

Die Kristallstruktur des *trans*-1,2-Di-2-thienyläthens

VON G. RUBAN UND D. ZOBEL

Freie Universität Berlin, Institut für Kristallographie, 1 Berlin 33, Takustr. 6, Deutschland (BRD)

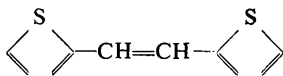
(Eingegangen am 29. Oktober 1974; angenommen am 18. April 1975)

The crystal structure of *trans*-1,2-di-2-thienylethene was determined by X-ray analysis. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/a$ with $a = 10.425$ (5), $b = 7.665$ (7), $c = 5.844$ (4) Å, $\beta = 92.36$ (5)° and two molecules per unit cell. The structure was solved by means of direct phase determination and refined by the full-matrix least-squares method to a final R value of 6.3%. The bond distances are compared with those obtained by HMO calculations.

Einleitung

Die von Kossmehl, Härtel & Manecke (1970) synthetisierten Substanzen 1,2-Di-2-thienyläthen, oligomere 2,5-Thienylenvinylene und das Poly[2,5-thienylenvinylene] zeigen recht interessante Eigenschaften in Bezug auf spektrales Verhalten und elektrische Leitfähigkeit. Gegenüber Stilben, den oligomeren *p*-Phenylenvinylene und dem Poly[*p*-phenylenvinylene] weisen die genannten, analoge Thiophensysteme enthaltenden Verbindungen eine wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeit auf.

Es wurde deshalb zunächst aus dieser Reihe am *trans*-1,2-Di-2-thienyläthen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Sie sollte Aufschluss über den Aufbau des Moleküls sowie die Anordnung der Moleküle zueinander im Kristallverband geben.



Experimentelles

Bei der Synthese des *trans*-1,2-Di-2-thienyläthens und anschließender Umkristallisation aus Xylol wurden blass-gelbliche Kristalle von stäbchenförmigem Habitus

erhalten. Die systematischen Auslöschungen auf Weissenbergaufnahmen führten auf die Raumgruppe $P2_1/a$. Aus dem Elementarzellvolumen und der nach der Schwebemethode gemessenen Dichte (s. Tabelle 1) ergeben sich zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tabelle 1. Kristalldaten

Bruttoformel: $C_{10}H_8S_2$	$a = 10,425 \pm 0,005$ Å
Molekulargewicht: 192	$b = 7,665 \pm 0,007$
Raumgruppe: $P2_1/a$ (C_{2h}^5)	$c = 5,844 \pm 0,004$
$Z = 2$	$\beta = 92,36 \pm 0,05^\circ$
$F(000) = 200$	Zellvolumen = $466,6$ Å ³
$D_{(exp)} = 1,3$ g cm ⁻³ , $D_{(ber)} = 1,347$ g cm ⁻³	
linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 43,7$ cm ⁻¹	für Kupfer $K\alpha$ -Strahlung

Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Intensitäten (nach der Fünfwertmethode) wurden mit nickelgefilterter Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer AED (Siemens) durchgeführt, wobei die Fehler der Gitterkonstanten durch Kleinste-Quadrate-Berechnung ermittelt wurden.

Strukturbestimmung

Aus der statistischen Größenverteilung der Intensitäten und den hieraus berechneten E -Werten ergeben

Tabelle 2. Orts- und Temperatur- ($\times 10^2$) Parameter

In Klammern die auf die letzte ausgedruckte Stelle bezogene Standardabweichung (die u -Werte in Å²). Temperaturparameter sind errechnet nach: $\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{12}hka^*b^* + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{23}klb^*c^*)]$.

