

208. Struktur des Hexarhodano-kobalt(II)-di-quecksilber(II)-Benzol-Komplexes

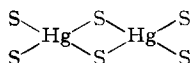
von Rita Grønbaek und J. D. Dunitz

(27. VIII. 64)

Fügt man eine Lösung eines Co^{II} -Salzes zu einer mit überschüssigem Rhodanid versetzten Lösung eines Hg^{II} -Salzes, so fallen tiefblaue Kristalle des Doppelrhodanides $[\text{CoHg}(\text{SCN})_4]$ aus. Wenn aber die Lösungen von Rhodanomercurat und eines Co^{II} -Salzes in Gegenwart von Benzol miteinander gemischt werden, erhält man anstelle des blauen einen rosafarbenen Niederschlag der Zusammensetzung $[\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6]$ [1]¹⁾. Benzol kann durch Toluol, *o*-, *m*- oder *p*-Xylol, Naphtalin und Anthracen ersetzt werden, nicht aber durch Cyclohexan oder Cyclohexen. Co^{II} kann durch Ni^{II} und Cd^{II} ersetzt werden, nicht aber durch Zn^{II} oder Cu^{II} . Auf Grund von Reflexions- und IR.-Spektren schlugen SCHWARZENBACH und Mitarb. [1] für das Co^{II} -Ion in der roten, benzolhaltigen Verbindung oktaedrische Koordination vor, mit sämtlichen Rhodangruppen in Brückenstellung zwischen Co und Hg, wobei jedes Hg^{II} -Ion nur 3 Koordinationspartner hätte. Es wurde angenommen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoff-Molekeln je zwischen zwei Hg^{II} -Ionen liegen und so als vierter Ligand dienen.

FRITZ & MANCHOT [2] haben beobachtet, dass die charakteristischen Benzolfrequenzen bei 1479, 1035 und 701 cm^{-1} nur leicht verschoben im IR.-Spektrum der benzolhaltigen Komplexe auftreten, was auf eine nur schwache Komplexbildung hinweisen würde. Auf Grund von Auswahlregelbetrachtungen schlugen diese Autoren vor, dass das komplexgebundene Benzol keine D_{6h} - sondern nur D_{3d} -Symmetrie besitze.

Es schien uns zweckmässig, die Kristallstruktur der roten Verbindung $[\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6]$ durch RÖNTGEN-Strukturanalyse zu untersuchen, um Gewissheit über die strukturellen Verhältnisse zu schaffen. Unsere Resultate werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben. Sie zeigen, dass, obwohl der Strukturvorschlag von SCHWARZENBACH [1] im wesentlichen zutrifft, die Struktur eigentlich in viel komplizierterer Art aufgebaut ist. Insbesondere hat jedes Hg^{II} -Ion nicht drei, sondern vier Schwefel-Liganden, wovon zwei einem zweiten Hg^{II} -Ion koordiniert sind, so dass



Vierringe entstehen. Dadurch bilden die $[\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6]$ -Einheiten zweidimensionale Schichten, die durch Benzolmolekeln voneinander getrennt sind. Jedes Benzol ist zwar an ein Hg-Paar gebunden, doch ist die Koordination der Hg^{II} -Ionen von keiner einfachen Art.

Kristallographische Daten. Hexarhodano-kobalt(II)-di-quecksilber(II)-Benzol-Komplex, $\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6$, Molekulargewicht 886,72. Triklin, $a = 7,59\text{ \AA}$, $b = 8,37\text{ \AA}$, $c = 8,87\text{ \AA}$, $\alpha = 98,31^\circ$, $\beta = 101,01^\circ$, $\gamma = 95,50^\circ$, $U = 542,3\text{ \AA}^3$, $D_m = 2,65$, $Z = 1$, $D_x = 2,71$. Raumgruppe, $P\bar{1}(C_i)$ auf Grund der Strukturanalyse.

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1897.

