Eine pentagonal pyramidale Koordination des Bismuts. Kristallstruktur von Methylbismut-bis(diethyldithiocarbamat)

A Pentagonal Pyramidal Coordination of Bismut.
Crystal Structure of Methylbismuth-bis(diethyldithiocarbamate)

Christian Burschka* und Markus Wieber
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Z. Naturforsch. **34b**, 1037–1039 (1979); eingegangen am 7. März 1979

Methylbismuth-bis(diethyldithiocarbamate), X-ray

The crystal structure of the title compound, recrystallized from ethanol, was solved by means of X-ray diffraction methods and could be refined to an R-value of 0.050 with 2126 reflections observed. In contrast to its behaviour in benzene solution, where the compound is monomeric, in the crystalline state dimeric units are formed by intermolecular Bi–S-interactions. The bismuth atoms are coordinated in form of a slightly distorted pentagonal pyramid with the free electron pair presumably directed opposite the apical C-atom.

Vor kurzem wurde von M. Wieber *et al.* [1] über die Synthese von Organobismut-bis(diorganodithiocarbamaten) berichtet. Da bisher nur wenige Bismutverbindungen mit schwefelhaltigen Liganden röntgenographisch untersucht sind [2, 3], interessierten wir uns für die Struktur von $CH_3Bi[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$.

Strukturaufklärung mit Röntgenbeugung

Geeignete Einkristalle der Verbindung ließen sich aus Ethanol gewinnen. Zwei Exemplare mit Abmessungen von *ca.* 0,15 × 0,15 × 0,2 mm wurden untersucht (Syntex-$P2_1$-Diffraktometer, Mo–K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0{,}71069$ Å). Für die Gitterkonstanten der rhombischen Elementarzelle ergaben Messungen bei Raumtemperatur folgende Werte: $a = 9{,}881(2)$ Å, $b = 15{,}903(5)$ Å, $c = 23{,}575(7)$ Å (least-squares-Rechnung mit 12 Reflexen im Bereich $2\,\theta = 20$–$23°$). Die Zelle enthält 8 Formeleinheiten ($\varrho_{calc} = 1{,}87$). Die regelmäßige Auslöschung von Reflexen $h00$, $0k0$ und $00l$ mit h, k oder $l = 2n+1$ führte zu der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19).

Mit dem zunächst verwendeten Datensatz des ersten Kristalls (856 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$ im Bereich bis $2\theta = 30°$, ω-scan, T = *ca.* 298 K) gelang es, die Positionen der Bismut- und Schwefelatome festzulegen. Die leichteren Atome konnten jedoch bei einem Zuverlässigkeitswert von $R = 0{,}13$ über Differenzfouriersynthesen nur zum Teil lokalisiert werden. Ein erweiterter Datensatz wurde deshalb bei *ca.* 135 K von einem zweiten Einkristall aufgenommen (ω-scan, 2126 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$ im Bereich bis $2\theta = 42{,}5°$) und bezüglich Absorption nach der ψ-scan-Methode korrigiert. Hiermit gelang es, das Strukturmodell zu erweitern und über least-squares-Verfahren bis auf einen R-Wert von $R_1 = 0{,}050$ ($R_2 = 0{,}068$) zu verfeinern. Die bei diesem Stand berechneten Strukturparameter sind in Tab. I aufgeführt. Die entsprechenden interatoma-

Tab. I. Strukturparameter für CH_3–$Bi[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$.

