Oxo-bis-(triphenylantimonsulfonate) I, III–VI (Tabelle 1).



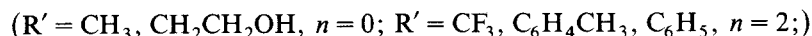
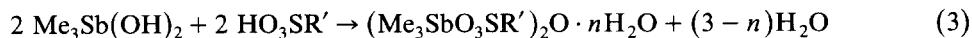
Das Reaktionswasser stört in der Regel nicht. Die Umsetzung mit 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure führt jedoch unter diesen Bedingungen zu einem Tristiboxan [11] und nur bei Entfernung des Wassers aus dem Reaktionsgemisch durch azeotrope Destillation gelingt die Darstellung des Distiboxans II ($\text{R}' = 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$).

Die Synthese der μ -Oxo-bis-(triphenylbismut- bzw. -tribenzylantimonsulfonate) VII–XVIII (Tabelle 1) gelingt durch Umsetzung der entsprechenden μ -Oxo-bis-(triorganometallhalogenide) mit den Sulfonsäuren unter Zusatz der Hilfsbase Ag_2O .



Umsetzungen von Trimethylantimon-dihydroxid mit Sulfonsäuren führen in Abhängigkeit von der Sulfonsäure zu unterschiedlich aufgebauten Produkten.

So ergeben Methansulfonsäure und Isethionsäure schwach hygroskopische Distiboxane des üblichen Typs $(\text{Me}_3\text{SbO}_3\text{SR}')_2\text{O}$ XXII, XXIII, während mit Trifluormethan-, *p*-Toluol- und Benzolsulfonsäure wasserhaltige Derivate der Zusammensetzung $(\text{Me}_3\text{SbO}_3\text{SR}')_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ XIX–XXI (Tabelle 1) entstehen.



XIX–XXI wandeln sich beim Erwärmen auf 110°C unter quantitativer Wasserabgabe und tiefgreifender Strukturänderung (siehe unten) in die wasserfreien Verbindungen um. Die *p*-Toluol- und Benzolsulfonate XXa und XXIa sind gegenüber Luftfeuchtigkeit beständig, das Trifluormethansulfonat XIXa ist hingegen stark hygroskopisch und bildet wieder rasch das Dihydrat XIX.

Die 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure reagiert mit Trimethylantimon-dihydroxid überraschenderweise zu einem Trimethylantimonhydroxosulfonat und nimmt damit gegenüber den schwächer aciden Sulfonsäuren eine Sonderstellung ein. Da die Derivate der Trifluormethansulfonsäure ebenfalls unübliche Eigenschaften aufweisen, was sich z. B. in der ausgeprägten Hygroskopizität von XIXa oder in der Nichtexistenz der entsprechenden Triorganoantimon-disulfonate [12] zeigt, lässt sich

(Fortsetzung s.S. 190)

Tabelle 1

 μ -Oxo-bis(triorganoantimon- und -bismutsulfonate); Darstellung und analytische Daten

Verbindung	Verfahren	Ausbeute (% d. Th.)	Schmp. (°C)	Analysen (Gef. (ber.) (%))				Molmasse	
				C	H	N	M	gef.	(ber.)
$(\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SCF}_3)_2\text{O}$ (I)	I	85	280 (DTA)	44.7 (44.74)	3.0 (2.96)	–	23.4 (23.87)	284	(255)
$[\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2]_2\text{O}$ (II)	II	92	188–190 (Z)	47.6 (47.39)	3.0 (2.98)	4.3 (4.61)	19.8 (20.02)	308	(304)
$(\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{O}$ (III)	I	83	229–231 (Z)	56.2 (56.41)	4.3 (4.17)	–	22.6 (22.87)	285	(266)
$(\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ (IV)	I	84	215–217	55.3 (55.62)	3.9 (3.89)	–	23.3 (23.49)	275	(259)
$(\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SCH}_3)_2\text{O}$ (V)	I	83	283 (DTA)	49.9 (50.03)	3.9 (3.98)	–	26.5 (26.69)	250	(228)
$(\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$ (VI)	I	81	213–216	49.7 (49.41)	4.1 (4.15)	–	24.9 (25.04)	258	(243)
$(\text{Ph}_3\text{BiO}_3\text{SCF}_3)_2\text{O}$ (VII)	III	20	120–121 (Z)	37.8 (38.20)	2.4 (2.53)	–	^a (34.98)	310	(299)
$[\text{Ph}_3\text{BiO}_3\text{SC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2]_2\text{O}$ (VIII)	III	40	110–115 (Z)	41.4 (41.45)	2.4 (2.61)	1.9 (4.03)	29.8 (30.05)	317	(348)
$(\text{Ph}_3\text{BiO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{O}$ (IX)	III	62	170–173 (Z)	48.3 (48.47)	3.4 (3.58)	–	33.5 (33.73)	354	(310)
$(\text{Ph}_3\text{BiO}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ (X)	III	58	155–157 (Z)	47.2 (47.61)	3.1 (3.33)	–	33.8 (34.51)	336	(303)
$(\text{Ph}_3\text{BiO}_3\text{SCH}_3)_2\text{O}$ (XI)	III	71	158–162 (Z)	42.1 (42.00)	3.3 (3.34)	–	38.0 (38.46)	281	(272)
$(\text{Ph}_3\text{BiO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$ (XII)	III	52	150–152 (Z)	41.9 (41.89)	3.5 (3.51)	–	36.1 (36.44)	350 ^b	(288)

