

Anionenaktivierung, IV<sup>1)</sup>

## Kristall- und Molekülstruktur des Adduktes von Malononitril mit 18-Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan)

Rolf Kaufmann, Arndt Knöchel\*, Jürgen Kopf, Jochen Oehler und Gert Rudolph

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 22. September 1976

Die Struktur des Adduktes 2 Malononitril · 18-Krone-6 wurde röntgenographisch bestimmt und bis zu einem  $R$ -Faktor von 0.049 verfeinert. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Malononitrilmoleküle bilden über  $C-H \cdots O$ -Wasserstoffbrücken mit dem Kronenether analog den bicyclischen Aminopolyethern einen dreidimensionalen Hohlraum von ca. 100 pm Durchmesser. Der Kronenether hat wie im KSCN-Komplex annähernd  $D_{3d}$ -Symmetrie.

Anion Activation, IV<sup>1)</sup>

Crystal and Molecular Structure of the Malononitrile Adduct of 18-Crown-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane)

The structure of the adduct 2 malononitrile · 18-crown-6 has been determined from X-ray data and refined to  $R = 0.049$ . The complex crystallizes in the space group  $P2_1/c$ . The molecules of malononitrile are hydrogen bonded ( $C-H \cdots O$ ) to the crown ether forming a three-dimensional hole of about 100 pm diameter as observed in bicyclic amino polyethers. The complexed crown ether has approximately  $D_{3d}$  symmetry like its KSCN complex.

Wasserstoffbrücken spielen in der Polyetherchemie, insbesondere bei der Komplexbildung von protonierten Stickstoffverbindungen, eine bedeutende Rolle<sup>1,2,3)</sup>. Cram et al.<sup>4,5)</sup> haben diesen Effekt ausführlich untersucht und auf die Trennung der optischen Isomeren von Aminosäureestern angewendet. Liotta<sup>6)</sup> beschreibt ein 18-Krone-6-Addukt mit Acetonitril wechselnder Stöchiometrie. Von dem entsprechenden 1:2-Addukt des Nitromethans wurde von Boer et al.<sup>7)</sup> eine Röntgenstrukturanalyse versucht. Als Ergebnisse sind nur die Raumgruppe und Gitterkonstanten beschrieben<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: A. el Basyony, J. Klimes, A. Knöchel, J. Oehler und G. Rudolph, Z. Naturforsch., Teil B 31, 1192 (1976).

<sup>2)</sup> C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2495 (1967).

<sup>3)</sup> J. Cheney und J. M. Lehn, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 487.

<sup>4)</sup> J. M. Timko, R. C. Helgeson, M. Newcomb, G. W. Gokel und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 96, 7097 (1974).

<sup>5)</sup> Y. Chao und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 98, 1015 (1976).

<sup>6)</sup> C. L. Liotta und H. P. Harris, J. Am. Chem. Soc. 96, 2250 (1974).

<sup>7)</sup> F. P. Boer und P. P. North, Private Mitteilung. C/o. R. D. McLachland, Spectrochim. Acta, Part A 30, 2153 (1974).

Darauf aufbauend wurde von uns eine größere Anzahl von Addukten der Kronenether mit CH-aciden Verbindungen definierter Stöchiometrie synthetisiert<sup>1)</sup>. Ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren deuten auf die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen. Ergänzend zu diesen Untersuchungen haben wir eine Röntgenstrukturanalyse der Titelsubstanz durchgeführt.

Erstmalig wurde damit auch in Festsubstanz die Existenz neutraler Kronenetheraddukte mit CH-aciden Verbindungen, die über H-Brücken gebunden sind, nachgewiesen und ihre Struktur aufgeklärt.

## Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe

18-Krone-6 · 2 Malononitril wurde durch Fällungsreaktion in Diethylether<sup>1)</sup> dargestellt und aus warmem Ether bei Raumtemperatur kristallisiert. Es wurden geeignete nadelförmige Kristalle vom Schmp. 138–139°C erhalten.

Aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen ergab sich, daß das Addukt, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, Mol-Masse 396.44 g · mol<sup>-1</sup>, in einer monoklinen Modifikation kristallisiert.

Die unter Verwendung von monochromatisierter (Graphit-Monochromator) Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung aus 22 Reflexen auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Hilger und Watts (Y 290) ermittelten Gitterkonstanten und andere kristallographische Daten sind in der Übersicht angegeben.

Gitterkonstanten:  $a = 786.3(1) \text{ pm}$  Kristallsystem: monoklin

$b = 1007.1(1) \text{ pm}$

$c = 1497.2(2) \text{ pm}$

$\beta = 113.98(1)^\circ$

$V = 1.08327 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ , Dichte ber. = 1.15 g · cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ , Größe des vermessenen Kristalls  $0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) = 70.926 \text{ pm}$ ,  $\mu = 0.94 \text{ cm}^{-1}$  (Mo-K<sub>α</sub>),  $F(0,0,0) = 424$

Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde die halbe Beugungskugel auf dem oben genannten Diffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel von  $\Theta = 25^\circ$  ( $\sin \Theta/\lambda = 0.5958$ ) nach der  $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik vermessen. Insgesamt wurden so die Intensitäten von 4337 Reflexen erhalten. Die Umwandlung und Reduzierung der integrierten Intensitäten in symmetrieunabhängige Strukturamplituden geschah mit Hilfe des Programms ALDASO<sup>8)</sup>. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen des kleinen  $\mu R$  von 0.06 verzichtet. Es wurden die Strukturamplituden von 1207 signifikanten symmetrieunabhängigen Reflexen erhalten [ $I > 3 \cdot \sigma(I)$ ].

## Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der Direktmethode unter Benutzung des Programms MULTAN 74<sup>9)</sup> gelöst. Dabei konnten die Positionen aller Schweratome in einem Operatorlauf bestimmt werden. Alle Wasserstofflagen ließen sich während der Verfeinerung des Modells in Differenz-Fourier-Synthesen mit Hilfe des Programms FOUR<sup>10)</sup> sicher lokalisieren. Die Struktur, in der die C- und O-Atome mit anisotropen und die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren

<sup>8)</sup> J. Kopf, K. Hoffmann und K. Hoffmann, unveröffentlichtes Programm 1974.

<sup>9)</sup> Modifiziertes Programmsystem nach G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson und U. L. Lessinger, University of York, England, und G. Germain und J.-P. Declercq, Université de Louvain, Belgien.

<sup>10)</sup> J. Kopf, Dissertation, Univ. Hamburg 1973.

versehen waren, wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe des Programms ORXFLS 3<sup>11)</sup> verfeinert, wobei die Summe  $w(|F_o| - |F_c|)^2$  minimalisiert wurde. Das Gewicht  $w$  berechnete sich aus der nach der Statistik der Impulszählung ermittelten Standardabweichung der betreffenden Strukturamplitude. Der endgültige  $R$ -Faktor ( $R = [\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_{hkl} w|F_o|^2]^{1/2}$ ) betragt 0.049 für alle 1207 Reflexe.

Sämtliche kristallographischen Berechnungen wurden an der Rechenanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Hamburg durchgeführt. Die endgültigen Atomkoordinaten sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. Atomparameter und Temperaturfaktoren von 18-Krone-6 · 2 Malononitril. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$  ( $\cdot 10^{-4}$ )

