

Über Arsen-haltige Heterocyclen, I

Molekül- und Kristallstruktur von 2-Chlor-1,3,6,2-trithiarsaoacan

Martin Dräger

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der
Johannes-Gutenberg-Universität,
D-6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

Eingegangen am 14. März 1974

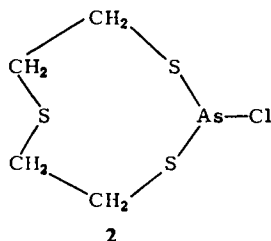
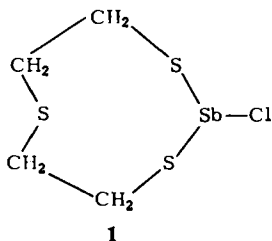
Die Struktur der Titelsubstanz (2) wurde röntgenographisch aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt und bis zu einem konventionellen R von 0.037 verfeinert. Der 8-Ring hat eine deformierte Wannenform mit transannularer 1,5-As–S-Annäherung. 2 ist dissymmetrisch, der wechselseitige Übergang zwischen den beiden Spiegelbildisomeren wird besprochen. Die Koordination am As-Atom ist ψ -trigonal-bipyramidal mit axialen Abständen As–Cl 2.36 Å, As–S 2.72 Å und äquatorialen Abständen As–S 2.25 und 2.26 Å. Bekannte As–S-Abstände und Koordinationen werden diskutiert und Standardwerte für As–S- und Sb–S-Abstände verschiedenen Bindungstyps ermittelt. 2 bildet ein Modell für die Blockierung von Enzym-Proteinen durch As^{III}. Im Kristall liegen 12-fach koordinierte Moleküle vor.

On Heterocyclic Systems Containing Arsenic, I

Molecular and Crystal Structure of 2-Chloro-1,3,6,2-trithiarsaoacane

The crystal structure of the title compound (2) has been determined from single crystal X-ray data and refined to a conventional R of 0.037. The eight-membered ring has a deformed boat conformation with 1,5-transannular As–S-interaction. 2 is dissymmetric, the interconversion of the two mirror images is discussed. The coordination of the As-atom is ψ -trigonal-bipyramidal with axial distances As–Cl of 2.36 Å, As–S 2.72 Å and equatorial distances As–S of 2.25 and 2.26 Å. Published As–S distances and coordination types are discussed and standard bond lengths of various As–S and Sb–S bond character are determined. 2 is a model compound for the inhibition of enzyme systems by As^{III}. The structure consists of 12-coordinated molecules.

Kürzlich wurde von uns die Kristallstruktur des Sb-Heterocyclus 2-Chlor-1,3,6,2-trithiastibaocan (1) beschrieben¹⁾.



¹⁾ M. Dräger und R. Engler, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 183 (1974).

Hier möchten wir nun über die Struktur der analogen As-Verbindung 2-Chlor-1,3,6,2-trithiarsocan (**2**) berichten. Die 8-Ring-Verbindungen **1** und **2** bilden interessante Modellsubstanzen für die Giftwirkung dreiwertiger As- und Sb-Verbindungen, die auf der Blockierung essentieller Thiolgruppen in Enzym-Proteinen beruhen soll²⁻⁴⁾.

Von den bisher durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten Heterocyclen mit As-S-Bindungen ist besonders die Reihe der Käfigverbindungen As_4S_3 ^{5,6)}, As_4S_4 ^{7,10)}, As_4S_5 ¹¹⁾ und As_4S_6 ¹²⁾ erwähnenswert. Weitere untersuchte Systeme sind der 5-Ring 1,3,4,2,5-Trithiadiarsolan¹³⁾, die Bicycloverbindung 5,10-Epithio-5,10-dihydroarsanthren mit zwei verschmolzenen 5-Ringen¹⁴⁾, das 6-Ring-Anion $As_3S_6^{3-}$ mit drei endocyclischen und drei exocyclischen S-Atomen¹⁵⁾ und das 8-Ring-Anion $As_4S_6^{2-}$ mit vier endocyclischen und zwei exocyclischen S-Atomen¹⁶⁾.

Kristallvermessung

Die Darstellung von **2** erfolgte wie beschrieben¹⁷⁾ aus $AsCl_3$ und Bis(2-mercaptoäthyl)sulfid. **2** kristallisiert aus Benzol in langen monoklinen Prismen und aus Chloroform in schrägen Quadern mit annähernd gleichlangen Kanten. Die beiden Kristallformen besitzen das gleiche Pulverdiagramm und demnach die gleiche Struktur.

Weissenberg- und Precession-Aufnahmen gaben vorläufige Gitterkonstanten und bestimmten die Raumgruppe zu $Cc-C2/c$. Die Ermittlung von genauen Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe eines Vierkreisdiffraktometers¹⁸⁾ durch automatische Zentrierung von 15 hochindizierten Reflexen im Vor- und Rückstrahlbereich und „least squares“-Auswertung der gemessenen ω -Differenzen. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode bestimmt.

