

155. Röntgenstrukturanalysen von Chiralen Ionophoren: NH₄NCS-Komplex von 9,9'-Spirobifluoren-22-Krone-5

von Katarina Neupert-Laves und Max Dobler

Laboratorium für organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(2.IV.81)

X-ray Structure Analyses of Chiral Ionophores: The NH₄NCS Complex of 9,9'-Spirobifluorene-22-crown-5

Summary

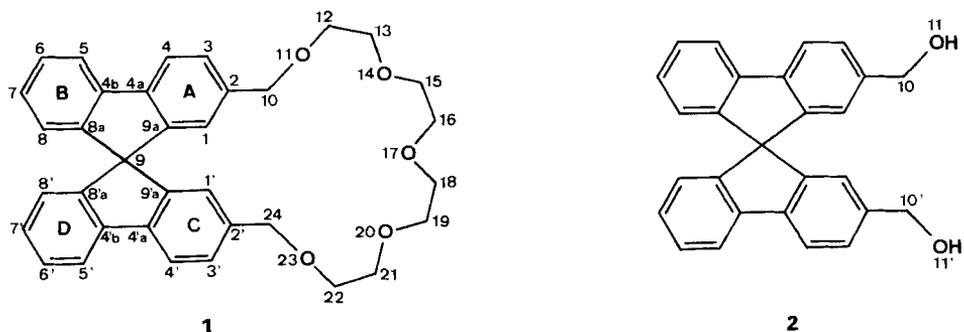
In the crystalline NH₄NCS complex of 9,9'-spirobifluorene-22-crown-5 (**1**) the NH₄⁺ ion sits in the centre of the polyether ring, with distances of 2.92-3.15 Å to the five O-atoms and shows at least twofold orientational disorder. In one orientation, three H-atoms point toward O-atoms and the fourth to the N-atom of the anion situated 2.78 Å above the polyether ring. In another, only two H-bonds are formed. The mean planes of the two fluorene parts of the molecule are perpendicular to each other.

Crystals of 2,2'-bis(hydroxymethyl)-9,9'-spirobifluorene (**2**), an intermediate for the synthesis of **1**, contain occluded benzene, which cannot be removed under vacuum. X-ray analysis shows that the benzene molecule does not interact with the spirobifluorene in a specific way but merely occupies cages in the crystal packing.

Einleitung. - Unter der Vielzahl synthetischer Ionophore nehmen die chiralen wegen ihrer potentiellen Enantiomerelektivität eine spezielle Stellung ein. Am eingehendsten untersucht sind die Verbindungen, die als chiralen Teil *a,a'*-Binaphthyl enthalten und die vor allem von *Cram et al.* bearbeitet wurden [1] [2]. Die Herstellung von Ionophoren mit dem chiralen, relativ starren 9,9'-Spirobifluorengerüst wurde kürzlich durch *Prelog et al.* beschrieben [3-6] und deren Enantiomerelektivität untersucht.

Von den aus 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-9,9'-spirobifluoren (SBF) (**2**) hergestellten SBF-19-Krone-4, SBF-22-Krone-5 und SBF-25-Krone-6 zeigte SBF-22-Krone-5 (**1**) die grösste Enantiomerelektivität gegenüber *a*-Phenyläthylammoniumchlorid.

Da es bisher nicht gelang, geeignete Kristalle eines Komplexes von SBF-22-Krone-5 (**1**) mit substituierten Ammoniumionen zu erhalten, wurde der gut kristallisierende NH₄NCS-Komplex untersucht. Das Resultat zeigt, dass der Polyätherring



gerade die richtige Grösse zur Aufnahme eines NH_4^+ -Ions hat. Dieses liegt in der Ringebene und bildet zwei oder drei H-Brücken zu O-Atomen des Liganden sowie eine weitere zu dem über der Ebene liegenden NCS^- -Anion.

