

Die Kristall- und Molekülstruktur von 5,5'-Bis[dimethyl(2-thienyl)silyl]-2,2'-bithienyl

Annegret Lipka und Hans Georg von Schnering***

Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf*,
D-4000 Düsseldorf, Universitätsstraße 1, und
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung**,
D-7000 Stuttgart 80, Bismarckstraße 171

Eingegangen am 2. Juli 1976

5,5'-Bis[dimethyl(2-thienyl)silyl]-2,2'-bithienyl, $C_{20}H_{22}S_4Si_2$, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten. Das Bithienylgerüst liegt planar mit transoider Anordnung der Ringe vor. Der Winkel zwischen den Ebenen des Bithienyls und der endständigen Thienylgruppen beträgt nahezu 90° . Die endständigen Thienylgruppen sind fehlgeordnet. Die Si–C-Bindungen zu den Thienylgruppen sind mit 1.854 \AA gegenüber den Si– CH_3 -Bindungen verkürzt (1.881 \AA).

The Crystal and Molecular Structure of 5,5'-Bis[dimethyl(2-thienyl)silyl]-2,2'-bithienyl

5,5'-Bis[dimethyl(2-thienyl)silyl]-2,2'-bithienyl, $C_{20}H_{22}S_4Si_2$, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/a$ with $Z = 2$ formula units. The bithienyl skeleton is planar with transoid arrangement of the rings. The angle between the planes of the bithienyl and the outer thienyls is roughly 90° . The outer thienyl rings are disordered. The Si–C-bonds to the thienyls are shorter than the Si– CH_3 -bonds (1.854 \AA and 1.881 \AA respectively).

*Kauffmann und Kniese*¹⁾ konnten 1973 durch Lithierung von Dimethyl-di(2-thienyl)silan, Umsetzung mit $CuCl_2$ und Hydrolyse das Silaprotophan $C_{20}H_{22}S_4Si_2$ darstellen. Wir berichten hier über die Strukturanalyse.

Strukturbestimmung

Verfahren: Die Verbindung kristallisiert in gelben, inhomogen ausgebildeten (bevorzugt aber nadelförmigen), luftunempfindlichen Kristallen. Die Nadeln scheinen längs der Wachstumsachse verzwilligt. Ein nadelförmiger Kristall, der unter dem Polarisationsmikroskop klare Auslöschungen zeigte, wurde in ein Markröhrchen aus Lindemannglas ($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$) eingebracht und mit Kanadabalsam fixiert. Elementarzelle und Raumgruppe wurden durch Filmaufnahmen bestimmt. Die genaue Gitterkonstantenbestimmung und Intensitätsmessung von insgesamt 2909 Reflexen hkl ($h, k, l_{\max} = 16, 15, 9$) erfolgte mit einem Syntex-P1-Diffraktometer (Mo-K α , Graphitmonochromator, $\Theta/2\Theta$ -Scan, 194 Referenzreflexe). Auf Absorptions- und Extinktionskorrekturen wurde verzichtet. Die Datenauswertung erfolgte auf der IBM 360/50 der Universität Münster, sofern nicht anders angegeben mit eigenen Rechenprogrammen, und auf einem NOVA 1200 Rechner (24 K) mit dem XTL-System (Syntex) im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster.

¹⁾ *Th. Kauffmann und H. H. Kniese, Tetrahedron Lett. 1973, 4043.*

Lösung der Struktur und Verfeinerung: Aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese ließen sich für zwei Schweratome die Atomlagen ableiten. Eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit diesen Lagen ergab $R = 0.53$. In einer anschließenden Fourier-Synthese wurde das eine Atom nur verschwommen, das andere jedoch deutlich dargestellt. In weiteren Fourier-Synthesen im Anschluß an Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen ließen sich die Dimethylsilyl- und Bithienylgruppierung relativ leicht lokalisieren, während der äußere Thienylring nicht exakt festzulegen war: Für das S-Atom waren Anhaltspunkte an zwei Positionen vorhanden und die C-Atome wurden nur verschwommen dargestellt. Schließlich wurden auch die nicht exakt lokalisierbaren Positionen in eine Kleinste-Quadrate-Verfeinerung eingegeben, wobei beiden potentiellen S-Atomen die Formfaktortabelle des S-Atoms zugeordnet wurde und ihre Bewertungsfaktoren freigegeben wurden. Der R -Wert senkte sich von $R = 0.27$ auf 0.15 (400 Reflexe hkl , $|F| > \frac{1}{11} |F_{\max}|$, 3 S, 1 Si, 9 C). Die Gewichtungsfaktoren änderten sich von 1.0 auf 0.66 bzw. 0.56. Damit schien es sicher, daß beide Positionen statistisch von S- und C-Atomen besetzt werden.

