

Metallkomplexe in Biologie und Medizin, IV<sup>[1]</sup>**Darstellung und Kristallstruktur von Bis(2-aminoethanthiolato)bismut(III)-nitrat-Monohydrat**

Wolfgang A. Herrmann\*, Paul Kiprof, Wolfgang Scherer und Liba Pajdla

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 11. Mai 1992

**Key Words:** Bismuth complexes / 2-Aminoethanethiol**Metal Complexes in Biology and Medicine, IV<sup>[1]</sup>. – Synthesis and Structure of Bis(2-aminoethanethiolato)bismuth(III) Nitrate Monohydrate**

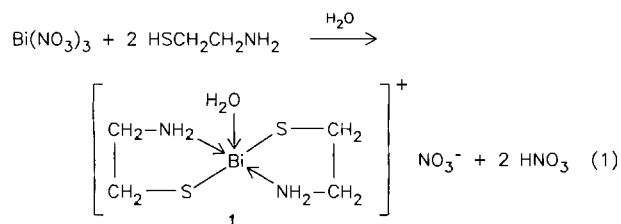
Reaction of bismuth(III) nitrate with 2-aminoethanethiol results in the formation of bis(2-aminoethanethiolato)bismuth(III) nitrate monohydrate (**1**), the solid-state structure of which has been established by single-crystal X-ray diffraction. The bidentate chelating ligand leads to the formation of

$\overline{\text{BiSCCN}}$  five-membered rings. Due to interaction of neighbouring units via Bi–S bonds, a polymeric three-dimensional structure results in the crystal lattice. The bismuth atom has an eightfold coordination with two coordination sites being provided by sulphur atoms of adjacent molecules.

*N,S*-Chelatliganden haben sich als Antidote bei Schwermetallvergiftungen bewährt<sup>[2]</sup>. Bei hinreichender Kenntnis der Kinetik und Substratspezifität können akut toxische Metall-Ionen mit Hilfe mehrzähliger Chelat-Liganden komplexiert und aus dem Körper ausgetragen werden (z. B. Sulfactin®, Dimaval®, Metalcaptase®)<sup>[3]</sup>. Erfordernisse sind hohe Komplexstabilität und Selektivität des Chelatliganden bezüglich des toxischen Metall-Ions. 2-Aminoethanthiol ist der einfachste *N,S*-Chelatligand. Aus Interesse an der pharmakologischen Wirkung bismuthaltiger Ulcus-Präparate<sup>[1]</sup> haben wir Sulfhydryl-Komplexe hergestellt und berichten hier über Herstellung und Kristallstruktur eines Bismut(III)-Komplexes von 2-Aminoethanthiol.

**Darstellung**

Setzt man in wässriger Lösung Bismut(III)-nitrat mit 2-Aminoethanthiol im Molverhältnis 1:3 um, so entsteht nach Gl. 1 eine goldgelbe Lösung, aus der nach einigen Tagen gelbliche, feine Nadeln der analytischen Zusammensetzung  $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) kristallisieren; **1** zersetzt sich an Licht, so daß die Kristallisation unter Lichtabschluß erfolgen muß.



Bismut(III)-Komplexe von 2-Aminoethanthiol sind bisher nicht bekannt, obwohl viele andere beständige Koordina-

tionsverbindungen dieses Liganden und seiner Derivate isoliert wurden<sup>[4–6]</sup>. In den Kristallstrukturen dieser Komplexe liegt das Zentralmetall über das Schwefel- und das Stickstoff-Atom zweizählig chelatisiert vor. Infolge *N/S*-Koordination werden Fünfringe  $\overline{\text{BiSCCN}}$  gebildet, die z. B. auch in der Koordinationschemie von Carboxylat-Liganden bei Bismut(III) bevorzugt sind<sup>[1]</sup>. Die Komplexverbindungen selbst eignen sich bei einer Vielzahl von Metall-Ionen als Ligandensysteme und bilden auf diese Weise polynucleare Komplexe unterschiedlicher Koordinationsgeometrie<sup>[7–9]</sup>. Trotz des Überschusses an 2-Aminoethanthiol werden bei der Umsetzung mit  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  nur zwei Moläquivalente des Liganden verbraucht. Diese Beobachtung macht man auch bei anderen Bismut-Verbindungen mit Schwefel-haltigen Chelatliganden<sup>[10–12]</sup>.

