

de la pseudoéphédrine. L'angle  $\tau$  définit en particulier l'inclinaison du noyau phényle par rapport au reste de la molécule.

### Conformation et état physique

Nous venons de voir que la pseudoéphédrine et son chlorhydrate ont même conformation en solution et à l'état cristallin. Nous avons cherché à savoir s'il en était de même avec l'oxazolidine (1).

Les travaux de Devillers & Navech (1970) sur les oxazaphospholidines-1,3,2 ont montré que la pseudoéphédrine, dans ses deux conformations *gauche*, devait conduire en RMN à des constantes de couplage  $^3J_{\text{HCC}}$  d'environ 9,4 Hz et 6,4 Hz correspondant respectivement à un couplage fort de type  $J_{aa}$  et à un couplage faible de type *gauche*.

La valeur  $J_{\text{H}(41)\text{H}(51)}$  de 8,8 Hz en solution dans le  $\text{CDCl}_3$  observé avec l'oxazolidine (1) (Bellan *et al.*, 1976) est en bon accord avec une disposition quasi-diaxiale, de ces deux protons, dans le cristal:  $\text{H}(41), \text{C}(4) - \text{C}(5), \text{H}(51) = 179,4^\circ$ . Cette disposition est schématisée par la projection de Newman suivant les atomes  $\text{C}(4) - \text{C}(5)$  (Fig. 5b).

Les auteurs remercient la Direction de l'Office Central de Mécanographie (Abidjan) qui nous a permis

d'effectuer les calculs sur ses ordinateurs IBM 370-145, ainsi que J.-J. Bonnet (Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse) pour la communication du programme *PLAN MOYEN*.

### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BAILEY, N. A., HARRISON, P. M. & MASSON, R. (1968). *Chem. Commun.* pp. 559–560.
- BELLAN, J., ROSSI, J. C. & SANCHEZ, M. (1976). *Tetrahedron Lett.* **50**, 4621–4624.
- CARLSTRÖM, D., BERGIN, R. & FALKENBERG, G. (1973). *Q. Rev. Biophys.* **6**, 257–310.
- DEVILLERS, J. & NAVECH, J. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4341–4347.
- HEARN, R. A., FREEMAN, G. R. & BUGG, C. E. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7150–7154.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1976). *MULTAN 76. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- MATHEW, M. & PALENIK, G. J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1016–1022.
- PORTOGHESE, P. S. (1967). *J. Med. Chem.* **7**, 1057–1063.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 1652–1657

## Die Kristallstruktur des 2,5-Distyrylthiophens und des 2,5-Bis(2-thienylvinyl)thiophens

VON DIETER ZOBEL UND GERHARD RUBAN

*Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, Takustrasse 6, 1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 22. Juni 1977; angenommen am 21. November 1977)

The crystal structures of 2,5-distyrylthiophene ( $C_{20}H_{16}S$ ) and 2,5-bis(2-thienylvinyl)thiophene ( $C_{16}H_{12}S_3$ ) were determined by X-ray structure analysis. The crystals are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ , with  $a = 34.589$  (5),  $b = 7.703$  (7),  $c = 5.736$  (6) Å and  $Z = 4$  for the first compound, and monoclinic, space group  $P2_1$ , for the second with  $a = 16.810$  (6),  $b = 7.582$  (7),  $c = 5.759$  (4) Å,  $\beta = 101.42$  (6)° and  $Z = 2$ . The structures were solved by means of direct phase determination and refined by full-matrix least-squares methods to final  $R$  values of 5.0 and 7.7%, using 1352 and 1477 reflexions, respectively. The bond distances were found to be linearly correlated with corresponding bond orders from HMO calculations. Both molecules are planar within  $2.2^\circ$  with respect to torsion angles of the terminal ring systems. Semiconducting properties possibly due to contact distances between S atoms of two different molecules are discussed for the two compounds in connexion with those for 1,4-bis(2-thienylvinyl)benzene of an earlier work.

### Einleitung

Die Kristallstrukturen der hier vorgelegten Verbindungen wurden bestimmt, um die Bindungslängen

mit theoretischen Werten der Bindungsordnung aus HMO-Rechnungen (Kossmehl, Bohn & Broser, 1976) vergleichen zu können. Diese Strukturauflösungen sind Teil eines Programms, in dem oligomere und

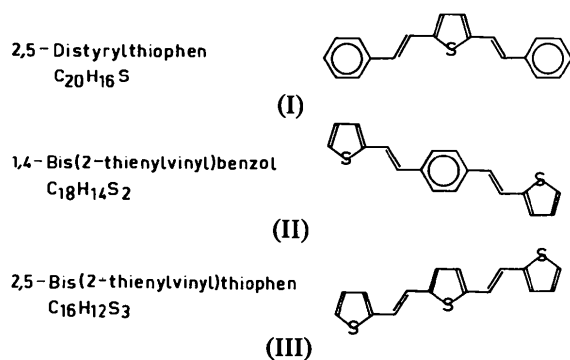


Fig. 1. Übersicht über die Strukturen.

polymere Polyarylenalkenylene und Polyheteroarylenalkenylene unter dem Gesichtspunkt möglichst guter elektrischer Leitfähigkeit synthetisiert und untersucht werden (Härtel, Kossmehl, Manecke, Wille, Wöhrle & Zerpner, 1973).