Die angegebenen Gitterkonstanten weichen etwas von früher berichteten Werten [1] ab. Sie wurden aus Messungen auf 30°-Präzessions-Aufnahmen (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) zusammen mit direkter Messung des γ -Winkels bestimmt. Die Achsenlängen haben Fehlergrenzen von etwa 0,5%, die Winkel von etwa 0,25°.

Experimentelles. – Die Kristalle wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. SCHWARZENBACH zur Verfügung gestellt; sie zeigten nach 3 Jahren noch keinerlei Zeichen von Zersetzung. Für die Intensitätsmessungen wurden ausschliesslich 30°-Präzessions-Aufnahmen (MoK α -Strahlung) der *0kl*, *h0l* und *hk0* Schichten von einem Kristall mit den Dimensionen $0,13 \times 0,06 \times 0,11 \text{ mm}$ verwendet. Die Intensitäten wurden auf einem Mikrodensitometer gemessen. Absorptionskorrekturen wurden wegen der etwas unregelmässigen äusseren Form des Kristalles nicht angebracht, was sich in Anbetracht des relativ hohen Absorptionskoeffizienten ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 170 \text{ cm}^{-1}$) auf die Genauigkeit der erhaltenen Resultate auswirken muss.

Strukturanalyse. Der Ursprung des Koordinatensystems darf am Mittelpunkt zwischen zwei Hg-Atomen angenommen werden. Wenn die Raumgruppe $P\bar{1}$ ist, so muss dieser Ursprung oder eine der alternativen speziellen Punktlagen ($1/2, 0, 0$, usw.) mit dem Co-Atom besetzt werden; dagegen ist das Co-Atom in der Raumgruppe $P1$ auf keine spezielle Lage beschränkt.

Ungefähre Werte der x - und y -Koordinaten für die Hg-Atome bezüglich des willkürlich gewählten Ursprungs konnten direkt aus der Intensitätsverteilung der *hk0*-Reflexe abgeleitet werden. Die erste mit den entsprechenden Vorzeichen berechnete Elektronendichtesyntese der (001)-Projektion muss notwendig zentrosymmetrisch sein. Sie zeigte ein starkes Maximum am Ursprung (identifiziert als Co) sowie sechs kleinere Maxima, die als S-Atome identifiziert wurden. Dadurch ist die Raumgruppe als $P\bar{1}$ festgelegt. Ähnliche Betrachtungen bezüglich der *0kl*-Reflexe bestätigten diese Feststellung und ergaben ausserdem die z -Koordinaten der schwereren Atome.

Elektronendichtesyntesen, welche nun auf Grund der Beiträge der Hg-, Co- und S-Atome berechnet wurden, zeigten die Lagen der N- und C-Atome der Rhodanid-Gruppen und ergaben ausserdem etwas verschwommene Anzeichen für die Anwesenheit des Benzol-Ringes mit seinem Zentrum an der speziellen Lage $1/2, 0, 1/2$.

Eine Reihe von je vier Differenzsynthesen für alle drei Projektionen wurde nun durchgerechnet unter Einstellung der Lage- und isotropen Temperaturfaktorparameter aller Atome ausser denjenigen des Benzols. Am Ende dieser Verfeinerungsstufe lagen die R -Faktoren (ohne Einschluss der Beiträge der Atome des Benzols) im Bereich $0,10\text{--}0,15$ für die drei Gruppen von Reflexen. Die Lagen der Ring-Atome blieben noch ein wenig ungewiss, obwohl die mittlere Ebene des Ringes aus den Differenzsynthesen festgestellt werden könnte.

Es wurde nun klar, dass eine weitere Verbesserung nur durch Einführung anisotroper Temperaturfaktorparameter, wenigstens für die schweren Hg-Atome, erzielt werden könnte. Da unser Rechenprogramm für Strukturfaktorrechnungen damals keine Anisotropie berücksichtigte, wurde das Hg-Atom als zwei Halb-Atome betrachtet, die auseinander gezogen wurden, um die gewünschte Einwirkung auf die Strukturfaktoren zu erhalten. Eine bedeutende Verbesserung in der Übereinstimmung zwischen F_o und F_c erfolgte, und die anschliessende Differenzsynthese der (100)-Projektion zeigte einen viel schöner aufgelösten Benzol-Ring (Figur 1) als die früheren Synthesen. Einschluss der zusätzlichen C-Atome in die Strukturfaktorrechnung ergab dann eine noch bessere Übereinstimmung.