**Kristallstruktur**

Ausgehend von der in Abb. 1 dargestellten Grundeinheit sei die polymere Struktur der Titelverbindung erläutert. Das Bismut-Ion ist unter Bildung von  $\overline{\text{BiSCCN}}$ -Fünfringsystemen durch zwei anionische 2-Aminoethanthiol-Liganden **a** und **b** chelatisiert; ferner befinden sich die Sauerstoff-Atome des Wasser-Moleküls und des Nitrat-Ions im näheren Koordinationsbereich des Bismut-Ions. Es resultiert somit zunächst ein 6fach koordiniertes Bismut-Ion. Berücksichtigt man die Weiterverknüpfung dieser Grundeinheit, so erweitert sich die Koordinationssphäre: Zwei 2-Aminoethanthiol-Liganden **a'** und **b'** benachbarter Einheiten (Symmetrioperation:  $-x, -y, -z$ ), die über ihre Schwefel-Atome das Bismut-Ion koordinieren, führen zur Koordinationszahl 8, die bisher nur in einigen wenigen strukturell charakterisierten Bismut-Verbindungen zu finden ist<sup>[13–14]</sup>. Es resultieren  $\text{Bi}_2\text{S}_2$ -Vierringsysteme jeweils benachbarter Grundeinheiten,

die für diese Verbindungsklasse wiederum charakteristisch sind<sup>[10,12]</sup> (Abb. 2).

Im Festkörper werden über diese  $\text{Bi}_2\text{S}_2$ -Vierringsysteme benachbarte Grundeinheiten zu polymeren Ketten verknüpft. In Abb. 3 sind vier verknüpfte Grundeinheiten dar-