Die vorliegenden Strukturdaten des 2,5-Distyrylthiophens (I) und des 2,5-Bis(2-thienylvinyl)thiophens (III) sollen in Verbindung mit denen des 1,4-Bis(2-thienylvinyl)benzols (II) (Zobel, 1976) dazu dienen, den Ladungsträgertransport durch das Molekül (Grad der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen) und durch den Kristallverband zu diskutieren. Im folgenden sollen die einzelnen Strukturen zur Vereinfachung wie in Fig. 1 mit (I), (II), (III) bezeichnet werden.

### Experimentelles

Durch Sublimation im Vakuum von  $ca\ 4 \times 10^{-2}$  Torr wurden für (I) bei  $250^\circ C$  linealförmige und für (III) bei  $125^\circ C$  plättchenförmige Kristalle aus den von Kossmehl, Härtel & Manecke (1970) synthetisierten Substanzen erhalten. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Kristalldaten

	(I) 2,5-Distyryl- thiophen	(III) 2,5-Bis(2-thienyl- vinyl)thiophen
Bruttoformel	$C_{20}H_{16}S$	$C_{16}H_{12}S_3$
Molekulargewicht	288,4	301,3
Raumgruppe	$P2_12_1$	$P2_1$
<i>a</i>	34,589 (5) Å	16,810 (6) Å
<i>b</i>	7,703 (7)	7,582 (7)
<i>c</i>	5,736 (6)	5,759 (4)
$\beta$	—	101,42 (6) $^\circ$
<i>V</i>	1528,8 Å <sup>3</sup>	719,5 Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4	2
<i>F</i> (000)	608	312
<i>D<sub>m</sub></i>	1,20 g cm <sup>-3</sup>	1,33 g cm <sup>-3</sup>
<i>D<sub>x</sub></i>	1,258	1,394
Kantenlängen	0,17/0,10/0,70 mm	0,14/0,40/0,53 mm
$\mu$ (Cu- <i>K</i> $\alpha$ -Strahlung)	17,3 cm <sup>-1</sup>	43,6 cm <sup>-1</sup>

Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Intensitäten (nach der Fünf-Wert-Methode,  $\theta/2\theta$ -Abtastung) wurde für beide Verbindungen mit nickelgefilterter Cu-*K* $\alpha$ -Strahlung auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer AED (Fa. Siemens) durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden durch Kleinste-Quadrate-Berechnung ermittelt. Im Winkelbereich zwischen  $3^\circ < \theta < 60^\circ$  wurden für (I) 1352 und für (III) bei  $3^\circ < \theta < 70^\circ$  1477 unabhängige Reflexe gemessen, wovon 73 bzw. 31 Reflexe als unbeobachtet eingestuft wurden, da ihre Intensitäten jeweils kleiner als die doppelten statistischen Fehler waren.

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die statistische Größenverteilung der Intensitäten bzw. der daraus berechneten *E*-Werte wiesen in beiden Fällen ein Verhalten auf, wie es charakteristisch für azentrische Strukturen ist, so dass die in Tabelle 1 angegebenen Raumgruppen bestätigt wurden.

#### 2,5-Distyrylthiophen (I)

Für Struktur (I) wurden nach Festlegung des Nullpunktes und der enantiomorphen Form durch drei geeignete Reflexe und deren Phasen drei weitere Reflexe (*Ok**l*- bzw. *hk*0-Reflexe mit Phasen von  $0/180^\circ$  bzw.  $90/270^\circ$ ) in den Startsatz für die Tangens-Iteration zur Bestimmung neuer Phasen eingegeben (Hall, 1972). In diesen acht Möglichkeiten war bereits die Lösung enthalten, deren Phasensatz zur