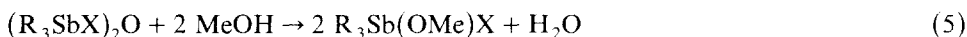
(Bz ₃ SbO ₃ SCF ₃) ₂ O (XIII)	III	53	146 (Z)	47.6 (47.85)	3.7 (3.83)	—	21.9 (23.05)	ε
[Bz ₃ SbO ₃ SC ₆ H ₃ (NO ₂) ₂] ₂ O (XIV)	III	35	150 (Z)	52.2 (49.87)	4.1 (3.71)	2.5 (4.31)	17.9 (18.72)	ε
(Bz ₃ SbO ₃ SC ₆ H ₄ CH ₃) ₂ O (XV)	III	42	168 (Z)	58.2 (58.56)	4.8 (4.91)	—	21.2 (21.20)	ε
(Bz ₃ SbO ₃ SC ₆ H ₅) ₂ O (XVI)	III	30	159	57.4 (57.88)	4.6 (4.68)	—	21.7 (21.73)	ε
(Bz ₃ SbO ₃ SCH ₃) ₂ O (XVII)	III	48	176	52.7 (53.03)	4.9 (4.85)	—	23.4 (24.43)	ε
(Bz ₃ SbO ₃ SCH ₂ CH ₂ OH) ₂ O (XVIII)	III	69	152	51.8 (52.29)	4.8 (4.96)	—	22.1 (23.05)	ε
(Me ₃ SbO ₃ SCF ₃) ₂ O·2H ₂ O (XIX)	IV	87	75 ^d	13.5 (14.05)	3.2 (3.24)	—	35.2 (35.61)	197 (162)
(Me ₃ SbO ₃ SCF ₃) ₂ O (XIXa)	V	100	^a	15.2 (14.83)	2.9 (2.80)	—	^a (37.59)	^a
(Me ₃ SbO ₃ SC ₆ H ₄ CH ₃) ₂ O·2H ₂ O (XX)	VI	90	130–135 ^d	33.1 (32.99)	4.9 (4.98)	—	33.1 (33.44)	233 (173)
(Me ₃ SbO ₃ SC ₆ H ₄ CH ₃) ₂ O (XXa)	V	100	^a	34.9 (34.71)	4.7 (4.66)	—	^a (35.18)	^a
(Me ₃ SbO ₃ SC ₆ H ₅) ₂ O·2H ₂ O (XXI)	VI	85	104–105 ^d	30.5 (30.88)	4.7 (4.61)	—	34.7 (34.78)	225 (166)
(Me ₃ SbO ₃ SC ₆ H ₅) ₂ O (XXIa)	V	100	^a	32.4 (32.55)	4.4 (4.25)	—	^a (36.67)	^a
(Me ₃ SbO ₃ SCH ₃) ₂ O (XXII)	VII	89	255–226	17.7 (17.80)	4.6 (4.48)	—	45.1 (45.10)	183 (135)
(Me ₃ SbO ₃ SCH ₂ CH ₂ OH) ₂ O (XXIII)	VIII	100	^e	18.2 (20.01)	4.6 (4.70)	—	40.1 (40.59)	^a (150)

^a Nicht bestimmt. ^b Langsame Zersetzung in Lösung. ^c Rasche Zersetzung in Lösung. ^d Unter Abspaltung des Wassers. ^e Öl.

dieses abweichende Verhalten auf die geringere Nukleophilie der Anionen dieser beiden starken Säuren zurückführen [12]. Über die Strukturen und Eigenschaften sowie über die Voraussetzungen für die Beständigkeit der Verbindungen des bisher weitgehend unbekannten Typs $R_3Sb(OH)X$ wird an anderer Stelle berichtet [13].

Die kristallinen (Ausnahme: XXIII hat ölige Konsistenz) μ -Oxobis(triorganometallsulfonate) sind in Chloroform (Ausnahmen XIX–XXI) und Methanol gut bis mässig löslich, in schwach polaren und unpolaren Lösungsmitteln wie Ether oder Petrolether sehr schwer löslich. Die Trimethylantimonderivate lösen sich ausserdem sehr gut in Wasser. Die Tribenzylantimonverbindungen zersetzen sich in Lösung langsam, bei den μ -Oxo-bis(triphenylbismutsulfonaten) ist dies bei Lichteinwirkung zu beobachten.

In Methanol durchgeführte Molmassebestimmungen (Tabelle 1) ergeben nur rund ein Drittel bis ein Viertel der für eine monomere Einheit berechneten Molmasse. Dies lässt sich auf Solvolyse und zum Teil auf elektrolytische Dissoziation zurückführen. So ist bekannt, dass in wasserhaltigen [14] bzw. wasserähnlichen [15,16] Lösungsmittel (z. B. MeOH) die Sb–O–Sb-Brücken aufgebrochen werden.



Die so gebildeten Verbindungen des Typs $R_3Sb(OH)X$ sind bis auf wenige Ausnahmen [13,14] nur in Lösung stabil. Im speziellen Fall der μ -Oxo-bis(triorganometallsulfonate) bleibt die Reaktion nicht auf dieser Stufe stehen. Die Leitfähigkeitsmessungen (exemplarisch durchgeführt an Lösungen der Benzolsulfonsäurederivate IV, X und XXI (Tabelle 2)) ergeben, dass diese Verbindungen in Methanol weitgehend dissoziieren. Die gemessenen Werte liegen am unteren Ende des für 1 : 2 Elektrolyte typischen Bereiches ($160\text{--}220 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [17].

Insgesamt lässt sich das Verhalten der μ -Oxo-bis(triorganometallsulfonate) in methanolischer Lösung durch folgende, formale Reaktionsgleichung beschreiben:



Nach Entfernung des Lösungsmittel hinterbleibt das Ausgangsprodukt. 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen der Verbindungen I–XXIII in CD_3OD sind wenig aussagekräftig und lassen keine weiteren Rückschlüsse auf die Struktur des Organometallkations zu.

Die IR-Spektren der wasserfreien μ -Oxo-bis(triorganoantimon- und bismut-sulfonate) I–XVIII, XIXa–XXIa, XXII sind in Tabelle 3 aufgeführt. Vom öligen

Tabelle 2

Leitfähigkeiten ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) der Lösungen von μ -Oxobis(triorganoantimon- und -bismutbenzolsulfonaten) $(R_3MO_3SC_6H_5)_2O$ in MeOH und $CHCl_3$

LM	R_3M		
	Me_3Sb XXIa	Ph_3Sb IV	Ph_3Bi X
MeOH	164.1	164.7	156.0
$CHCl_3$	0.1	0.1	0.1

Tabelle 3

Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der μ -Oxo-bis(triorganoantimon- und -bismutsulfonate) ^a

Verbindung	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{SO})$	$\nu_{as}(\text{Sb-O-Sb})$
I	1330sh, 1320vs	1190vs,b	1028vs, 1008s, 998 s	760vs
II	1320s, 1297s	1180vs	1008s, 998vs	820vs
III	1278vs,b	1155vs,b	970vs,b	738vs,b
IV	1280vs	1162vs	990vs	745vs,b
V	1277vs	1145vs	1010s, 997vs	762vs,b
VI	1255vs	1138vs,b	982vs,b	800vs,b
VII	1320s	1180vs,b	1020vs, 1010vs	670s
VIII	1282s	1220vs,b	1020s, 1010s	675s
IX	1260s	1152vs	990vs	690s
X	1265s	1152vs	990vs, 980vs	640s
XI	1258s	1145vs	1028s	675s
XII	1235s	1140vs	1010vs, 900vs	735vs
XIII	1317vs	1215vs,b	1020vs	775vs
XIV	1270s	1198s,b	1025vs	761vs
XV	1268vs	1168vs	990vs	768vs
XVI	1260vs	1168vs	1009s, 992vs	770vs
XVII	1262vs	1155vs,b	1012vs	768vs
XVIII	1246s,b	1160vs	1008vs	768vs,b
XIXa	1320vs,sh; 1300vs,b	1240vs, 1215vs	1025vs	812vs,b
XXa	1258s	1152vs	995vs	790vs,b
XXIa	1262vs,b	1163vs,b	1010vs, 998vs	795vs,b
XXII	1252vs,b	1155vs,b	1020vs	760vs,b

^a Weitere IR(Raman)-Banden: $\nu_{as}(\text{SbC}_3)/\nu_s(\text{SbC}_3)$ von XIXa: 580s (583m)/(538vs), von XXa: 585m (590m)/(544vs), von XXIa: 580m (588m)/(543vs), von XXII: 586m (588m, 595sh)/(548vs, 543vs); $\nu_s(\text{SbC}_3)$ im IR von $\delta(\text{SO}_2)$ überlagert.

