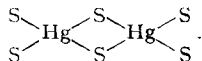


Wir danken Herrn Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, der uns die Kristalle zur Verfügung gestellt hat, auch für die wertvollen Diskussionen.

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 [1]¹⁾. 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.

Tabelle 1. Gemessene F -Werte der Cl- und Br-Verbindung auf

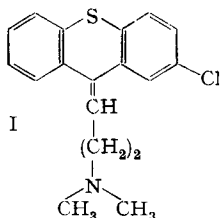
h	k	l	$F_{o_{Br}}$	$F_{o_{Cl}}$	$F_{c_{Cl}}$	h	k	l	$F_{o_{Br}}$	$F_{o_{Cl}}$	$F_{c_{C}}$
0	1	0		71	-92	4	4	0	70		
0	2	0	109	75	-68	4	5	0	73	12	-12
0	3	0	77	16	-26	4	6	0	53	27	-28
0	4	0	164	64	-65	4	7	0	46	21	22
0	5	0	196	106	-95	4	8	0	56	18	17
0	6	0	94	80	80	4	9	0	38	9	11
0	7	0	34	24	-6	4	11	0		4	-7
0	8	0	31	13	-1	4	12	0		14	-14
0	9	0	58	20	24	5	1	0	123	74	-72
0	13	0		11	-13	5	2	0	24		
1	2	0	20	7	-9	5	3	0	30		
1	3	0	22	24	-8	5	4	0	27		
1	4	0	25	14	22	5	5	0	25		
1	5	0	66	48	-47	5	6	0	53	30	28
1	6	0	37	22	22	5	7	0		6	7
1	7	0		3	-9	5	9	0		9	-14
1	8	0		7	-5	5	11	0		4	-4
1	9	0		14	14	6	0	0	164	75	76
2	0	0		24	32	6	1	0	148	67	68
2	1	0	96	17	19	6	2	0		6	-0
2	2	0	22			6	3	0	107	47	-48
2	3	0	92	31	-25	6	4	0	107	32	-36
2	4	0	119	34	-30	6	5	0	72	23	-27
2	5	0	79	17	-16	6	6	0	31	12	-18
2	6	0		3	3	6	7	0	35	14	14
2	7	0	32	7	2	6	8	0	60	28	27
2	8	0	70	29	34	6	10	0		10	13
2	9	0	42	14	12	6	12	0		11	-11
2	10	0		11	-14	7	1	0	55	20	-27
2	11	0		4	-2	7	2	0	65	31	-26
2	13	0		11	-11	7	4	0	50	27	-24
3	2	0	105	64	-63	7	5	0	29	14	14
3	4	0	51	43	41	7	6	0	30	12	7
3	5	0	21			7	7	0	30	11	11
3	7	0		9	8	7	9	0		8	-11
3	8	0		10	-9	8	0	0	129	55	45
3	9	0		4	6	8	1	0	44		
3	11	0		4	7	8	2	0		7	-3
4	0	0	38	38	-40	8	3	0	37		
4	1	0	82			8	4	0	94	33	-32
4	2	0	53	23	28	8	5	0	55	11	-19
4	3	0	91	32	-30	8	7	0	51	33	28

ungefähr absolutem Maßstab. Berechnete F -Werte der Cl-Verbindung

h	k	l	F_{oBr}	F_{oCl}	F_{cCl}	h	k	l	F_{oBr}	F_{oCl}	F_{cCl}
8	9	0	45	21	20	12	9	0		7	11
8	10	0		16	-16	12	11	0		4	-4
8	12	0		9	-10	13	1	0	47	18	-19
9	1	0	88	57	-56	13	2	0	58	19	-25
9	2	0		17	14						
9	3	0	53	20	-17	13	4	0	30		
9	5	0		9	8	13	5	0		10	-12
9	6	0	37	16	17	13	6	0	64	38	36
9	7	0		12	-15	13	8	0		13	-9
9	8	0	40	21	19	13	11	0		7	-10
9	9	0		4	-4	13	12	0		4	6
9	11	0		4	-3	14	0	0		11	-13
9	12	0		4	-2	14	1	0	59	27	29
9	13	0		4	-2	14	3	0	61	33	-32
10	0	0	93	29	32	14	4	0	36	8	-4
10	1	0		23	-22	14	5	0		14	12
10	3	0		18	24	14	7	0		7	10
10	4	0	87	34	-34	14	9	0		7	-9
10	5	0	46	10	-11	15	1	0	39	13	-15
10	7	0		12	-22	15	2	0	53	23	-23
10	9	0	39	23	26	15	3	0	36	8	-10
10	11	0		11	-8	15	5	0	37	19	17
11	1	0		26	27	16	3	0	37	18	-18
11	2	0	53	16	-17	16	4	0		7	5
11	3	0	72	33	-28	16	7	0		7	9
11	4	0		13	12	17	1	0	33		
11	5	0		17	-12	17	2	0	33		
11	6	0	44	14	19	17	3	0	42	18	-19
11	7	0	57	33	31	17	5	0		16	16
11	8	0		4	1	17	8	0		11	11
11	9	0		22	-24	17	9	0		6	-10
11	11	0		7	-8	17	10	0		8	-8
11	12	0		7	0	18	2	0		10	8
11	13	0		3	5	18	4	0		11	-13
12	0	0	113	58	59	19	1	0	28	10	-14
12	1	0		12	-9	19	3	0		11	-10
12	2	0		12	12	20	2	0		19	-16
12	4	0	71	28	-28	20	3	0		19	19
12	5	0	48	21	-28	20	4	0		11	-11
12	6	0	32	19	17	20	8	0		8	-9
12	7	0		13	-14	20	9	0		4	9
12	8	0	37	9	8	21	3	0		9	-7
						21	4	0		8	3