Tabelle 2. Ortsparameter des 2,5-Distyrylthiophens

In Klammern die auf die letzte Stelle bezogene Standardabweichung.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S(1)	0,41692 (3)	0,3774 (2)	0,0156 (2)
C(1)	0,3808 (1)	0,4271 (7)	0,2163 (9)
C(2)	0,3962 (1)	0,5068 (7)	0,410 (1)
C(3)	0,4368 (1)	0,5292 (7)	0,3935 (9)
C(4)	0,4527 (1)	0,4687 (7)	0,1890 (9)
C(5)	0,4928 (1)	0,4808 (7)	0,119 (1)
C(6)	0,5077 (1)	0,4288 (7)	-0,0822 (9)
C(7)	0,5485 (1)	0,4408 (6)	-0,1548 (9)
C(8)	0,5769 (1)	0,5231 (7)	-0,022 (1)
C(9)	0,6152 (1)	0,5215 (7)	-0,088 (1)
C(10)	0,6264 (1)	0,4415 (8)	-0,292 (1)
C(11)	0,5987 (2)	0,3622 (8)	-0,428 (1)
C(12)	0,5602 (1)	0,3638 (7)	-0,3603 (9)
C(13)	0,3401 (1)	0,3898 (7)	-0,8281 (9)
C(14)	0,3248 (1)	0,3271 (7)	-0,0206 (9)
C(15)	0,2837 (1)	0,2887 (6)	-0,0628 (8)
C(16)	0,2732 (1)	0,2036 (7)	-0,2658 (9)
C(17)	0,2347 (1)	0,1609 (8)	-0,313 (1)
C(18)	0,2063 (2)	0,2067 (9)	-0,512 (1)
C(19)	0,2164 (1)	0,2917 (8)	0,050 (1)
C(20)	0,2546 (1)	0,3337 (7)	0,094 (1)

Berechnung einer Elektronendichteverteilung führte, welche die Position des Schwefels und 12 Kohlenstofflagen ergab. Die Verfeinerung auf der Basis dieser Daten lieferte nach drei Zyklen einen  $R$ -Wert von 37% (Rechenprogramm *CRYLSQ*; Kundell, 1972). In einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten alle noch fehlenden Kohlenstofflagen gefunden werden. Die Verfeinerung bei zuerst isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren ergab einen  $R$ -Wert von 7,4%, berechnet nach  $R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ . In einer Differenz-Fourier-Synthese konnten dann bereits alle H-Atome gefunden werden, deren Einbeziehung in die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren einen  $R$ -Wert von 6,3% ergab. Es wurde eine Absorptionskorrektur (Programm *ABSORB*, XRAY System; Hall, 1972) angebracht und eine Dispersions-

korrektur für Schwefel (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) eingeführt. Aufgrund einiger niedrig indizierter Reflexe mit stark negativen  $\Delta F$ -Werten ( $-10$  bis  $-18$ ) wurde ferner ein Extinktionsparameter zur Verfeinerung hinzugenommen. Daraufhin ergab sich ein abschliessender  $R$ -Werte von 5,0%, und die grossen  $\Delta F$ -Werte gingen auf solche zwischen 0 und  $-3$  zurück. Lediglich drei Reflexe zeigten einen  $\Delta F$ -Wert zwischen  $-16$  und  $-10$ ; sie erhielten das Gewicht  $w = 0$ . An dieser Stelle wurde eine Bewichtung aller beobachteten Reflexe eingeführt nach  $w = 1/\sigma(F_o)^2$  mit  $\sigma(F_o) = |A + \sigma(I_o) + F_o + EF_o^2|^{1/2}$ , mit den Parametern  $A = 3,4$  und  $E = 0,01$ . Alle unbeobachteten Reflexe wurden mit dem Gewicht  $w = 0$  versehen. Abschliessend wurde dann  $R = 5,0\%$  und bewichtet  $R_w = (\Sigma w|F_o| - |F_c|) / \Sigma w|F_o|^{1/2} = 7,4\%$  erhalten. Der Extinktionsparameter (Larson, 1967) ergab sich zu  $2,2(2) \times 10^{-4}$ . Die endgültigen Atomkoordinaten zeigt Tabelle 2,\* während in Tabelle 3\* die Bindungslängen und -winkel dargestellt sind, wobei sich die in der rechten und linken Spalte gegenüberstehenden Daten im Molekül entsprechen. Eine letzte Differenz-Fourier-Synthese zeigte Restmaxima von unter  $0,3 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Wegen der anomalen Dispersion des Schwefels konnte eine Aussage über die absolute Konfiguration gemacht werden, ohne Bijvoet-Reflexpaare zu messen (Ibers & Hamilton, 1964). Es wurde ein Modell mit invertierten  $y$ -Koordinaten und gespiegelten Schwingungselipsoiden betrachtet, wobei aus programmtechnischen Gründen das Vorzeichen des imaginären Anteils der Atomformfaktoren geändert wurde. Dieses Modell führte nach drei Verfeinerungszyklen zu einem unbewichteten  $R$ -Wert von 5,6%. Der Hamilton-Test (Hamilton, 1965) zeigte, dass dieses Modell mit mindestens 99,5% Wahrscheinlichkeit auszuschliessen war. Die Moleküldarstellung sowie die Bezeichnung der Atome zeigt Fig. 2.