Atom	x	y	z	B [Å²]
Bi 1	0,6653 (1)	0,0428 (1)	0,1992 (0)	
Bi 2	0,3130 (1)	0,9786 (1)	0,0351 (0)	
S 11	0,8429 (6)	0,0550 (4)	0,2859 (2)	1,9 (1)
S 12	0,9269 (7)	0,1310 (4)	0,1748 (3)	2,1 (1)
S 13	0,5335 (7)	0,9668 (5)	0,2871 (3)	
S 14	0,4138(10)	0,9435 (9)	0,1707 (3)	
S 21	0,1476 (6)	0,9502 (5)	0,9457 (3)	
S 22	0,0593 (7)	0,8837 (4)	0,0580 (3)	2,7 (1)
S 23	0,4640 (6)	0,0485 (5)	0,9501 (3)	
S 24	0,5595 (7)	0,0778 (5)	0,0684 (3)	
N 11	0,0818(21)	0,1341(13)	0,2692 (8)	2,1 (4)
N 12	0,2728(39)	0,8966(23)	0,2626(15)	8,8 (9)
N 21	0,7209(19)	0,0834(12)	0,9744 (8)	1,8 (4)
N 22	0,9294(21)	0,8543(12)	0,9590 (8)	2,2 (4)
C 11	0,7610(40)	0,9227(25)	0,1699(16)	5,6 (9)
C 12	0,9610(26)	0,1095(16)	0,2473(11)	2,5 (5)
C 13	0,4015(28)	0,9308(18)	0,2421(12)	3,1 (6)
C 14	0,1144(28)	0,1108(17)	0,3299(11)	2,6 (5)
C 15	0,1746(31)	0,1955(17)	0,2415(12)	3,3 (6)
C 16	0,0770(31)	0,1730(20)	0,3732(13)	4,0 (7)
C 17	0,2924(36)	0,8772(22)	0,3318(14)	5,0 (8)
C 18	0,3046(51)	0,1595(31)	0,2165(20)	8,9(12)
C 19	0,3771(47)	0,8004(28)	0,3597(18)	7,4(11)
C 21	0,1976(28)	0,1013(17)	0,0563(12)	2,9 (6)
C 22	0,0364(23)	0,8920(15)	0,9859 (9)	1,5 (5)
C 23	0,5959(23)	0,0708(15)	0,9964(10)	1,3 (4)
C 24	0,8279(34)	0,7984(19)	0,9890(12)	3,9 (6)
C 25	0,7127(32)	0,1603(20)	0,8812(13)	3,9 (6)
C 26	0,7012(36)	0,8492(22)	0,0047(14)	4,6 (7)
C 27	0,7548(26)	0,0774(17)	0,9124(11)	2,3 (5)
C 28	0,9110(31)	0,8632(20)	0,8947(13)	3,5 (6)
C 29	0,9708(34)	0,7888(22)	0,8651(14)	5,2 (7)
C 210	0,8390(26)	0,1077(15)	0,0127(10)	2,0 (5)
C 211	0,8724(30)	0,2044(18)	0,0164(12)	3,4 (6)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Bi 1	1,9(0)	3,2(1)	1,5(0)	−0,8(0)	−0,1(0)	0,4(0)
Bi 2	1,7(0)	3,3(1)	1,5(0)	−0,2(0)	−0,1(0)	−0,3(0)
S 13	2,8(3)	4,3(4)	1,7(3)	−1,9(3)	−0,4(2)	1,1(3)
S 14	6,6(6)	13,7(9)	1,7(3)	−6,8(6)	−1,3(3)	0,7(5)
S 21	1,9(3)	5,6(4)	1,7(3)	−0,9(3)	−0,1(2)	0,0(3)
S 23	2,0(3)	5,2(4)	1,5(3)	−0,5(3)	−0,5(2)	−0,3(3)
S 24	2,2(3)	5,0(4)	1,2(3)	−0,9(3)	−0,3(2)	0,4(3)

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Ch. Burschka.

0340-5087/79/0700-1037/$ 01.00/0

ren Abstände enthält Tab. II. Alle Rechnungen wurden auf einem NOVA 1200-Kleincomputer mit Hilfe des Programmsystems XTL (Syntex) erstellt.

Anisotrope Temperaturfaktoren wurden nur für Bismut eingeführt und für diejenigen Schwefelatome, in deren Umgebung Differenzfourierkarten merkliche Anisotropieeffekte erkennen ließen. Insbesondere fiel hier die extreme Verschmierung der Elektronendichte im Bereich von S14 auf, die durch ein Ellipsoid nur unvollkommen beschrieben werden kann (Dementsprechend liegt der mit 1,6 e/A^3 bei weitem höchste Peak der Restelektronendichte in unmittelbarer Nachbarschaft dieses Atoms.) Auf Grund der bisherigen Ergebnisse wird eine partielle Fehlordnung des Liganden B angenommen, die auch dafür verantwortlich ist, daß eine der Ethylgruppen dieses Liganden (mit den Atomen C110 und C111) nicht lokalisiert werden konnte.

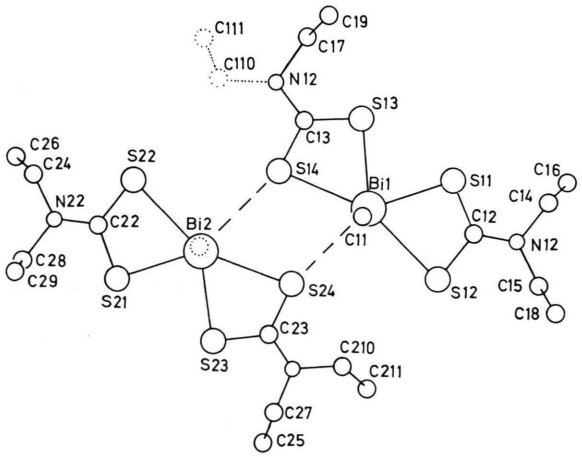


Abb. 1. Koordination der Moleküle in der Kristallstruktur von $CH_3Bi[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$, Projektion auf die Ausgleichsebene der dimeren Einheit.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Bezüglich der auftretenden interatomaren Abstände ist die vorliegende Verbindung mit der bekannten Struktur von $Bi[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$ [3] vergleichbar: Diethyldithiocarbamat fungiert als asymmetrischer zweizähniger Ligand. Die S_2CNC_2-Fragmente sind mit guter Näherung planar. Auf Grund intermolekularer Wechselwirkungen verbunden mit einer Erhöhung der Koordinationszahl für Bismut kommt es im festen Zustand zu einer Verknüpfung der Bi–S-Koordinationspolyeder, die zur Formulierung von Molekülpaaren Anlaß gibt. Inwieweit die Koordinationsverhältnisse innerhalb solcher Polyeder von der Packung der Moleküle im Kristallverband beeinflußt werden, ist schwer abzuschätzen. So wird z. B. bei Thallium(I)-dialkyldithiocarbamaten über ein empfindliches Gleichgewicht zwischen Koordination und Packung berichtet [4].