Isethionsäurederivat XXIII konnte kein IR-Spektrum aufgenommen werden, da die Substanz mit Presslings- bzw. Fenstermaterial reagiert.

Alle Verbindungen weisen, wie die meisten der bisher untersuchten Organoantimon(V)- und -bismut(V)-sulfonate [12,18], drei SO-Valenzschwingungen auf, so dass eine ein- oder zweizählige Koordination der Sulfonatgruppe an das Metallatom vorliegen muss [12,19].

Im Gegensatz zu den Triorganometalldisulfonaten [12], bei denen aus den schwingungsspektroskopischen Daten eindeutig auf eine esterartige Bindung der Sulfonatgruppe geschlossen werden konnte, ist dies bei den μ -Oxo-bis(triorganometalldisulfonaten) nicht mehr zweifelsfrei möglich. Die niedrigste der drei beobachteten SO-Schwingungen tritt in einem Bereich (1028 bis 970 cm^{-1}) auf, der zwar noch unter, aber doch noch relativ nah am Erwartungsbereich (ca. 1088 bis 1025 cm^{-1}) der $\nu_s(\text{SO}_2)$ -Schwingung bei zweizähliger Koordination liegt. Eine Klärung des Problems brachte die Röntgenstrukturanalyse der Distiboxane VI [8], I und IV [9]. In diesen Verbindungen ist die SO_3 -Gruppe wie in den Triorganometalldisulfonaten einzählig koordiniert, die Sb-OSO₂-Bindung weist aber einen höheren ionischen Bindungscharakter auf. Dies führt zu einer Bindungsverstärkung der "S-O-Einfachbindung", dementsprechend steigt die Schwingungsfrequenz der $\nu(\text{SO})$ -Schwingung an. Vergleicht man nun die Lage der SO-Valenzschwingungen der Verbindungen I, IV und VI mit denen der übrigen, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass auch in diesen Distiboxanen einzählig gebundene Sulfonatgruppen

Tabelle 4

Vergleich der asymmetrischen Valenzschwingung $\nu_{as}(\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb})$ und des Bindungswinkels $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ von μ -Oxo-bis(triphenylantimon)-Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{SbX})_2\text{O}$

	$\nu_{as}(\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}) (\text{cm}^{-1})$	$\angle \text{Sb}-\text{O}-\text{Sb} (^\circ)$
$(\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$ [8] (1)	800	180
$(\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ [9] (2)	745	139.8
$(\text{Ph}_3\text{Sb}_3\text{O}_3\text{SCF}_3)_2\text{O}$ [9] (3)	760	136.5
$(\text{Ph}_3\text{SbN}_3)_2\text{O}$ [4,24] (4)	750	139.8
$(\text{Ph}_3\text{SbO})_2$ [10,25] (5)	670, 658, 649	102.6

vorliegen. Wie aus Tabelle 3 weiterhin zu ersehen ist, wird die Lage der SO-Valenzschwingung in geringerem Masse auch noch durch den Rest R' an der SO_3 -Gruppe, die Substituenten am Metallatom und durch das Metallatom selbst beeinflusst. Über diese Zusammenhänge wird anhand weiteren Materials an anderer Stelle berichtet [20].

Im Bereich zwischen 738 bis 820 cm^{-1} tritt in den IR-Spektren der μ -Oxo-bis(triphenylantimonsulfonate) I–VI die sehr intensive Bande einer $\nu_{as}(\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb})$ -Schwingung auf. (Eine eindeutige Zuordnung von $\nu_s(\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb})$ ist auf Grund von in diesem Bereich auftretenden Ligandenschwingungen nicht möglich). Doak et al. [21] und Goel et al. [22] geben für diese Schwingung einen Erwartungsbereich von 740 bis 780 cm^{-1} an. Es fällt auf, dass bei dem Derivat der 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure II und der Isethionsäure VI diese Bande zu höheren Wellenzahlen (820 bzw. 800 cm^{-1}) verschoben ist. Wie Wing und Callahan ableiten konnten, sind die Valenzschwingungen eines $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ -Systems stark vom Metall–Sauerstoff–Metall-Winkel abhängig [23]. Die $\nu_{as}(\text{M}-\text{O}-\text{M})$ -Schwingung verschiebt sich dabei mit grösser werdendem Winkel zu höheren Wellenzahlen und erreicht bei einem linearen Gerüst ihr Maximum. In Tabelle 4 sind die entsprechenden Daten der bisher röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch charakterisierten Verbindungen des Typs $(\text{Ph}_3\text{SbX})_2\text{O}$ sowie des dimeren Triphenylantimonoxids $(\text{Ph}_3\text{SbO})_2$ aufgeführt. Ein Vergleich der Daten ergibt eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Schwingungsfrequenz und der Winkelung der $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ -Brücke. Dieser Zusammenhang ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die gestrichelte Kurve ist dabei eine nach einem einfachen Dreimassenmodell berechnete Kurve [23], in dem Änderungen der Bindungskraftkonstante und Winkelwechselwirkungskonstanten nicht berücksichtigt sind.

Die Grenzen dieses Modells zeigen sich bei der Betrachtung des 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäurederivats II und des als Vergleichssubstanz dargestellten μ -Oxo-bis(triphenylantimon-2,4,6-trinitrobenzolsulfonats). Bei diesen Verbindungen ist die $\nu_{as}(\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb})$ -Schwingung im Vergleich zum μ -Oxo-bis(triphenylantimon-isethionat) noch stärker zu höheren Wellenzahlen (820 bzw. 842 cm^{-1}) verschoben. Durch Vergleich mit den Daten des strukturell charakterisierten Tristiboxans der 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure ($\angle \text{Sb}-\text{O}-\text{Sb} 140.8^\circ$; $\nu_{as}(\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}) 750 \text{ cm}^{-1}$) [11] kann davon ausgegangen werden, dass beide Distiboxane eine lineare $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ -Brücke enthalten. Wir vermuten, dass diese nur schwach nucleophilen Sulfonatliganden eine Bindungsverstärkung der $\text{Sb}-\mu\text{-O}$ -Bindung bewirken (siehe unten). Daraus resultiert eine zusätzliche Erhöhung der ν_{as} -Schwingungsfrequenz der $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ -Brücke.