Bei der Herstellung der Ionophore war aufgefallen, dass das enantiomere (+)-(R)-2,2'-Bis(hydroxymethyl)-9,9'-spirobifluoren (**2**) im Gegensatz zum racemischen Gemisch mit 1 mol Benzol kristallisiert, das sich selbst im Vakuum nicht entfernen liess. Die Strukturanalyse zeigte keine Wechselwirkung zwischen Benzol und Spirobifluoren, sondern clathratartige Bindung des Benzols.

Diskussion. - Die Struktur des Ammoniumthiocyanatkomplexes von SBF-22-Krone-5 (**1**) ist in *Figur 1* stereographisch dargestellt, jene des Bis(hydroxymethyl)-SBF (**2**) Benzoladdukts in *Figur 2*. Ein Vergleich der Geometrien der Spirobifluorenteile beider Strukturen zeigt gute Übereinstimmung (*Tab. 1* und 2). Die Bindungslängen der aromatischen Ringe variieren zwischen 1,369 und 1,415 Å, mit einem Mittel von $1,389 \pm 0,013$ Å. Die Ringe A, B, C und D sind praktisch koplanar.

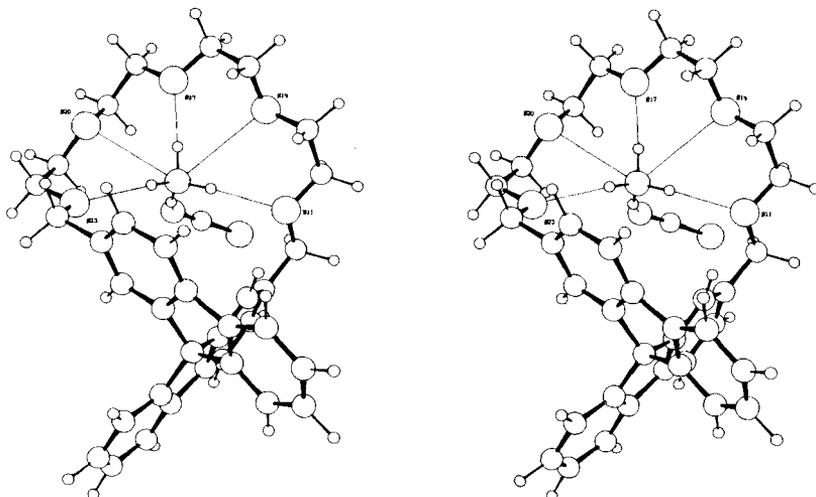


Fig. 1. $\text{NH}_4^+\text{NCS}^-$ -Komplex von 9,9'-Spirobifluoren-22-Krone-5 (**1**). Es sind nur die H-Atome des Ammoniums in einer seiner Orientierungen eingezeichnet.

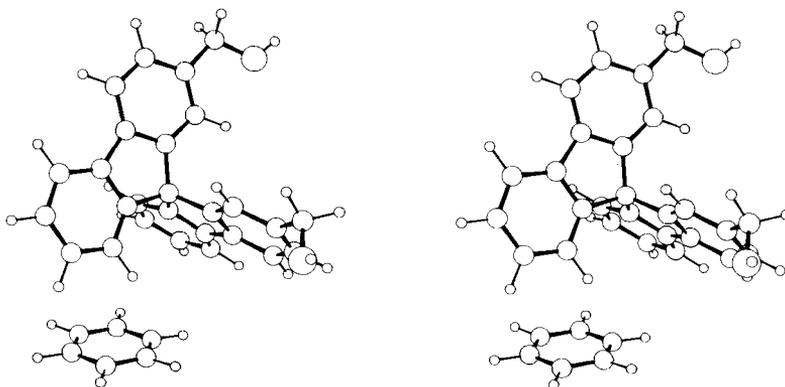


Fig. 2. 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-9,9'-spirobifluoren/Benzol (2)