In den folgenden Verfeinerungszyklen erhielten diese Positionen Formfaktoren, die den Mittelwerten der Formfaktoren des S- und C-Atoms entsprechen, bzw. die Formfaktoren des Na-Atoms als Mittelwerte. Für alle 1599 beobachteten Reflexe hkl ($I > 2\sigma(I)$) ergab sich abschließend bei isotroper (anisotroper) Verfeinerung $R = 0.14(0.08)$; bei Berücksichtigung auch der unbeobachteten Reflexe $R' = 0.19(0.13)$.

Ergebnis: 5,5'-Bis[dimethyl(2-thienyl)silyl]-2,2'-bithienyl kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ mit den Gitterkonstanten $a = 13.003(5) \text{ \AA}$, $b = 11.671(4) \text{ \AA}$, $c = 7.639(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 94.31(3)^\circ$. Die Elementarzelle enthält $Z = 2$ Formeleinheiten. Die Atome besetzen die allgemeine Punktlage 4(a) mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern. Der äußere Thienylring liegt

Tab. 1. Ortsparameter, B-Werte (Å^2) und B_{ij} (Å^2) der Temperaturfaktoren (Standardabweichungen); die B_{ij} sind definiert für $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + \dots)]$. Zur Abzählung der Atome vgl. Abb. 1.

Atom	x	y	z	B	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S(13)	0.0690(3)	0.0218(3)	-0.2211(5)	8.48(16)	10.96(26)	6.90(20)	8.47(22)	-1.76(19)	0.82(19)	-1.32(17)
S(31)	0.2494(3)	0.0471(4)	-0.3629(5)	9.29(18)	7.96(22)	13.78(33)	8.10(22)	1.24(22)	1.12(17)	-4.58(22)
Si	0.1993(1)	0.2278(2)	-0.0927(2)	3.61(6)	4.08(8)	3.82(8)	3.41(7)	0.09(8)	-0.23(6)	0.44(7)
S(1)	0.0671(1)	0.3359(1)	-0.4124(2)	3.66(6)	5.21(9)	3.06(7)	3.46(7)	0.33(7)	-0.60(6)	-0.21(6)
C(10)	0.3411(5)	0.2610(7)	-0.0885(10)	6.07(29)	4.00(33)	6.79(44)	7.75(44)	-1.12(33)	-0.83(31)	1.71(38)
C(20)	0.1550(6)	0.2089(6)	0.1342(8)	5.46(27)	9.15(52)	6.28(44)	3.02(27)	0.58(40)	1.26(31)	0.94(28)
C(22)	0.1727(5)	0.0969(5)	-0.2264(7)	3.56(20)	3.76(30)	3.91(29)	3.91(29)	0.69(25)	-0.22(24)	0.01(24)
C(5)	0.1265(4)	0.3474(5)	-0.2026(7)	3.48(20)	4.04(29)	3.66(28)	2.97(25)	0.12(25)	-0.29(21)	-0.14(22)
C(2)	0.0278(4)	0.4769(5)	-0.4211(7)	3.35(19)	3.76(28)	3.02(26)	3.60(27)	0.20(23)	-0.06(22)	-0.02(21)
C(4)	0.1145(6)	0.4565(6)	-0.1437(9)	5.40(27)	8.74(51)	4.14(34)	5.01(36)	1.40(34)	-2.59(36)	-0.92(29)
C(3)	0.0581(6)	0.5314(6)	-0.2673(9)	5.41(27)	8.36(48)	3.99(33)	4.36(33)	1.12(32)	-1.84(32)	-1.06(25)
C(45)	0.0918(9)	-0.0700(7)	-0.3648(12)	6.90(33)	10.93(69)	4.61(41)	7.21(52)	0.86(49)	-1.99(51)	-1.18(37)
C(54)	0.1808(8)	-0.0577(10)	-0.4348(12)	7.34(35)	8.05(57)	10.98(74)	6.73(53)	3.79(58)	-2.06(46)	-3.86(49)