Kristalldaten ($MoK\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$): monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15)¹⁹⁾

$a = 12.982 (4) \text{ \AA}$	$V = 1789 \text{ \AA}^3$
$b = 8.662 (3) \text{ \AA}$	Mol.-Masse = 262.67 ($C_4H_8AsClS_3$)
$c = 17.681 (5) \text{ \AA}$	$Z = 8$
$\beta = 115.88 (2)^\circ$	$d_{\text{rönt}} = 1.95 \text{ g/ml}$
	$d_{\text{exp}} = 1.91 (3) \text{ g/ml}$

²⁾ L. A. Stocken und R. H. S. Thompson, *Physiol. Rev.* **29**, 168 (1949).

³⁾ M. Dixon und E. C. Webb, *Enzymes*, S. 343, Longmans Green and Co., London 1964.

⁴⁾ R. A. Peters, *Brit. Med. Bull.* **25**, 223 (1969).

⁵⁾ α -Dimorphit As_4S_3 : H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1800.

⁶⁾ β -Dimorphit As_4S_3 : H. J. Whitfield, *J. C. S. Dalton* **1973**, 1737.

⁷⁾ α - As_4S_4 Realgar: ^{7a)} Elektronenbeugung in Gasphase⁸⁾; — ^{7b)} Kristallstrukturanalyse⁹⁾.

⁸⁾ C. S. Lu und J. Donohue, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 818 (1944).

⁹⁾ T. Ito, N. Morimoto und R. Sadanaga, *Acta Crystallogr.* **5**, 775 (1952).

¹⁰⁾ β - As_4S_4 : E. J. Porter und G. M. Sheldrick, *J. C. S. Dalton* **1972**, 1347.

¹¹⁾ H. J. Whitfield, *J. C. S. Dalton* **1973**, 1740.

¹²⁾ Auripigment As_4S_6 : ^{12a)} Elektronenbeugung in Gasphase⁸⁾; — ^{12b)} Kristallstrukturanalyse⁹⁾ und N. Morimoto, *Mineral. J. (Japan)* **1**, 160 (1954).

¹³⁾ 2,5-Diphenyl-1,3,4,2,5-trithiadiarsolan: A. W. Cordes, P. D. Gwinup und M. C. Malmstrom, *Inorg. Chem.* **11**, 836 (1972).

¹⁴⁾ D. W. Allen, J. C. Coppola, O. Kennard, F. G. Mann, W. D. S. Motherwell und D. G. Watson, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 810.

¹⁵⁾ $Ag_3As_3S_6$ Smithit: E. Hellner und H. Burzlaff, *Naturwissenschaften* **51**, 35 (1964).

¹⁶⁾ Dipiperidinium- As_4S_6 : E. J. Porter und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3130.

¹⁷⁾ R. Engler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

¹⁸⁾ CAD4 Enraf-Nonius.

¹⁹⁾ Symmetriezentrum aus statistischen Tests (s. u.).

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diene ein schräger Quader der Flächenausbildung (100) und (011) mit den ungefähren Abmessungen $0.25 \times 0.3 \times 0.4$ mm, der zum Schutz gegen Verwitterung in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer¹⁸⁾ im $\omega/2\theta$ -scan mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71069$ Å). Der Schwenkbereich war $\Delta\omega = (0.6 + 0.5 \text{ tg}\theta)^\circ$. Die Zählrohrapertur betrug vertikal 4 mm und horizontal $(4 + 2 \text{ tg}\theta)$ mm. Die erstrebte Mindestintensität pro Reflex war 5000 Impulse, begrenzt durch eine maximale Meßzeit von 180 s. Drei gut im reziproken Gitter verteilte Standardreflexe wurden zur Intensitätskontrolle alle 60 Reflexe und zur Orientierungskontrolle alle 120 Reflexe angefahren. Der Intensitätsverlauf der Standardreflexe ergab eine Meßinstabilität des Diffraktometers von 0.023; der hohe Wert erklärt sich durch mehrmalige Unterbrechungen der Messung zur Reparatur eines Diffraktometerdefektes. Ein Intensitätsverlust oder eine Verschiebung der Reflexprofile während der Messung bestand nicht.

Die gemessenen Intensitäten wurden zur Ermittlung von Standardabweichungen und Gewichten einer Zählstatistik unterworfen (angenommene Meßinstabilität des Diffraktometers 0.03). Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ erhielten für die folgenden Rechnungen die Kennzeichnung „unmeßbar schwach“ und eine Intensität von $1/3$ der kleinsten gemessenen Intensität²⁰⁾. Es folgten die Lorentz- und Polarisationsfaktor-Korrekturen, wobei für die Vorpolarisation des verwendeten Graphitmonochromators ein Faktor von 0.966 angenommen wurde. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen (linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 48.8 \text{ cm}^{-1}$). Eine Wilson-Statistik absolutierte die korrigierten Intensitäten schließlich zu einem Satz von 2153 unabhängigen $|F|^2$ -Werten, entsprechend allen Reflexen bis $\sin^2\theta/\lambda^2 = 0.448$; 538 davon besaßen die Kennzeichnung „unmeßbar schwach“. Der N(z)-Test mit diesen Werten zeigte eindeutig das Vorliegen der centrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die asymmetrische Einheit der Raumgruppe $C2/c$ enthält ein Molekül **2**. Eine zugespitzte Patterson-Synthese ergab die Position des As-Atoms (konventioneller R -Wert²¹⁾ 0.469). Drei Fourier-Synthesen zeigten Maxima erst für die Cl- und S-Atome ($R = 0.266$) und dann auch für alle C-Atome ($R = 0.168$). Verfeinert²²⁾ wurde zuerst in zwei Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren ($R = 0.106$) und dann in vier Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren²³⁾. Im letzten Cyclus²⁴⁾ traten nur noch Parameteränderungen bis maximal 0.3 σ auf. Der konventionelle R -Wert²¹⁾ für die meßbaren Reflexe betrug hiernach $R = 0.037$ (unter Einschluß auch der „unmeßbar schwachen“ Reflexe 0.058), und der gewichtete R -Wert²¹⁾ hatte den Wert $R_w = 0.033$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ließ keine Lokalisierung von H-Positionen zu.