	X	Y	Z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>	B (pm <sup>2</sup> )
O 1	0.7143 (2)	0.6014 (2)	0.1847 (1)	154 (4)	117 (3)	60 (1)	2 (1)	32 (2)	-7 (1)	
O 4	0.6102 (3)	0.5321 (2)	0.1596 (1)	323 (6)	104 (3)	62 (1)	-11 (3)	93 (3)	2 (1)	
O 7	0.3333 (3)	0.2511 (2)	-0.0166 (1)	291 (6)	96 (3)	77 (1)	-24 (3)	79 (3)	-7 (1)	
N 12	0.1455 (5)	0.8200 (4)	-0.0259 (3)	407 (11)	156 (5)	114 (3)	47 (6)	95 (4)	22 (3)	
N 14	0.1668 (4)	0.4789 (3)	0.1388 (2)	286 (8)	189 (5)	94 (2)	24 (5)	110 (3)	26 (3)	
C 10	0.2898 (4)	0.5855 (3)	0.0184 (2)	181 (7)	116 (4)	55 (2)	-9 (4)	54 (3)	-4 (2)	
C 11	0.2071 (4)	0.7166 (4)	-0.0084 (2)	222 (8)	141 (5)	62 (2)	11 (5)	61 (3)	3 (2)	
C 13	0.2195 (4)	0.5234 (3)	0.0864 (2)	142 (6)	121 (4)	62 (2)	14 (4)	37 (3)	0 (2)	
C 2	0.8109 (5)	0.5029 (4)	0.2529 (2)	211 (7)	153 (5)	48 (2)	43 (5)	31 (3)	-2 (2)	
C 3	0.6804 (5)	0.3953 (4)	0.2510 (2)	286 (9)	147 (5)	48 (2)	54 (6)	53 (3)	15 (2)	
C 5	0.4868 (6)	0.2268 (4)	0.1546 (3)	381 (11)	99 (4)	91 (3)	-8 (6)	119 (5)	21 (3)	
C 6	0.4255 (6)	0.1599 (4)	0.0591 (3)	381 (11)	86 (4)	93 (3)	-34 (6)	105 (4)	6 (3)	
C 8	0.2751 (5)	0.1923 (4)	-0.1104 (3)	269 (9)	111 (4)	89 (3)	-49 (5)	66 (4)	-22 (3)	
C 9	0.1664 (5)	0.2906 (4)	-0.1856 (3)	200 (7)	134 (5)	79 (2)	-40 (5)	43 (3)	-31 (3)	
H 101	0.438 (4)	0.596 (3)	0.057 (2)	-	-	-	-	-	-	3.2(8) · 10 <sup>2</sup>
H 102	0.262 (4)	0.530 (3)	-0.035 (3)	-	-	-	-	-	-	2.9(8) · 10 <sup>2</sup>
H 21	0.874 (4)	0.535 (3)	0.319 (2)	-	-	-	-	-	-	2.9(2) · 10 <sup>2</sup>
H 22	0.895 (4)	0.458 (3)	0.236 (2)	-	-	-	-	-	-	2.5(2) · 10 <sup>2</sup>
H 31	0.569 (4)	0.434 (3)	0.260 (2)	-	-	-	-	-	-	3.4(8) · 10 <sup>2</sup>
H 32	0.759 (4)	0.335 (3)	0.302 (2)	-	-	-	-	-	-	3.4(8) · 10 <sup>2</sup>
H 51	0.384 (5)	0.267 (4)	0.169 (2)	-	-	-	-	-	-	4.8(2) · 10 <sup>2</sup>
H 52	0.551 (4)	0.157 (4)	0.211 (2)	-	-	-	-	-	-	4.5(9) · 10 <sup>2</sup>
H 61	0.328 (5)	0.085 (4)	0.048 (2)	-	-	-	-	-	-	5.4(10) · 10 <sup>2</sup>
H 62	0.527 (5)	0.171 (4)	0.045 (2)	-	-	-	-	-	-	4.8(10) · 10 <sup>2</sup>
H 81	0.195 (5)	0.106 (4)	-0.111 (2)	-	-	-	-	-	-	5.0(10) · 10 <sup>2</sup>
H 82	0.386 (5)	0.151 (4)	-0.122 (2)	-	-	-	-	-	-	5.3(10) · 10 <sup>2</sup>
H 91	0.105 (4)	0.255 (4)	-0.249 (2)	-	-	-	-	-	-	3.6(8) · 10 <sup>2</sup>
H 92	0.062 (5)	0.322 (4)	-0.170 (2)	-	-	-	-	-	-	4.0(9) · 10 <sup>2</sup>