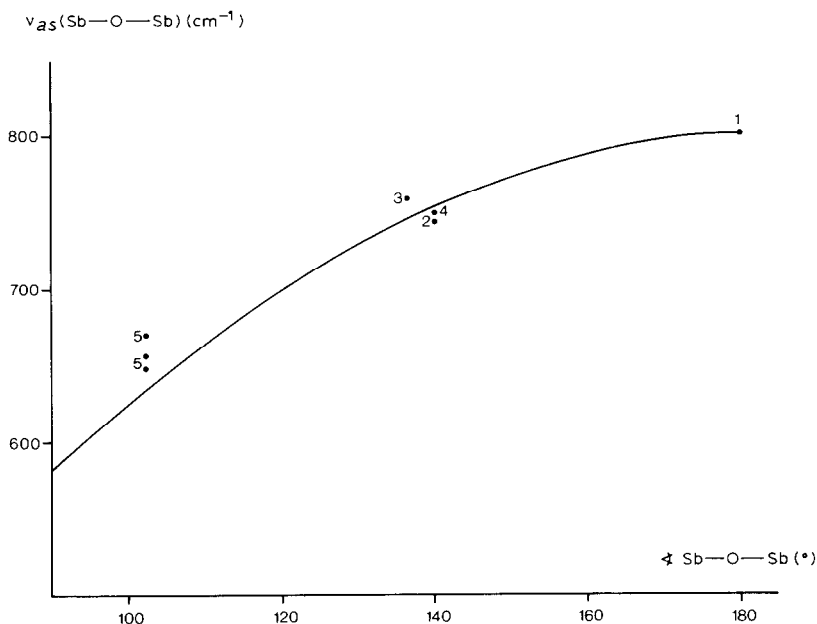


Fig. 1. Korrelation von $\nu_{as}(\text{Sb-O-Sb})$ (cm⁻¹) und Winkel Sb-O-Sb in μ -Oxo-bis(triphenylantimon)-Verbindungen. (Bezifferung der Verbindungen vgl. Tabelle 4.)

Die wenigen, bisher bekannten Bismutverbindungen des Typs $(\text{Ph}_3\text{BiX})_2\text{O}$ weisen die $\nu_{as}(\text{Bi-O-Bi})$ -Schwingung im Bereich um 630 cm⁻¹ auf [26], bei den μ -Oxo-bis-(triphenylbismutsulfonaten) VII–XI liegt diese Bande zwischen 640 und 690 cm⁻¹. Beim Isethionat XII tritt die Schwingung als sehr intensive Bande erst bei 735 cm⁻¹ auf. Diese Ausnahmestellung führen wir wie beim entsprechenden Antimonderivat VI auf das Vorliegen einer linearen M–O–M-Brücke zurück.

Hingegen wird die $\nu_{as}(\text{Sb-O-Sb})$ -Schwingung bei allen μ -Oxo-bis(tribenzylantimonsulfonaten) XIII–XVIII zwischen 761 und 775 cm⁻¹ beobachtet, so dass in allen diesen Fällen auf gewinkelte Sb–O–Sb-Brücken geschlossen werden darf.

Im Vergleich zu den bisher bekannten Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{SbX})_2\text{O}$ [24,27] ist die $\nu_{as}(\text{Sb-O-Sb})$ -Schwingung in den μ -Oxobis(trimethylantimonsulfonaten) XIXa–XXIa (790 bis 812 cm⁻¹) um ca. 20 bis 40 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben, nur im Methansulfonat XXII tritt sie bei 760 cm⁻¹ auf. Wie schon erläutert, lassen sich diese Unterschiede auf Winkeländerungen der Sb–O–Sb-Brücke zurückführen. Es fehlen jedoch röntgenographische Untersuchungen, so dass das Vorliegen einer linearen Sb–O–Sb-Einheit in den Verbindungen XIXa–XXIa nicht ausgeschlossen werden kann. Ein Vergleich mit den Daten der stark gewinkelten Verbindungen $(\text{Me}_3\text{SbX})_2\text{O}$ (X = ClO₄, Cl, N₃; Sb–O–Sb 126–129°, $\nu_{as}(\text{Sb-O-Sb})$ 775–768 cm⁻¹) [7,24,27] und des in dieser Arbeit strukturell charakterisierten XXI ($\angle\text{Sb-O-Sb}$ 153,2° $\nu_{as}(\text{Sb-O-Sb})$ 800 cm⁻¹) spricht aber eher dafür, dass der Sb–O–Sb-Winkel zwischen diesen Werten liegt.

Der Aufbau der μ -Oxo-bis(trimethylantimonsulfonate) · 2H₂O XIX–XXI unterscheidet sich grundlegend von dem der bisher beschriebenen Distiboxane. Die Röntgenstrukturanalyse von XXI macht dies deutlich.

Tabelle 5

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) in $(\text{Me}_3\text{SbO}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XXI) ^a (Standardabweichungen in Klammern)

Sb(1)–C(1)	208.0(5)	Sb(1)–O(1)–Sb(2)	153.2(2)
Sb(1)–C(2)	208.9(7)	O(1)–Sb(1)–O(2)	171.7(2)
Sb(1)–C(3)	209.7(8)	O(1)–Sb(1)–C(1)	104.2(2)
Sb(1)–O(1)	193.0(5)	O(1)–Sb(1)–C(2)	96.6(3)
Sb(1)–O(2)	246.0(5)	O(1)–Sb(1)–C(3)	95.0(3)
Sb(1)–O(22)	336.7(6)	C(1)–Sb(1)–C(2)	119.8(3)
Sb(1)–O(13)	358.2(6)	C(1)–Sb(1)–C(3)	116.4(3)
Sb(2)–C(4)	208.8(6)	C(2)–Sb(1)–C(3)	117.1(3)
Sb(2)–C(5)	209.1(7)	C(1)–Sb(1)–O(2)	84.0(2)
Sb(2)–C(6)	208.4(6)	C(2)–Sb(1)–O(2)	79.8(3)
Sb(2)–O(1)	192.1(5)	C(3)–Sb(1)–O(2)	80.2(2)
Sb(2)–O(3)	242.7(5)	O(1)–Sb(2)–O(3)	171.0(2)
Sb(2)–O(22)	344.8(6)	O(1)–Sb(2)–C(4)	104.2(3)
Sb(2)–O(13)	362.5(5)	O(1)–Sb(2)–C(5)	95.3(2)
O(2)–O(21) ^b	271.2(5)	O(1)–Sb(2)–C(6)	94.4(2)
O(3)–O(12)	266.5(5)	C(4)–Sb(2)–C(5)	120.9(3)
S(1)–O(11)	143.4(6)	C(4)–Sb(2)–C(6)	115.2(3)
S(1)–O(12)	145.0(6)	C(5)–Sb(2)–C(6)	118.2(3)
S(1)–O(13)	145.1(5)	C(4)–Sb(2)–O(3)	84.7(3)
S(1)–C(11)	178.0(6)	C(5)–Sb(2)–O(3)	80.9(2)
S(2)–O(21)	143.8(5)	C(6)–Sb(2)–O(3)	80.4(2)
S(2)–O(22)	144.0(7)	O(11)–S(1)–O(12)	110.6(3)
S(2)–O(23)	144.0(6)	O(11)–S(1)–O(13)	113.2(3)
S(2)–C(21)	176.6(6)	O(12)–S(1)–O(13)	113.4(3)
		O(21)–S(2)–O(22)	111.8(3)
		O(21)–S(2)–O(23)	112.7(4)
		O(22)–S(2)–O(23)	113.6(4)

Die Bindungsabstände und -winkel in den Phenylgruppen entsprechen den üblichen Werten.