²⁰⁾ W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **8**, 185 (1955).

²¹⁾ Konventioneller R -Wert $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$; gewichteter R -Wert $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$.

²²⁾ Streufaktoren der Atome aus numerischen Hartree-Fock-Wellenfunktionen nach D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. A **24**, 321 (1968); Real- und Imaginärteil der Dispersionskorrektur nach D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).

²³⁾ Anisotrope Temperaturkorrektur in der Form $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

²⁴⁾ Zur Gewichtssetzung wurden die aus der Zählstatistik ermittelten Gewichte durch einen winkelabhängigen Term $23 \cdot (\sin^2\theta/\lambda^2)^{2.2}$ modifiziert. Hiermit ergaben sich etwa gleiche Mittelwerte von $w \cdot \Delta|F|^2$ in allen Intensitäts- und Winkelbereichen und ein Wert von etwa 1.0 für $w \cdot \Delta|F|^2/(m - n)^{25)}$. „Unmeßbar schwache“ Reflexe erhielten das Gewicht 0.

²⁵⁾ D. W. J. Cruickshank, in Computing Methods in Crystallography, Herausgeber: J. S. Rollett, S. 112, Pergamon Press, Oxford 1965.

Tab. 1. Lageparameter mit Standardabweichungen²⁷⁾

	x	y	z
As	0.18125 (3)	0.11675 (4)	0.06084 (2)
Cl	0.17465 (12)	0.38573 (12)	0.07801 (8)
S1	0.07709 (9)	0.08490 (11)	0.13401 (6)
S2	0.30972 (6)	0.30313 (10)	0.43317 (5)
S3	0.36193 (6)	0.10435 (11)	0.16206 (6)
C1	0.37232 (41)	0.40324 (52)	0.31160 (27)
C2	0.38472 (37)	0.27005 (46)	0.36929 (30)
C3	0.16108 (32)	0.28619 (42)	0.35846 (25)
C4	0.09363 (29)	0.42335 (44)	0.36625 (24)

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren²³⁾ $\beta \cdot 10^5$ mit Standardabweichungen²⁷⁾

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
As	486 (3)	873 (5)	196 (1)	113 (3)	113 (1)	44 (2)
Cl	1264 (11)	795 (10)	468 (5)	236 (9)	345 (6)	100 (6)
S1	651 (6)	1183 (13)	438 (4)	288 (6)	345 (5)	65 (5)
S2	519 (5)	846 (8)	241 (3)	-32 (6)	144 (3)	63 (4)
S3	457 (5)	1133 (11)	294 (3)	-10 (6)	89 (3)	-153 (5)
C1	866 (32)	1326 (54)	354 (13)	-223 (35)	382 (19)	-148 (23)
C2	652 (27)	1008 (47)	454 (18)	0 (27)	322 (20)	-106 (22)
C3	492 (22)	994 (43)	328 (13)	-236 (24)	163 (15)	-53 (19)
C4	420 (20)	1186 (47)	313 (13)	-118 (23)	156 (13)	50 (18)

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die gefundenen Atomparameter mit Standardabweichungen. Eine Tabelle der gemessenen und berechneten Strukturamplituden und ein Plot der jeweiligen Abweichungen kann vom Autor angefordert werden. Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe eines von uns zusammengestellten FORTRAN-Programmsystems²⁶⁾ auf der CDC-3300-Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Mainz.

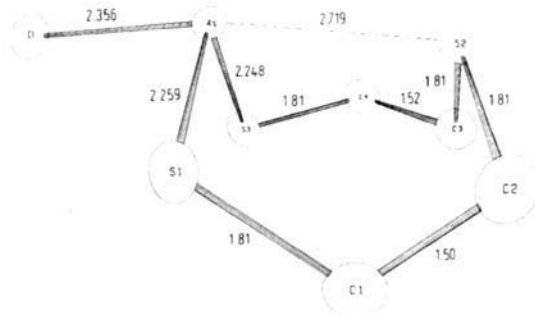
Beschreibung und Diskussion der Struktur

Das gefundene 2-Molekül besitzt weder ein Symmetriezentrum noch eine Symmetrieebene, ist also dissymmetrisch und kommt auf Grund der kristallographischen Gleitspiegelebenen der Raumgruppe $C2/c$ in zwei Spiegelbildisomeren **2A** und **2B** vor. Abb. 1 zeigt die beiden Enantiomeren. **2A** und **2B** sind kristallographisch äquivalent und besitzen gleiche Abstände und Winkel, die in Abb. 1 eingezeichnet sind. Abb. 2 zeigt das Enantiomere **2A** mit eingezeichneten Hauptachsen der Schwingungsellipsoide.