Tabelle 3. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des 2,5-Distyrylthiophens

In Klammern die auf die letzte Stelle bezogene Standardabweichung.

C(2)–C(3)	1,413 (7)		
S(1)–C(1)	1,740 (5)	S(1)–C(4)	1,736 (5)
C(1)–C(2)	1,375 (7)	C(4)–C(3)	1,378 (7)
C(1)–C(13)	1,460 (7)	C(4)–C(5)	1,452 (7)
C(13)–C(14)	1,316 (7)	C(5)–C(6)	1,323 (7)
C(14)–C(15)	1,472 (6)	C(6)–C(7)	1,475 (6)
C(15)–C(16)	1,383 (7)	C(7)–C(12)	1,376 (7)
C(16)–C(17)	1,399 (7)	C(12)–C(11)	1,386 (8)
C(17)–C(18)	1,390 (8)	C(11)–C(10)	1,375 (8)
C(18)–C(19)	1,373 (8)	C(10)–C(9)	1,378 (9)
C(19)–C(20)	1,385 (7)	C(9)–C(8)	1,376 (7)
C(20)–C(15)	1,395 (7)	C(8)–C(7)	1,391 (7)
C(1)–S(1)–C(4)	92,5 (2)		
S(1)–C(1)–C(2)	110,7 (4)	S(1)–C(4)–C(3)	109,8 (4)
S(1)–C(1)–C(13)	122,4 (4)	S(1)–C(4)–C(5)	123,3 (4)
C(1)–C(2)–C(3)	112,8 (5)	C(4)–C(3)–C(2)	114,2 (5)
C(1)–C(13)–C(14)	127,1 (5)	C(4)–C(5)–C(6)	126,5 (5)
C(13)–C(14)–C(15)	126,8 (4)	C(5)–C(6)–C(7)	126,5 (5)
C(14)–C(15)–C(16)	119,5 (4)	C(6)–C(7)–C(12)	119,5 (4)
C(14)–C(15)–C(20)	122,8 (4)	C(6)–C(7)–C(8)	123,5 (4)
C(15)–C(16)–C(17)	121,8 (5)	C(7)–C(12)–C(11)	121,6 (5)
C(16)–C(17)–C(18)	119,0 (5)	C(12)–C(11)–C(10)	120,5 (5)
C(17)–C(18)–C(19)	119,9 (5)	C(11)–C(10)–C(9)	118,8 (5)
C(18)–C(19)–C(20)	120,5 (5)	C(10)–C(9)–C(8)	120,3 (5)
C(19)–C(20)–C(15)	121,1 (5)	C(9)–C(8)–C(7)	121,8 (5)
C(13)–C(1)–C(2)	127,0 (5)	C(5)–C(4)–C(3)	126,9 (5)
C(16)–C(15)–C(20)	117,7 (4)	C(12)–C(7)–C(8)	116,9 (4)

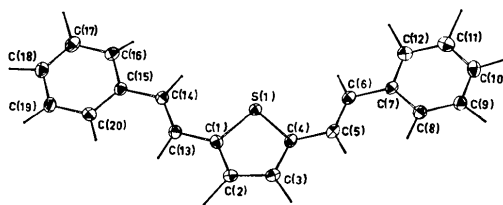


Fig. 2. Moleküldarstellung des 2,5-Distyrylthiophens entlang der  $b$ -Achse. (Zeichenprogramm *MOLPLOT*; Huttner & Schelle, 1971.)

### 2,5-Bis(2-thienylvinyl)thiophen (III)

Zur Lösung der Struktur (III) konnte das inzwischen zur Verfügung stehende Programm *MULTAN* (Main, Woolfson & Germain, 1971) verwendet werden. Es wurden drei Reflexe zur Variation der Phasen freigegeben und alle 300 Reflexe mit  $E > 1,24$  verwendet. Mit Hilfe eines Phasensatzes, der nach den Gütekriterien von *MULTAN* ausgewählt wurde, konnte eine Elektronendichteverteilung berechnet werden, die bereits alle S- und C-Atome lieferte. Nach drei Verfeinerungszyklen (Rechenprogramm *CRYLSQ*; Kundell, 1972) mit isotropen Temperaturfaktoren ergab sich ein  $R$ -Wert von 13,1%. Der weitere Gang