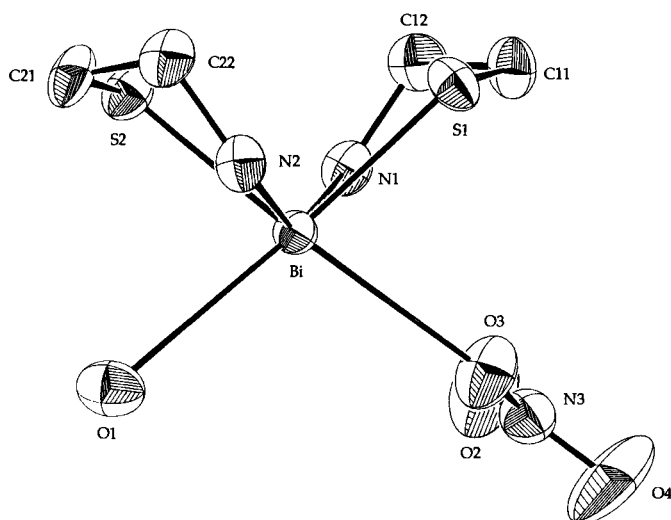


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit in der Kristallstruktur von  $\text{Bi}[(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1); die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]:  $\text{Bi}(1) - \text{S}(1)$  254.9(2),  $\text{Bi}(1) - \text{S}(2)$  258.9(2),  $\text{Bi}(1) - \text{N}(1)$  246.2(5),  $\text{Bi}(1) - \text{N}(2)$  245.5(6),  $\text{Bi}(1) - \text{O}(1)$  310.7(6),  $\text{Bi}(1) - \text{O}(3)$  300.4(6),  $\text{Bi}(1) - \text{S}(2')$  351.7(2),  $\text{Bi}(1) - \text{S}(1')$  355.0(2),  $\text{S}(1) - \text{C}(11)$  183.3(7),  $\text{C}(11) - \text{C}(12)$  150.0(1),  $\text{C}(12) - \text{N}(1)$  146.8(9),  $\text{S}(2) - \text{C}(21)$  182.1(8),  $\text{C}(21) - \text{C}(22)$  152(1),  $\text{C}(22) - \text{N}(2)$  149.2(9),  $\text{N}(3) - \text{O}(2)$  123.8(9),  $\text{N}(3) - \text{O}(3)$  124.8(8),  $\text{N}(3) - \text{O}(4)$  121.7(9);  $\text{S}(1) - \text{Bi} - \text{S}(1')$  78.46(5),  $\text{S}(2) - \text{Bi} - \text{S}(2')$  78.99(5),  $\text{N}(1) - \text{Bi} - \text{S}(1)$  77.5(1),  $\text{N}(2) - \text{Bi} - \text{S}(2)$  77.5(1),  $\text{S}(2) - \text{Bi} - \text{S}(1)$  100.18(6),  $\text{S}(2) - \text{Bi} - \text{N}(1)$  79.6(1),  $\text{S}(2) - \text{Bi} - \text{N}(2)$  77.5(1),  $\text{S}(2') - \text{Bi} - \text{S}(1')$  117.82(4),  $\text{O}(3) - \text{Bi} - \text{O}(1)$  111.6(2),  $\text{Bi} - \text{S}(1) - \text{C}(11)$  100.2(3),  $\text{Bi} - \text{S}(2) - \text{C}(21)$  99.1(2),  $\text{Bi} - \text{N}(2) - \text{C}(22)$  112.4(4).

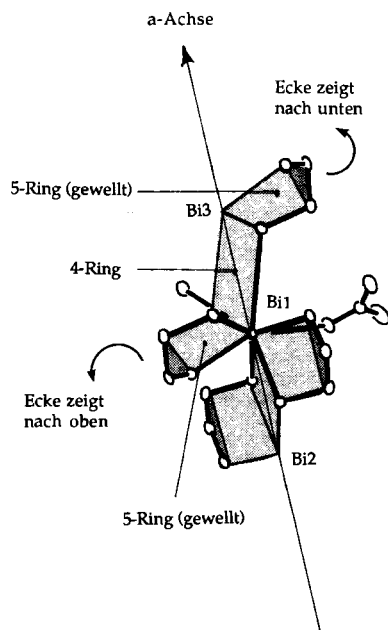


Abb. 2. Vollständige Koordinationssphäre des Bismut-Ions im  $N,S$ -Chelatkomplex 1; neben der asymmetrischen Einheit ist die Koordination der Schwefel-Atome aus benachbarten asymmetrischen Einheiten dargestellt; links ist die *envelope*-Konformation der Fünfringstrukturen, rechts die Bezeichnung der Atome in den verschiedenen asymmetrischen Einheiten dargestellt

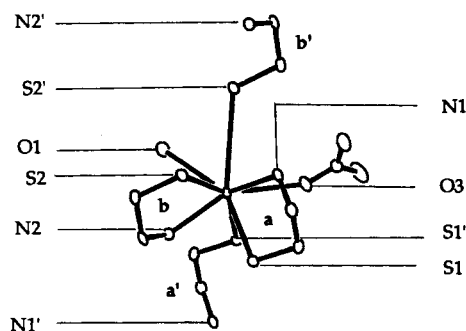
gestellt. Die Vierringe sind durch Schattierung hervorgehoben. Weiter ist zu erkennen, daß die 2-Aminoethanthiolato-Liganden zusammen mit dem Bismut-Ion gewellte Fünfringe bilden, die an jeweils gegenüberliegenden Seiten der formulierten  $\text{Bi}_2\text{S}_2$ -Vierringsysteme sitzen. Man erhält formal ein anelliertes Ringsystem A, A' von jeweils zwei gewellten Fünfringen und einem zentralem Vierring. Dabei ist die Abfolge der mit A, A' bezeichneten Ringe entlang der Ketten alternierend. Die Mittelpunkte der  $\text{Bi}_2\text{S}_2$ -Vierringe sind kristallographische Inversionszentren (Abb. 3).

Die Ketten verlaufen im Kristall parallel zur kristallographischen  $a$ -Achse. Die Kettenanordnung innerhalb der Elementarzelle zeigt Abb. 4.