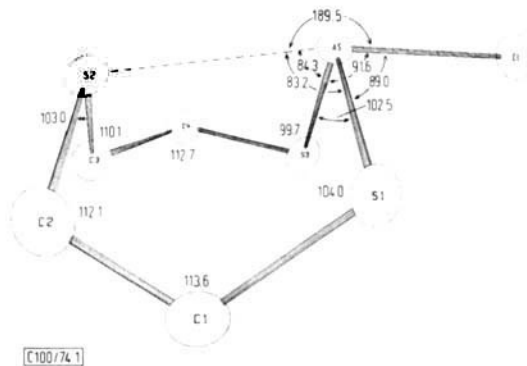
Die beiden 8-Ringe besitzen — abgesehen von ihrer Spiegelbildisomerie — die gleiche Konformation. Es besteht eine deformierte Wannenform mit transannularer Annäherung der in 1,5-Stellung zueinander stehenden Atome As...S2. Die beiden

²⁶⁾ M. Dräger und G. Gattow, Acta Chem. Scand. **25**, 761 (1971).

²⁷⁾ Die Ziffern in Klammern bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.



Enantiomeres 2A



Enantiomeres 2B

Abb. 1. Enantiomere A und B der Verbindung 2 mit Atomabständen in Å (Standardabweichungen der As–Cl- und As–S-Abstände 0.003 Å, der C–S- und C–C-Abstände 0.01 Å) und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen der Winkel an As 0.1°, an S 0.3° und an C 0.4°)

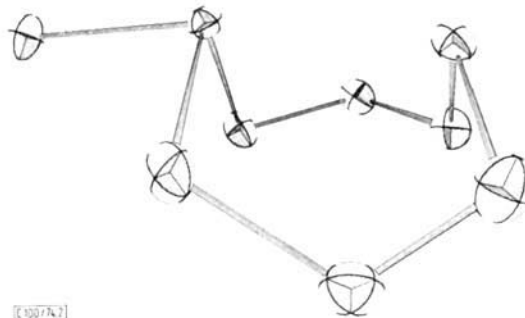


Abb. 2. Enantiomeres 2A (Schwingungsellipsoide mit 30% der Wahrscheinlichkeitsverteilung) aus den Atomen S1–As–S3 und C2–S2–C3 gebildeten Ebenen stehen fast parallel (Diederwinkel 3.5°), und die beiden Ebenen S1–C1–C2 und S3–C4–C3 bilden annähernd einen rechten Winkel miteinander (Diederwinkel 108.9°). Diese Konforma-

tion entspricht – abgesehen von dem Effekt der Spiegelbildisomerie – völlig der für den analogen Sb-8-Ring **1** bestimmten Konformation¹⁾ und findet sich in idealer Ausbildung im Se_3^{2+} -Ion²⁸⁾.

Die Spiegelbildisomerie der beiden Enantiomeren **2A** und **2B** läßt sich durch eine Betrachtung der fast senkrecht aufeinander stehenden Ebenen S1–C1–C3 (a) und S3–C4–C3 (b) verdeutlichen, die in Abb. 1 annähernd parallel zur Ebene S1–S3–C2–C3 stehen (b), bzw. senkrecht unter diese weisen (a). Beim Umklappen der Ebene a in die Orientierung der Ebene b und der Ebene b in die Orientierung der Ebene a gehen die beiden Enantiomeren ineinander über. Eine NMR-Untersuchung der Inversionsbarriere dieser Umlagerung mit Hilfe der hierbei ihre Stellung austauschenden axialen und äquatorialen Methylenprotonen ist in Arbeit.

Die Stabilisierung der gefundenen Enantiomeren **2A** und **2B** erfolgt durch die weiter unten näher diskutierte Fixierung des S2-Atoms an As im Gleichgewichtsabstand von 2.72 Å. Modellversuche zeigen, daß bei gleichartiger Orientierung der Ebenen a und b in Stellung a eine starke Verkürzung und in Stellung b eine starke Aufweitung dieses Gleichgewichtsabstandes eintritt. Ferner folgt hieraus ein wohl simultanes Umklappen der Ebenen a und b beim Enantiomerenübergang unter möglichst geringer Veränderung des S2–As-Abstandes.

Im Gegensatz zur As-Verbindung **2** kristallisiert der analoge Sb-Ring **1** in einer weder Zentrum noch Ebene enthaltenden Raumgruppe ($P2_12_12_1$), in deren asymmetrischer Einheit zwar zwei kristallographisch unabhängige 1-Moleküle enthalten sind, die jedoch die gleiche Enantiomerenform besitzen. Mit Hilfe des Effektes der anomalen Dispersion konnte die absolute Konfiguration bestimmt werden: beide im untersuchten Kristall enthaltenen Moleküle sind äquivalent zum Enantiomeren **2A**^{1,29)}.

