

Antimontribenzoat

D. Rosmann, K. Hübner, und A. Schmidt*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, D-70569 Stuttgart, Federal Republic of Germany

Zusammenfassung. Das Δ -Isomer des Antimontribenzoats kristallisiert rhomboedrisch (hexagonale Aufstellung) in der Raumgruppe R3 mit $a = 1944.0$ pm, $c = 422.3$ pm und $Z = 3$. Die Moleküle sind parallel zu 001 gestapelt. Sb hat gegenüber O die Koordinationszahl 3 + 3 (Sb–O: 208 bzw. 256 pm).

Antimonytribenzoate

Summary. The Δ isomer of $(C_6H_5CO_2)_3Sb$ crystallizes rhombohedrally (hexagonal axes) in the space group R3 with $a = 1944.0$ pm, $c = 422.3$ pm, and $Z = 3$. The molecules are stacked parallel to 001; Sb has a coordination number of 3 + 3 (Sb–O: 208 and 256 pm, resp.).

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

Einleitung

In Antimon(III)-carboxylaten und -thiocarboxylaten binden die Anionen im Feststoff meistens als zweizähnige Liganden in einer kurzen (Sb–O: 203 bis 209 pm; Sb–S: 246 bis 255 pm) und einer sehr variablen, langen Sb–El-Bindung (Sb–O: 260 bis 290 pm; Sb–S: 262 bis 300 pm) [1–5]. Daneben gibt es intermolekulare Kontakte mit Sb–El-Abständen, die deutlich unter der Summe der *van der Waals*-Radien liegen.

Von den bisher untersuchten Antimon(III)-carboxylaten sind die Strukturen des Tris(trifluoracetats) [2] und des Tris(monothiobenzoats) [3], in denen alle Carboxylationen chelatartig binden, ähnlich. Das Koordinationspolyeder um Sb ist ein verzerrtes trigonales, dreifach überkapptes Prisma.

Auch das Triacetat und das Tris(monothioacetat) [4] haben vergleichbare Strukturen. Zwei Anionen binden chelatartig, während das dritte die Moleküle zu Ketten verknüpft. Die Umgebung des Antimons ist auffallend verschieden von der des Sb-Trifluoracetats oder –monothiobenzoats. Das Koordinationspolyeder um Sb kann in diesen Verbindungen mit einem verzerrten Dodekaeder, dem eine Ecke fehlt, verglichen werden. Im Diphenylantimonacetat [5] wirken die Acetatgruppen nur intermolekular verbrückend.

Um weitere Informationen zum Koordinationsverhalten von Carboxylat- und Sb(III)-Ionen zu bekommen, haben wir das bekannte Antimontribenzoat [6] röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Experimentelles

Die röntgenographischen Messungen wurden, unter Kühlung des Kristalls auf 173 K, mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit MoK_α-Strahlung (Graphitmonochromator) ausgeführt.

Die Gitterkonstanten konnten über die Positionen von 34 ausgesuchten Reflexen ($22^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$) ermittelt und durch Ausgleichsrechnungen verfeinert werden. Die dem Datensatz entnommenen systematischen Reflexbedingungen ($hkl: -h+k+l=3n$) wiesen in Verbindung mit statistischen Tests zur Verteilung der E -Werte auf die chirale Raumgruppe R3 (Nr. 146) [7] hin, was sich im Laufe der Verfeinerung bestätigen ließ. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Die Struktur wurde unter Anwendung von Patterson-Methoden mit den Programmsystemen SHELXTL plus und SHELXL93 [8] gelöst. Nach mehreren Verfeinerungszyklen mit voller Matrix, unter Minimalisierung der Funktion $\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]$, konnten die Lagen der Wasserstoffatome einer