Die  $\text{Bi} - \text{S}$ -Abstände in den Grundeinheiten [ $\text{Bi}(1) - \text{S}(1)$  254.9(2) pm,  $\text{Bi}(1) - \text{S}(2)$  258.9(2) pm] sind deutlich kürzer als die Summe der Radien von  $\text{Bi}^{3+}$ - und  $\text{S}^{2-}$ -Ionen (301 pm) und liegen im Bereich kovalenter  $\text{Bi} - \text{S}$ -Bindungslängen<sup>[15,16]</sup>. Die  $\text{Bi} - \text{S}'$ -Abstände zu Schwefel-Atomen benachbarter Einheiten sind deutlich größer [ $\text{Bi}(1) - \text{S}(1')$  355.0(2) pm,  $\text{Bi}(1) - \text{S}(2')$  351.7(2) pm]. Sie haben somit nur schwach koordinativen Charakter. Der Vergleich der Bindungswinkel ergibt, daß sowohl die  $\text{Bi} - \text{S} - \text{Bi}$ -Bindungswinkel der beiden Vierringe als auch die  $\text{N} - \text{Bi} - \text{S}$ -Bindungswinkel der beiden Fünfringsysteme paarweise annähernd gleich sind [Tetracyclus  $\text{BiS}_2\text{BiS}$ :  $\text{S}(1) - \text{Bi} - \text{S}(1')$  78.46(5)°,  $\text{S}(2) - \text{Bi} - \text{S}(2')$  78.99(5)°; Pentacyclus  $\text{BiSCCN}$ :  $\text{N}(1) - \text{Bi} - \text{S}(1)$  77.5(1)°,  $\text{N}(2) - \text{Bi} - \text{S}(2)$  77.5(1)°]. Beide Aminoethanthiolato-Liganden üben offensichtlich gleiche Koordinationsfunktionen aus.

### NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung bestätigt die in der Kristallstruktur festgestellte cyclische Anordnung der Aminoethanthiolato-Liganden sowie die Erhal-



tung dieser Koordinationsgeometrie in Lösung. Während reines 2-Aminoethanthiol im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Triplets für die Methylen-Protonen zeigt, sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1** höherer Ordnung, d. h. die Protonen sind

chemisch nicht mehr äquivalent. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entspricht einem  $\text{AA}'\text{MM}'$ -System mit geminalen ( $^2J$ ) und vicinalen Kopplungen ( $^3J$ ) der Kerne. Die Signale der Amin-Protonen sind nicht zu beobachten, da diese mit dem Lö-