Auffallend ist in den 8-Ringen **2** der transannulare As···S2-Abstand von 2.72 Å, der nur um 20% länger ist als die direkten As–S-Bindungen von 2.25 Å und eine koordinative Fixierung eines der beiden freien Elektronenpaare des S2-Atoms an ein unbesetztes d-Orbital des As-Atoms anzeigt. Es resultiert hierdurch eine ψ -trigonalbipyramidale Koordination des sp^3d -hybridisierten Arsenatoms mit zwei S-Atomen in äquatorialer Stellung, einem Cl- und einem S-Atom in axialer Stellung und einem freien Elektronenpaar E in der dritten äquatorialen Position. Letzteres bewirkt eine Abstoßung der anderen vier Atome und damit eine Verringerung der zwischen diesen bestehenden Bindungswinkel.

Eine ψ -trigonalbipyramidale Koordination des Arsens in As–S-Verbindungen ist noch nicht beschrieben worden. Die Tabellen 3 und 4 geben einen Überblick über durch Strukturbestimmungen ermittelte As–S-Abstände und Koordinationen in As^{III} - und As^{V} -Verbindungen. Die normale Koordination von As^{III} -S-Verbindungen ist das ψ -tetraedrische AX_3E -System mit 3 bindenden (X) und 1 freien Elektronenpaar (E), in dem die As–S-Bindungslänge meist zwischen 2.23 und 2.27 Å liegt; nur in einigen Mineralen finden sich Bindungslängen bis 2.35 Å. Die tetraedrische Koor-

²⁸⁾ R. K. McMullan, D. J. Prince und J. D. Corbett, Chem. Commun. 1969, 1438.

²⁹⁾ Die Abbildungen der zitierten Arbeit¹⁾ zeigen das vor der Dispersionsprüfung willkürlich angenommene, zu **2B** äquivalente Enantiomere der Verbindung **1**.

Tab. 3. As-S-Abstände (in Å) und Koordinationen um As in As^{III}-Verbindungen³⁰⁾

1) <i>ψ-tetraedrisch</i> (trigonal-pyramidal), Koordinationszahl 3		
Ag ₃ AsS ₃ Proustit ³¹⁾		2.25
Ag ₃ AsS ₃ Xanthokon ³²⁾		2.23–2.27
PbCuAsS ₃ Seligmannit ³³⁾		2.28–2.35
PbAgAsS ₃ Marrit ³⁴⁾		2.26–2.28
(Cu,Fe) ₁₂ (AsS ₃) ₄ S _{0–1} Arsenfahlerz ³⁵⁾		2.21
TlAs ₂ Lorandit ³⁶⁾		2.18–2.34
PbTlCuAs ₂ S ₅ Wallisit ³⁷⁾		2.25–2.34
PbTlAgAs ₂ S ₅ Hatchit ³⁸⁾		2.23–2.35
Cu ₆ Zn ₃ As ₄ S ₁₂ Nowackiit ³⁹⁾		2.24–2.27
(Tl,Pb) ₂ As ₅ S ₉ Hutchinsonit ⁴⁰⁾		2.25–2.35
Pb ₈ As ₈ S ₂₀ Dufrenoyisit ⁴¹⁾		2.18–2.51
(CH ₃) ₂ As ^V (=S)–S–As ^{III} (CH ₃) ₂ ⁴²⁾		2.279
α-As ₄ S ₃ α-Dimorphit ⁵⁾		2.22, 2.20–2.21 ⁴⁴⁾
β-As ₄ S ₃ β-Dimorphit ⁶⁾		2.23, 2.22 ⁴³⁾
α-As ₄ S ₄ Realgar ⁷⁾		2.24 ⁴⁴⁾
β-As ₄ S ₄ ¹⁰⁾		2.243 ⁴⁴⁾
As ₄ S ₅ ¹¹⁾		2.23–2.27, 2.23–2.25 ⁴⁴⁾
As ₄ S ₆ Auripigment ¹²⁾		2.24
2,5-Diphenyl-1,3,4,2,5-trithiadiarsolan ¹³⁾		2.25
5,10-Epithio-5,10-dihydroarsanthren ¹⁴⁾		2.228, 2.258
Ag ₃ As ₃ S ₆ Smithit ¹⁵⁾		2.23 ⁴⁵⁾ , 2.32 ⁴⁶⁾
Dipiperidinium-As ₄ S ₆ ¹⁶⁾		2.18 ⁴⁵⁾ , 2.23 ^{44,46)} , 2.30 ⁴⁶⁾
2) <i>tetraedrisch</i> , Koordinationszahl 4		
FeAsS Arsenopyrit ⁴⁷⁾		2.33 ⁴⁸⁾
CuAsS Lautit ⁴⁹⁾		2.25 ⁴⁸⁾
3) <i>ψ-trigonal-bipyramidal</i> , Koordinationszahl 4		
2-Chlor-1,3,6,2-trithiarsocan ⁵⁰⁾	axial 2.72	äquatorial 2.25, 2.26
4) <i>ψ-oktaedrisch</i> (quadratisch-pyramidal), Koordinationszahl 5		
PbAs ₂ S ₄ Scleroclas ⁵¹⁾	axial 2.14 2.36	äquatorial 2 × 2.56, 2 × 2.92 2 × 2.59, 2 × 2.87
C ₆ H ₅ As[SCS–N(C ₂ H ₅) ₂] ₂ ⁵²⁾	Phenyl	2.32 und 2.33, 2.83 und 2.91
5) <i>oktaedrisch</i> (trigonal-antiprismatisch), Koordinationszahl 6		
As(SCS–OC ₂ H ₅) ₃ ⁵³⁾	3 × 2.28	3 × 2.94
As[SCS–N(C ₂ H ₅) ₂] ₃ ⁵⁴⁾	2.34–2.36	2.81–2.90