2. *Kristallographische Daten.* 2-Chlor-9-(ω -dimethylaminopropyliden)-thioxanthen, $C_{18}H_{18}NSCl$, Molekulargewicht 315,85. Orthorhombische, gelbliche, prismenförmige Kristalle. Smp. 97–98°. $a = 19,43 \text{ \AA}$, $b = 10,81 \text{ \AA}$, $c = 7,82 \text{ \AA}$, $V = 1643 \text{ \AA}^3$, $D_m = 1,26$, $Z = 4$, $D_x = 1,277$.

2-Brom-9-(ω -dimethylaminopropyliden)-thioxanthen, $C_{18}H_{18}NSBr$, Molekulargewicht 360,31. Orthorhombische, gelbliche, prismenförmige Kristalle. Smp. 92–93°. $a = 19,60 \text{ \AA}$, $b = 11,04 \text{ \AA}$, $c = 7,84 \text{ \AA}$, $V = 1696 \text{ \AA}^3$, $D_m = 1,42$, $Z = 4$, $D_x = 1,411$.



Für beide Kristalle führten die systematischen Auslöschungen ($0kl$ mit l ungerade, $h0l$ mit h ungerade) zu den zwei möglichen Raumgruppen $Pca2_1$ (C_{2v}^3) oder $Pcam$ (D_{2h}^{11}). Da für $Pcam$ mit $Z = 4$ ein molekulares Symmetrieelement m , 2 oder $\bar{1}$ erforderlich ist, haben wir $Pca2_1$ als die zutreffende Raumgruppe angenommen. Die vermutete isomorphe Verwandtschaft der Kristalle wurde durch die Strukturanalyse bestätigt.

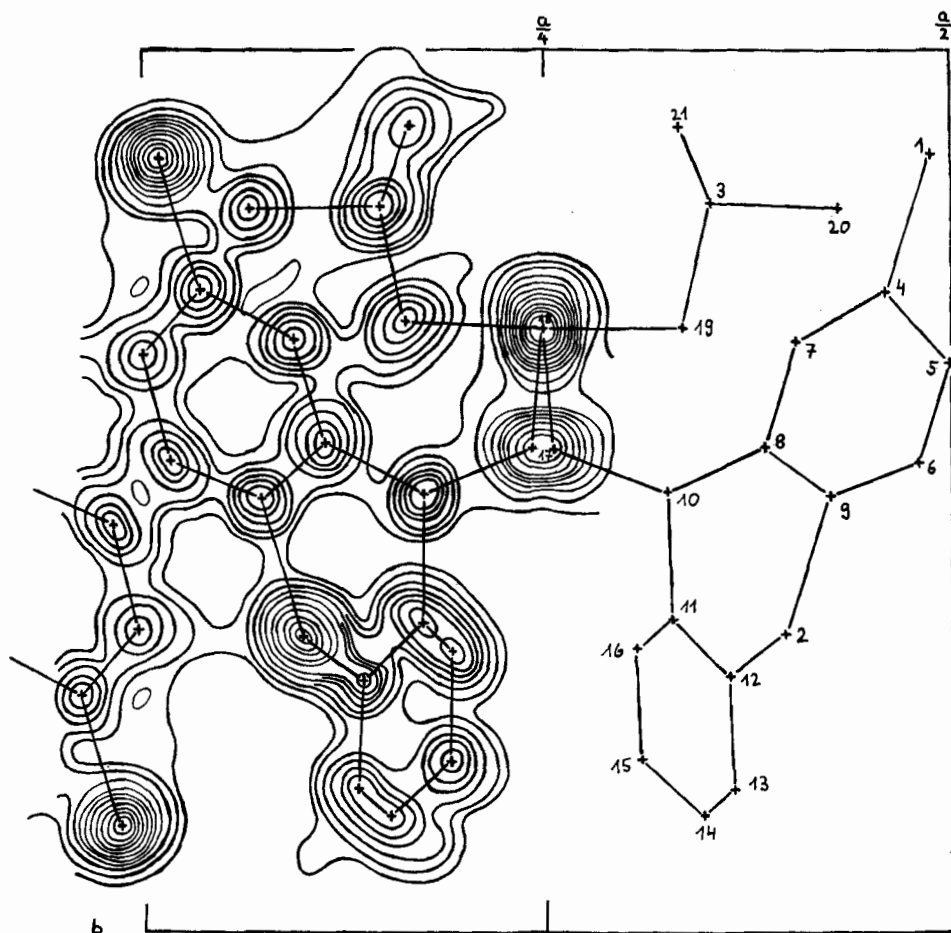
Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30°-Präzessionsaufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) bestimmt. Die Fehlergrenzen liegen bei 0,2%, die hauptsächlich durch apparative Ungenauigkeiten bedingt sind.