Wie eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung zeigt, liegt die Verbindung in benzolischer

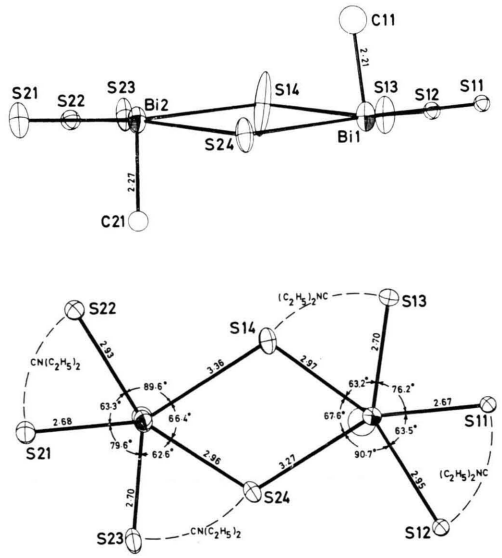


Abb. 2. Koordination der Bismutatome in der Kristallstruktur von $CH_3Bi[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$. Die beiden verschiedenen Ansichten ergeben sich bei Drehung der Blickrichtung um 90°. Die Standardabweichung der angegebenen Winkel S–Bi–S beträgt 0,2°.

Tab. II. Interatomare Abstände [Å] in der Kristallstruktur von $CH_3Bi[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$.

		Ligand A		Ligand B		Ligand C		Ligand D	
Bi1–C11	2,21(4)	–S11	2,67(1)	–S13	2,70(1)			–S24	3,27(1)
		–S12	2,95(1)	–S14	2,98(1)				
Bi2–C21	2,27(3)			–S14	3,36(1)	–S21	2,68(1)	–S23	2,70(1)
						–S22	2,93(1)	–S24	2,96(1)
		C12–S11	1,69(3)	C13 –S13	1,75(3)	C22–S21	1,70(2)	C23 –S23	1,72(2)
		–S12	1,76(3)	–S14	1,69(3)	–S22	1,70(2)	–S24	1,72(2)
		–N11	1,34(3)	–N12	1,44(5)	–N22	1,35(3)	–N21	1,34(3)
		N11–C14	1,50(3)	N12 –C17	1,66(5)	N22–C24	1,49(4)	N21 –C210	1,51(3)
		–C15	1,47(4)	–C110	–	–C28	1,52(4)	–C27	1,49(3)
		C14–C16	1,45(4)	C17 –C19	1,59(6)	C24–C26	1,51(5)	C210–C211	1,55(4)
		C15–C18	1,50(6)	C110–C111	–	C28–C29	1,47(5)	C27 –C25	1,54(4)

Lösung monomer vor. Im Kristall ordnen sich die Moleküle zu Paaren, wobei die Partner zueinander annähernd zentrosymmetrisch orientiert sind. Zwischen ihnen treten zwei intermolekulare Bi–S-Bindungen auf. Die beiden kristallographisch verschiedenen Bi-Atome befinden sich in nahezu gleicher, leicht verzerrter, pentagonal-pyramidaler Koordination (vgl. Abb. 2). Die endozyklischen S–Bi–S-Winkel sind fast gleich groß. Von den Winkeln C–Bi–S, die Werte zwischen 84,5(10)° und 95,1(10)° annehmen, weicht nur einer (C11–Bi1–S14) mit 80,5(10)° stärker von der Rechtwinkligkeit ab. Innerhalb der Chelatringe tritt jeweils ein kürzerer und ein etwas längerer Bi–S-Abstand auf. Die intermolekularen Bi–S-Abstände sind zwar deutlich größer, jedoch gegenüber der Summe der van der Waals-Radien (Sb: 2,2 Å, S: 1,85 Å) beträchtlich verkürzt.

Wie Abb. 2 zeigt, liegen die Schwefelatome und die beiden Bismutatome eines „Dimeren" etwa in einer Ebene. Sie bilden die Grundfläche zweier kantenverknüpfter pentagonaler Pyramiden mit gegenüberliegenden Spitzen, wobei die Methyl-C-Atome die apikalen Positionen einnehmen. Es ist zu vermuten, daß die freien Elektronenpaare des Bismuts in diesem Fall gerichtet sind und die beiden kantenverknüpften Pyramiden zu zwei kantenverknüpften pentagonalen ψ-Bipyramiden ergänzen.

[1] M. Wieber und A. Basel, Z. Anorg. Allg. Chem. **448,** 89 (1979).
[2] J. D. Curry und J. R. Jandacek, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1972,** 1120.
[3] C. L. Raston und A. H. White, J. Chem. Soc. Dalton **1976,** 791.
[4] E. Elfwing, H. Anacker-Eickhoff, P. Jennische und R. Hesse, Acta Chem. Scand. A **30,** 335 (1976).