^a Eine Tabelle der H-Atomkoordinaten sowie der $F_{\text{O}}-F_{\text{C}}$ -Listen können von den Autoren angefordert werden. ^b $\text{O}(21)' = x, 1/2 + y, 1/2 - z$.

Tabelle 5 gibt die Bindungslängen und -winkel wieder. Im Kristallgitter liegen entsprechend der in Fig. 2 gezeigten Anordnung Benzolsulfonatanionen und Kationen des Typs $[(\text{Me}_3\text{SbOH}_2)_2\text{O}]^{2+}$ vor. Die beiden, über eine Sauerstoffbrücke verknüpften Antimonatome sind trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die Methylkohlenstoffatome die äquatorialen Positionen einnehmen. Die apikalen Koordinationsstellen werden von dem Brückensauerstoff und dem Sauerstoffatom des Hydratwassers besetzt. Die Koordinationspolyeder um Sb(1) bzw. Sb(2) zeigen deutliche Abweichungen von der idealen Geometrie. (Bezeichnung der Atome vgl. Fig. 2.) So beträgt der Winkel $\text{O}(1)\text{--Sb--O}(\text{H}_2\text{O})$ $171.7(2)$ bzw. $171.0(2)^{\circ}$ anstatt 180° und die Winkel $\text{O}(1)\text{--Sb--C}$ sind um 8.3° (gemittelt über alle Winkel) gegenüber 90° in der trigonalen Bipyramide aufgeweitet, das heisst, das Antimonatom ist aus der Ebene der Kohlenstoffatome in Richtung O(1) herausgehoben. Der Abstand $\text{Sb}(1)\text{--O}(2)$ bzw. $\text{Sb}(2)\text{--O}(3)$ ist mit $246.0(5)$ bzw. $242.7(5)$ pm erheblich grösser als der normale Sb–O-Abstand von rund 204 pm. Es liegt folglich eine relativ schwache Sb–OH₂-Bindung vor, was die leichte Abspaltung des Wassers beim Erwärmen verständlich macht. Die Sb–μ-O-Bindung ist mit $193.0(5)$ bzw. $192.1(5)$ pm erheblich kürzer als in ähnlich aufgebauten Verbindungen $(\text{Me}_3\text{SbX})_2\text{O}$: X = Cl, Sb–O 212 pm; X = N₃, Sb–O 210 pm; X = ClO₄, Sb–O 207 pm [7]. Der

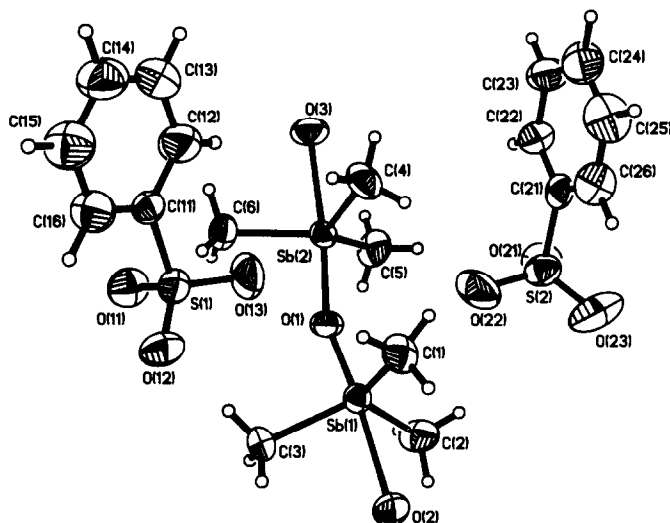


Fig. 2. Anordnung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ und $[(\text{Me}_3\text{SbOH}_2)_2\text{O}]^{2+}$ im Gitter von XXI mit Atombezeichnungen.

dadurch bedingte kürzere Abstand von Sb(1) und Sb(2) kann als ein Grund dafür angesehen werden, dass die Winkelaufweitung der Sb–O–Sb-Brücke ($153.2(2)^\circ$) stärker ist als bei den Verbindungen $(\text{Me}_3\text{SbX})_2\text{O}$ ($126\text{--}129^\circ$) [7]. Es ist aber nicht sicher auszuschliessen, dass Packungseffekte, wie bei den Verbindungen des Typs $(\text{Ph}_3\text{SbO}_3\text{SR}')_2\text{O}$ angenommen [9], für diese Aufweitung von grosser Bedeutung sind.

Die $\nu_{as}(\text{Sb}–\text{O}–\text{Sb})$ -Schwingung tritt in den Verbindungen XIX–XXI als sehr intensive, breite Bande im Bereich zwischen 800 und 810 cm^{-1} auf (Tabelle 6). $((\text{Me}_3\text{SbX})_2\text{O}$: $\nu_{as}(\text{Sb}–\text{O}–\text{Sb})$ 768 bis 775 cm^{-1} [24,27]). Wie schon bei den Phenylverbindungen beobachtet, korrespondiert die Winkelaufweitung mit einer Verschiebung der $\nu_{as}(\text{Sb}–\text{O}–\text{Sb})$ -Schwingung zu höheren Wellenzahlen. Damit lässt sich für Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{SbX})_2\text{O}$ wohl eine Korrelation, vergleichbar der in Fig. 1, postulieren, aber mangels Strukturdaten noch nicht belegen. In diesem Zusammenhang ist auch zu beachten, dass der Sb– μ -O-Abstand im Benzolsulfonat erheblich kürzer ist als in den von Ferguson et al. [7] untersuchten Verbindungen, was aufgrund der höheren Kraftkonstante ebenfalls zu einer Erhöhung der Absorptionsfrequenz führt. Da die Lage der $\nu_{as}(\text{Sb}–\text{O}–\text{Sb})$ -Schwingung in allen μ -Oxo-bis-(trimethylantimonsulfonat)dihydraten praktisch identisch ist, kann in XIX–XXI von einem gleichartigen Sb–O–Sb-Gerüst ausgegangen werden.