Der Ablauf der Verfeinerung ist in Tabelle 1 dargestellt. Die beobachteten F_o - und berechneten F_c -Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben, wobei die F_c -Werte auf Grund der Koordinaten und Temperaturfaktoren der Tabelle 3 mit den gebräuchlichen Atom-

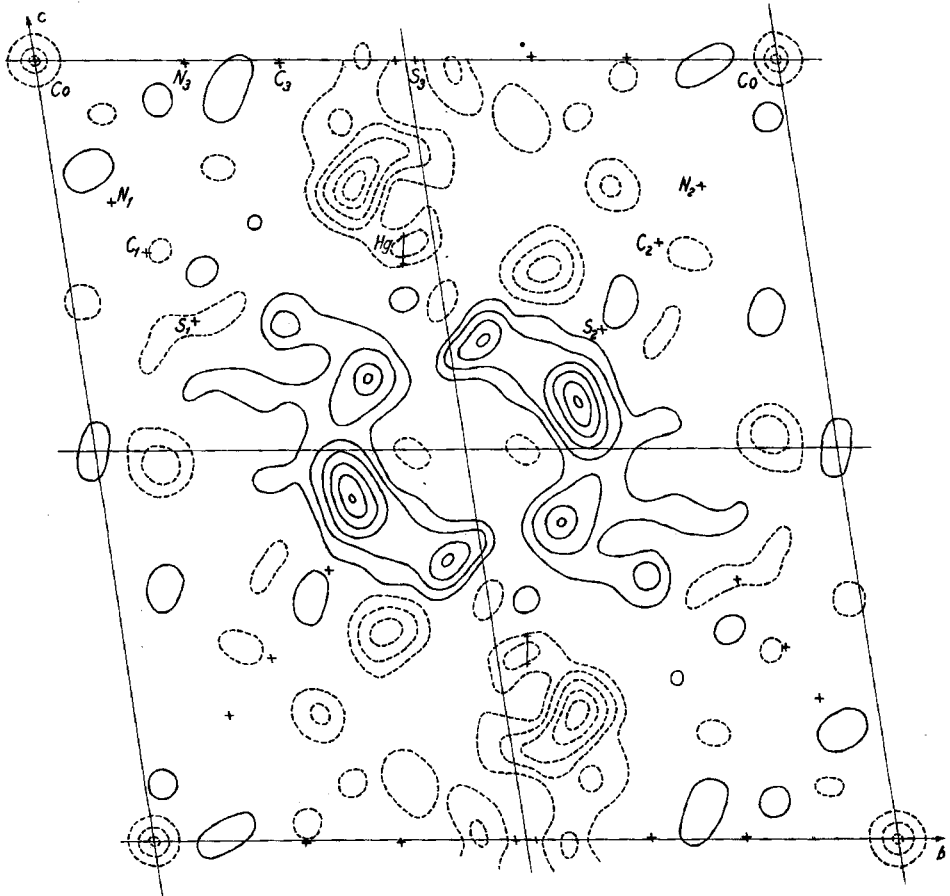


Fig. 1. Differenz-Synthese der (100)-Projektion.

Die Beiträge sämtlicher Atome ausser denjenigen der Benzolmolekel wurde in F_c eingeschlossen. In der restlichen Dichte können die Atome der Benzol-Molekel erkannt werden.

formfaktoren [3] berechnet wurden. Wasserstoffatome wurden nicht in die Rechnung eingeschlossen.