³⁰⁾ Neben den in Tab. 3 angegebenen Mineralen sind noch die Strukturen von Rathit I, II und III und Baumhauerit bekannt, für die jedoch nur ungenau bestimmte Abstände vorliegen: *M.-T. Le Bihan*, Acta Crystallogr. **14**, 1210 und 1211 (1961); *M.-T. Le Bihan*, C. R. Acad. Sci. **249**, 719 (1959); *M.-T. Le Bihan* und *J. Petiau*, ebenda **251**, 2196 (1960).

³¹⁾ *D. Harker*, J. Chem. Phys. **4**, 381 (1936); *P. Engel* und *W. Nowacki*, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. **1966**, 181.

³²⁾ *P. Engel* und *W. Nowacki*, Acta Crystallogr. **B24**, 77 (1968).

³³⁾ *Y. Takéuchi* und *N. Haga*, Z. Kristallogr. **130**, 254 (1969).

Tab. 4. As—S-Abstände (in Å) in AsV-Verbindungen (stets Koordinationszahl 4 mit tetraedrischer Koordination)

$(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4^{55)}$	2.20—2.26
Cu_3AsS_4 Luzonit ⁵⁶⁾	2.265
Cu_3AsS_4 Enargit ⁵⁷⁾	2.16—2.19
$(\text{CH}_3)_2\text{AsV}(=\text{S})-\text{S}-\text{As}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_2^{42)}$	2.075, 2.214
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^+[\text{C}_6\text{H}_5\text{AsS}(\text{OH})\text{O}]^{-58)}$	2.08

dination findet sich in zwei Mineralen mit drei As—Metall-Bindungen und nur einer As—S-Bindung entsprechender Länge wie bei Koordinationszahl 3. Die Koordinationszahlen 4, 5 und 6 finden sich im ψ -trigonal-bipyramidalen AX_3YE -System⁵⁰⁾, im ψ -oktaedrischen $\text{AX}_3\text{Y}_2\text{E}$ -System und im $\text{AX}_3\text{Y}_3\text{E}$ -System mit jeweils 3 normalen bindenden Elektronenpaaren (X), 1 bis 3 koordinativ bindenden Elektronenpaaren (Y) und 1 freien Elektronenpaar (E). Das $\text{AX}_3\text{Y}_3\text{E}$ -System ist — wie bei AX_6E -Systemen üblich⁵⁹⁾ — stark gegenüber der oktaedrischen Koordination verzerrt. Die Längen der normalen As—S-Einfachbindung streuen für die Koordinationszahlen 4 bis 6 stärker als bei Koordinationszahl 3, bestätigen aber die dort angenommenen Normalwerte. Die Länge der koordinativen As—S-Bindung war in den früher untersuchten Fällen (Y_2 und Y_3) mit 2.8 bis 2.9 Å stets länger als bei der hier beschriebenen Verbindung (Y_1).

34) B. J. Wuensch und W. Nowacki, Z. Kristallogr. **125**, 459 (1967).

35) L. Pauling und E. W. Neumann, Z. Kristallogr. **88**, 55 (1934).

36) A. Zemann und J. Zemann, Acta Crystallogr. **12**, 1002 (1959); C. R. Knowles, Amer. Mineral. **51**, 264 (1966).

37) Y. Takeuchi, M. Ohmasa und W. Nowacki, Z. Kristallogr. **127**, 349 (1968).

38) F. Marumo und W. Nowacki, Z. Kristallogr. **125**, 249 (1967).

39) F. Marumo, Z. Kristallogr. **124**, 352 (1967).

40) Y. Takeuchi, S. Ghose und W. Nowacki, Z. Kristallogr. **121**, 321 (1965).

41) F. Marumo und W. Nowacki, Z. Kristallogr. **124**, 409 (1967); B. Ribár, C. Nicca und W. Nowacki, ebenda **130**, 15 (1969).

42) Dimethylarsin-dimethyldithioarsinat: N. Camerman und J. Trotter, J. Chem. Soc. **1964**, 219. In Lösung besteht nach NMR-Untersuchungen ein Gleichgewicht mit dem symmetrischen Disulfid $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{S}-\text{S}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$: R. A. Zingaro, K. J. Irgolic, D. H. O'Brien und L. J. Edmonson jr., J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5677 (1971).

43) As(As_2S)-Koordination.

44) As(AsS_2)-Koordination.

45) Exocyclisch.

46) Endocyclisch.