Tabelle 1. Bindungslängen (in Å) für 1 und 2

	1	2		1	2
C(1)–C(2)	1,401	1,402	C(1')–C(2')	1,394	1,415
C(2)–C(3)	1,404	1,397	C(2')–C(3')	1,392	1,369
C(3)–C(4)	1,387	1,374	C(3')–C(4')	1,382	1,369
C(4)–C(4a)	1,394	1,399	C(4')–C(4'a)	1,395	1,408
C(4a)–C(9a)	1,384	1,397	C(4'a)–C(9'a)	1,397	1,385
C(9a)–C(1)	1,374	1,372	C(9'a)–C(1')	1,392	1,383
C(8a)–C(4b)	1,412	1,397	C(8'a)–C(4'b)	1,403	1,394
C(4b)–C(5)	1,398	1,395	C(4'b)–C(5')	1,403	1,402
C(5)–C(6)	1,371	1,369	C(5')–C(6')	1,382	1,390
C(6)–C(7)	1,401	1,375	C(6')–C(7')	1,386	1,373
C(7)–C(8)	1,390	1,378	C(7')–C(8')	1,405	1,374
C(8)–C(8a)	1,386	1,371	C(8')–C(8'a)	1,380	1,379
C(4a)–C(4b)	1,474	1,457	C(4'a)–C(4'b)	1,473	1,456
C(8a)–C(9)	1,510	1,512	C(8'a)–C(9)	1,543	1,535
C(9a)–C(9)	1,521	1,528	C(9'a)–C(9)	1,524	1,525
C(2)–C(10)	1,497	1,493	C(2')–C(24) ¹⁾	1,503	1,518
C(10)–O(11)	1,424	1,423	C(24) ¹⁾ –O(23) ²⁾	1,418	1,381
O(11)–C(12)	1,428		O(23)–C(22)	1,432	
C(12)–C(13)	1,500		C(22)–C(21)	1,486	
C(13)–O(14)	1,436		C(21)–O(20)	1,423	
O(14)–C(15)	1,403		O(20)–C(19)	1,434	
C(15)–C(16)	1,464		C(19)–C(18)	1,481	
C(16)–O(17)	1,405		C(18)–O(17)	1,425	
C(1*)–C(2*)		1,381			
C(2*)–C(3*)		1,286			
C(3*)–C(4*)		1,306			
C(4*)–C(5*)		1,327			
C(5*)–C(6*)		1,345			
C(6*)–C(1*)		1,355			
N(NCS)–C(NCS)	1,149				
C(NCS)–S(NCS)	1,602				

¹⁾ C(10') für 2. ²⁾ O(11') für 2.

Die Winkel zwischen den besten Ebenen durch A und durch B sind $9,5^\circ$ (**1**) und $2,7^\circ$ (**2**), für C und D sind die Werte $3,7^\circ$ (**1**) und $2,8^\circ$ (**2**). Die Entstehung des relativ grossen Winkels zwischen A und B in **1** lässt sich nicht durch den Einfluss ungünstiger intermolekularer Abstände erklären. Wie erwartet stehen die beiden durch