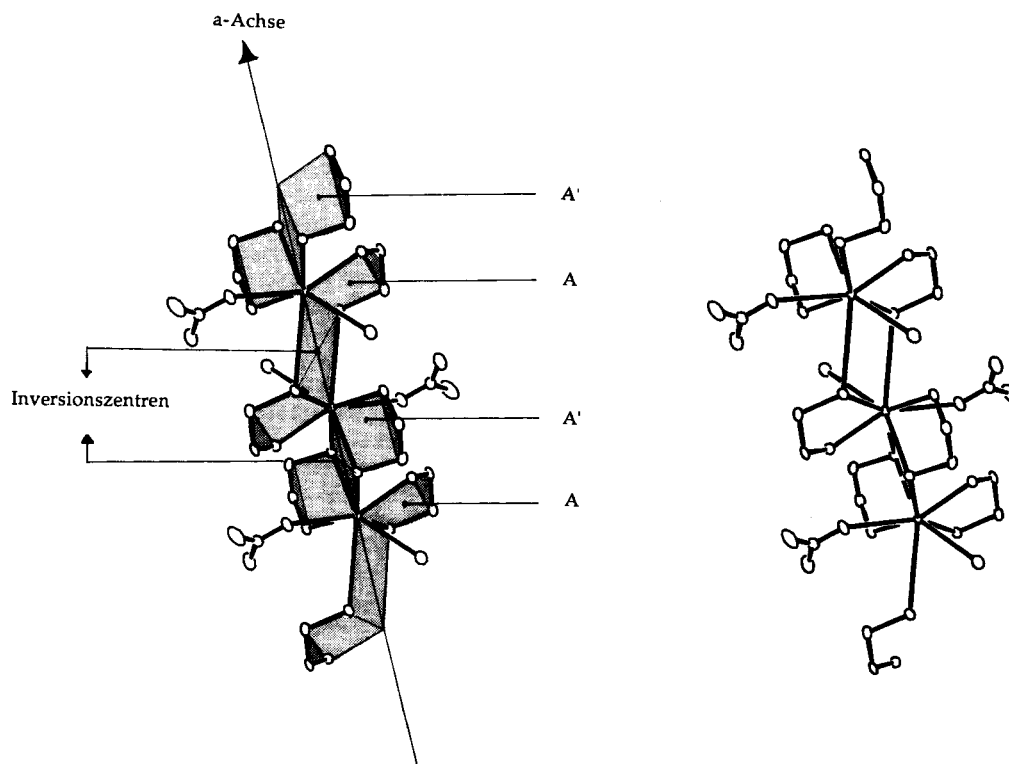


Abb. 3. Ausschnitt aus einem Kettenstrang der Kristallstruktur von **1** in Richtung der kristallographischen  $a$ -Achse; schattierte Flächen stellen die  $\text{Bi}_2\text{S}_2$ -Vierringsysteme dar

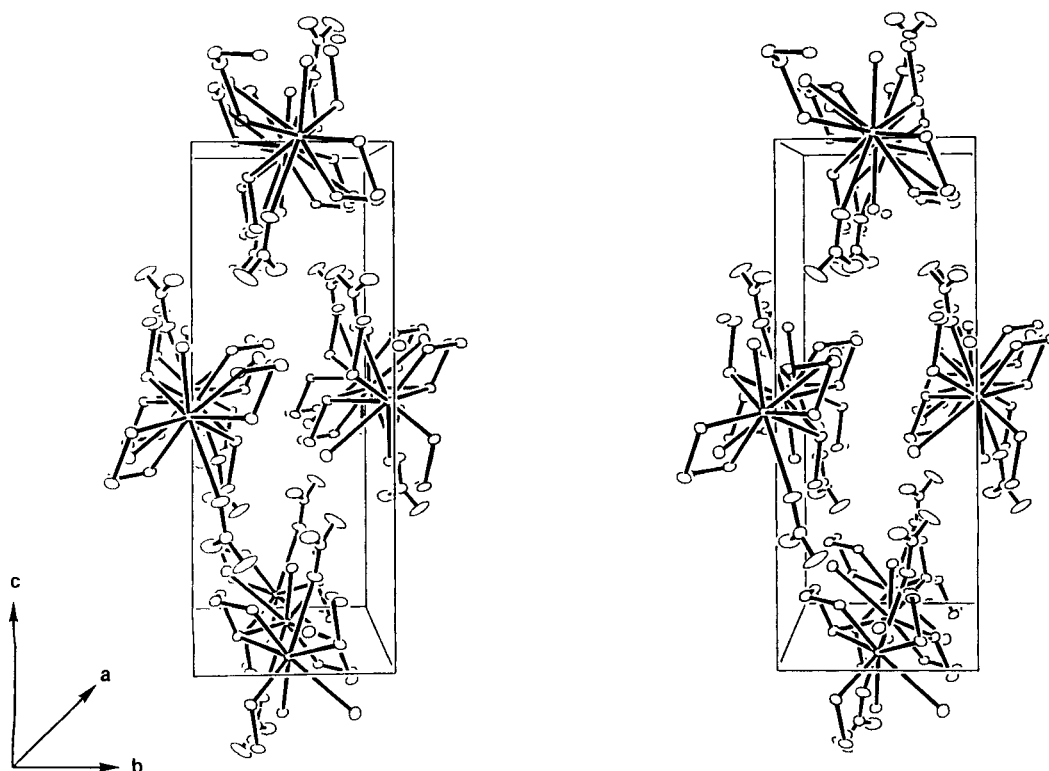


Abb. 4. Elementarzelle der Titelverbindung  $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**)

sungsmittel austauschen. Aufgrund einer Spektrensimulation ergeben sich folgende Kopplungskonstanten:  $^2J_{\text{HA,HA}'} = -13.0$  Hz,  $^3J_{\text{HA,HA}'} = 2.0$  Hz,  $^3J_{\text{HA,HA}'} = 8.0$  Hz.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, wofür wir an dieser Stelle danken.

