

## Synthese und Kristallstruktur von (*E*)- $\alpha$ -(Trifluormethyl)stilben

Gerhard Ruban<sup>a</sup>, Dieter Zobel<sup>a</sup>, Gerhard Koßmehl<sup>b\*</sup> und Rolf Nuck<sup>b</sup>

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin<sup>a</sup>,  
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33, und

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin<sup>b</sup>,  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

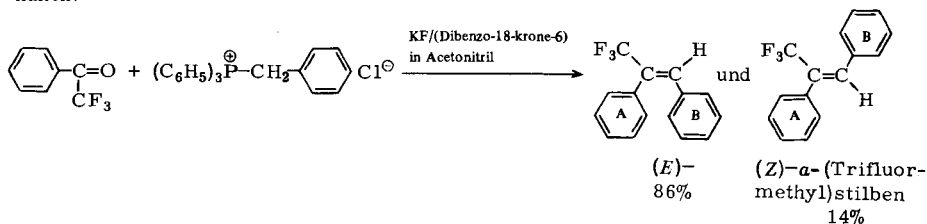
Eingegangen am 24. März 1980

### Synthesis and X-Ray Structure of (*E*)- $\alpha$ -(Trifluoromethyl)stilbene

Starting from benzyltriphenylphosphonium chloride and  $\omega,\omega,\omega$ -trifluoroacetophenone  $\alpha$ -(trifluoromethyl)stilbene was prepared with 91% yield with a phase transfer-catalyzed Wittig reaction with solid KF but without bases. The isolated isomer was found by X-ray structure analysis to have the thermodynamic preferred (*E*)-configuration. For this configuration it was determined a torsion angle of  $71.3^\circ$  between the two *cis*-configured phenyl rings because of steric hindrance. A  $H \cdots F$  hydrogen bridge (distance: 223.8 pm) stabilizes the (*E*)-isomer.

Stilben, seine Derivate und seine heterocyclischen Analoga wie 1,2-Di(2-thienyl)ethylen, bilden z. B. mit Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) Donator-Acceptor-Komplexe<sup>1,2)</sup>. – Solche Verbindungen sind wegen ihrer Halbleitereigenschaften interessant<sup>3,4)</sup>.  $\alpha$ -(Trifluormethyl)stilben bildet jedoch mit TCNQ keine Donator-Acceptor-Komplexe. Wir entschlossen uns, mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse die Konfiguration zu bestimmen. Hierbei ergab sich, daß (*E*)- $\alpha$ -(Trifluormethyl)stilben mit nicht koplanaren Phenylringen vorliegt. Diese Strukturbestimmung dient als Modell für die Konfigurationsanalyse einer größeren Homologenreihe<sup>5)</sup> der Titelverbindung.

Mit Hilfe der von Koßmehl und Nuck<sup>6)</sup> beschriebenen Variante der Wittig-Reaktion wurde  $\alpha$ -(Trifluormethyl)stilben in 91proz. Ausbeute basenfrei aus Benzyltriphenylphosphoniumchlorid und  $\omega,\omega,\omega$ -Trifluoroacetophenon in Acetonitril in Gegenwart von Dibenzo-18-krone-6 als Phasentransferkatalysator und festem Kaliumfluorid gebildet. Die gaschromatographische Untersuchung ergab, daß ein 86:14-(*E*):(*Z*)-Isomerengemisch entstanden war. Bei der Umkristallisation aus Methanol wurde das reine (*E*)-Isomere mit einem Schmelzpunkt von  $61.5 - 62^\circ\text{C}$  erhalten.

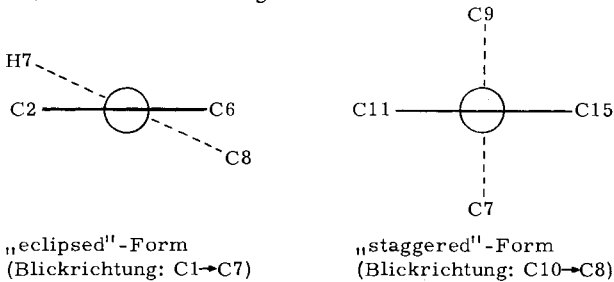


Im Unterschied zum Stilben, bei dem das *trans*-Isomere wegen der koplanaren *trans*-ständigen Anordnung der Phenylringe thermodynamisch begünstigt ist, stellt beim  $\alpha$ -(Trifluormethyl)stilben das (*E*)-Isomere mit *cis*-ständiger Anordnung der Phenylringe die thermodynamisch begünstigte Form dar.