47) N. Morimoto und L. A. Clark, Amer. Mineral. **46**, 1448 (1961).

48) As(Fe_3S)- bzw. As(Cu_3S)-Koordination.

49) D. C. Craig und N. C. Stephenson, Acta Crystallogr. **19**, 543 (1965).

50) Diese Arbeit.

51) Y. Iitaka und W. Nowacki, Acta Crystallogr. **14**, 1291 (1961).

52) Phenylarsin-bis(diäthylthiocarbamat): R. Bally, Acta Crystallogr. **23**, 295 (1967).

53) Arsen(III)-tris(O-äthylxanthogenat): G. Carrai und G. Gottardi, Z. Kristallogr. **113**, 373 (1960).

54) Arsen(III)-tris(diäthylthiocarbamat): M. Colapietro, A. Domenicano, L. Scaramuzza und A. Vacuago, Chem. Commun. **1968**, 302.

55) H. Schäfer, G. Schäfer und A. Weiss, Z. Naturforsch. **18B**, 665 (1963).

56) F. Marumo und W. Nowacki, Z. Kristallogr. **124**, 1 (1967).

57) G. Agiwidjaja und J. Löhn, Acta Crystallogr. **B26**, 1878 (1970).

58) Triäthylammonium-phenylhydrogenthioarsonat: L. G. McRae, R. W. Perry, C. K. Fair, A. Hunt und A. W. Cordes, Inorg. Chem. **11**, 618 (1972).

Bei As^V-S-Verbindungen wurde bisher stets tetraedrische Koordination gefunden. Das vorliegende Zahlenmaterial über Bindungslängen ist relativ beschränkt. In zwei Fällen liegen eindeutig As=S-Doppelbindungen mit 2.08 Å vor; eine weitere Länge von 2.214 Å kann eindeutig als As-S-Einfachbindung bezeichnet werden und weicht nicht erheblich von den entsprechenden Werten in As^{III}-Verbindungen ab. In den tetraedrischen AsS₄³⁻-Ionen besteht die Möglichkeit eines partiellen π -Bindungsanteils, jedoch zeigen die nicht oder nur unwesentlich unter dem normalen Einfachbindungsabstand liegenden As-S-Bindungslängen einen praktisch vernachlässigbaren Doppelbindungscharakter.

Tab. 5. As-S- und Sb-S-Bindungslängen (in Å) für verschiedene Bindungstypen

	Doppel- bindung	Einfach- bindung	koordinative Bindung
As-S	2.08	2.25 (2)	2.8 (1)
Sb-S	2.25	2.45 (4)	2.85 (15)

Tab. 5 gibt eine Zusammenfassung der für die verschiedenen Bindungstypen ermittelten As-S-Bindungslängen. Ferner sind die Abstände für eine Sb-S-Einfachbindung und koordinative Bindung mitaufgenommen, die bei der Diskussion des Moleküls **1** ermittelt worden waren¹⁾; ein Sb=S-Doppelbindungsabstand wurde bisher noch nicht bestimmt. Das Verhältnis der verschiedenen Bindungslängen beträgt für As 0.92:1:1.24 und für Sb -:1:1.16. Unter Benutzung des Faktors 0.92 auch für Sb ergibt sich ein Sb=S-Doppelbindungsabstand von 2.25 Å.

Wie bereits einleitend erwähnt, wird als Ursache für die Giftwirkung dreiwertiger As- und Sb-Verbindungen eine Bindungsbildung zwischen As bzw. Sb und essentiellen Thiolgruppen in Enzym-Proteinen angenommen²⁻⁴⁾. Das Modell der Verbindungen **1** und **2** zeigt nun, daß neben der direkten Blockierung von Thiolgruppen auch eine starre Fixierung von entfernter stehenden Disulfidbrücken in Betracht gezogen werden muß, wodurch die gesamte Konformation der Proteinketten verändert wird. Gerade diese Konformation ist nun aber für den Wirkungsmechanismus vieler Enzymsysteme von ausschlaggebender Bedeutung, so daß möglicherweise die Beeinflussung der Disulfidbrücken noch stärkere Störungen als die direkte Thiolgruppen-Blockierung hervorrufen kann.

Die C-S- und C-C-Bindungslängen in Verbindung **2** unterscheiden sich mit 1.81 Å und 1.51 Å nicht signifikant von den für Verbindung **1** bestimmten Werten¹⁾ und liegen in der normalen Größenordnung für eine C-S-Einfachbindung und für eine C-C-Einfachbindung mit S-Substituenten⁶⁰⁾. Auch die Bindungswinkel an S und C zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen Verbindung **1** und **2**. Der As-Cl-Abstand ist - wie für axiale Substituenten der trigonal-bipyramidalen Konfiguration üblich - mit 2.36 Å beträchtlich gegenüber dem Normalwert von 2.16 Å bei ψ -tetraedrischer Konfiguration⁶⁰⁾ aufgeweitet.

⁵⁹⁾ K. J. Wynne, J. Chem. Educ. **50**, 329 (1973).

⁶⁰⁾ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Suppl. 1956 bis 1959, Spec. Publ. No. 18, The Chemical Society, London 1965.