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von Antimontribenzoat

Summenformel	C ₂₁ H ₁₅ O ₆ Sb
Formelgewicht	485.1
Kristallsystem	rhomboedrisch (hexagonale Aufstellung)
Raumgruppe	R3 (Nr. 146 [7])
a [pm]	1944.0(3) ^a
c [pm]	422.3(1)
Zellvolumen [pm ³]	1382.1(4) $\times 10^6$
Zahl der Formeleinheiten	3
ρ röntgenographisch [g/cm ³]	1.748
Kristalldimensionen [mm]	0.2 \times 0.2 \times 0.7
Meßtemperatur [K]	173(2)
Meßbereich [2 θ]	3 $\leq 2\theta \leq 60$
Datenbereich	-4 $\leq h \leq 27$ -27 $\leq k \leq 23$ -5 $\leq l \leq 5$
Zahl der gemessenen Reflexe	4096
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1786
Zahl der beobachteten Reflexe $I > 2.0\sigma(I)$	1786
Zahl der verfeinerten Parameter	105
$F(000)$	720
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	1.53
min./max. Restelektronendichte (e \times m ⁻³)	-0.45/0.39 $\times 10^{30}$
R_1	0.019
$R_1 = \Sigma \ F_o\ - F_c\ /\Sigma F_o\ $	0.047
wR_2	
$wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$	
Gewichtsfaktor $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0.0382P)^2)$	
mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF	1.06
GooF = $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$	
Flack-Parameter [10].	-0.03(2)

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

Tabelle 2. Ortskoordinaten ($\times 10^4$ für Sb-, C- und O-Atome; $\times 10^3$ für H-Atome) und thermische Auslenkungsparameter (10^{-23} m^2) für Antimontribenzoat.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sb	0	0	0	19.6(1)
C(1)	1494(1)	886(1)	-2189(5)	21.5(3)
O(1)	916(<1)	179(1)	-3037(4)	22.8(3)
O(2)	1361(1)	1267(1)	-177(4)	28.6(3)
C(11)	2282(1)	1173(1)	-3665(5)	22.9(3)
C(12)	2431(1)	672(1)	-5526(5)	26.7(4)
C(13)	3184(2)	952(2)	-6831(6)	32.5(4)
C(14)	3780(1)	1732(2)	-6274(6)	33.8(4)
C(15)	3628(1)	2231(1)	-4396(6)	33.5(4)
C(16)	2882(1)	1953(1)	-3088(5)	28.5(4)

Atom	x	y	z	U
H(12)	202(2)	16(2)	-596(9)	35(9)
H(13)	329(3)	60(2)	-827(10)	40(9)
H(14)	428(3)	193(3)	-710(10)	42(10)
H(15)	404(3)	275(3)	-405(11)	49(11)
H(16)	274(2)	229(2)	-180(9)	35(9)

Der äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{eq} der Sb-, C- und O-Atome ist $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors; der isotrope Temperaturfaktor ist $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta/\lambda^2)$.

anschließenden Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit den zugehörigen isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden.

Zusätzliche Informationen zur Strukturbestimmung können beim Autor oder beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401317, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Im Antimontribenzoat, das C_3 -Symmetrie hat, binden die Benzoatreste an das Sb-Atom als Chelatliganden über O(1) (207.1 pm) und O(2) (256.1 pm). Das Antimonatom erreicht dadurch die Koordinationszahl 3 + 3. Die Winkel O(1)–Sb–O(1') und O(2)–Sb–O(2') unterscheiden sich mit 85.9 und 119.9° beträchtlich. Die Phenylreste sind gegen die O(1)–C(1)–O(2)-Ebene um 8.7° verdreht.

Die Moleküle sind, wie beim Antimon-tris(monothiobenzoat), parallel zu (001) gestapelt (Abb. 2), und das Koordinations-polyeder um Sb ist ein verzerrtes trigonales, dreifach überkapptes Prisma (Abb. 3). Sb liegt 128 pm oberhalb der durch die drei O(1)-Atome gebildeten Basis und 294 pm unterhalb der O'(1)-Atome der oberen Prismenfläche. Der intermolekulare Sb…O'(1)-Kontakt ist mit 336.3 pm im Vergleich zur Summe der van der Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{v.d.w.}}(\text{Sb–O})$: 360 pm)