Tabelle 2. Bindungswinkel (Grad) für **1** und **2**

	1	2		1	2
C(9a)-C(1)-C(2)	118,2	119,8	C(9'a)-C(1')-C(2')	118,7	117,7
C(1)-C(2)-C(3)	119,3	118,1	C(1')-C(2')-C(3')	119,5	120,1
C(1)-C(2)-C(10)	120,3	122,1	C(1')-C(2')-C(24) ¹⁾	118,8	118,5
C(3)-C(2)-C(10)	120,3	119,8	C(3')-C(2')-C(24) ¹⁾	121,7	121,3
C(2)-C(3)-C(4)	121,8	122,4	C(2')-C(3')-C(4')	122,4	122,6
C(3)-C(4)-C(4a)	118,1	119,1	C(3')-C(4')-C(4'a)	118,0	118,0
C(4)-C(4a)-C(9a)	119,9	118,9	C(4')-C(4'a)-C(9'a)	120,2	120,1
C(4)-C(4a)-C(4b)	131,0	132,3	C(4')-C(4'a)-C(4'b)	131,7	130,2
C(4b)-C(4a)-C(9a)	109,0	108,8	C(4'b)-C(4'a)-C(9'a)	108,0	109,7
C(4a)-C(4b)-C(5)	131,5	131,6	C(4'a)-C(4'b)-C(5')	131,1	132,9
C(4a)-C(4b)-C(8a)	108,3	109,2	C(4'a)-C(4'b)-C(8'a)	108,8	108,0
C(5)-C(4b)-C(8a)	120,2	119,2	C(5')-C(4'b)-C(8'a)	120,1	119,1
C(4b)-C(5)-C(6)	118,4	118,0	C(4'b)-C(5')-C(6')	118,1	118,4
C(5)-C(6)-C(7)	121,7	122,5	C(5')-C(6')-C(7')	121,6	121,5
C(6)-C(7)-C(8)	120,3	120,0	C(6')-C(7')-C(8')	120,7	120,6
C(7)-C(8)-C(8a)	118,6	118,5	C(7')-C(8')-C(8'a)	117,9	118,9
C(8)-C(8a)-C(4b)	120,8	121,7	C(8')-C(8'a)-C(4'b)	121,5	121,6
C(8)-C(8a)-C(9)	129,4	128,3	C(8')-C(8'a)-C(9)	128,0	127,3
C(4b)-C(8a)-C(9)	109,7	109,9	C(4'b)-C(8'a)-C(9)	110,5	111,1
C(1)-C(9a)-C(4a)	122,7	121,7	C(1')-C(9'a)-C(4'a)	121,2	121,6
C(1)-C(9a)-C(9)	126,9	128,7	C(1')-C(9'a)-C(9)	126,9	127,6
C(4a)-C(9a)-C(9)	110,3	109,6	C(4'a)-C(9'a)-C(9)	111,7	110,8
C(9a)-C(9)-C(8a)	102,6	102,3	C(9'a)-C(9)-C(8'a)	100,4	100,5
C(8a)-C(9)-C(8'a)	115,6	111,9			
C(8a)-C(9)-C(9'a)	115,8	116,7			
C(9a)-C(9)-C(8'a)	111,5	110,4			
C(9a)-C(9)-C(9'a)	111,3	115,4			
C(2)-C(10)-O(11)	110,0	111,9	C(2')-C(24) ¹⁾ -O(23) ²⁾	107,0	111,4
C(10)-O(11)-C(12)	110,7		C(24)-O(23)-C(22)	112,7	
O(11)-C(12)-C(13)	109,8		O(23)-C(22)-C(21)	109,4	
C(12)-C(13)-O(14)	107,4		C(22)-C(21)-O(20)	107,1	
C(13)-O(14)-C(15)	113,1		C(21)-O(20)-C(19)	112,2	
O(14)-C(15)-C(16)	110,0		O(20)-C(19)-C(18)	107,8	
C(15)-C(16)-O(17)	108,7		C(19)-C(18)-O(17)	108,5	
C(16)-O(17)-C(18)	113,7				
C(6*)-C(1*)-C(2*)		115,8			
C(1*)-C(2*)-C(3*)		120,4			
C(2*)-C(3*)-C(4*)		122,4			
C(3*)-C(4*)-C(5*)		121,5			
C(4*)-C(5*)-C(6*)		117,1			
C(5*)-C(6*)-C(1*)		122,8			
N(NCS)-C(NCS)-					
S(NCS)	179,1				

¹⁾ C(10') für (**2**). ²⁾ O(11') für (**2**).

die Spirobinding verknüpften Fluorensysteme senkrecht aufeinander; die Winkel zwischen den besten Ebenen durch A, B und C, D betragen $90,5^\circ$ für **1** und $91,1^\circ$ für **2**. In Vespirenen, die das gleiche Spirobifluorengerüst enthalten, deren 2,2'-Stellungen aber beidseits durch relativ kurze Methylenketten verbunden sind, wurden erhebliche Abweichungen von 90° festgestellt: $63,2^\circ$ für 6,6-Vespiren (Brücken mit je sechs Methylenkohlenstoffen) und $74,3^\circ$ für 7,7-Vespiren [7]. Die mit 15 Atomen wesentlich längere Polyätherkette in SBF-22-Krone-5 ist demnach lang genug um eine ungespannte Konformation des Spirobifluorengerüsts zu ermöglichen.