[C 205776, Tab. 1]

fehlgeordnet vor. Er wird durch gemittelte Positionen beschrieben. Mit den angegebenen Parametern ist $R = 0.08$ bei anisotroper Beschreibung. Die anisotropen Temperaturfaktoren halten wir für nicht signifikant, da bei der Rechnung alle H-Atome unberücksichtigt bleiben und der fehlgeordnete Thienylring durch gemittelte Positionen beschrieben wird. Auf Wiedergabe der Strukturformeln haben wir aus Platzgründen verzichtet. Sie werden auf Wunsch zugesandt (HGS).

Beschreibung der Struktur und Diskussion

In Tab. 2 sind die Bindungsabstände und Bindungswinkel zusammengestellt. Abb. 1 ist eine schematische Darstellung des Moleküls mit Bezeichnung der Atome, Bindungsabständen und Bindungswinkeln. Die Bezeichnung der Atome erfolgt in Anlehnung an die

von *Wachters* und *Davies*²⁾ gewählten Bezeichnungen für Thiophen und Bithienyl. Im fehlgeordneten Thiénylring gibt das Symbol S an, ob an der statistischen Besetzung der Lage ein S-Atom beteiligt ist. Die Ziffern bezeichnen, durch Superposition welcher Lagen die gemittelte Lage resultiert. Das Si-Atom wird durch das Symbol Si gekennzeichnet. Die Methyl-C-Atome werden C(*i*, 0) benannt, wobei für die Laufzahl *i* gilt *i* = 1, 2. Abb. 2 zeigt ein Stereopaar einer Elementarzelle.

Tab. 2. Abstände und Winkel (Standardabweichungen)

Bindungsabstände (Å)

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
C(5) - S(1)	1.732(6)	Si - C(22)	1.855(6)	S(13) - C(45)	1.577(10)
C(2) - S(1)	1.723(6)	Si - C(5)	1.852(6)	S(31) - C(54)	1.587(12)
Mittelwert	1.727(5)	Mittelwert	1.854(2)	Mittelwert	1.582(5)
C(5) - C(4)	1.364(9)	C(22) - S(13)	1.611(7)	Si - C(10)	1.882(7)
C(2) - C(3)	1.368(9)	C(22) - S(31)	1.605(7)	Si - C(20)	1.880(7)
Mittelwert	1.366(2)	Mittelwert	1.608(3)	Mittelwert	1.881(1)
C(4) - C(3)	1.445(10)	C(45) - C(54)	1.318(15)		
C(2) - C(2')	1.462(8)				

Bindungswinkel (°)

C(5) - S(1) - C(2)	94.1(3)	C(22) - S(13) - C(45)	98.7(5)
S(1) - C(2) - C(3)	110.2(5)	C(22) - S(31) - C(54)	98.2(5)
C(2) - C(3) - C(4)	112.3(8)	S(13) - C(45) - C(54)	115.1(8)
C(3) - C(4) - C(5)	114.5(6)	S(31) - C(54) - C(45)	115.6(9)
C(4) - C(5) - S(1)	108.9(5)	S(13) - C(22) - S(31)	112.4(4)
C(4) - C(5) - Si	128.5(6)	Si - C(22) - S(13)	123.8(4)
S(1) - C(5) - Si	122.6(3)	Si - C(22) - S(31)	123.8(4)
C(2') - C(2) - S(1)	120.8(4)	C(10) - Si - C(20)	112.1(3)
C(2') - C(2) - C(3)	129.0(6)	C(5) - Si - C(22)	107.6(3)
C(5) - Si - C(10)	108.6(3)	C(22) - Si - C(10)	108.7(3)
C(5) - Si - C(20)	108.9(3)	C(22) - Si - C(20)	110.7(3)

Interatomare Abstände

S(1) - S(13)	3.946(4)
S(1) - S(31)	4.121(5)

Intermolekulare Abstände

S(1) - S(31')	3.915(5)
S(1) - S(31'')	4.395(4)
S(13) - S(13')	3.975(5)