\* Die vollständige Liste der Atomparameter, der C–H-Bindungslängen sowie der Strukturformfaktoren ist für beide Strukturen gemeinsam bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33266: 18 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

der Verfeinerung verlief völlig analog zu dem der Struktur (I), und es wurden auch die gleichen Korrekturen wie bei (I) angebracht. Bei einem resultierenden  $R$ -Wert von 8,6% konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese bereits 9 der insgesamt 12 H-Atome gefunden werden. Für die drei fehlenden H-Atome wurden berechnete Lagen bei einem für diese Struktur mittleren C—H-Abstand von 0,9 Å eingegeben. Eine

Tabelle 4. Ortsparameter des 2,5-Bis(2-thienylvinyl)-thiophens

In Klammern die auf die letzte Stelle bezogene Standardabweichung.

	x	y	z
S(1)	0,0735 (1)	1,0521 (4)	0,1560 (3)
S(2)	0,3618 (1)	0,9240 (0)	0,8516 (3)
S(3)	0,6287 (1)	0,7686 (4)	1,6534 (4)
C(1)	-0,0257 (5)	1,049 (1)	0,024 (1)
C(2)	-0,0718 (5)	0,958 (1)	0,162 (2)
C(3)	-0,0246 (4)	0,891 (1)	0,373 (1)
C(4)	0,0580 (4)	0,934 (1)	0,396 (1)
C(5)	0,1224 (5)	0,889 (1)	0,595 (1)
C(6)	0,1991 (4)	0,928 (1)	0,624 (1)
C(7)	0,2601 (4)	0,878 (1)	0,832 (1)
C(8)	0,2498 (4)	0,793 (1)	1,029 (1)
C(9)	0,3209 (4)	0,762 (1)	1,197 (1)
C(10)	0,3895 (5)	0,828 (1)	1,123 (1)
C(11)	0,4694 (5)	0,817 (1)	1,268 (1)
C(12)	0,5369 (5)	0,887 (1)	1,225 (1)
C(13)	0,6157 (4)	0,870 (1)	1,383 (1)
C(14)	0,6874 (5)	0,929 (1)	1,337 (1)
C(15)	0,7537 (5)	0,891 (2)	1,531 (2)
C(16)	0,7300 (6)	0,807 (2)	1,708 (2)

Tabelle 5. Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^{\circ}$ ) des 2,5-Bis(2-thienylvinyl)thiophens

In Klammern die auf die letzte Stelle bezogene Standardabweichung.

S(1)—C(1)	1,687 (8)	S(3)—C(16)	1,695 (9)
S(1)—C(4)	1,709 (8)	S(3)—C(13)	1,715 (8)
C(1)—C(2)	1,394 (10)	C(16)—C(15)	1,320 (14)
C(2)—C(3)	1,410 (10)	C(15)—C(14)	1,459 (9)
C(3)—C(4)	1,404 (9)	C(14)—C(13)	1,370 (10)
C(4)—C(5)	1,452 (9)	C(13)—C(12)	1,453 (9)
C(5)—C(6)	1,300 (10)	C(12)—C(11)	1,326 (10)
C(6)—C(7)	1,460 (8)	C(11)—C(10)	1,440 (10)
C(7)—C(8)	1,357 (10)	C(10)—C(9)	1,388 (10)
S(2)—C(7)	1,725 (7)	S(2)—C(10)	1,705 (7)
C(8)—C(9)	1,394 (9)		
C(1)—S(1)—C(4)	93,5 (4)	C(16)—S(3)—C(13)	91,9 (4)
C(2)—C(1)—S(1)	111,1 (6)	S(3)—C(16)—C(15)	112,8 (6)
C(3)—C(2)—C(1)	113,0 (6)	C(16)—C(15)—C(14)	113,4 (7)
C(4)—C(3)—C(2)	111,7 (6)	C(15)—C(14)—C(13)	110,0 (6)
S(1)—C(4)—C(3)	110,7 (5)	C(14)—C(13)—S(3)	111,9 (5)
S(1)—C(4)—C(5)	123,4 (5)	C(12)—C(13)—S(3)	123,1 (6)
C(3)—C(4)—C(5)	125,8 (6)	C(14)—C(13)—C(12)	125,0 (7)
C(4)—C(5)—C(6)	128,2 (7)	C(13)—C(12)—C(11)	123,6 (7)
C(5)—C(6)—C(7)	124,8 (7)	C(12)—C(11)—C(10)	127,1 (7)
C(6)—C(7)—C(8)	128,7 (6)	C(11)—C(10)—C(9)	122,4 (7)
C(6)—C(7)—S(2)	122,0 (5)	C(11)—C(10)—S(2)	127,7 (6)
C(8)—C(7)—S(2)	109,3 (4)	C(9)—C(10)—S(2)	109,9 (9)
C(7)—C(8)—C(9)	114,8 (7)	C(10)—C(9)—C(8)	112,6 (7)
C(7)—S(2)—C(10)	93,4 (3)		