Die Hydroxylgruppen der Verbindung **2** verknüpfen die Molekeln im Kristall netzartig durch H-Brücken (Fig. 3).

	O-H	H...O	O...O	$\angle(\text{O-H}\dots\text{O})$
O(11)-H(11)...O(11')(1+x, y, z)	0,85 Å	1,93 Å	2,76 Å	$167,0^\circ$
O(11)...H(11')-O(11')(1-x, $\frac{1}{2}+y, -z$)	0,93 Å	2,00 Å	2,81 Å	$144,7^\circ$

Die Benzolmolekel sitzt in Zwischenräumen der Kristallpackung, wobei die kürzesten Abstände zwischen der Benzol- und der Spirobifluorenmolekel die Atome O(11') und C(6*), $3,69 \text{ \AA}$, sowie C(8') und C(1*), $3,75 \text{ \AA}$ betreffen. Die Orientierung des Benzolrings zu den beiden Ebenen des Spirobifluorensystems ($114,2^\circ$ und $47,2^\circ$) lässt nicht auf eine besondere Wechselwirkung schliessen. Die eingangs erwähnte Unmöglichkeit, das Benzol im Vakuum zu entfernen, ist somit nicht die Folge einer Anlagerung an das Spirobifluoren, sondern es ist eher in der Form eines Clathrates, d. h. durch abstossende und nicht durch anziehende Kräfte, im Kristall gebunden.

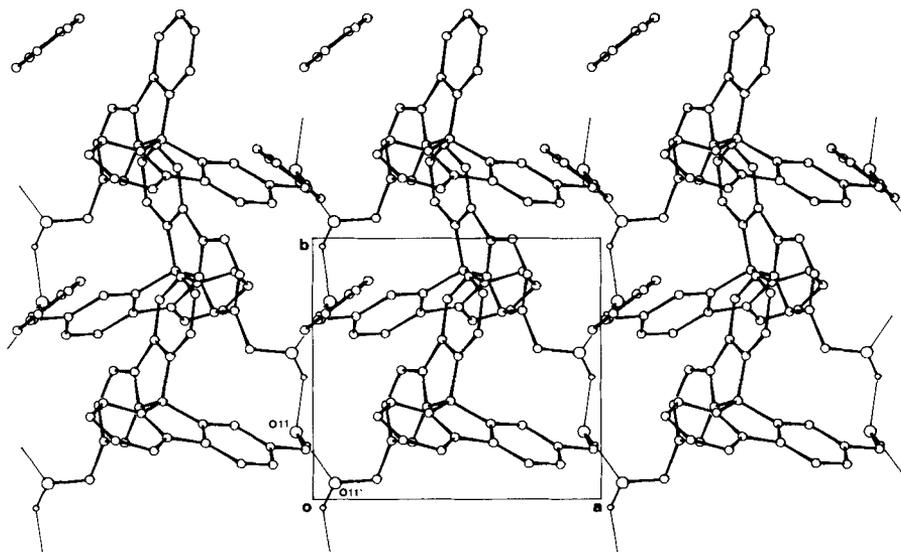


Fig. 3. Packung von 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-9,9'-spirobifluoren und Benzol im Kristall, entlang der c-Achse