## Experimenteller Teil

**Bis(2-aminoethanthiolato)bismut(III)-nitrat-Monohydrat (1):** Man löst 2.43 g (5.00 mmol)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 14 ml Wasser und 6 ml Eisessig. Unter Rühren werden 1.20 g (15.0 mmol) 2-Aminoethanthiol als Feststoff auf einmal zugegeben. Dann wird noch ca. 10 min gerührt. Unlösliches wird über Glaswolle abfiltriert. Die goldgelbe Lösung wird bei 4°C der Kristallisation überlassen. Die nach 10 d erhaltenen gelben Nadeln werden mit Aceton und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet; 1 ist in Wasser sehr gut löslich, Schmp. 180°C (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 20°C):  $\delta = 3.83$  (m, 4H), 3.92 (m, 4H).

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{BiN}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (441.27) Ber. C 10.98 H 3.20 N 9.52 S 14.53  
Gef. C 11.35 H 2.84 N 10.23 S 14.57

**Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:** Gelber, unregelmäßiger Nadelabschnitt; systematische Auslöschungen:  $h0l$  ( $l = 2n + 1$ ) und  $0k0$  ( $k = 2n + 1$ ); Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Die Gitterkonstanten wurden durch least-squares-Verfeinerungen aus 25 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln ( $39.856^\circ < 2\theta < 58.882^\circ$ ) ermittelt:  $a = 950.8(2)$ ,  $b = 691.2(1)$ ,  $c = 1806.7(3)$  pm;  $\beta = 95.58(1)^\circ$ ;  $V = 1181 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; Summenformel:  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{BiN}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (441.26);  $Z = 4$ ;  $F_{000} = 824$ ;  $\rho(\text{ber.}) = 2.48$  g · cm<sup>-3</sup>. — Datensammlung: Enraf-Nonius CAD-4; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.07$  pm); Graphit-Monochromator;  $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Meßbereich:  $1.0^\circ < \theta < 30.0^\circ$ ;  $\omega$ -Scan; Scan-Breite  $(1.00 + 0.30 \cdot \tan \theta)^\circ \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung;  $t(\text{max}) = 90$  s; Orientierungskontrolle durch je 3 Kontrollreflexe alle 200 Reflexe. — Strukturlösung und Verfeinerung: 3897 gemessene Reflexe  $h$  ( $-13/0$ ),  $k$  ( $0/9$ ),  $l$  ( $-25/25$ ); 2601 unabhängige Reflexe, davon 1992 mit  $I > 2 \cdot \sigma(I)$  und 128 Parameter full-matrix-least-squares-verfeinert; Reflex/Parameter-Verhältnis 15.56; alle 14 Schwer-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren; Patterson-Methodc und Differenz-Fourier-

Tab. 1. Atomkoordinaten und  $U_{\text{eq}}$ -Werte des Bismut-Komplexes 1; ( $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j [\text{\AA}^2]$ )

Atom	x/a	y/b	z/c	U (eq)
Bi (1)	0.75030 (3)	0.01255 (2)	0.49904 (2)	0.0281
S (1)	0.5633 (2)	0.2693 (2)	0.51510 (9)	0.0381
S (2)	0.9317 (2)	0.2155 (3)	0.43436 (9)	0.037
C (11)	0.6278 (8)	0.365 (1)	0.6069 (4)	0.0431
C (12)	0.7851 (9)	0.386 (1)	0.6139 (4)	0.0461
C (21)	0.8629 (8)	0.176 (1)	0.3379 (4)	0.0461
C (22)	0.7031 (8)	0.192 (1)	0.3277 (3)	0.0415
N (1)	0.8580 (6)	0.2019 (8)	0.6052 (3)	0.0367
N (2)	0.6384 (6)	0.0372 (9)	0.3711 (3)	0.0379
N (3)	0.7058 (7)	-0.3383 (9)	0.2126 (4)	0.0447
O (1)	0.8386 (7)	-0.3234 (8)	0.3990 (3)	0.0525
O (2)	0.8209 (8)	-0.405 (1)	0.2385 (4)	0.0787
O (3)	0.6680 (7)	-0.366 (1)	0.1453 (3)	0.0589
O (4)	0.6278 (9)	-0.252 (1)	0.2508 (4)	0.1043