Betrachtungen am „Dreiding-Modell“ (Büchi) ergeben, daß bei *trans*-ständiger Anordnung der Phenylringe A (C10 bis C15) und B (C1 bis C6) im (*Z*)- $\alpha$ -(Trifluormethyl)stilben dagegen nicht nur der Ring C10 bis C15, sondern auch der Ring C1 bis C6 wegen der durch die Trifluormethylgruppe bedingten sterischen Hinderung unter dem völligen Verlust der  $\pi$ -Elektronendelokalisation aus der C7–C8–C9-Ebene gedreht sein muß.

Ein zeichnerisch konstruiertes Modell des (*Z*)-Isomeren unter Berücksichtigung der für das (*E*)-Isomere gefundenen Bindungslängen und der Winkel C8–C9–F2 (114,7°) und C8–C9–F1 (113,0°) sowie unter der Annahme der Ausbildung eines Winkels von 120° an sämtlichen sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atomen zeigt deutlich die durch die Atome H2 und F2 hervorgerufene sterische Hinderung, deren Abstand im Extremfall einer polaren Anordnung auch des F2-Atoms im Bereich von 40 bis 45 pm liegen würde.

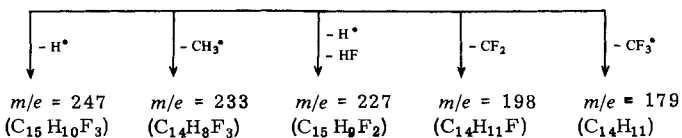
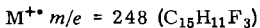
Im (*E*)-Isomeren (s. Abb. 1 und 2) ist hingegen nur der Ring A aus der Ebene gedreht (75,4°C), vergleichbar mit der sterisch günstigeren „staggered“-Konformation beim Ethan, während der Ring B unter Ausbildung der „eclipsed“-Konformation mit der von den sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atomen C7 und C8 gemeinsam mit C9 gebildeten Ebene nur einen Winkel von 24,3°C bildet, wodurch die Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems noch weitgehend zwischen dem Phenylring B und der zentralen C=C-Doppelbindung ermöglicht wird, wie der verkürzte Abstand von C1–C7 gegenüber dem Abstand von C8–C10 zeigt.



Durch die Aufweitung der Winkel C1–C7–C8 auf 129,5° und C7–C8–C10 auf 126,0° können zusätzlich die ebenfalls in der Ebene liegenden Atome H7 und F2, deren Abstand mit  $223,8 \pm 0,4$  pm (F...H) unterhalb der Summe ihrer van-der-Waals-Radien (255 pm) liegt, in der Art einer Bananen-Wasserstoffbrücke in Wechselwirkung treten (C7–H7...F2 = 269,4 pm).

Die (*E*)-Konfiguration beeinflusst bei der Massenspektrometrie das Fragmentierungsverhalten des Molekül-Ions unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation. Mit Hilfe der Analyse metastabiler Signale<sup>7)</sup> lassen sich folgende konkurrierende Fragmentierungen des Molekül-Ions nachweisen (Schema 1).

Schema 1



Die unimolekulare HF-Abspaltung läßt sich durch die HF-Wasserstoffbrücke (H7–F2) erklären. Ein weiteres Indiz für die *cis*-Anordnung der beiden Phenylringe ergibt sich aus der CF<sub>3</sub>- und CH<sub>3</sub>-Abspaltung, die in beiden Fällen zu Fluorensystemen führt<sup>8)</sup>.

**Röntgenstrukturuntersuchung**

Der Kristall vom Habitus eines Parallelepipeds wurde in eine Glaskapillare eingeschlossen, um die Zerstörung unter Röntgenbestrahlung und Atmosphäreneinfluß zu vermeiden. Aus Drehkristall- und Weissenberg-Filmaufnahmen wurden grobe Gitterkonstanten und systematische Auslöschungen erhalten, welche die Raumgruppe eindeutig als *Pna*2<sub>1</sub> festlegten. Die genauen Gitterkonstanten wurden dann auf einem rechnergesteuerten automatischen Vierkreis-Stoe-Diffraktometer bestimmt (Tab. 1), auf dem auch 1158 unabhängige Reflexe im Bereich 2.5° ≤ Θ ≤ 64.5° (Θ/2Θ-Abtasttechnik) vermessen wurden. Es wurde Ni-gefilterte Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung verwendet.