Der Polyätherteil des Komplexes **1** ist charakterisiert durch die bekannte, bei den meisten Kronenäthern vorkommende synklinale Konformation der Oxyäthylen-Einheiten. Die Torsionswinkel der C,C-Bindungen sind alle $\pm 60^\circ$ ($57,1-72,4^\circ$), jene der C,O-Bindungen 180° ($165,6-179,9^\circ$). Die C,O-Bindungslängen variieren zwischen $1,403 \text{ \AA}$ und $1,436 \text{ \AA}$, Mittel $1,423 \pm 0,011 \text{ \AA}$, während die C,C-Bindungen ($1,464-1,503 \text{ \AA}$, Mittel $1,489 \pm 0,015 \text{ \AA}$) kürzer sind als der Erwartungswert von $1,523 \text{ \AA}$, wie er z. B. für 1,4-Dioxan in der Gasphase bestimmt wurde [8]. Diese Verkürzung wurde in praktisch allen Kristallstrukturanalysen von Kronenäthern gefunden (siehe z. B. [9] [10]) und die Frage, ob es sich dabei um eine tatsächliche Verkürzung oder um einen Artefakt handelt, konnte noch nicht geklärt werden. Die Abstände der O-Atome der Polyätherringe von deren besten Ebene sind O(11): $+0,35 \text{ \AA}$; O(14): $-0,38 \text{ \AA}$; O(17): $-0,08 \text{ \AA}$; O(20): $+0,52 \text{ \AA}$; O(23): $-0,41 \text{ \AA}$; das NH_4^+ -Ion liegt $0,27 \text{ \AA}$ und das N-Atom des Anions $3,05 \text{ \AA}$ darüber. Die Anordnung der fünf O-Atome des Kronenätherteils wird etwas durch das Spirobifluorengerüst beeinflusst, indem der Abstand O(11) ... O(23) auf $5,85 \text{ \AA}$ gegenüber $4,84 \text{ \AA}$ im K^+ -Komplex von 18-Krone-6 [11] vergrössert wird.

Die theoretisch mögliche C_2 -Symmetrie des Liganden (zweizählige Achse durch C(9) ... O(17)) ist andeutungsweise festzustellen, allerdings differieren entsprechende Torsionswinkel des Kronenäthers bis zu 30° (Tab. 3).

Die Komplexierung des NH_4^+ -Ions durch SBF-22-Krone-5 (**1**) ist in *Figur 4* zu sehen und die entsprechenden Abstände und Winkel sind in *Tabelle 3* zusammengestellt. Die N ... O-Abstände variieren relativ stark zwischen $2,922 \text{ \AA}$ und $3,154 \text{ \AA}$. Die Winkel zwischen der N ... O-Richtung und tetraedrischen bzw. trigonalen Richtungen am Sauerstoff zeigen kein einheitliches Bild.

Tabelle 3. Torsionswinkel (Grad) für Polyätherkette von **1** und Komplexgeometrie für den NH_4NCS -Komplex von **1**

Torsionswinkel				
C(1)-C(2)-C(10)-O(11)	- 32,1	C(1')-C(2')-C(24)-O(23)	- 60,4	
C(2)-C(10)-O(11)-C(12)	172,1	C(2')-C(24)-O(23)-C(22)	173,6	
C(10)-O(11)-C(12)-C(13)	175,1	C(24)-O(23)-C(22)-C(21)	170,2	
O(11)-C(12)-C(13)-O(14)	- 72,4	O(23)-C(22)-C(21)-O(20)	- 65,4	
C(12)-C(13)-O(14)-C(15)	- 179,9	C(22)-C(21)-O(20)-C(19)	179,7	
C(13)-O(14)-C(15)-C(16)	173,6	C(21)-O(20)-C(19)-C(18)	- 179,8	
O(14)-C(15)-C(16)-O(17)	57,1	O(20)-C(19)-C(18)-O(17)	62,6	
C(15)-C(16)-O(17)-C(18)	179,3	C(19)-C(18)-O(17)-C(16)	165,6	
Komplexgeometrie				
	N-H	N ... O, N	H ... O, N	$\angle(\text{N-H} \dots \text{O}, \text{N})$
N-HN(4) ... O(11)	1,01	3,087	2,17	149,8
N ... O(14)		3,154		
N-HN(2) ... O(17)	1,03	2,922	1,91	168,1
N ... O(20)		3,081		
N-HN(3) ... O(23)	1,00	3,035	2,17	144,2
N-HN(1) ... N(NCS)	1,00	2,777	1,87	149,0
N-H(1')	1,00			
N-H(2') ... O(17)	1,03		1,94	160,6
N-H(3')	1,01			
N-H(4') ... O(11)	1,01		2,16	152,0