Die S–O-Abstände in den Sulfonatgruppen von XXI sind, wie für eine ionische SO_3^- -Gruppe zu erwarten, praktisch identisch. Auch unterscheiden sich die O–S–O-Winkel nur wenig von den in ionischen Sulfonaten gefundenen Winkeln von etwa 112° [28]. Dementsprechend werden in den IR-Spektren von XIX–XXI nur zwei $\nu(\text{SO})$ -Banden beobachtet (Tabelle 6). Die $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ -Bande ist, wie bei ionischen Sulfonaten häufig beobachtet, verbreitert, was, wie die Struktur von XXI zeigt, auf dem Vorliegen zweier nicht identischer Benzolsulfonatanionen und der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (siehe unten) beruht.

Die Abstände Sb(1)–O(22) von $336.7(6)\text{ pm}$ und Sb(2)–O(22) von $344.8(6)\text{ pm}$

Tabelle 6

Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der μ -Oxo-bis(trimethylantimonsulfonate)·2H₂O

Verbindung	$\nu_{as}(\text{SO}_3)$	$\nu_s(\text{SO}_3)$	$\nu_{as}(\text{Sb-O-Sb})$
XIX	1285vs,b; 1250vs,b; 1228s,sh	1035s	810vs,b
XX	1205vs,b; 1170vs,b	1040s	800vs,b
XXI	1205vs; 1170vs,b	1038s	800vs,b

sind nur wenig kleiner als die Summe der Van der Waals-Radien (360 pm) [29], so dass allenfalls sehr schwache Wechselwirkungen zwischen diesen Atomen vorliegen können. Kurze intermolekulare Abstände zwischen O(2) und O(21) (271.2(5) pm) und O(3) und O(12) (266.5(5) pm) deuten hingegen auf das Vorliegen von Wasserstoffbrücken zwischen den Sulfonatsauerstoffen und den koordinierten Wassermolekülen hin.

Der Gang der Sb–O-Abstände der Sb– μ -O- bzw. Sb–OH-Bindungen lässt sich qualitativ durch ein Modell erklären, wie es auch für Siloxane angewendet wird [30]. Handelt es sich bei den Substituenten am Antimonatom um elektronenziehende Reste wie Phenyl, Halogen oder den Sulfonatrest, so wird das Metallatom positiviert, und es versucht, das Elektronendefizit durch Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren des Brücken- bzw. OH-Sauerstoffatoms auszugleichen. Daraus resultiert eine Verstärkung der Bindung zwischen Sb und diesen O-Atomen. In Tabelle 7 sind die, soweit notwendig, gemittelten Sb– μ -O- bzw. Sb–OH-Abstände und gegebenenfalls die Sb–O–Sb-Winkel aufgeführt. Der Substituenteneinfluss lässt sich am Beispiel der μ -Oxo-bis(triphenyl- bzw. -trimethylantimonazide) [4,7] gut beobachten. In der Verbindung mit den elektronenziehenden Phenylgruppen ist die Sb– μ -O-Bindung um 11.5 pm kürzer als in derjenigen mit den elektronenschiebenden Methylgruppen.

Die Unterschiede in den Sb– μ -O-Bindungslängen der verschiedenen μ -Oxo-bis(triphenylantimonsulfonate) sind relativ geringfügig (Tabelle 7). Es ist aber erkennbar, dass im Isethionatderivat mit einer linearen Sb–O–Sb-Brücke eine Bindungsverkürzung der Sb– μ -O-Bindung auftritt. Im ebenfalls linear aufgebauten $(\text{Ph}_3\text{SbOO-t-Bu})_2\text{O}$ [5] ist die Sb– μ -O-Bindung mit 197.4 pm hingegen relativ lang. Umgekehrt verhält es sich mit den Abständen zwischen Sb und den zum Brückensauerstoff *trans*-ständigen Liganden. Die Sb–O(O-t-Bu)-Bindung ist mit 208.8 pm nur geringfügig länger als kovalente Sb–O-Bindungen, während die Sb–O(SO₂)-Bindung im Isethionatderivat VI, wie in allen übrigen Sulfonaten erheblich länger ist und einen hohen ionischen Bindungsanteil aufweist [8,9]. Daraus lässt sich auf eine Positivierung der Sb-Atome schließen, die eine Erhöhung der Bindungsordnung der Sb– μ -O-Bindung in VI bedingt.

Ein weiteres, besonders einprägsames Beispiel für diesen Effekt bietet die in dieser Arbeit beschriebene Verbindung XXI. In dieser Substanz liegt das Dikation $[(\text{Me}_3\text{SbOH}_2)_2\text{O}]^{2+}$ vor, so dass jedes Antimonatom formal die Ladung +1 besitzt. Der Sb– μ -O-Abstand ist im Vergleich zum $(\text{Me}_3\text{SbN}_3)_2\text{O}$ [7] um rund 17 pm verkürzt.

Eine entsprechende Bindungsverkürzung beobachtet man auch bei Triorganoantimonhydroxosulfonaten. So ist die Sb–OH-Bindung in zwei Trialkylantimonhydroxosulfonaten (Tabelle 7), bei denen im festen Zustand ein R_3SbOH -Kation vorgeprägt ist, um rund 9 bis 12 pm kürzer als im kovalent

Tabelle 7

Sb- μ -O- bzw. Sb-OH-Bindungsabstände und Bindungswinkel Sb-O-Sb in μ -Oxo-bis(triorganoantimon)-Verbindungen (R_3SbX)₂O bzw. Triorganoantimonhydroxosulfonaten

Verbindung	Sb- μ -O bzw. Sb-OH (pm)	$\angle$ Sb-O-Sb (°)
(Ph ₃ SbN ₃) ₂ O [4]	198.5	139.8
(Me ₃ SbN ₃) ₂ O [7]	210.0	126.0
(Ph ₃ SbOO-t-Bu) ₂ O [5]	197.4	180.0
(Ph ₃ SbO ₃ SCH ₂ CH ₂ OH) ₂ O [8]	193.6	180.0
(Ph ₃ SbO ₃ SC ₆ H ₅) ₂ O [9]	196.3	139.8
(Ph ₃ SbO ₃ SCF ₃) ₂ O [9]	195.9	136.5
[(Me ₃ SbOH ₂) ₂ O] ²⁺ [diese Arbeit]	192.6	153.2
	192.1	
(Ph ₃ Sb) ₃ O ₂ [O ₃ SC ₆ H ₃ (NO ₂) ₂] ₂ [11]	203.3	140.8
Me ₃ Sb(OH)O ₃ SC ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ [4]	192.1	–
(c-C ₆ H ₁₁) ₃ Sb(OH)O ₃ SC ₆ H ₅ [4]	195.3	–

aufgebauten Ph₄SbOH [6]. Einen weiteren Beweis für eine Bindungsverkürzung durch eine Positivierung am Antimonatom liefert die zweifach verbrückte Struktur des Di- μ -oxo-tris(triphenylantimon)bis-2,4-dinitrobenzolsulfonats [11]. Während die Sb- μ -O-Bindungen des zentralen Antimonatoms mit 203.3 pm normalen Antimon-Sauerstoffabständen gut entsprechen, sind die μ -O-Bindungen zu den beiden endständigen Antimonatomen mit 192.1 pm stark verkürzt. Der relativ hohe ionische Bindungscharakter der Sb-OSO₂-Bindung führt zu einer Positivierung dieser endständigen Antimonatome, so dass sich die Ausbildung zweier unsymmetrischer Sb-O-Sb-Brücken zwanglos deuten lässt.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsmaterialien wurden nach bekannten Literaturmethoden dargestellt: (Ph₃SbO)₂ [12], (Ph₃BiCl)₂O [31], (Bz₃SbBr)₂O [32], Me₃Sb(OH)₂ [27], 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure [12] und Isethionsäure (2-Hydroxyethansulfonsäure) [12]. Die übrigen Chemikalien und die verwendeten Lösungsmittel, die wie üblich gereinigt und getrocknet wurden, waren handelsübliche Produkte.