	x	y	z	u	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{13}	u_{23}
S(1)	0,3578 (1)	0,6338 (2)	0,3861 (2)		6,23 (9)	6,22 (9)	4,9 (1)	0,27 (6)	-0,53 (6)	-0,81 (6)
C(1)	0,1994 (5)	0,6245 (8)	0,4436 (9)		6,4 (3)	6,0 (3)	5,4 (3)	1,1 (3)	0,9 (2)	0,4 (2)
C(2)	0,3375 (5)	0,5172 (6)	0,1398 (8)		6,2 (3)	4,3 (3)	4,4 (3)	0,7 (2)	0,2 (2)	0,3 (2)
C(3)	0,2094 (4)	0,471 (1)	0,096 (1)		5,4 (4)	3,8 (4)	4,2 (4)	-0,1 (3)	-1,3 (3)	-0,5 (3)
C(4)	0,1326 (6)	0,5344 (8)	0,280 (1)		4,9 (3)	6,5 (4)	7,2 (4)	0,1 (3)	-0,7 (3)	1,0 (3)
C(5)	0,4401 (5)	0,4749 (7)	-0,0130 (9)		7,1 (3)	4,8 (3)	4,9 (3)	0,2 (3)	-1,0 (3)	-0,3 (2)
C'(5)	0,5599 (5)	0,5251 (7)	0,0130 (9)		7,1 (3)	4,8 (3)	4,9 (3)	0,2 (3)	-1,0 (3)	-0,3 (2)
H(1)	0,179 (5)	0,691 (7)	0,577 (9)	7,1 (2,0)						
H(3)	0,174 (-)	0,400 (-)	0,046 (-)	4,6 (2,0)						
H(4)	0,060 (6)	0,527 (9)	0,26 (1)	8,6 (2,0)						
H(5)	0,417 (5)	0,393 (8)	-0,12 (1)	7,6 (2,0)						

Der u -Wert für H(3) ergab sich aus CRYLSQ-Verfeinerungen bei eingegebenen theoretischen Lagen.

sich Hinweise für das Vorliegen eines Symmetriezentrums. Dadurch wurde die Raumgruppe $P2_1/a$ gestützt. Die Struktur wurde gelöst durch konsequente Anwendung der direkten Methode, wie sie von Hauptman & Karle (1953) beschrieben wurde. Nach Festlegung des Nullpunktes wurden durch symbolische Addition die Vorzeichen von 147 aus insgesamt 842 beobachteten (neben 48 unbeobachteten) Reflexen bestimmt. Die anschließende Berechnung der Elektronendichte lieferte bereits alle Schwefel- und Kohlenstofflagen. Anschliessende *CRYLSQ*-Verfeinerungen (Kundell, 1972) zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab einen R -Wert bezogen auf F von 8,5%. Daraus wurde geschlossen, dass die Struktur im Hinblick auf die Schweratome als gelöst anzusehen war. Aus Differenzsynthesen konnten bereits drei der vier Wasserstoffatome entnommen

werden, die isotrop in die Verfeinerung einbezogen wurden. Es wurde eine Absorptionskorrektur angebracht und ein Extinktionsparameter zur Verfeinerung freigegeben. Die Dispersionskorrektur des Atomstreu factors für Schwefel (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) brachte keine wesentlichen Verbesserungen, so dass diese Korrektur unterblieb. Eine anschließende Verfeinerung, bei welcher für das Atom H(3) die theoretische berechnete Lage eingesetzt wurde, ergab einen R -Wert von 6,3%. Die endgültigen Atomkoordinaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.* Tabelle 3 gibt die Bindungslängen und -winkel der Atome zueinander in der asymmetrischen Einheit an. Die Packung im Kristall zeigt Fig. 1 durch eine Projektion in y -Richtung.

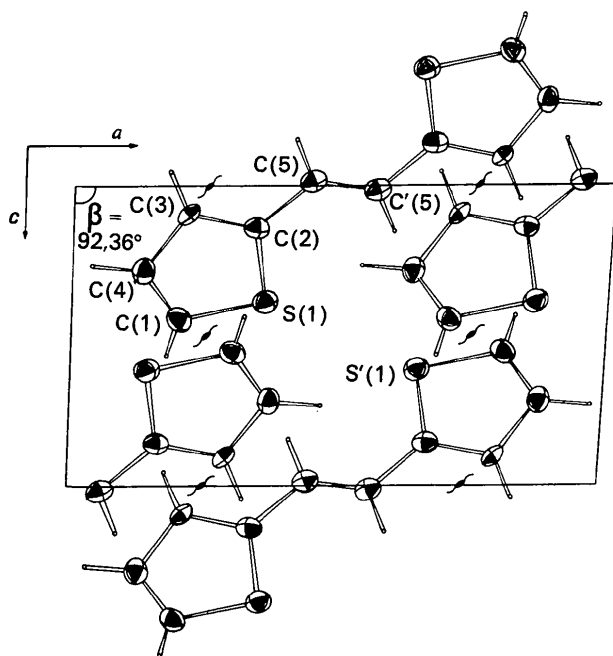


Fig. 1. Projektion entlang der b -Achse.