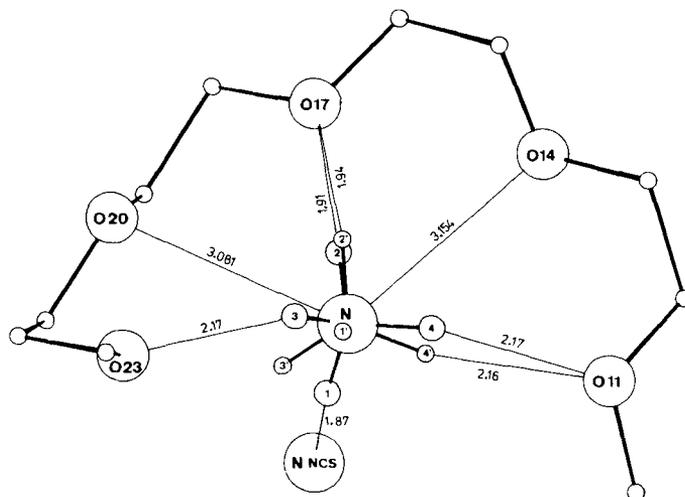


Fig. 4. Komplexgeometrie des NH_4^+ -Komplexes. Beide gefundenen Orientierungen der H-Atome des NH_4^+ -Ions sind eingezeichnet. Nicht eingetragene Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Wie erwähnt, sind die H-Atome des Kations nicht geordnet, wobei die Art der Unordnung aus einer Differenzsynthese schwierig abzuleiten ist. Das vorgeschlagene Modell mit zwei alternativen Orientierungen ist deshalb mit Vorbehalt zu betrachten. In der einen Orientierung des Ammoniumions sind drei H-Atome (HN(2), HN(3) und HN(4)) über H-Brücken an die O-Atome O(17), O(23) und O(11) gebunden, während das vierte H-Atom, HN(1), eine H-Brücke zum NCS^- -Anion bildet, das sich im Abstand von 2,78 Å direkt über dem NH_4^+ -Kation befindet. In der alternativen Orientierung bilden nur zwei H-Atome (HN(1') und HN(2')) H-Brücken. Die beiden andern bilden keine Kontakte unter 3 Å.

Es stellt sich die Frage, ob die hier gefundene Komplexierung des NH_4^+ -Ions auch für substituierte Ammoniumionen repräsentativ ist. Interessant sind in diesem Zusammenhang Strukturanalysen von Komplexen verschiedener Binaphthyl-Kronenäther mit R-NH_3^+ ($(\text{CH}_3)_3\text{C-NH}_3^+$, [12]; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{NH}_3^+$, [13]; $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+$, [14]). In diesen Fällen ist das Kation jeweils ebenfalls so angeordnet, dass die drei H-Atome je in Richtung eines Ligandatoms zeigen und das N-Atom etwa in der Ringebe liegt.

Die Packung der Komplexeinheiten in der Einheitszelle weist keine besonders kurzen Kontakte auf; alle intermolekularen Abstände sind grösser als die entsprechenden *van der Waals*-Distanzen.