Tab. 1. Kristalldaten des (*E*)-α-(Trifluormethyl)stilbens

Bruttoformel	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub>	Volumen	1.243 · 10 <sup>9</sup> pm <sup>3</sup>
Molmasse	248.2	Z	4
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	F(000)	512
a	1459.6 (5) pm	D <sub>m</sub>	1.20 g · cm <sup>-3</sup>
b	1463.2 (5) pm	D <sub>x</sub>	1.345 g · cm <sup>-3</sup>
c	581.9 (6) pm	Kristallgröße	0.25 × 0.30 × 0.50 mm <sup>3</sup>

Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit Hilfe des Programmsystems MULTAN 78<sup>9)</sup> gelöst. In einem ersten Strukturvorschlag konnten alle C- und F-Atome eindeutig gefunden werden. Alle weiteren Rechnungen (Suche der H-Atome, Verfeinerung und Ebenenberechnungen) wurden mit dem X-RAY 76-Programmsystem<sup>10)</sup> vorgenommen. Die Verfeinerung (kleinste Quadrate) mit individuellen isotropen Temperaturparametern für H- und anisotropen für C- und F-Atome konvergierte gegen einen unbewichteten R<sub>1</sub>-Wert von 0.038 und einen bewichteten R<sub>w</sub>-Wert von 0.048. Zwei Reflexe (320, 201) wurden wegen Fehlmessungen von der Verfeinerung ausgeschlossen. Die Atom- und Temperaturparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Eine vollständige Liste der beobachteten sowie berechneten Strukturparameter kann bei den Autoren angefordert werden.

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für (*E*)-α-(Trifluormethyl)stilben. T(aniso) = exp[-2 π<sup>2</sup>(h<sup>2</sup>a<sup>2</sup>U<sub>11</sub> + k<sup>2</sup>b<sup>2</sup>U<sub>22</sub> + l<sup>2</sup>c<sup>2</sup>U<sub>33</sub> + 2hka\*b\*U<sub>12</sub> + 2hla\*c\*U<sub>13</sub> + 2klb\*c\*U<sub>23</sub>]. T(iso) = exp(-8 π<sup>2</sup>U · sin<sup>2</sup> Θ/λ<sup>2</sup>) (U<sub>ij</sub>-Parameter × 10<sup>6</sup> pm<sup>2</sup>)