Die Messdaten wurden mit folgenden Geräten ermittelt: IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrograph 580B (Nujol, KBr-Platten); Raman-Spektren: Laser-Raman-Spektrometer PHO, Coderg (λ 514.5 bzw. 647.1 nm, Feststoff in Glaskapillare); ¹H-NMR-Spektren: Perkin-Elmer R 32 (90 MHz, 37°C, interner Standard: TMS); C,H,N-Analysen: Elemental Analyzer 1106, Carlo Erba; molare Leitfähigkeit: Konduktometer LF 530 WTW, Philips-Messzelle (K 0.76 cm⁻¹, 20°C); Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Tottoli-Apparatur, Büchi (Temperaturangaben unkorrigiert); DTA/TG: Thermoanalyzer TA 1, Mettler Instrumente AG (Referenz Al₂O₃, Referenztemperatur 25°C, Schutzgasatmosphäre), Sb- und Bi-Bestimmung: nach Aufschluss mit konz. Schwefelsäure und (NH₄)₂S₂O₈ werden Sb nach Reduktion [33] iodometrisch [34], Bi komplexometrisch mit Titriplex III [35] bestimmt.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden nach einem der nachfolgend beschriebenen Verfahren dargestellt:

Verfahren I

5 mmol (Ph₃SbO)₂ wurden in 10 ml Aceton suspendiert und 5 mmol der

Sulfonsäure zugegeben. Das Oxid löste sich innerhalb weniger Minuten. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde der entstandene feinkristalline Niederschlag abgesaugt und mit etwas Aceton gewaschen.

Verfahren II

5 mmol $(\text{Ph}_3\text{SbO})_2$, 5 mmol der Sulfonsäure und 220 ml Benzol wurden 8 h am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Das entstandene Kristallpulver wurde abgesaugt, mit etwas Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Verfahren III

0.5 mmol Silberoxid und 0.5 mmol μ -Oxo-bis(triphenylbismutchlorid) bzw. μ -Oxo-bis(tribenzylantimonbromid) wurden in einer Mischung aus 20 ml Chloroform und 5 ml Methanol suspendiert. Dieses Reaktionsgemisch wurde 15 min gerührt. Nach Zugabe von 1 mmol der Sulfonsäure wurde erneut 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das entstandene Silberhalogenid abgesaugt und mit 5 ml Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Trübung eingengt und dann mit 15 ml Essigsäureethylester oder Ether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, mit etwas Essigsäureethylester gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Verfahren IV

10 mmol der Sulfonsäure wurden in 200 ml Ether gelöst. Nach Zugabe von 10 mmol Trimethylantimondihydroxid schied sich ein farbloses Öl ab, das sich nach etwa 3 h in einen weissen, kristallinen Niederschlag umgewandelt hatte. Dieser wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Verfahren V

1 g des entsprechenden wasserhaltigen μ -Oxo-bis(trimethylantimonsulfonats) wurde 24 h im Trockenschrank auf 110°C erhitzt.

Verfahren VI

10 mmol der Sulfonsäure wurden in 10 ml Aceton gelöst und 10 mmol Trimethylantimondihydroxid zugegeben. Es bildete sich unter schwacher Erwärmung eine klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit Kristalle abschieden. Nach 2 Tagen wurden sie abgesaugt, mit Essigester und Ether gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Verfahren VII

10 mmol Trimethylantimondihydroxid wurden mit einer Lösung von 10 mmol der Sulfonsäure in etwa 15 ml Methanol versetzt. Die klare Reaktionslösung wurde dann im Vakuum zur Trockene eingengt und der Rückstand aus Methanol/Ether umkristallisiert.

Verfahren VIII

10 mmol Trimethylantimondihydroxid wurden mit der äquimolaren Menge methanolischer Isethionsäurelösung versetzt. Es bildete sich eine klare Lösung. Das Methanol wurde im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Exsikkator über Silicagel aufbewahrt.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle von $(\text{Me}_3\text{SbO}_3\text{SPh})_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnten aus $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ -Lösung nach Zugabe von Petrolether (Sdp. 40–60 °C) erhalten werden.

Ein Kristall der Dimensionen $0.03 \times 0.29 \times 0.38$ mm diente zur Bestimmung der Elementarzelle und für die Intensitätsmessungen. Kristalldaten: $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{S}_2\text{Sb}_2$, M 700.07 g/mol, a 1579.1(6), b 947.8(8), c 1806.5(9) pm, β 105,41(9)°, V 2606.5 × 10⁶ pm³, $Z = 4$, $F(000) = 1240$, $(\text{Mo}-K_\alpha)$ 0.71069, $\mu(\text{Mo}-K_\alpha)$ 2.3 mm⁻¹. Raumgruppe $P2_1/c$ aus den systematischen Auslöschungen ($h0l$ für $l = 2n + 1$ und $0k0$ für $k = 2n + 1$).

Die Intensitäten der 5119 unabhängigen Reflexe wurden auf einem Nonius CAD4-Diffraktometer mittels ψ -Scan-Technik gemessen (Scangeschwindigkeit: 5°/min). Nach der Lorentz-Polarisationskorrektur wurden 2747 beobachtete F_0 -Werte ($F_0 > 3\sigma$) für die Strukturlösung über eine Pattersonsynthese und Foursiersynthesen herangezogen. Die Struktur wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die H-Atomlagen wurden berechnet (C–H 95 pm) und für die H-Atome jeweils ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte mit Einheitsgewichten und 281 verfeinerten Parametern bei $R = 0.034$.