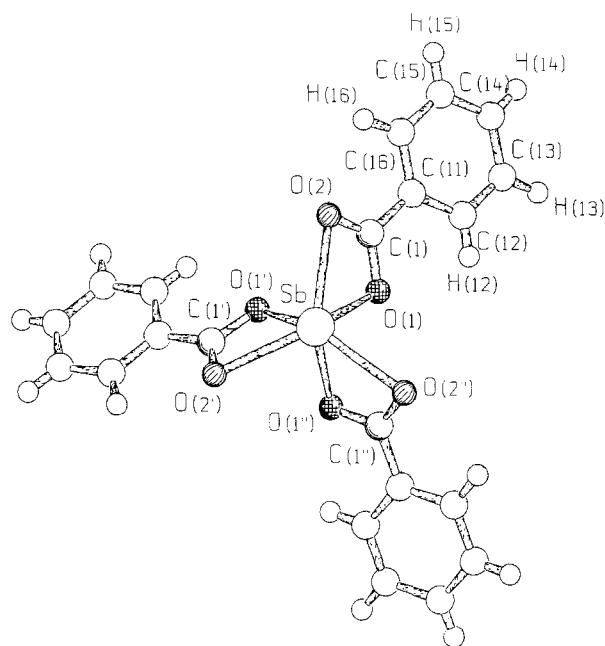


Abb. 1. Struktur und Bezeichnung der Atome von Antimontribenzoat; in der mit dem Programm XP [8] angefertigten Abbildung sind die als Ellipsoide dargestellten Schweratome auf 30% skaliert

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) im Antimontribenzoat

Sb–O(1)	207.7(1)	C(11)–C(12)	139.0(3)
Sb–O(2)	256.1(2)	C(12)–C(13)	139.4(3)
C(1)–O(1)	131.7(2)	C(13)–C(14)	139.3(4)
C(1)–O(2)	123.6(2)	C(14)–C(15)	139.3(4)
C(1)–C(11)	148.0(3)	C(15)–C(16)	138.5(3)
C(12)–H(12)	94(4)	C(11)–C(16)	139.7(3)
C(13)–H(13)	100(4)	C(14)–H(14)	92(5)
C(15)–H(15)	94(5)	C(16)–H(16)	98(4)
Sb–O'(1)	336.3(2)		
O(1)–Sb–O(2)	55.51(5)	C(1)–C(11)–C(12)	120.9(2)
Sb–O(1)–C(1)	102.7(1)	C(1)–C(11)–C(16)	118.8(2)
Sb–O(2)–C(1)	82.4(1)	C(12)–C(11)–C(16)	120.3(2)
O(2)–Sb–O(2')	119.92(1)	C(11)–C(12)–C(13)	119.7(2)
O(1)–Sb–O(2')	76.58(6)	C(12)–C(13)–C(14)	119.9(2)
O(1)–Sb–O(1')	85.87(6)	C(13)–C(14)–C(15)	120.2(2)
O(2)–Sb–O(1')	138.09(6)	C(14)–C(15)–C(16)	120.0(2)
O(1)–C(1)–C(11)	117.5(2)	C(15)–C(16)–C(11)	119.9(2)
O(2)–C(1)–C(11)	123.4(2)	O(1)–C(1)–O(2)	119.2(2)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatenungenauigkeiten (Tabelle 2) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tabelle 1); die H–C–C-Winkel streuen zwischen 117 und 123°. Die Lagen der O'- und O''-Atome berechnen sich über die Symmetrieeoperationen $-y, x-y, z$ für O' bzw. $-x+y, -x, z$ für O'' aus den Werten der Tabelle 2

signifikant verkürzt. Die Ebene der überkappenden O(2)-Atome liegt 7.5 pm unterhalb des Sb-Atoms.

Wenn die Nomenklaturregeln für durch zweizähnige Chelate sechsfach koordinierte oktaedrische Komplexe [9] angewandt werden, dann hat das Antimontribenzoat im untersuchten Kristall die absolute Konfiguration Δ . Der aus der Struktur-

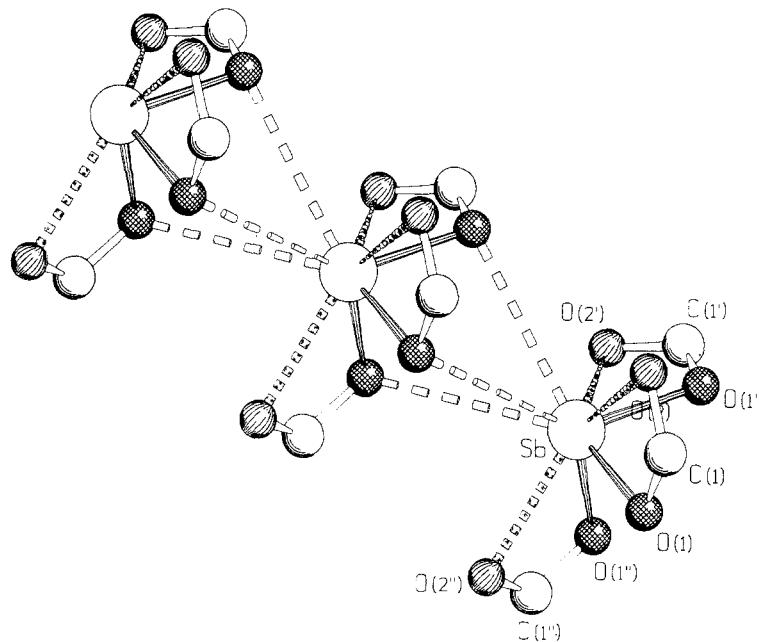


Abb. 2. Stapelung der Moleküle; die Sb–Sb-Verbindungslinie verläuft parallel zu (001); die Phenylringe sind weggelassen