ATOM	X	Y	Z	U <sub>11</sub> or U	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C 1	.5180(1)	.2556(2)	.7029(4)	4.1(1)	5.4(1)	5.4(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C 2	.5573(2)	.2313(2)	.8989(6)	4.9(1)	6.4(1)	6.2(2)	1.0(1)	-4(1)	2(1)
C 3	.6089(2)	.2971(2)	1.0341(7)	5.6(1)	8.6(2)	6.7(2)	3(1)	-1.0(2)	-9(2)
C 4	.6222(2)	.3974(2)	.9763(7)	6.5(2)	8.2(2)	8.6(2)	-1.4(1)	-1.7(2)	-1.5(2)
C 5	.5544(2)	.4126(2)	.7825(8)	7.7(2)	5.7(1)	9.5(2)	-1.7(1)	-1.5(2)	-1.1(2)
C 6	.5121(2)	.3677(2)	.6458(6)	5.9(1)	5.3(1)	6.7(2)	-1.0(1)	-1.1(1)	5(1)
C 7	.4763(2)	.1817(1)	.5851(5)	5.3(1)	4.3(1)	6.1(2)	2(1)	-2(1)	0(1)
C 8	.4053(2)	.1849(1)	.4217(5)	5.3(1)	4.0(1)	5.7(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C 9	.3763(2)	.1000(2)	.2995(7)	7.9(2)	5.0(1)	7.8(2)	-5(1)	-8(2)	-5(1)
C 10	.3456(1)	.2654(1)	.3770(5)	4.2(1)	6.2(1)	4.9(1)	-5(1)	-3(1)	-4(1)
C 11	.2834(2)	.2940(2)	.5926(6)	5.6(1)	5.5(1)	5.2(1)	-2(1)	9(1)	1(1)
C 12	.2297(2)	.3709(2)	.5058(6)	5.5(1)	6.3(2)	7.1(2)	6(1)	9(1)	-1.5(2)
C 13	.2368(2)	.4194(2)	.3045(7)	6.1(1)	5.6(1)	7.6(2)	1.1(1)	-7(2)	-7(2)
C 14	.2970(2)	.3916(2)	.1386(6)	7.4(2)	5.3(1)	6.2(2)	4(1)	-7(1)	4(1)
C 15	.3512(2)	.3148(2)	.1723(5)	5.3(1)	5.5(1)	5.0(1)	3(1)	3(1)	-2(1)
F 1	.3758(2)	.1094(1)	.0736(4)	15.7(2)	8.1(1)	7.2(1)	-3.2(1)	-2(1)	-2.7(1)
F 2	.4256(2)	.0273(1)	.3473(7)	13.5(2)	5.1(1)	17.4(3)	2.3(1)	-6.0(2)	-3.6(1)
F 3	.2903(1)	.0766(1)	.3525(5)	9.3(1)	6.9(1)	12.6(2)	-3.7(1)	-5(1)	-4(1)
H 2	.573(2)	.169(2)	.940(7)	7.3(8)					
H 3	.641(2)	.280(2)	1.176(7)	7.4(9)					
H 4	.626(3)	.436(3)	1.05(1)	11.(1)					
H 5	.545(2)	.475(2)	.738(8)	9.(1)					
H 6	.482(2)	.367(2)	.515(8)	7.5(9)					
H 7	.503(2)	.117(2)	.591(6)	7.3(9)					
H 11	.282(2)	.257(2)	.676(7)	6.6(8)					
H 12	.189(2)	.391(2)	.615(7)	7.(1)					
H 13	.201(2)	.476(2)	.290(7)	8.(1)					
H 14	.301(2)	.427(2)	-.011(7)	8.(1)					
H 15	.389(2)	.299(2)	.054(6)	5.6(7)					

Abb. 1 zeigt eine Schemazeichnung des Moleküls mit Atomnumerierung, Bindungslängen und -winkeln.

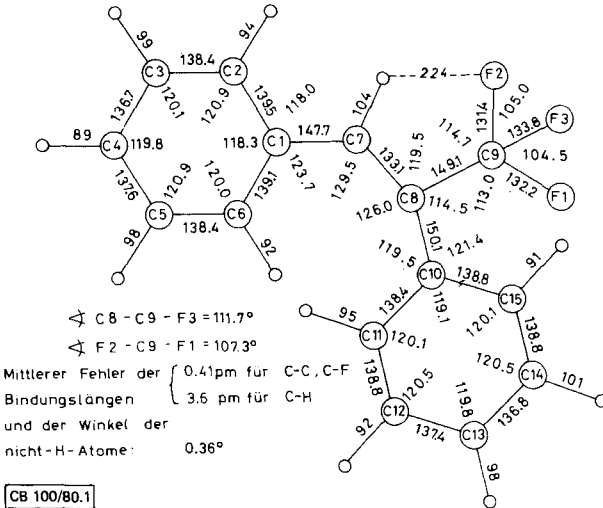


Abb. 1. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) für (*E*)- $\alpha$ -(Trifluormethyl)stilben

Die sterische Hinderung zwischen H6 und H11 bewirkt eine Verdrehung der beiden Ringe um 71.3° gegeneinander. Die Atome C1, C7 bis C10 und H7 liegen in einer Ebene mit Abweichungen von weniger als  $\pm 1$  pm. Mit dieser Ebene bildet der Ring C1–C6 einen Winkel von 24.3°, der Ring C10–C15 einen solchen von 75.4°, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist.