Die Standardabweichungen der Atom-Koordinaten wurden nach COCHRAN [4] geschätzt. Sie betragen etwa 0,002 Å für Hg, 0,02 Å für S, 0,05 Å für N und 0,06 Å für C.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Werte des R-Faktors in verschiedenen Stadien der Verfeinerung

	R_{hko} (%)	R_{0kl} (%)	R_{hol} (%)
Isotropes Hg, kein Benzolbeitrag	11,40	13,46	13,60
Anisotropes Hg, kein Benzolbeitrag	9,38	8,43	11,06
Anisotropes Hg, Benzol eingegeben	8,58	7,23	7,66

Tabelle 3. *Koordinaten und Temperaturfaktorparameter der Atome*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (<i>h</i> <i>h</i> 0)	<i>B</i> (0 <i>kl</i>)	<i>B</i> (<i>h</i> 0 <i>l</i>)
Co	0,0000	0,0000	0,0000	1,50 Å ²	1,15 Å ²	2,25 Å ²
Hg	,4288	,4559	-,2423	1,62	1,60	3,00
S(1)	,4110	,1617	-,3305	2,00	2,35	2,90
S(2)	,4376	,7094	-,3445	2,20	2,90	3,40
S(3)	,2545	,4872	-,0007	1,80	2,47	2,80
N(1)	,1340	,0745	-,1785	2,20	3,20	3,55
N(2)	,7785	,8700	-,1612	2,50	1,55	3,10
N(3)	,1385	,7955	,0040	0,70	1,10	4,50
C(1)	,2535	,1105	-,2440	3,65	2,60	4,00
C(2)	,6485	,8032	-,2330	1,05	3,05	3,25
C(3)	,1830	,6670	,0035	2,00	2,00	2,00
C(4)	-,0718	,5420	-,3600	4,00	4,00	4,00
C(5)	-,0380	,3830	-,4080	4,00	4,00	4,00
C(6)	,0265	,3420	-,5555	4,00	4,00	4,00

Die Anisotropie des Hg-Atoms wurde berücksichtigt durch Annahme von zwei Atomen mit je halbem Gewicht an

<i>h</i> <i>h</i> 0,	<i>x</i> ± 0,0163,	<i>y</i> ± 0,0020	
0 <i>kl</i> ,		<i>y</i> ± 0,0041,	<i>z</i> ± 0,0177
<i>h</i> 0 <i>l</i> ,	<i>x</i> ± 0,0060		<i>z</i> ± 0,0152

Beschreibung der Struktur. Die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die Figuren 2, 3 und 4 zeigen die Kristallstruktur in Projektion auf die (100)-, (010)- und (001)-Ebenen.

Das Co-Atom ist von sechs N-Atomen in einer fast oktaedrischen Anordnung umgeben; die N-Co-N-Winkel sind alle nahe bei 90°, und die Co-N-Abstände weichen nicht mehr als eine Standardabweichung von ihrem Mittelwert ab. Dieser mittlere Abstand

Tabelle 4. *Interatomare Abstände und Winkel*

Abstand	(Å)	Winkel	
Co-N(1)	2,17	N(1)-Co-N(2)	87°
Co-N(2)	2,08	N(1)-Co-N(3)	90°
Co-N(3)	2,09	N(2)-Co-N(3)	88°
N(1)-C(1)	1,20	Co-N(1)-C(1)	160°
N(2)-C(2)	1,11	Co-N(2)-C(2)	171°
N(3)-C(3)	1,16	Co-N(3)-C(3)	167°
C(1)-S(1)	1,60	N(1)-C(1)-S(1)	179°
C(2)-S(2)	1,76	N(2)-C(2)-S(2)	176°
C(3)-S(3)	1,64	N(3)-C(3)-S(3)	177°
S(1)-Hg	2,455	C(1)-S(1)-Hg	96°
S(2)-Hg	2,424	C(2)-S(2)-Hg	98°
S(3)-Hg'	2,719	C(3)-S(3)-Hg	105°
S(3)-Hg	2,855	C(3)-S(3)-Hg'	104°
Hg-C(5)	3,52	S(1)-Hg-S(2)	140°
Hg-C(6)	3,66	S(3)-Hg-S(3')	83°
Hg-C(4)	4,15	S(1)-Hg-S(3)	106°
		S(1)-Hg-S(3')	101°
S(1)-S(2')	3,57	S(2)-Hg-S(3)	109°
S(1)-S(1')	4,13	S(2)-Hg-S(3')	102°

von 2,11 Å ist bedeutend länger als der Co-N-Abstand von 1,92 Å in der tetraedrisch koordinierten blauen Verbindung $[\text{CoHg}(\text{SCN})_4]$ [5].

