

Synthese, Charakterisierung und Kristallstruktur von Bis{4-(2-thienyl)selenolo[3,4-*b*]thiophen-6-yl}diselenid

Gerhard Ruban^a, Dieter Zobel^a, Gerhard Kofmehl^{*b} und Ingo Sgustav^b

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin^a,
Takustr. 6, D-1000 Berlin 33, und

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin^b,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

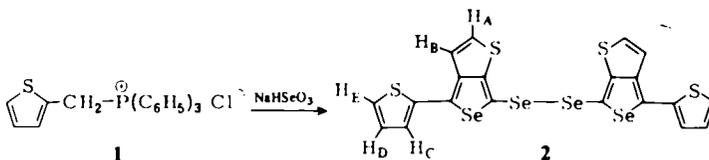
Eingegangen am 8. Juli 1980

Synthesis, Characterization, and X-Ray Structure of Bis{4-(2-thienyl)selenolo[3,4-*b*]thiophene-6-yl} Diselenide

The title compound **2** is formed by the reaction of 2-[(triphenylphosphonio)methyl]thiophene chloride (**1**) with sodium hydrogen selenite in dimethylformamide without any base. The structure is determined by spectral data and X-ray analysis.

Die Bildung von 1,2-Di(2-thienyl)ethylen aus 2-[(Triphenylphosphonio)methyl]thiophen-chlorid (**1**) und 2-Thiophencarbaldehyd nach der Wittig-Reaktion wird durch Zugabe von Natriumhydrogenselenit gestört.

Wie sich herausstellte, reagiert **1**¹⁾ mit Natriumhydrogenselenit in Dimethylformamid ohne Bazenzugabe bei 60°C in 23proz. Ausbeute auf einem noch unbekanntem Weg zu Bis{4-(2-thienyl)selenolo[3,4-*b*]thiophen-6-yl}diselenid (**2**), der ersten bisher synthetisierten Selenolo[3,4-*b*]thiophen-Verbindung.



Versuche, die Ausbeute von **2** durch Erhöhung der Temperatur zu steigern, führten nicht zum gewünschten Erfolg, sondern förderten die Bildung von Triphenylphosphanselenid bzw. bei starker Erhitzung von reinem Selen.

Die Struktur von **2** ist durch Analysen sowie Spektren und durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall bestätigt. Das ¹H-NMR-Spektrum wurde wegen der geringen Löslichkeit von **2** mit Hilfe einer Fourier-Transform-Aufnahme mit 80 Durchgängen in CDCl₃ erhalten. Es zeigt im Aromatenbereich vier Dubletts und ein Triplett jeweils gleicher Intensität, die sich vollständig zuordnen lassen (s. Exp. Teil). Es ergibt sich, daß der Selen-enthaltende Ring keine H-Atome besitzt.

Bei der Massenspektrometrie sind beim Molekülpeak sowie bei charakteristischen Bruchstücken die zu erwartenden Isotopenverhältnisse des Selen deutlich zu erkennen. Einige charakteristische Bruchstücke sind im Exp. Teil enthalten, wobei jeweils der stärkste Peak der Isotopenverteilung angegeben ist.

Chem. Ber. 114 (1981)

Die elektrische Leitfähigkeit – gemessen unter unseren Standardmethoden bei $\rho = 1500 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$ (ca. $9.8 \cdot 1500 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$)²⁾ – beträgt: $\sigma_{298\text{K}} = 1.2 \cdot 10^{14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei $E = 1.16 \text{ eV}$.

Röntgenstrukturuntersuchung

Ein Kristall von nahezu quaderförmigem Habitus wurde mit Ni-gelilterter $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.18 \text{ pm}$) untersucht. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen lieferten grobe Gitterkonstanten sowie durch systematische Auslöschungen die Raumgruppe $I4_1/a$. Die genauen Gitterkonstanten wurden dann auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens) bestimmt (Tab. 1), auf dem auch die 2182 unabhängigen Reflexe im Winkelbereich $2.5^\circ \leq \Theta \leq 70^\circ$ ($\Theta/2\Theta$ -Abtastung) vermessen wurden. Es wurde Ni-gelilterte $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung verwendet.