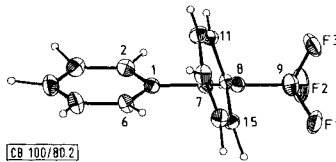


Abb. 2. ORTEP<sup>11)</sup>-Zeichnung des (*E*)- $\alpha$ -(Trifluormethyl)stilbens (Blickrichtung parallel zur Ebene C1–C7–C8, Temperaturellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit)

Die mittlere Bindungslänge in den Phenylringen ist mit 138.2 pm bei einer Varianz von 0.9 pm in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert von 138.5 pm für das *trans*-Stilben<sup>12)</sup>, ebenso unterscheiden sich die entsprechenden Winkel nicht signifikant voneinander. Die Phenylringe sind planar innerhalb  $\pm 0.3$  pm für C1 bis C6 und  $\pm 0.7$  pm für C10 bis C15.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse. Herrn Dr. G. Holzmann, Institut für Organische Chemie der FU Berlin, sei für die Aufnahme des Elektronenstoßionisationsspektrums und metastabilen Spektrums sowie für ihre Interpretation gedankt.

## Experimenteller Teil

$\alpha$ -(Trifluormethyl)stilben: 0.36 g (1.0 mmol) Dibenzo-18-krone-6 und 11.62 g (200 mmol) getrocknetes Kaliumfluorid wurden in 75 ml wasserfreiem Acetonitril 20 min unter Spülen mit getrocknetem Stickstoff gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 70–80°C erwärmt und mit 3.89 g (10.0 mmol) Benzyltriphenylphosphonium-chlorid<sup>13</sup> und 1.74 g (10.0 mmol)  $\omega,\omega,\omega$ -Trifluoracetophenon in 50 ml Acetonitril versetzt. Nach 2stdg. Rühren wurde abgekühlt und von ungelösten anorganischen Bestandteilen abgesaugt. Das Filtrat wurde im Rotavapor bis zur Trockne eingengt, in wenig Chloroform aufgenommen und zur Abtrennung des Triphenylphosphanoxids über eine 60-cm-Kieselgelsäure (Silica Woelm TSC) chromatographiert. Das mit der Lösungsmittelfront laufende unpolare Produkt wurde in den ersten 120 ml Eluat erhalten und zur Bestimmung der Ausbeute bis zur Trockne eingengt. Anschließend wurde das Stereoisomeren-Verhältnis des Reaktionsprodukts in Chloroform gaschromatographisch ermittelt. Das erhaltene Isomerenmischung wurde aus Methanol umkristallisiert, wobei das reine (*E*)-Isomere mit 61.5–62°C erhalten wurde. Ausb. 2.25 g (91%); GC: (*E*)/(*Z*) = 86:14. – UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = (CHCl<sub>3</sub>) 257.0 (4.12); 265 nm (4.08; Schulter). (MeOH) 255.5 (4.13); 265 nm (4.09; Schulter). – MS (70 eV):  $m/e$  = 248 (64%, M<sup>+</sup>), 249 (11, M + 1), 233 (18, M – CH<sub>3</sub>), 228 (4, M – HF), 227 (18, M – H, – HF), 179 (100, M – CF<sub>3</sub>), 152 (11, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub> (248.2) Ber. C 72.57 H 4.47 F 22.96 Gef. C 72.76 H 4.83 F 22.48

## Literatur

- 1) G. Chatzitheodorou, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin 1978.
- 2) D. Zobel und G. Ruban, Fifth European Crystallographic Meeting, Kopenhagen 1979.
- 3) H. Meier, Organic Semiconductors, S. 169 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 4) G. Koßmehl, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **83**, 417 (1979).
- 5) R. Nuck, Dissertation, Freie Univ. Berlin 1980.
- 6) G. Koßmehl und R. Nuck, Chem. Ber. **112**, 2342 (1979).
- 7) U. P. Schlunegger, Angew. Chem. **87**, 731 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 94 (1975).
- 8) R. A. W. Johnstone und B. J. Millard, Z. Naturforsch., Teil A **21**, 604 (1966); R. A. W. Johnstone und S. D. Ward, J. Chem. Soc. **1968**, 1805.
- 9) P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J. P. Declercq, Multan 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, University of York, England, and Louvain-La-Neuve, Belgium 1977.
- 10) J. M. Stewart, X-Ray 76, Tech. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, Colleg Park, Maryland.
- 11) C. K. Johnson, ORTEP-II, Report-ORNL 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1976.
- 12) C. J. Finder, M. G. Newton und N. L. Allinger, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 411 (1974).
- 13) K. Friedrich und H. G. Henning, Chem. Ber. **92**, 2756 (1959).

[100/80]