[C 316 70, Tab. I]

Die räumliche Anordnung in dem Molekül wurde mit Hilfe des Programms ORTEP<sup>12)</sup> gezeichnet und ist in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Ellipsoide begrenzen den Bereich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Die Abstände und Winkel der vorliegenden Struktur wurden mit Hilfe des Programms ABWI<sup>13)</sup> bestimmt.

<sup>11)</sup> W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORXFLS 3, A FORTRAN Crystallographic Least Squares Program, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1971.

<sup>12)</sup> C. K. Johnson, ORTEP:ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1966.

<sup>13)</sup> K. Hoffmann, Dissertation, Univ. Hamburg 1972.

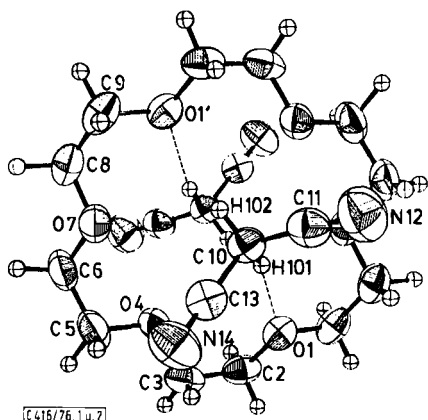


Abb. 1. Räumliche Atomanordnung: Blickrichtung senkrecht zur Kronenetherebene

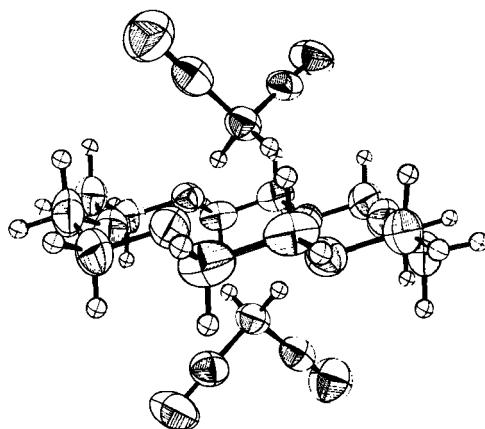


Abb. 2. Räumliche Atomanordnung: Blick in Richtung der Kronenetherebene

## Diskussion der Molekül- und Kristallstruktur

Der Kronenether liegt annähernd in der  $D_{3d}$ -Symmetrie vor. Atomabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Winkel und Abstände in 18-Krone-6 · 2 Malononitril

	Abstand [pm]	Winkel [°]	Torsionswinkel [°]
1 2 3 4	2-3	1-2-3	1-2-3-4
C9-O1-C2-C3	140.3(4)	111.7(3)	178.5
O1-C2-C3-O4	148.5(6)	109.7(3)	64.1
C2-C3-O4-C5	140.3(4)	110.1(3)	179.0
C3-O4-C5-C6	141.8(5)	112.3(3)	-177.1
O4-C5-C6-O7	147.1(6)	109.9(4)	-59.8
C5-C6-O7-C8	141.0(4)	110.1(4)	178.7
C6-O7-C8-C9	141.5(5)	112.3(3)	175.4
O7-C8-C9-O1'	148.2(5)	109.2(3)	64.8
C8-C9-O1'-C2'	143.2(5)	109.1(3)	178.4
N12-C11	113.3(5)	-	-
N12-C11-C10-C13	145.4(5)	177.5(4)	59.9
C11-C10-C13-N14	148.0(3)	108.9(3)	-44.4
C10-C13-N14	111.8(3)	178.5(4)	-

Mittlerer CH-Abstand: 99.7(33) pm.