Obwohl die Stöchiometrie einem Verhältnis von 3 S : 1 Hg entspricht, ist jedes Hg-Atom nicht mit drei, sondern mit vier S-Atomen verknüpft, wovon je zwei mit einem anderen Hg-Atom geteilt werden. Die Abstände von Hg zu diesen Brückenatomen (Hg-S; 2,72; 2,86 Å) sind bedeutend länger als diejenigen zu den andern zwei S

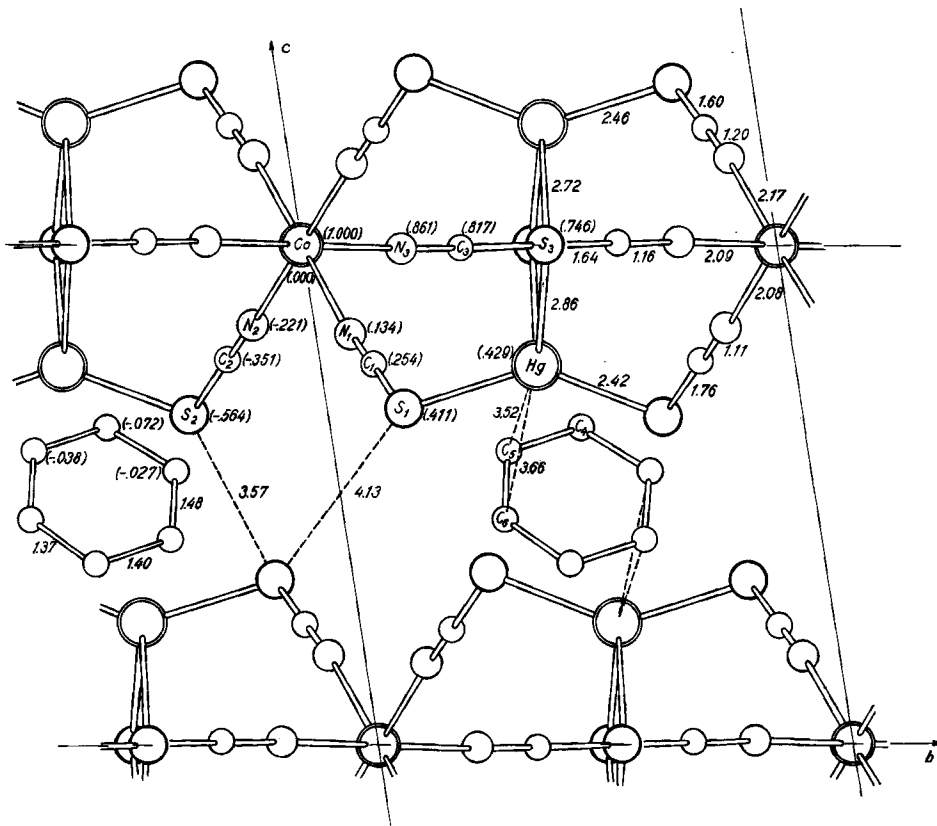


Fig. 2. Darstellung der Struktur in der (100)-Projektion

(Hg-S; 2,42; 2,46 Å. Vgl. Hg-S, 2,56 Å in $[\text{CoHg}(\text{SCN})_4]$). Betrachten wir lediglich die zwei nächsten Nachbarn, so finden wir 2-Koordination für Hg^{II} mit einem S-Hg-S-Winkel von 140° . Die zwei zusätzlichen Brückenatome vervollständigen eine sehr verzerrte tetraedrische Koordination um Hg, deren Symmetrie nicht höher als $mm2$ (C_{2v}) sein kann; die zwei extremen Winkel sind 140° (ungeteilte S) und 83° (geteilte S). Wenn wir die Abweichung von der Linearität der zwei kurzen Hg-S-Bindungen vernachlässigen, können wir auch die Anordnung der S-Liganden als verzerrt oktaedrisch beschreiben, wobei zwei *cis*-Lagen nicht besetzt sind. In den Richtungen der zwei fehlenden Liganden befinden sich zwei durch die [100]-Translation verwandte Benzol-Molekeln. Eine ist mehr als 4 Å vom betreffenden Hg-Atom entfernt, dagegen haben zwei C-Atome der anderen Benzol-Molekel Abstände von ungefähr 3,6 Å vom Hg. Die

zwei zentrosymmetrisch verwandten C-Atome sind ebenfalls 3,6 Å von einem andern Hg-Atom entfernt.

Da man keinen theoretisch oder experimentell begründeten Wert für den Kontakt-Radius von Hg^{II} kennt, ist es schwer zu sagen, in welchem Masse die $\text{Hg} \dots \text{C}$ -Abstände von 3,6 Å einer bindenden Wechselwirkung entsprechen. In dieser Hinsicht ist es interessant, die Hg-Koordination mit derjenigen in kristallinem HgCl_2 [6] zu ver-