Tabelle 2. x - und y -Koordinaten der Cl -Verbindung mit den für die Rechnung verwendeten Temperaturfaktorparametern

Atom	Nr.	x	y	B (\AA^2)
Cl	1	0,012	0,123	4,0
S	2	0,100	0,659	4,0
N	3	0,149	0,180	4,0
C	4	0,037	0,264	4,0
C	5	0,001	0,346	4,0
C	6	0,017	0,468	4,0
C	7	0,096	0,334	4,0
C	8	0,117	0,452	4,0
C	9	0,077	0,507	4,0
C	10	0,178	0,500	3,25
C	11	0,169	0,634	4,0
C	12	0,135	0,717	3,5
C	13	0,133	0,850	4,0
C	14	0,165	0,885	4,5
C	15	0,198	0,810	3,5
C	16	0,195	0,679	3,25
C	17	0,240	0,450	4,0
C	18	0,250	0,309	3,25
C	19	0,164	0,302	4,0
C	20	0,070	0,181	4,0
C	21	0,165	0,087	3,5

3. *Intensitäten*. Die Untersuchung sollte allein die Stellung der Seitenkette, *cis* oder *trans* zum Halogenatom, abklären. Auf Grund der kurzen kristallographischen *c*-Achse wurde vermutet, dass eine Projektion entlang der *c*-Achse die gewünschte Information liefern könnte. Die Intensitäten wurden deshalb nur an der Schicht $hk0$ gemessen. Mit Molybdän-Strahlung (Zr-Filter) wurden von beiden Verbindungen je 3 Aufnahmen mit abgestufter Belichtungszeit gemacht. Zur Ausmessung der Intensitäten stand ein Double-Beam-Recording-Microdensitometer zur Verfügung. Bei der Cl-Verbindung hatten 155, bei der Br-Verbindung 94 Reflexe eine messbare Intensität. Von diesen waren 81 gemeinsame Reflexe gemessen worden.

4. *Strukturanalyse*. Für beide Verbindungen wurde mit den vorhandenen Daten eine PATTERSON-Projektion gerechnet. Maxima traten in beiden Fällen an denselben



Elektronendichteverteilung für das physiologisch aktive, höher schmelzende Isomere von 2-Chlor-9-(ω -dimethylaminopropyliden)-thioxanthen. Projektion entlang der kürzesten kristallographischen Achse. Äquidistanz 1 e, bei Cl und S 2 e.

Stellen auf. Der Vergleich ihrer Höhen ergab die Lage des Halogenatoms. Die Lage des S-Atoms war hier nicht eindeutig zu ermitteln.

Die Ähnlichkeit der beiden PATTERSON-Projektionen bestätigte die Isomerie der Kristalle. Da die (001)-Projektion zentrosymmetrisch ist (Ebenengruppe pmg) wurden den F -Werten die Vorzeichen auf Grund der Methode der isomorphen Ersetzung zugewiesen. Für die Br-Verbindung konnte das Vorzeichen von 74 F -Werten eindeutig bestimmt werden. In allen Fällen stimmte dieses mit demjenigen überein, wie es allein aus der Bromlage ermittelt wurde.

Mit diesen 74 F -Werten wurde eine FOURIER-Synthese für die Br-Verbindung gerechnet. Aus der Elektronendichteverteilung konnten für sämtliche Atome ungefähre x - und y -Koordinaten erhalten werden. Es zeigte sich später, dass die Lagen der beiden Methylgruppen wesentliche Änderungen erforderten. Die Verfeinerung wurde mit den umfangreicheren Cl-Daten durchgeführt. Mit Hilfe von aufeinanderfolgenden F_o - und (F_o - F_c)-Synthesen wurden die Lage- und isotropen Temperaturfaktorparameter bis auf einen R -Wert von 14,9% verfeinert.

Tabelle 1 enthält eine Liste der F_o -Werte für beide Kristalle neben den F_c -Werten, die für die Cl-Verbindung auf Grund der Lage- und Temperaturfaktorparameter (vgl. Tab. 2) berechnet wurden.

Die letzte mit den Cl-Daten berechnete Elektronendichteverteilung ist in der Figur dargestellt. Sie ergibt eindeutig, dass in der untersuchten Verbindung die Seitenkette in *cis*-Stellung zum Cl-Atom steht.

SUMMARY

X-ray crystal structure analysis of 2-chloro-9-(ω -dimethylamino-propyliden)-thioxanthene shows that the physiologically active, higher melting isomer (M. p. 97–98°) has the side chain in *cis*-configuration to the chlorine substituent.

Laboratorium für organische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. E. BONVICINO *et al.*, J. org. Chemistry 26, 2383 (1961).
[2] P. V. PETERSEN *et al.*, Arzneimittel-Forsch. 8, 395 (1958).
-