Die beiden Moleküle Malononitril werden über H-Brücken an gegenüberliegende Sauerstoffatome des Kronenethers fixiert. Ihre Abstände und Winkel sind in Tab. 3 dargestellt.

Tab. 3. Abstände und Winkel in den Wasserstoffbrücken von 18-Krone-6 · 2 Malononitril

Abstand [pm]		Winkel [°]	
C10—O1	325.7(3)	C10—O1—H101	7.2(9)
H101—O1	223.5(28)	O1—H101—C10	157.8(29)
H102—O1'	269.4(36)	H101—C10—O1	15.1(20)

Die Abstände und Winkel in den Wasserstoffbrücken sind mit den Werten in anderen Verbindungen, in denen C—H...O-Brücken beobachtet werden<sup>14,15</sup>, vergleichbar. Neben der kurzen H101...O1-Brücke mit einem H...O-Abstand von 223.5 pm ist eine schwächere Wechselwirkung zwischen H102 und O1' mit einem H...O-Abstand von 269.4 pm zu beobachten. Insgesamt entsteht ein Ring ungefähr senkrecht zur Kronenebene. Der dadurch gebildete Hohlraum liegt in der Größenordnung von 100 pm. Auf einer völlig anderen Bindungsbasis werden also geometrische Verhältnisse erreicht, die denen bei den bicyclischen Aminopolyethern<sup>16</sup> ähneln.

Ansonsten liegen in dem Addukt ähnliche Verhältnisse wie in den K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>- und Cs<sup>+</sup>-Komplexen von 18-Krone-6 vor. Dies zeigt ein Vergleich der —C—C- und —C—O-Bindungsabstände und Bindungswinkel (Tab. 4).

Tab. 4. Vergleich der Bindungsverhältnisse

Verbindung	C—C [pm]	C—O [pm]	C—O—C [°]	O—C—C [°]
18-Krone-6	150.7	141.0	113.5	109.8
NaSCN-Komplex	150.2	142.3	113.3	109.2
KSCN-Komplex	150.4	141.8	112.2	108.5
RbSCN-Komplex	148.9	141.4	112.3	109.4
CsSCN-Komplex	147.5	141.8	113.0	109.8
CH <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> -Komplex	148.0	141.4	112.2	109.8

Die Werte machen deutlich, daß das durch Wasserstoffbrücken und eventuell zusätzlich auch durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zusammengehaltene Addukt den Ion-Dipol-Komplexen von 18-Krone-6 am ähnlichsten ist, in denen das Kation über der durch die Sauerstoffe gebildeten Ebene liegt (Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)<sup>17</sup>.

Alle Torsionswinkel um die C—C-Bindungen sind fast 65° (synclinal), die um die C—O-Bindungen betragen nahezu 180° (antiperiplanar). Die O—C—C-Winkel entsprechen im wesentlichen dem Tetraederwinkel, die C—O—C-Winkel sind etwas aufgeweitet. Die Konformation des Kronenethers im Addukt ist also mit der im K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>- und Cs<sup>+</sup>-Komplex gefundenen vergleichbar. In diesen liegt D<sub>3d</sub>-Symmetrie vor.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danken wir für die Förderung dieser Arbeiten. Weiterhin danken wir Herrn Prof. Dr. E. Weiß und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Einkristalldiffraktometers.

<sup>14</sup> D. J. Sutor, *Nature* (London) **195**, 68 (1962).

<sup>15</sup> S. N. Vinogradov und R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, S. 178, van Nostrand Reinhold Company, New York 1971.

<sup>16</sup> B. Dietrich, J. M. Lehn und J. P. Sauvage, *Tetrahedron* **29**, 1647 (1973).

<sup>17</sup> J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler und R. P. Phizackerley, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **30**, 2733 (1974).