Tab. 1. Kristalldaten von Bis[4-(2-thienyl)selenolo[3,4-*b*]thiophen-6-yl]diselenid (2)

Bruttoformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{S}_4\text{Se}_4$	Volumen	$4.425 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$
Molmasse	694.4	<i>Z</i>	8
Raumgruppe	$I4_1/a$	<i>F</i> (000)	2656
$a = b$	1790.8(4) pm	<i>Dm</i>	1.86 gcm^{-3}
<i>c</i>	1379.8(6) pm	<i>Dx</i>	1.799 gcm^{-3}
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	Kristallgröße	$0.08 0.06 0.34 \text{ mm}$

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturparameter für Bis[4-(2-thienyl)selenolo[3,4-*b*]thiophen-6-yl]diselenid (2)

$$T(\text{aniso}) = \exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + k^2b^*U_{22} + l^2c^*U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$$

$$T(\text{iso}) = \exp(-8\pi^2 U \cdot \sin^2\Theta/\lambda^2) \quad (U_{ij}\text{-Parameter} \times 10^6 \text{ pm}^2)$$

ATOM	x	y	z	J11	J22	U33	J12	J13	J23	
SE	1	.5022(1)	.1307(1)	.5329(1)	6.5(1)	10.2(1)	4.0(1)	-7(1)	-6(1)	-5(1)
SE	2	.4985(1)	.1943(1)	.7590(1)	11.3(1)	11.9(1)	3.5(1)	-3.5(1)	.7(1)	.3(1)
S	1	.6911(2)	.1702(2)	.7275(1)	12.8(2)	12.1(2)	10.6(1)	-4.4(2)	-6.5(1)	2.4(1)
S	2	.5894(2)	.0799(2)	.3273(2)	7.9(2)	11.2(2)	13.9(1)	1.1(2)	1.3(1)	.9(1)
C	1	.5529(8)	.0466(8)	.2264(7)	11.4(3)	10.9(3)	11.8(5)	1.6(8)	3.7(6)	-2.3(5)
C	2	.5795(7)	.0398(8)	.2303(6)	9.1(3)	17.3(3)	9.8(4)	-2.5(8)	1.6(5)	-5.7(5)
C	3	.5452(7)	.0802(7)	.3745(7)	5.0(7)	12.3(2)	6.9(4)	.2(8)	.3(4)	-4.7(6)
C	4	.6059(5)	.0851(5)	.3846(4)	6.6(5)	5.9(5)	8.9(3)	1.1(4)	.4(3)	.9(3)
C	5	.5757(4)	.1127(5)	.4830(4)	5.0(4)	5.3(5)	7.2(3)	-2.4(4)	-4.6(3)	.9(3)
C	6	.5452(5)	.1562(5)	.6526(3)	9.9(7)	13.4(7)	5.1(2)	-2.4(5)	-4.8(3)	1.2(2)
C	7	.6207(5)	.1511(5)	.6440(4)	7.9(5)	9.5(5)	6.8(2)	-1.9(5)	-2.8(3)	1.0(3)
C	8	.6509(5)	.1240(5)	.5531(5)	6.4(5)	5.1(5)	8.9(3)	-4.9(4)	-1.2(3)	1.3(3)
C	9	.7317(6)	.1240(5)	.5561(9)	6.4(5)	9.2(7)	14.8(3)	-4.6(6)	-2.7(5)	1.2(6)
C	10	.7595(8)	.1457(8)	.6421(9)	8.4(9)	10.9(9)	16.1(4)	-2.0(7)	-5.0(7)	1.5(7)
H	1	.686(7)	.027(9)	.16(1)	15.(5)					
H	2	.364(5)	.025(6)	.172(6)	9.(3)					
H	3	.491(-)	.057(-)	.363(-)	10.(-)					
H	9	.769(9)	.117(9)	.50(1)	14.(5)					
H	10	.91(1)	.152(9)	.69(1)	15.(5)					

Die Struktur wurde aufgrund der vorhandenen Se-Atome durch Interpretation der dreidimensionalen Patterson-Funktion gelöst. Mit den Atomkoordinaten der beiden Se-Atome einer Molekülhälfte entsprechend der asymmetrischen Einheit wurde eine erste Differenz-Elektronendichteverteilung berechnet, welche die Ortsparameter der beiden S-Atome lieferte. Unter isotroper Einbeziehung dieser Atome wurden im nächsten Schritt bereits alle C-Atome bestimmt. Erst isotrope, dann anisotrope Einbeziehung aller C-Atome lieferte Maxima in einer Differenz-Elektronendichtefunktion, die eindeutig als die noch fehlenden H-Atome identifiziert werden konnten.