Technik; anisotrope Zersetzungskorrektur (8.0% über 70 h); empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 152.1$  cm<sup>-1</sup>); Larsons<sup>[17]</sup> Extinktions-Parameter; 32.19. Nur die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome sind in idealer Geometrie berechnet und in die Strukturfaktorberechnung ohne Verfeinerung einbezogen. Anomale Dispersion ist berücksichtigt<sup>[18]</sup>. Shift/error < 0.0001 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichten +2.31 e/Å<sup>3</sup> (98 pm neben Bi) und -2.46 e/Å<sup>3</sup>;  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 3.22\%$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 2.94\%$ ; Tukey- und Prince-Gewichtungsschema<sup>[19]</sup> mit 3 verfeinerten Parametern. Die Restelektronendichte weist auf eine vermutlich unzureichende Absorptionskorrektur hin (eine numerische Absorptionskorrektur führt zu keinem besseren Ergebnis), die möglicherweise die Ursache für den vergleichsweise großen äquivalenten Auslenkungsparameter von O(4) (Tab. 1) ist. Alle Rechnungen erfolgten mit dem CRYSTALS-Programmpaket<sup>[20]</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56506, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Atomkoordinaten und  $U_{\text{eq}}$ -Werte finden sich in Tab. 1.

- [1] III. Mitteilung: P. Kiprof, W. Scherer, L. Pajdla, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 43–46.
- [2] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, 6. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart **1991**, S. 697ff.
- [3] Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie, *ROTE LISTE* **1989**, S. 185ff.; Edition Cantor, Aulendorf **1989**.
- [4] C. Stein, S. Baouma, J. Carlson, C. Cornelius, J. Maeda, C. Weschler, E. Deutsch, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1183–1186.
- [5] G. Colpas, J. Kumar, R. O. Day, J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4779–4788.
- [6] D. Carrillo, P. Gouzerh, Y. Jeannin, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2837–2840.
- [7] D. P. Strommen, K. Baydor, R. S. Czernuszewicz, E. L. Blinn, K. Nakamoto, *Inorg. Chem. Acta* **1982**, *63*, 151–155.
- [8] D.-X. Kang, M. Poor, E. L. Blinn, *Inorg. Chem. Acta* **1990**, *168*, 209–214.
- [9] M. Wieber, D. Wirth, C. Burschka, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, *40B*, 258–262.
- [10] C. Burschka, M. Wieber, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1979**, *34B*, 1037–1039.
- [11] M. G. B. Drew, J. M. Kisenyi, G. R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1723–1726.
- [12] M. Ali, W. R. McWhinnie, A. A. West, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 899–905.
- [13] N. Bertazzi, G. Alonzo, L. P. Battaglia, A. Corradi, G. Pelosi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2403–2405.
- [14] H. Zimmermann, C. D. Carpenter, R. Nitsche, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *B31*, 2003.
- [15] W. Bensch, F. A. Reifler, A. Reller, H. R. Oswald, *Z. Kristallogr.* **1989**, *189*, 169–179.
- [16] R. D. Shanon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [17] Gl. (22) in A. C. Larson, *Crystallographic Computing*, Verlag Munksgaard, Copenhagen, **1969**.
- [18] D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham, **1974**; D. T. Cromer, J. T. Waber, *ibid.*, Bd. IV, Tab. 2.2.B., Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [19] E. Prince, *Mathematical Technical Techniques in Crystallography*, Springer Verlag, Berlin, **1982**.
- [20] D. J. Watkin, P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, *CRYSTALS, User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, **1986**.

[204/92]

CAS-Registry-Nummer

1: 142800-59-7