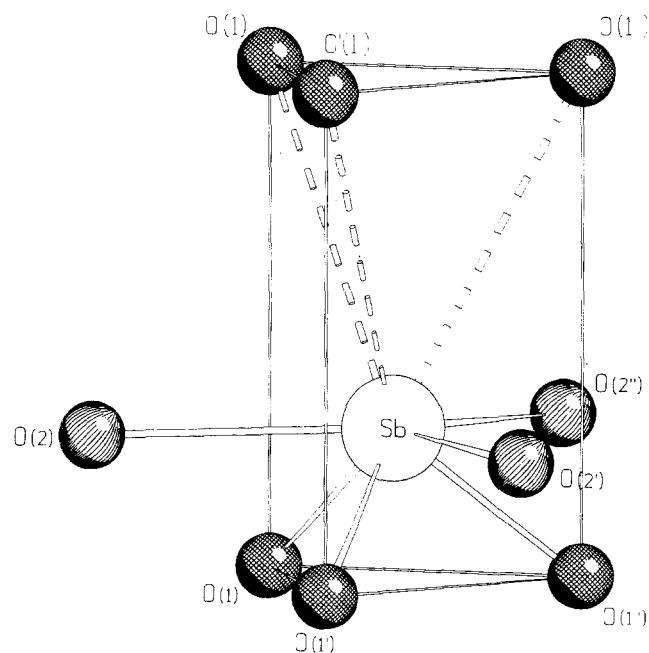


Abb. 3. Koordinationspolyeder um Sb für Antimontribenzoat

bestimmung resultierende *Flack*-Parameter [10] von -0.03 bestätigt die Wahl dieses Isomers.

Für Antimon-tris(trifluoracetat) wurde ebenfalls das Δ -Isomer, für das $\text{-tris-(monothiobenzoat)}$ dagegen das Λ -Isomer gefunden. Das Tribenzoat kristallisiert sicher als Mischung der beiden Chiramere. Nach Kristallen mit dem entsprechenden Λ -Stereomer wurde jedoch nicht gesucht.

Die Lösung eines Einkristalles in Dichlormethan dreht polarisiertes Licht nicht. Dies zeigt, daß Δ - oder Λ -Isomere entweder intramolekular oder durch intermolekularen Austausch der Benzoatliganden racemisieren. Die Ergebnisse von Untersuchungen zum intermolekularen Ligandenaustausch in Antimon(III)-Alkoxoverbindungen [11] lassen auch für das Antimontribenzoat eine derartige Ligandenumverteilung in Lösung zu.

Dank

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. *K. H.* ist der *Studienstiftung des deutschen Volkes* für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Sawyer JF, Gillespie RJ (1986) *Prog Inorg Chem* **34**: 65
- [2] Bullivant DP, Dove MFA, Haley MJ (1980) *J Chem Soc Dalton Trans*: 105
- [3] Mattes R, Rühl D (1984) *Inorg Chim Acta* **84**: 125
- [4] Hall M, Sowerby DB (1980) *Chem Soc Dalton Trans*: 1292
- [5] Bone SP, Sowerby DB (1980) *J Organomet Chem* **184**: 181
- [6] Nerdel F, Kleinwächter J (1957) *Chem Ber* **90**: 598
- [7] Hahn T (1984) *International Tables for Crystallography*, Band A. Space-Group Symmetry, 2. Aufl. Reidel, Dordrecht (NL)
- [8] Sheldrick GM (1989) Programmsystem SHELXTL Plus, Rel 4.0. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, Wisconsin; Sheldrick GM (1993) Programm SHELXL93. Göttingen
- [9] Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie, Band 2 (1976) Verlag Chemie, Weinheim. Regel 7.871 ff, S 105
- [10] Flack HD (1983) *Acta Crystallogr A* **39**: 876
- [11] Greiner R, Detampel B, Schmidt A (1993) *Monatsh Chem* **124**: 827

Received March 22, 1995. Accepted April 12, 1995