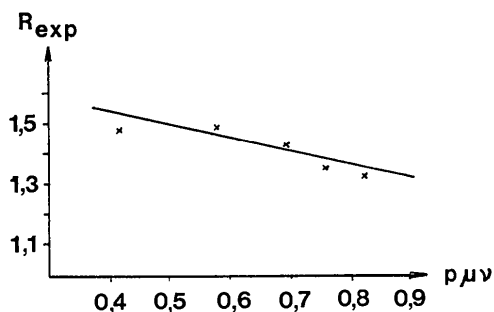


Fig. 2. Korrelation zwischen den berechneten Bindungsordnungen und den experimentell bestimmten Bindungslängen für die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im *trans*-1,2-Di-2-thienyläthen.

Tabelle 3. Bindungslängen und -winkel, in Klammern die auf die letzte angegebene Stelle bezogene Standardabweichung

S(1)–C(1)	1,701 (6) Å	S(1)–C(1)–C(2)	93,2 (3)°
S(1)–C(2)	1,701 (5)	C(1)–S(1)–C(4)	111,0 (4)
C(3)–C(2)	1,40 (1)	C(4)–C(1)–C(3)	114,4 (5)
C(3)–C(4)	1,44 (1)	C(3)–C(2)–C(4)	110,5 (7)
C(4)–C(1)	1,351 (8)	C(2)–S(1)–C(3)	111,3 (5)
C(5)–C(2)	1,457 (7)	C(2)–C(3)–C(5)	124,2 (4)
C(5)–C'(5)	1,309 (8)	C(2)–S(1)–C(5)	124,4 (6)
C(1)–H(1)	0,96 (6)	C(5)–C(2)–C'(5)	125,8 (5)
C(3)–H(3)	1,08 (–)		
C(4)–H(4)	0,80 (6)		
C(5)–H(5)	0,90 (6)		

Diskussion

Die intramolekularen Abstände und Winkel entsprechen im wesentlichen den Resultaten an den Dithienylen (Visser, Heeres, Wolters & Voss, 1968). Das Molekül ist nahezu koplanar aufgebaut in Übereinstimmung mit den Folgerungen von Kossmehl, Härtel & Manecke (1970) aus den elektronischen Spektren der oligomeren Thienylvinylene. Die Abstände der einzelnen Schweratome von einer Ausgleichsebene durch den Thiophenring liegen unterhalb von 0,005 Å. Nur das Atom C(5) hat einen Abstand von 0,03 Å von dieser Ebene, so dass die Ebene durch C(2), C(5), C'(5) um einen Winkel von 3,2° gegen die Ringebene geneigt ist. Der Thiophenring liegt unter einem Winkel von 31,9° zur ac -Ebene geneigt in der Zelle. Erwähnenswert ist die Bindungslänge C(5)–C'(5), die mit 1,309 leicht in Richtung Dreifachbindung verkürzt ist. Analoge Werte wurden für die entsprechende C–C-Bindung auch am Stilben (Finder, Newton & Allinger, 1970) und am Dimethylstilböstrol (Breton, 1974) gefunden.

Trotz Berücksichtigung der üblichen Korrekturen blieben einige Maxima von ca 0,3 bis 0,6 e Å⁻³ auf

* Die Liste der Strukturdaten ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31082: 5 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

der Differenz-Fouriersynthese zurück. Da ferner der R -Wert bei 6,3% stehenblieb, wurde vermutet, dass molekulare Fehlorderungen ähnlich wie beim Stilben und bei den Dithienylen vorliegen. Es wurde ein Modell gerechnet, das berücksichtigte, dass der Thiophenring um die Gerade durch C(5)–C'(5) gedreht ist und mit gewisser Häufigkeit im Kristall vorliegt. Eine Verfeinerung ergab aber keine sinnvollen Ergebnisse. Auch eine Erniedrigung der Raumgruppensymmetrie auf $P2_1$ bzw. Pa brachte keine Verbesserung.