Die intermolekulare Anordnung der 2-Moleküle in der Elementarzelle läßt sich mit Hilfe der diskutierten ψ -trigonal-bipyramidalen Koordination $\text{As}(\text{S}_2\text{E})_{\text{aqu}}(\text{S}\text{Cl})_{\text{ax}}$ beschreiben. Die Äquatorpositionen $2 \times \text{S}$ und E (E freies Elektronenpaar) stehen immer näherungsweise parallel zur zx -Ebene, und die axialen Atome S und Cl senkrecht zu dieser Ebene, d. h. in y -Richtung. Je zwei der acht 2-Moleküle in den Elementarzellen bilden eine Molekülschicht parallel zur xy -Ebene, d. h. es entstehen pro Elementarzelle vier Schichten von $z = 0.0$ bis 0.25 , 0.25 bis 0.5 , 0.5 bis 0.75 und 0.75 bis 1.0 . Abb. 3 zeigt die Molekülschicht von $z = 0.0$ bis 0.25 . Die Abfolge der axialen Atome in y -Richtung ist in jeder Schicht einheitlich und wechselt von Schicht zu Schicht: $\text{SAsCl} - \text{ClAsS} - \text{SAsCl} - \text{ClAsS}$. Ebenso einheitlich ist in jeder Schicht die Orientierung der Äquatorpositionen bezüglich der z -Richtung: 2 S-Atome weisen über die Schicht, und das freie Elektronenpaar E weist unter die Schicht (oder umgekehrt). Die Äquatorabfolge von Schicht zu Schicht ist: $\text{EAsS}_2 - \text{S}_2\text{AsE} - \text{EAsS}_2 - \text{S}_2\text{AsE}$.

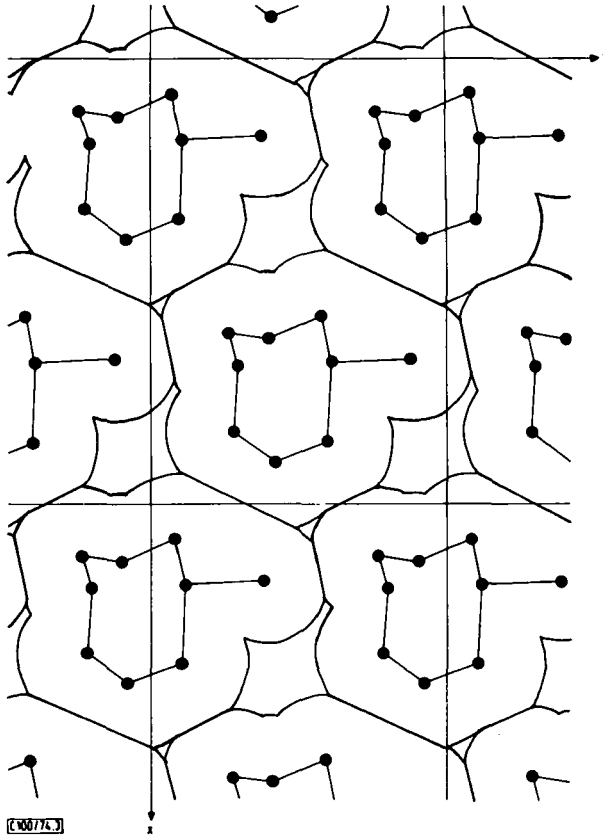


Abb. 3. 2-Molekülschicht parallel zur xy -Ebene von $z = 0.0$ bis 0.25 mit radial gezeichneten van der Waals-Konturen nach Pauling⁶¹⁾

In Abb. 3 sind die Konturen der Einzelmoleküle radial um As, Cl, S und CH₂ unter Benutzung der van der Waals-Radien nach *Pauling*⁶¹⁾ gezeichnet. Jedes Molekül ist in der Schicht von 6 anderen Molekülen umgeben. Ferner bestehen um jedes Molekül drei relativ große Lücken, in die die freien Elektronenpaare E von As-Atomen der darunterliegenden Schicht weisen (Äquatorfolge S₂AsE – EAsS₂). Die darüberliegende Schicht ist so angeordnet, daß über einem Cl-Atom das Zentrum eines 8-Ringes und über einem 8-Ring ein Cl-Atom liegt. Sowohl nach unten wie nach oben ist jedes Molekül von 3 weiteren Molekülen umgeben, so daß sich die Gesamt-Koordinationszahl der Struktur zu 12 ergibt. Die berechneten Kontakt-abstände stimmen alle gut ($\pm 0.1 \text{ \AA}$) mit den Summen der van der Waals-Radien⁶¹⁾ überein. Die Packungsdichte der beschriebenen Struktur kann demnach als hoch bezeichnet werden.

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung des automatischen Einkristalldiffraktometers CAD4 und weitere Unterstützung. Desgleichen gilt mein Dank dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Sachmitteln. Die untersuchte Substanz war mir von Dr. *R. Engler*, Wuppertal, zur Verfügung gestellt worden, wofür ich ebenfalls meinen Dank aussprechen möchte.

⁶¹⁾ van der Waals-Radien für As 2.0 Å, Cl 1.80 Å, S 1.85 Å, CH₂ 2.0 Å: *L. Pauling*, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968.