Deren isotrope Einbeziehung in die Verfeinerung (kleinste Quadrate) zeigte, daß die Koordinaten des Atoms H3 sich nicht chemisch sinnvoll verfeinern ließen, d. h. der Abstand C3 – H3 lag

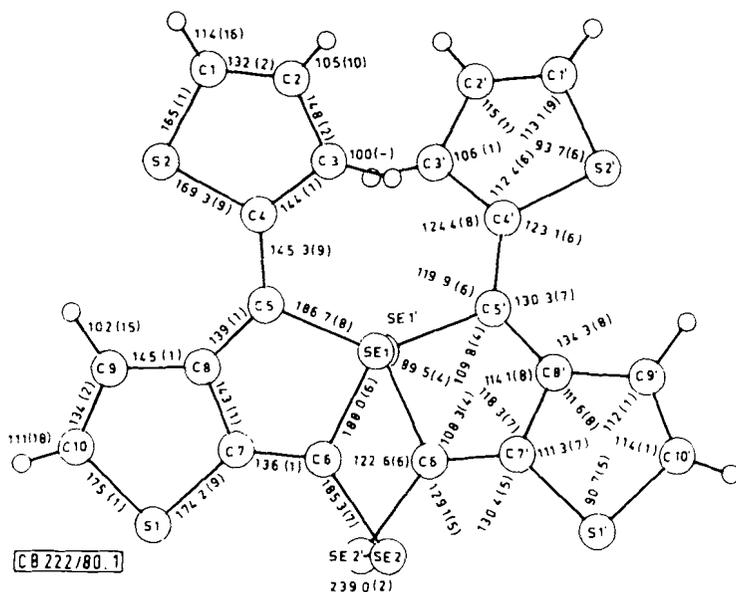


Abb. 1. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in Bis[4-(2-thienyl)selenolo[3,4-*b*]thiophen-6-yl]diselenid (2)

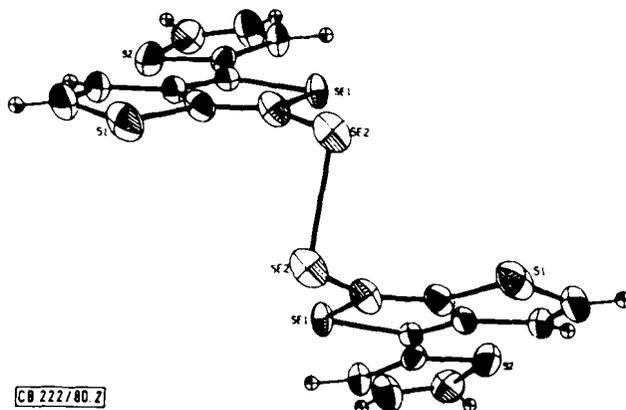


Abb. 2. Molekularstellung von 2 (ORTEP⁵⁾-Projektion auf die *a* - *b*-Ebene)

nach drei Zyklen bei 35 pm. So wurde H3 bei einem theoretischen Wert von 100 pm festgehalten. Der abschließende unbewichtete *R*-Wert betrug 0.045 und der bewichtete *R*-Wert 0.048. Eine Absorptionskorrektur wurde vorgenommen und die anomale Dispersion für Se und S berücksichtigt. Ein isotroper Extinktionsparameter wurde zur Variation freigegeben und sein Wert zu $3.2(4) \cdot 10^{-4}$ bestimmt. Die Atomkoordinaten und Temperaturparameter der asymmetrischen Einheit sind in Tab. 2 zusammengestellt. Eine Liste der beobachteten und berechneten Struktur-faktoren kann bei den Autoren angefordert werden.

Abb. 1 zeigt eine Parallelprojektion des gesamten Moleküls auf die *a* - *c*-Ebene einschließlich Atomnumerierung, Bindungslängen und -winkel. Eine Darstellung des Moleküls ist in Abb. 2 gegeben durch eine Projektion auf die *a* - *b*-Ebene.