Tabelle 8

Atomkoordination und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von $(\text{Me}_3\text{SbO}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XXI)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}^a
Sb(1)	0.36265(3)	0.13653(5)	0.29201(3)	2.725(9)
Sb(2)	0.35052(3)	−0.14015(5)	0.43689(3)	2.697(9)
S(1)	0.2525(1)	0.3138(2)	0.4839(1)	3.61(4)
S(2)	0.2564(1)	−0.3080(2)	0.1915(1)	4.04(5)
O(1)	0.3844(3)	0.0069(5)	0.3774(3)	3.4(1)
O(2)	0.3579(4)	0.3088(6)	0.1891(3)	4.5(1)
O(3)	0.3317(4)	−0.3257(5)	0.5237(3)	4.8(1)
O(11)	0.3300(4)	0.3011(6)	0.5482(3)	4.7(1)
O(12)	0.2501(4)	0.4506(6)	0.4475(3)	4.9(1)
O(13)	0.2419(4)	0.1981(7)	0.4310(3)	6.1(2)
O(21)	0.6788(4)	0.0821(6)	0.2877(3)	5.2(1)
O(22)	0.2793(4)	−0.1868(6)	0.2408(4)	6.8(2)
O(23)	0.2352(4)	−0.2260(9)	0.6109(4)	7.8(2)
C(1)	0.2265(5)	0.1399(9)	0.2504(5)	4.1(2)
C(2)	0.4382(5)	0.0310(9)	0.2305(5)	4.5(2)
C(3)	0.4205(5)	0.3105(8)	0.3581(4)	3.9(2)
C(4)	0.2138(5)	−0.1473(9)	0.3966(5)	4.5(2)
C(5)	0.4287(5)	−0.2960(9)	0.4063(5)	4.5(2)
C(6)	0.3987(5)	−0.0366(8)	0.5414(4)	3.7(2)
C(11)	0.1608(5)	0.3059(8)	0.5237(4)	3.1(2)
C(12)	0.1266(6)	0.1775(9)	0.5336(5)	5.9(2)
C(13)	0.0561(7)	0.172(1)	0.5664(6)	7.3(3)
C(14)	0.0235(6)	0.293(1)	0.5884(5)	6.2(3)
C(15)	0.0583(6)	0.420(1)	0.5781(5)	5.8(2)
C(16)	0.1284(5)	0.4275(9)	0.5463(5)	4.8(2)
C(21)	0.1580(5)	−0.3739(8)	0.2072(4)	3.5(2)
C(22)	0.1623(5)	−0.4667(9)	0.2661(4)	4.2(2)
C(23)	0.0856(5)	−0.517(1)	0.2802(5)	5.2(2)
C(24)	0.0047(6)	−0.471(1)	0.2350(5)	5.8(2)
C(25)	0.0013(6)	−0.379(1)	0.1766(6)	6.3(3)
C(26)	0.0764(6)	−0.3272(9)	0.1618(5)	5.0(2)

^a $B_{\text{eq}} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$.

Im letzten Verfeinerungszyklus war der maximale Parameterverschiebungsfehler kleiner als 0.03 und die Restelektronendichte betrug in der abschliessenden ΔE -Synthese $\pm 0.47e \text{ \AA}^{-3}$. Es wurden die Atomstreuaktoren für neutrale Atome [36] und folgende Programme verwendet: SDP [37], ORTEPII [38] und POPI [39]. Die Atomkoordination und die Werte B_{eq} der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren β_{ij} sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Dank

Dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 R. Rütger, Dissertation, Universität Dortmund 1986.
- 2 S. Kersch, B. Wrackmeyer, D. Männig, H. Nöth und R. Staudigl, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 387.
- 3 M.G. Voronkov, V.P. Mileshevich und Yu.A. Yuzhelevskii, The Siloxane Bond: Physical Properties and Chemical Transformations, Consultants Bureau, New York (1978).
- 4 G. Ferguson und D.R. Ridley, Acta Cryst., B29 (1973) 2221.
- 5 Z.A. Starikova, T.M. Shchegoleva, V.K. Trunov und I.E. Pokrovskaya, Sov. Phys. Crystallogr., 23 (1978) 547.
- 6 A.L. Beauchamp, M.J. Bennett und F.A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 297.
- 7 G. Ferguson, F.C. March und D.R. Ridley, Acta Cryst., B31 (1975) 1260.
- 8 H. Preut, R. Rütger und F. Huber, Acta Cryst., C41 (1985) 358.
- 9 H. Preut, R. Rütger und F. Huber, Acta Cryst., C42 (1986) 1154.
- 10 J. Bordner, G.O. Doak und T.S. Everett, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 4206.
- 11 R. Rütger, F. Huber und H. Preut, Angew. Chem., 99 (1987) 948.
- 12 R. Rütger, F. Huber und H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem., 539 (1986) 110.
- 13 R. Rütger, F. Huber und H. Preut, in Vorbereitung.
- 14 Y. Kawasaki, Y. Yamamoto und M. Wada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 145.
- 15 R.G. Goel und D.R. Ridley, J. Organomet. Chem., 182 (1979) 207.
- 16 B. Ledü, Dissertation, Universität Dortmund 1985.
- 17 W.J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7 (1971) 81.
- 18 R. Rütger, F. Huber und H. Preut, J. Organomet. Chem., 295 (1985) 21.
- 19 P.A. Yeats, J.R. Sams und F. Aubke, Inorg. Chem., 10 (1971) 1877.
- 20 R. Rütger und F. Huber, in Vorbereitung.
- 21 G.O. Doak, G.G. Long und L.D. Freedman, J. Organomet. Chem., 4 (1965) 82.
- 22 R.G. Goel, P.N. Joshi, D.R. Ridley und R.E. Beaumont, Can. J. Chem., 47 (1969) 1423.
- 23 R.M. Wing und K.P. Callahan, Inorg. Chem., 8 (1969) 871.
- 24 R.G. Goel und D.R. Ridley, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7 (1971) 21.
- 25 H. Preut, R. Rütger und F. Huber, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 26 R.G. Goel und H.S. Prasad, Spectrochim. Acta., 32A (1976) 569.
- 27 G.G. Long, G.O. Doak und L.D. Freedmann, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 209.
- 28 C. Couldwell, K. Prout, D. Robey, R. Taylor und F.J.C. Rossotti, Acta Cryst., B34 (1978) 1491.
- 29 A. Bondi, J. Phys. Chem., 68 (1964) 441.
- 30 W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, 2. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1968, S. 265.
- 31 R.G. Goel und H.S. Prasad, J. Organomet. Chem., 36 (1972) 323.
- 32 L. Kolditz, M. Gitter und E. Rösel; Z. Anorg. Allg. Chem., 316 (1962) 270.
- 33 B.S. Evans, Analyst, 56 (1931) 171.
- 34 M. Rohmer, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 34 (1901) 1565.
- 35 Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Firmenschrift der Fa. E. Merck, Darmstadt.
- 36 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 4, Tables 2.2B u. 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 37 B.A. Frenz, Enraf-Nonius Structure Determination Package, 4th Ed., Version 18, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, 1981.
- 38 C.K. Johnson, ORTEPII, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tenn., 1976.
- 39 B.W. Van de Waal, POPI, Plot of Packing Program, Twente University of Technology, Twente, Niederlande, 1976.