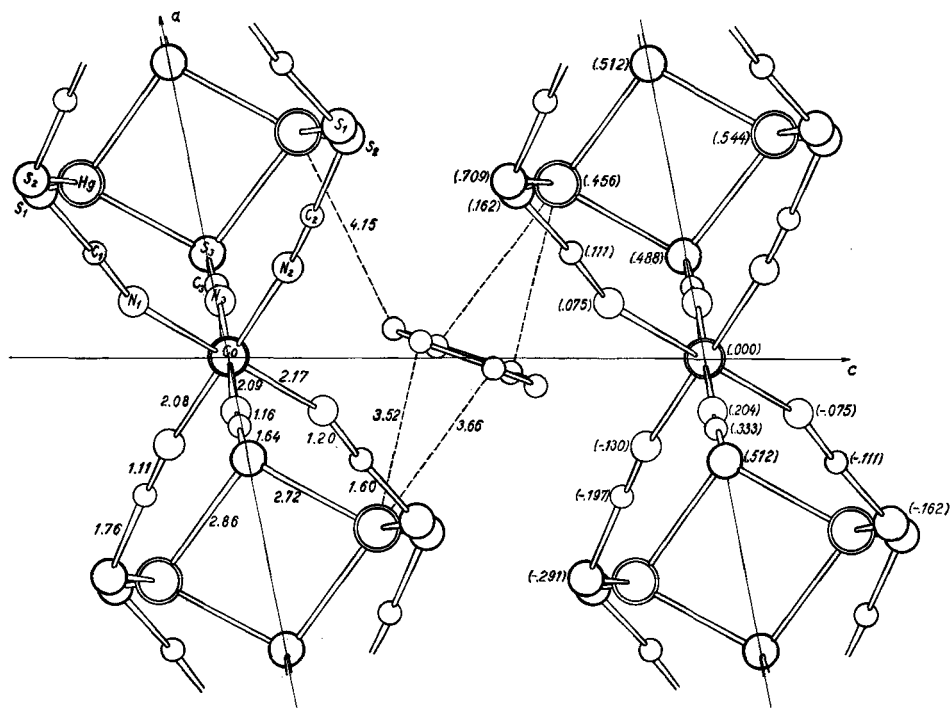


Fig. 3. Darstellung der Struktur in der (010)-Projektion

gleichen. In dieser Verbindung hat jedes Hg-Atom zwei nächste Nachbarn (2,25 Å) mit linearer Cl–Hg–Cl-Anordnung; vier weitere Cl-Nachbarn ($2 \times 3,34$ Å, $2 \times 3,63$ Å) vervollkommen eine sehr verzerrte oktaedrische Koordination. Der längste dieser Abstände ist fast gleich der hier für $\text{Hg} \dots \text{C}$ gefundenen Entfernung, und die Kontakt-Radii von C und Cl sind ebenfalls gleich (1,80 Å) [7]. Wir sehen also, dass die Bindung zwischen Hg und den Benzol-Ringen ungefähr gleich stark sein könnte wie diejenigen zwischen Hg und den am schwächsten gebundenen Cl-Atomen in HgCl_2 . Auf jeden Fall scheint es vernünftig, das Benzol als durch schwache anziehende Kräfte gebunden zu betrachten und nicht durch abstossende (etwa wie bei einer Clathratverbindung). Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass die entsprechende benzol-freie Struktur $[\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6]$ nicht existenzfähig zu sein scheint.

Der Kristall ist aus Schichten der Zusammensetzung $[\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6]$ aufgebaut, die durch die Benzol-Molekeln getrennt sind. Die Struktur einer solchen Schicht ist aus Figur 4 ersichtlich. Die Packung der durch Benzol-Molekeln getrennten Schichten sieht man am besten in Figur 3.

Eine solche Struktur kann sicherlich nur dann stabil sein, wenn Bindungskräfte zwischen dem Benzol und den Hg-Atomen der $[\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6]$ -Schichten wirksam sind. Diese Bindungen sind aber nur schwach, wie die grossen Hg ... C-Abstände zeigen. Die durch Polarisation des Benzols durch die Hg^{2+} -Ionen induzierten Kräfte würden wahrscheinlich für den Zusammenhalt der Schichten genügen, und da aliphatische