Eine kritische Durchsicht der experimentellen Daten legte dann die Vermutung nahe, dass auf Grund der recht schlecht ausgebildeten Kristalle das Datenmaterial zu ungenau war, um Fehlorderungen, die nur mit geringer Häufigkeit auftreten, nachweisen zu können.

Keiner der intermolekularen Abstände ist kürzer als die übliche van der Waals-Länge.

Von den intermolekularen Abständen ist zu erwähnen: S(1)–S'(1): 3,800 (2) Å.

Stellt man den ermittelten Bindungslängen die aus einer modifizierten HMO-Rechnung erhaltenen Bindungsordnungen für die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen gegenüber, so ergibt sich eine gute Korrelation für diese beiden Bindungsparameter (Broser, Kossmehl & Bohn, 1974, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Fig. 2 zeigt, dass für die verschiedenen Kohlen-

stoff–Kohlenstoff-Bindungen im *trans*-1,2-Di-2-thienyläthen beim Auftragen der röntgenstrukturanalytisch ermittelten Bindungslänge, R_{exp} , über die für das einzelne Molekül unter Vernachlässigung intermolekularen Wechselwirkungen berechnete Bindungsordnung, $\rho_{\mu\nu}$, eine Korrelationsgrade erhalten wird, zu der auch der Wert für die Bindung C(5)–C'(5) gut passt. Weitere bereits geklärte Strukturen aus der Reihe der Polyarylenalkenylene bzw. Polyheteroarylenalkenylene, die in diesem Zusammenhang von Interesse sind, werden in Kürze veröffentlicht.

Literatur

- BRETON, M. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 191–193.
 FINDER, C. J., NEWTON, M. G. & ALLINGER, N. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 411.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. A. C. A. Monograph No. 3. Ann Arbor: Edwards.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III, 2. Aufl., S. 213. Birmingham: Kynoch Press.
 KOSMEHL, G., HÄRTEL, M. & MANECKE, G. (1970). *Makromol. Chem.* **131**, 15–36.
 KUNDELL, F. A. (1972). *Crystallographic Least-Squares Program CRYLSQ*, Aarhus Univ., Aarhus, Denmark.
 VISSER, G. J., HEERES, G. J., WOLTERS, J. & VOS, A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 467–473.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2634

Structure Cristalline de $\text{CrU}_8\text{S}_{17}$

PAR HENRI NOEL, MICHEL POTEL ET JEAN PADIOU

Laboratoire de Chimie Minérale B, Equipe de Recherche Associée au CNRS, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 7 avril 1975, accepté le 22 avril 1975)

$\text{CrU}_8\text{S}_{17}$ is monoclinic, space group $C2/m$, with $a=13.290$, $b=8.423$, $c=10.427$ Å, $\beta=101^\circ 35'$, $Z=2$. The structure was solved from Nonius CAD-4 diffractometer data, with Patterson and Fourier synthesis, and refined by full-matrix least-squares calculations. The final R value is 0.054. Chromium atoms are octahedrally surrounded by sulphur atoms; uranium atoms occupy three non-equivalent positions with two kinds of coordination polyhedra which can be described as a bicapped trigonal prism and two dodecahedra.

Introduction

Parmi les chalcogénures mixtes d'uranium et d'éléments de transition $3d$ que nous avons isolés dans les systèmes $\text{UX}_2\text{--MX}$, les composés de formule MU_8X_{17} forment une série isostructurale pour tout élément $M=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ et $X=\text{S ou Se}$ (Noel, Padiou & Prigent, 1971; Noel, 1973, 1974). Cette formulation correspond au rapport $n=\text{UX}_2/\text{MX}=8$. La complexité des diagrammes Debye–Scherrer de ces

composés rend difficile l'observation de raies supplémentaires qui seraient dues à MS ou US_2 lorsque $n=7$ ou 9, mais un bon accord entre les masses volumiques mesurées et calculées n'est possible que pour $n=8$.

Partie expérimentale

Les monocristaux des sulfures MU_8S_{17} , obtenus par chauffage des sulfures US_2 et MS à 1200°C , en tubes scellés de silice, permettent de déterminer les para-