[C 305/76 Tab. 2]

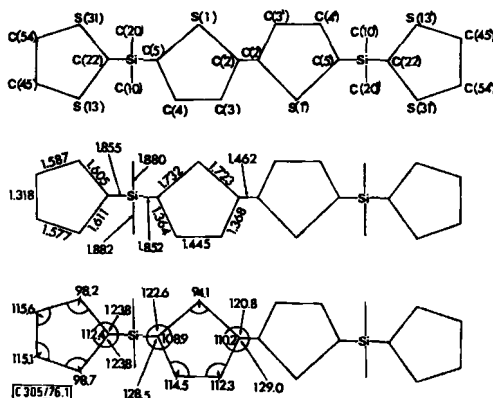


Abb. 1. Schematische Darstellung des Moleküls mit Bezeichnung der Atome, Bindungsabständen und Bindungswinkeln

²⁾ A. J. H. Wachters und D. W. Davies, *Tetrahedron* **20**, 2841 (1964).

Das Bithienylgerüst des Silaprotophans liegt planar mit transoider Anordnung der Ringe zueinander vor. Die Ebenen der endständigen Thierylringe stehen nahezu senkrecht auf der Ebene des Bithienyls. Der Thierylring des Bithienyls ist um $+10^\circ$ um die Si–C(5)-Bindung aus der ekliptischen, der endständige Thierylring um -10° um die Si–C(22)-Bindung aus der gestaffelten Konformation herausgedreht. Bei dieser Anordnung der Ringe zueinander haben die S-Atome S(1), S(13) und S(31) mit 3.9 Å und 4.1 Å etwa den gleichen Abstand voneinander, wodurch die Fehlordnung des endständigen Thieryl-rings erklärt werden könnte.

Die Abstände und Winkel im Bithienylgerüst stimmen hinreichend gut mit den von *Almenningen, Bastiansen* und *Svendsås*³⁾ für Bithienyl gefundenen Werten überein. Die S–C-Bindungen betragen im Mittel 1.727(5) Å. Die Bindungen C(5)–C(4) und C(3)–C(2) sind mit 1.366(2) Å gegenüber der Bindung C(4)–C(3) (1.445(10) Å) verkürzt. Die Bindung C(2)–C(2') ist mit 1.462(8) Å deutlich kürzer als eine C–C-Einfachbindung. Innerhalb der Thiophenringe differieren die Bindungswinkel mit $94.1(3)^\circ$ am S-Atom und Mittelwerten von $109.5(7)^\circ$ an den dreibindigen und $113.4(11)^\circ$ an den zweibindigen C-Atomen geringfügig von den Literaturwerten. Der Winkel C(2')–C(2)–S(1) stimmt mit $120.8(4)^\circ$ gut mit dem für Bithienyl gefundenen Wert (120.1°) überein. Im Gegensatz zum planaren Bithienylgerüst des hier beschriebenen Silaprotophans, ist das 2,2'-Bithienylmolekül um 34° längs der Einfachbindung verdreht. Im fehlgeordneten Thierylring stimmen die Abstände S(13)–C(22) mit 1.611(7) Å und S(31)–C(22) mit 1.605(7) Å sowie S(31)–C(54) mit 1.587(12) Å und S(13)–C(45) mit 1.577(10) Å innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Die S–C-Bindungsabstände sind wie die Bindung C(45)–C(54) mit 1.318(15) Å gegenüber den für Thiophen⁴⁾ gefundenen Werten (1.714 Å, 1.370 Å, 1.423 Å) verkürzt. Entsprechend sind die mittleren Bindungswinkel an S(13) und S(31) mit $98.5(3)^\circ$ stark, an C(45) und C(54) mit $115.4(3)^\circ$ geringfügig aufgeweitet (Literaturwerte: 92.2° , 112.5°), während der Winkel an C(22) mit $112.4(4)^\circ$ dem für Thiophen gefundenen Wert (111.5°) entspricht.