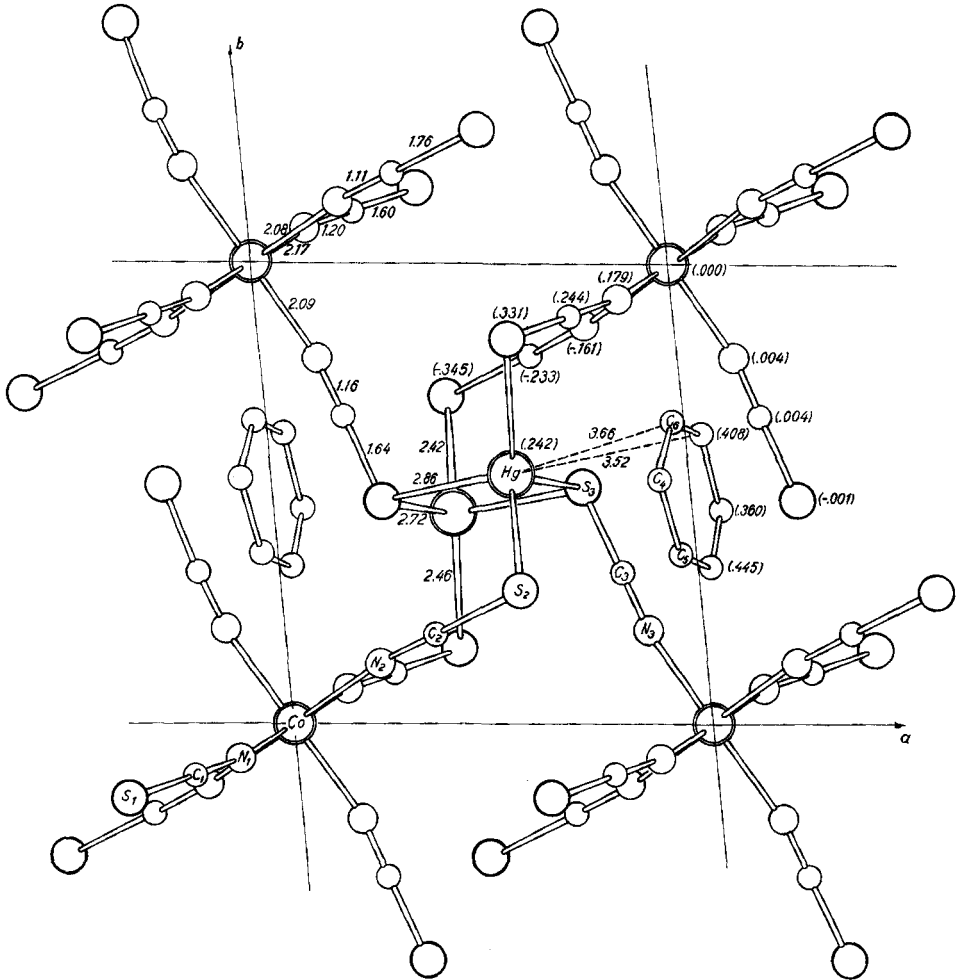


Fig. 4. Darstellung der Struktur in der (001)-Projektion

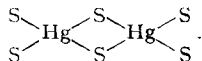
Ringe viel weniger polarisierbar sind, wird es begreiflich, dass man solche nicht einbauen kann. Zwischen den Schichten ist weiterhin noch Platz für ausgedehntere aromatische Systeme, was die Tatsache verständlich macht, dass auch Naphtalin und Anthracen analoge rote Verbindungen bilden wie das Benzol. Die Addukte mit Naphtalin und Anthracen sind viel weniger stabil als die Benzolverbindung und scheinen nicht stöchiometrisch zusammengesetzt zu sein.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, der uns die Kristalle zur Verfügung gestellt hat, auch für die wertvollen Diskussionen.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

SUMMARY

The crystal structure of the pink complex of benzene with hexa-thiocyanato-cobalt(II)-dimercury(II), $[\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6]$, has been determined by X-ray analysis. Layers of the composition $\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6$ are separated by benzene molecules. The Co^{II} ions are coordinated octahedrally by N, the Hg^{II} ions by four S atoms in a very distorted tetrahedral arrangement in which two of the S atoms form mercury bridges,



Each benzene molecule lies between two Hg atoms, the shortest Hg–C distances being about 3.6 Å. The stability of the complex is discussed in terms of polarization binding between benzene and Hg^{II} .