Verfeinerung bei konstant gehaltenen isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome ergab, dass sich H(3), H(8) und H(14) nicht sinnvoll verfeinern liessen. Diese H-Atome wurden daraufhin in berechneten Positionen bei einem C—H-Abstand von 0,9 Å festgehalten. Eine Verfeinerung bei konstanten Temperaturfaktoren für alle H-Atome von  $U = 5,0 \times 10^{-2}$ , entsprechend etwa dem mittleren isotropen Temperaturfaktor der C-Atome, ergab dann einen  $R$ -Wert von 7,7%. Alle beobachteten Reflexe wurden bewichtet nach  $w = 1/\sigma(F_o)^2$ , mit  $\sigma(F_o) = |A + \sigma(I_o) + F_o + EF_o^{1/2}|^{1/2}$  und den Parametern  $A = 9,0$  und  $E = 0,02$ . Abschliessend wurde dann  $R = 7,7$  und  $R_w = 10,0\%$  erhalten. Der Extinktionsparameter (Larson, 1967) betrug  $2,9 (2) \times 10^{-4}$ . Die endgültigen Atomkoordinaten sind in Tabelle 4, die Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5 wiedergegeben, wobei sich wieder die in der rechten bzw. linken Spalte gegenüberstehenden Werte im Molekül entsprechen.

Eine letzte Differenz-Fourier-Synthese zeigte noch Maxima von  $0,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Eine Änderung des  $R$ -wertes bei Koordinateninvertierung (Einfluss der anomalen Dispersion des Schwefels) konnte hier nicht gefunden werden. Fig. 3 zeigt eine Projektion entlang der  $b$ -Achse und gibt die Bezeichnung der Atome an. Für die Atomformfaktoren für S und C wurden solche nach Cromer & Mann (1968) und für H solche nach Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. Alle Rechnungen wurden auf einer CDC Cyber 72 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der FU Berlin und einer CDC Cyber 175 des WRB Berlin mit dem Programm XRAY (Hall, 1972) vorgenommen.

## Diskussion

Die intramolekularen Abstände und Winkel der Thiophenringe von (I) und (III) entsprechen im wesentlichen den Werten bei (II) und denen bei den drei Isomeren des Dithienyls (Visser, Heeres, Wolters & Voss, 1968). Die Ringsysteme der Verbindungen (I) und (III) sind in guter Näherung als koplanar anzusehen. So sind für (I) die Benzolringe aus der Molekülebene um nur  $2,1^{\circ}$  längs der Geraden

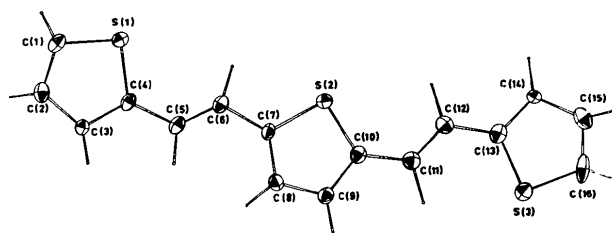


Fig. 3. Moleküldarstellung des 2,5-Bis(2-thienylvinyl)thiophens entlang der  $b$ -Achse. (Zeichenprogramm MOLPLOT, Huttner & Schelle, 1971.)

C(7)—C(10) bzw. C(15)—C(18) herausgedreht, und für (III) betragen die entsprechenden Winkel der beiden endständigen Thiophenringe nur  $\pm 1,6^\circ$ . Für (II) betragen diese Winkel dagegen noch  $5,7$  bzw.  $-6,7^\circ$  (Zobel, 1976).

Ein gewisser Bindungslängenausgleich der Vinylbrücken und der benachbarten C—C-Einfachbindungen von (I) und (III) im Vergleich zum Dithienylethylen (Ruban & Zobel, 1975) konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Diese nach HMO-Rechnungen (Kossmehl, Bohn & Broser, 1976) erwartete und den intramolekularen Ladungstransport begünstigende Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen kann jedoch wegen der Verlängerung der Vinylbrücken besonders bei (II) mit  $1,335$  Å (gemittelt) und dem einen Teil von (III) mit  $1,326$  gegenüber  $1,309$  Å des Dithienylethylens (Ruban & Zobel, 1975) vermutet werden.

Für elektrische Leitungsphänomene sind intermolekulare Wechselwirkungen aufgrund kurzer Molekülabstände von Bedeutung. Für (III) sind diese in Fig. 4 eingezeichneten kürzesten S—S-Abstände mit  $3,90$  Å nur geringfügig länger als das Doppelte des van-der-Waals-Radius für Schwefel mit  $3,70$  Å (Pauling, 1969). Es ist zu bemerken, dass diese jedoch nicht zwischen den endständigen S-Atomen liegen, wie es für (II) der Fall war (Zobel, 1976) (Fig. 3), sondern zwischen S(2) in der Mitte des einen und S(3) am Ende des anderen Moleküls. An diesen Stellen ist mit einer Wechselwirkung durch mehr oder weniger starke Überlappung der  $\pi$ -Elektronenorbitale der nichtbindenden Schwefel-Elektronen zu rechnen, so dass dort Elektronenübergänge mit gewisser Wahrscheinlichkeit möglich werden.