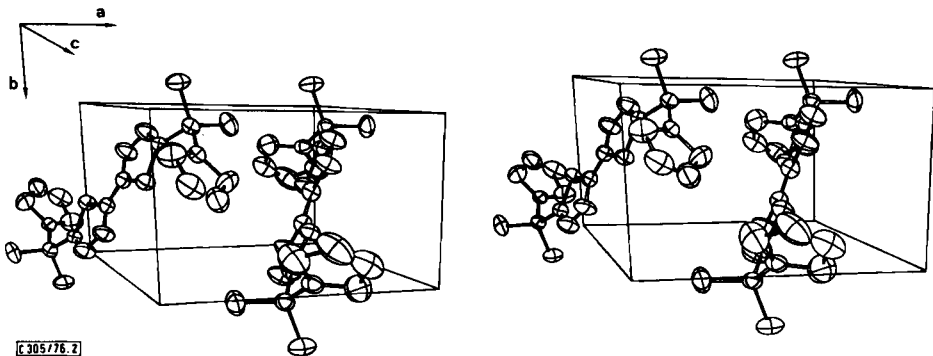


Abb. 2. ORTEP⁵⁾-Stereo-Paar der Elementarzelle; Atome mit thermischen Schwingungsellipsoiden

³⁾ A. *Almenningen*, O. *Bastiansen* und P. *Svendsås*, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1671 (1958).

⁴⁾ B. *Bak*, D. *Christensen*, L. *Hansen-Nygaard* und J. *Rastrup-Andersen*, *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 58 (1961).

⁵⁾ C. K. *Johnson*, ORTEP ORNL-3794, Version ORTEP 2 (1971), Oak Ridge Nation. Labor., Oak Ridge Tennessee.

Diese Anomalien sind verständlich aus der Fehlordnung der Thienylringe. Die Positionen S(13) und S(31) sind statistisch in gleichem Maße von S- und C-Atomen besetzt. Für die fehlgeordneten Ringe wurde eine Idealstruktur durch Superposition zweier in die Ebene projizierter Thiophenringe des Bithienyls unter Beibehaltung der Si–C-Bindung konstruiert. Mit dieser wurde der gefundene „disordered“ Ring nach Projektion in die Ebene verglichen. Die Atome S(13) und S(31) liegen näher an den S-Positionen (0.05–0.06 Å) als an den idealen C-Lagen (0.125–0.135 Å), während die Atome C(45) und C(54) nur um 0.02 Å von einer Lage abweichen, die der graphischen Mittelung der Positionen der Split-C-Atome entspricht. In der Idealstruktur betragen die Abstände S–C und C–C zwischen Split-Atomen 0.18 Å und 0.15 Å.

Mögliche Ursache für das Auftreten der Fehlordnungen kann sein, daß bei dieser Anordnung der Ringe die Abstände S(1)···S(13) und S(1)···S(31) mit 3.946(4) Å und 4.121(5) Å nahezu gleich sind. Das S(1)-Atom hat zu zwei weiteren S(31)-Atomen intermolekulare Abstände von 3.915(5) Å und 4.395(4) Å, das Atom S(13) zu einem symmetrieverbundenen Atom einen intermolekularen Abstand von 3.975(5) Å. Möglicherweise haben die Packungseffekte der Moleküle zueinander einen dirigierenden Einfluß auf die Orientierung der fehlgeordneten Ringe.

Die Abstände der Si-Atome zu den Methyl-C-Atomen entsprechen mit 1.880(7) Å und 1.882(7) Å der Summe der kovalenten Radien (1.88 Å), während die Bindungen der Si-Atome zu den Thienylkernen mit 1.855(6) Å und 1.852(6) Å deutlich verkürzt sind. Die Bindungsverkürzung deutet auf einen Doppelbindungsanteil der Si–C-Bindungen. Die Winkel am Si-Atom entsprechen im Mittel mit 109.4(15)° Tetraederwinkeln. Der größere Winkel zwischen den Methylgruppen (112.1(3)°) gegenüber dem Winkel zwischen den planaren C-Atomen (107.6(3)°) deutet auf den abschirmenden Effekt der Methyl-H-Atome. Das Si-Atom weicht um 0.1 Å aus der Ebene des „DO“-Rings aus.

Die kürzesten Abstände zum nächsten Molekül betragen 3.9 Å.

Wir danken Herrn Professor Dr. *Th. Kauffmann*, Münster, für die Anregung zu dieser Arbeit. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* haben auch diese Untersuchung in dankenswerter Weise gefördert.