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. BAUR, M. SCHELLENBERG & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **45**, 775 (1962).
 [2] H. P. FRITZ & J. MANCHOT, *Chem. Ber.* **96**, 1891 (1963).
 [3] «International Tables for X-ray Crystallography». Vol. III. Kynoch Press, Birmingham 1962.
 [4] W. COCHRAN, *Acta Crystallogr.* **4**, 81 (1951).
 [5] J. W. JEFFERY, *Acta Crystallogr.* **16**, A66 (1963).
 [6] H. BRAEKKEN & W. SCHOLTEN, *Z. Kristallogr.* **89**, 448 (1934); siehe auch A. F. WELLS, «Structural Inorganic Chemistry», Dritte Auflage, Oxford 1962, S. 893.
 [7] A. I. KITAIGORODSKII, «Organic Chemical Crystallography» Consultants Bureau, New York 1961, S. 7.

209. Die Konfiguration des physiologisch wirksamen 2-Chlor-9-(ω -dimethylaminopropyliden)-thioxanthen

von J. D. Dunitz, H. Eser und P. Strickler

(27. VIII. 64)

1. *Einleitung.* Bei der Suche nach weiteren Psychopharmaceutica zur Behandlung von endogenen Psychosen wurde 2-Chlor-9-(ω -dimethylaminopropyliden)-thioxanthen (I) synthetisiert, das in zwei Isomeren (Smp. 97–98° und Smp. 48–49°) auftritt [1¹]. Das höher schmelzende Isomer erwies sich als biologisch wesentlich aktiver und wird in der Literatur als *trans*-Isomer bezeichnet. Der grosse Abstand des Cl-Atoms von der fraglichen Doppelbindung erschwerte aber eine Abklärung der Konfigurationsverhältnisse nach den üblichen Methoden. Deshalb wurde eine röntgenographische Untersuchung des höher schmelzenden Isomeren durchgeführt.

¹) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1902.