Für (I) liegen dagegen andere Verhältnisse vor. Dieses Molekül (Fig. 2) besitzt keine endständigen Thiophenringe, und das S-Atom wird hier zudem in gewisser Weise von beiden Vinylen C—H-Gruppen abgeschirmt. Der kürzeste S—S-Abstand entspricht hier der Gitterkonstanten  $c = 5,74$  Å.

Ein Ladungsträgertransport wird entlang zick-zackförmiger Wege, etwa in [011]-Richtung, sowohl bei (II) als auch bei (III) wesentlich leichter möglich sein als in

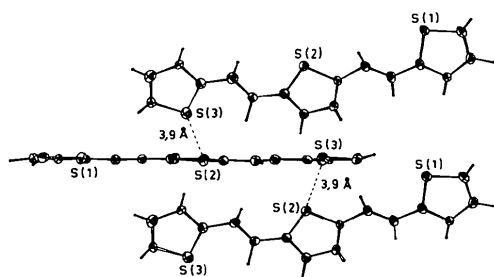


Fig. 4. Projektion von 2,5-Bis(2-thienylvinyl)thiophen-Molekülen entlang der ungefähren Richtung [321]. (Zeichenprogramm MOLPLOT, Huttner & Schelle, 1971.)

[100]-Richtung, wo der kürzeste S—S-Abstand bei (II)  $4,79$  und bei (III)  $4,68$  Å beträgt. Durch Messung der anisotropen elektrischen Leitfähigkeit an (II) und (III) konnte dieser Sachverhalt von uns (Veröffentlichung in Vorbereitung) bestätigt werden und steht quantitativ in guter Übereinstimmung mit elektrischen Messungen an Pulverproben derselben Substanzen (Härtel, Kossmehl, Manecke, Wille, Wöhrle & Zerpner, 1973). An (I) konnten solche Messungen wegen der gegenüber (II) und (III) wesentlich geringeren elektrischen Leitfähigkeit nicht durchgeführt werden.

Die Benzolringe zeigen einen gewissen Grad von Verzerrung, wie er für mono- bzw. paradisubstituierte Benzolderivate zu erwarten ist aufgrund von Vergleichen von Domenicano, Vaciago & Coulson (1975) an einer sehr grossen Anzahl entsprechender Verbindungen. Demnach sind die Winkel an demjenigen Atom, an dem der Substituent gebunden ist, mit Werten von  $116,6$  bis  $117,7^\circ$  systematisch etwas kleiner als der Wert  $120^\circ$  des freien Benzols. Ein ziemlich ähnliches Verhalten findet man beim Vergleich der entsprechenden Winkel an der substituierten Stelle der Thiophenringe. Mit  $109$  bis  $112^\circ$  sind sie durchschnittlich um ca  $1$  bis  $2^\circ$  kleiner als am unsubstituierten Thiophen mit  $112,6^\circ$  (Acheson, 1964). Da der Thiophenring in Bezug auf seine aromatischen Eigenschaften stark dem Benzol ähnelt, mag auch hier die Änderung am Hybridisierungszustand des substituierten C-Atoms liegen, wie es für den Benzolring angenommen wird (Domenicano, Vaciago & Coulson, 1975).

Für eine grosse Anzahl Verbindungen der in der Einleitung erwähnten Klassen wurden von Kossmehl, Bohn & Broser (1976) HMO-Rechnungen durchgeführt. Die sich daraus ergebenden Bindungsordnungen  $P_{\mu,\nu}$  sind ein Mass für die Bindungslänge. Trägt man die röntgenographisch ermittelten C—C-Bindungslängen  $R_{\text{exp}}$  gegen die Bindungsordnung  $P_{\mu,\nu}$  in einem Korrelationsdiagramm auf, so ergeben sich für die einzelnen Verbindungen Regressionsgeraden mit einem Anstieg von  $c = -0,40$  für (I) und  $c = -0,33$  für (III) im Vergleich zu  $c = -0,36$  für (II) (Zobel, 1976). Der Korrelationskoeffizient ergab sich zu  $r = 94\%$  für (I) und  $r = 89\%$  für (III) im Vergleich zu  $r = 94\%$  für (II). Dabei ist  $r = \frac{\sum (P_{\mu\nu} - \bar{P}_{\mu\nu})(R_{\text{exp}} - \bar{R}_{\text{exp}})}{\sqrt{\sum (P_{\mu\nu} - \bar{P}_{\mu\nu})^2 \sum (R_{\text{exp}} - \bar{R}_{\text{exp}})^2}}$ . Das bedeutet, dass die Bindungsordnungen mit den Bindungslängen linear korreliert sind. Ein sehr ähnliches Resultat wurde auch für das Dithienylethylen (Ruban & Zobel, 1975) erhalten.