Alle drei Heterocyclen einer Molekülhälfte sind planar innerhalb von 1 pm. Ausgleichsebenen durch die Ringe S1 bis C7 und Se1 bis C8 zeigen Koplanarität innerhalb eines Winkels von 1.1°, während zwischen einer Ausgleichsebene durch S2 bis C7 und Se1 bis C8 ein Torsionswinkel von 9.7° gefunden wurde. Aufgrund der vorhandenen Schweratome sind die Fehler der C - C- und S - C-Bindungslängen etwas größer als bei üblichen Leichtatomstrukturen. Trotzdem sind die Bindungslängen S2 - C1 und S2 - C4 mit 165 bzw. 169 pm deutlich kürzer als die entsprechenden S1 - C10 und S1 - C7 mit 175 bzw. 174 pm und deuten auf eine stärkere Resonanz hin. Die Se - Se-Einfachbindung ist mit 239.0 pm deutlich länger als die mit 231.1 pm im metallischen Selen³⁾. Dagegen liegt die Se - C-Bindung mit 186.7 bzw. 188.0 pm recht genau in der Mitte zwischen der Se - C-Einfachbindung von 198 pm und der Doppelbindung von 170.9³⁾. Es wurde ein bemerkenswert kurzer intermolekularer Se - Se-Abstand [für Se2 - Se2'] von 362.0(1) pm, gekennzeichnet durch die Symmetrieeoperation $\frac{1}{4} + y, \frac{3}{4} - x, \frac{7}{4} - z$, gefunden. Dieser ist um fast 20 pm kürzer als das Doppelte des van-der-Waals-Radius von 190 pm⁴⁾. Somit liegt eine größere intermolekulare Wechselwirkung zwischen jeweils zwei Formeleinheiten vor.

Die Autoren danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung bei den Untersuchungen zur Röntgenstrukturuntersuchung.

Experimenteller Teil

*Bis[4-(2-thienyl)selenolo[3,4-*b*]thiophen-6-yl]diselenid (2)*: 10 mmol 2-[(Triphenylphosphonio)methyl]thiophen-chlorid (1)¹⁾ und 15 mmol NaHSeO₃ werden bei 60°C unter N₂ 2 h in gereinigtem Dimethylformamid kräftig gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird von ausgeschiedenen Nebenprodukten abgesaugt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der in Benzol aufgenommene Rückstand wird zur Abtrennung der Nebenprodukte über eine mit Kieselgel (Silica Woelm 62 - 200) gefüllte Säule (100 × 2.5 cm) mit Laufmittel Benzol gegeben. 2 wird durch Aufarbeiten der ersten Fraktion erhalten. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich eine jeweils mehrstündige Extraktion mit heißem Ethanol und Ether. Man erhält 0.396 g (23%) schwarzbraune sehr feine Kristalle mit Zers.-P. 165 - 168°C. - ¹H-NMR (CDCl₃); δ = 7.41 (d, 2H, H_A, *J* = 5.5 Hz), 7.28 (d, 2H, H_B, *J* = 5.5 Hz), 7.17 (d, 2H, H_C, *J* = 3.4 und 1.0 Hz), 7.04 (t, 2H, H_D, *J* = 4.5 Hz), 7.11 (d, 2H, H_E, *J* = 5.7 und 1.0 Hz). - MS (80 eV): *m/e* = 695.63 (M⁺, C₂₀H₁₀S₄⁷⁸Se⁸⁰Se₃), 615.72 (M - ⁸⁰Se), 537.80 (M - ⁷⁸Se⁸⁰Se), 457.88 (M - ⁷⁸Se⁸⁰Se₂), 377.97 (M - ⁷⁸Se⁸⁰Se₃), 349.82 (C₁₀H₆S₂⁸⁰Se₂), 269.91 (C₁₀H₆S₂⁸⁰Se), 189.99 (C₁₀H₆S₂).

C₂₀H₁₀S₄Se₄ (694.4) Ber. C 34.59 H 1.45 S 18.47 Gef. C 34.66 H 1.58 S 18.45

¹⁾ G. Koßmehl, M. Härtel und G. Manecke, Makromol. Chem. **131**, 15 (1970).

²⁾ G. Koßmehl und G. Manecke, Chem.-Ing.-Tech. **39**, 1041 (1967).

³⁾ L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publication No. 18 London, The Chemical Society 1965.

⁴⁾ A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).

⁵⁾ C. K. Johnson, ORTEP-II, Report-ORNL 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1976.