#### Literatur

- ACHESON, R. M. (1964). *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*. New York: Interscience.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 221–234.

- HALL, S. R. (1972). The XRAY system. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 501–510.
- HÄRTEL, M., KOSSMEHL, G., MANECKE, G., WILLE, W., WÖHRLE, D. & ZERPNER, D. (1973). *Angew. Makromol. Chem.* **29/30**, 307–347.
- HUTTNER, G. & SCHELLE, S. (1971). *MOLPLOT*-Programm. Technische Univ. München.
- IBERS, J. & HAMILTON, W. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 781–782.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III. 2. Aufl., S. 213. Birmingham: Kynoch Press.
- KOSSMEHL, G., BOHN, B. & BROSER, W. (1976). *Makromol. Chem.* **177**, 2369–2395.
- KOSSMEHL, G., HÄRTEL, M. & MANECKE, G. (1970). *Makromol. Chem.* **131**, 15–36, 37–54.
- KUNDELL, F. A. (1972). *CRYLSQ. Crystallographic Least-Squares Program*. Aarhus Univ., Aarhus, Denmark.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, Version 1975. Univ. of York, England.
- PAULING, L. (1969). *Grundlagen der Chemie*. Weinheim: Verlag Chemie.
- RUBAN, G. & ZOBEL, D. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2632–2634.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VISSER, G. J., HEERES, G. J., WOLTERS, J. & VOS, A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 467–473.
- ZOBEL, D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2838–2841.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 1657–1661

## Structure Cristalline et Moléculaire de l'Acide Furfurylamino-2 Chloro-4 Sulfamoyl-5 Benzoïque, la Furosémidé ( $C_{12}H_{11}ClN_2O_5S$ )

PAR J. LAMOTTE, H. CAMPSTEYN, L. DUPONT ET M. VERMEIRE

*Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique*

(Reçu le 3 novembre 1977, accepté le 16 novembre 1977)

Crystals of the diuretic furosemide,  $C_{12}H_{11}ClN_2O_5S$ , are triclinic, space group  $P\bar{1}$ , with  $a = 10.467$  (12),  $b = 15.801$  (15),  $c = 9.584$  (10) Å,  $\alpha = 71.87^\circ$ ,  $\beta = 115.04^\circ$ ,  $\gamma = 108.48^\circ$ . The structure was solved by direct methods and refined by least-squares procedure to a final  $R$  value of 6.8% for 4135 observed reflections. The H atoms were included in the calculation. Without the furan ring, the two independent molecules are related by a pseudocentre of symmetry which was found between the carboxylic groups.

### Introduction

La furosémidé (Lasix, N.D.) est un diurétique sulfamidé du groupe des acides chloro-4 sulfamoyl-5 anthraniliques (Fig. 1). La recherche de la conformation de cette molécule s'inscrit dans le cadre de recherches sur la structure de diurétiques ayant une action supposée analogue à celle de la torasémidé (Dupont, Lamotte, Campsteyn & Vermeire, 1978).

### Partie expérimentale

#### Données cristallines et physiques

Furosémidé,  $C_{12}H_{11}ClN_2O_5S$ ,  $M_r = 330,75$ , triclinique,  $a = 10,467$  (12),  $b = 15,801$  (15),  $c = 9,584$  (10) Å,  $\alpha = 71,87^\circ$ ,  $\beta = 115,04^\circ$ ,  $\gamma = 108,48^\circ$ ,  $V = 1335,4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1,645$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 680$ , groupe de

symétrie  $P1$ , radiation Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418$  Å,  $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 41,83$  cm<sup>-1</sup>, température de fusion 214 °C.

La furosémidé a été aimablement fournie par le laboratoire Hoechst. Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de furosémidé dans un mélange d'éthanol et d'éther de pétrole.

Fronkowiack & Hauptman (1976) ont publié une maille triclinique de la furosémidé, caractérisée par les

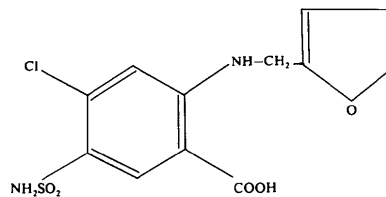


Fig. 1. Molécule de furosémidé.