Experimenteller Teil

Kristalldaten von Ammoniumthiocyanatkomplex von (–)-(R)-2,2'-(2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano)-9,9'-spirobifluoren (1) (SBF-22-Krone-5) ($\text{C}_{35}\text{O}_5\text{H}_{34} \cdot \text{NH}_4\text{NCS}$, Mol-Gew. = 611). Trigonal, $a = 15,356$, $c = 12,201$ Å, $V = 2492$ Å³, $Z = 3$. Raumgruppe $P3_1(C_3^2)$, $D_x = 1,22$ g/cm³.

Tabelle 4. Kristallkoordinaten für den NH_4NCS -Komplex von 9,9'-Spirobifluoren-22-Krone-5 (1) (Standardabweichungen $\times 10^4$ in Klammern)

C(1)	-0,0707 (5)	0,5921 (5)	0,4736 (5)	C(8')	-0,1935 (5)	0,3734 (5)	0,2597 (6)
C(2)	-0,0956 (5)	0,6111 (5)	0,5779 (5)	C(8'a)	-0,0972 (5)	0,4547 (5)	0,2651 (5)
C(3)	-0,1045 (5)	0,5478 (6)	0,6654 (6)	C(9'a)	0,0713 (5)	0,5727 (4)	0,3071 (5)
C(4)	-0,0880 (5)	0,4675 (6)	0,6519 (6)	C(10)	-0,1177 (5)	0,6947 (6)	0,5946 (6)
C(4a)	-0,0617 (5)	0,4507 (5)	0,5479 (5)	O(11)	-0,0596 (4)	0,7748 (4)	0,5205 (4)
C(4b)	-0,0309 (5)	0,3790 (5)	0,5098 (6)	C(12)	-0,0896 (6)	0,8490 (6)	0,5247 (7)
C(5)	-0,0207 (6)	0,3050 (6)	0,5654 (7)	C(13)	-0,0216 (7)	0,9367 (7)	0,4536 (7)
C(6)	0,0181 (6)	0,2545 (6)	0,5097 (8)	O(14)	0,0738 (4)	0,9902 (4)	0,5082 (4)
C(7)	0,0492 (5)	0,2768 (6)	0,4003 (7)	C(15)	0,1448 (7)	1,0748 (7)	0,4497 (7)
C(8)	0,0381 (5)	0,3493 (5)	0,3438 (6)	C(16)	0,2359 (7)	1,1318 (6)	0,5155 (8)
C(8a)	-0,0034 (5)	0,3991 (5)	0,3983 (5)	O(17)	0,2733 (4)	1,0680 (4)	0,5442 (5)
C(9)	-0,0198 (4)	0,4829 (4)	0,3584 (0)	C(18)	0,3632 (7)	1,1160 (6)	0,6077 (9)
C(9a)	-0,0535 (4)	0,5130 (4)	0,4618 (5)	C(19)	0,3804 (7)	1,0375 (7)	0,6564 (7)
C(1')	0,1669 (5)	0,6282 (5)	0,3525 (5)	O(20)	0,3946 (4)	0,9840 (4)	0,5683 (4)
C(2')	0,2392 (5)	0,7127 (5)	0,2964 (5)	C(21)	0,4115 (6)	0,9062 (6)	0,6068 (7)
C(3')	0,2138 (5)	0,7404 (5)	0,1981 (6)	C(22)	0,4244 (5)	0,8563 (6)	0,5088 (7)
C(4')	0,1191 (5)	0,6861 (5)	0,1522 (5)	O(23)	0,3321 (3)	0,8074 (4)	0,4485 (4)
C(4'a)	0,0469 (5)	0,6014 (5)	0,2083 (5)	C(24)	0,3428 (5)	0,7722 (6)	0,3447 (6)
C(4'b)	-0,0580 (5)	0,5269 (5)	0,1814 (5)	N	0,1680 (5)	0,8492 (5)	0,5232 (5)
C(5')	-0,1175 (6)	0,5186 (5)	0,0904 (6)	N(NCS)	0,1531 (7)	0,8033 (7)	0,7450 (7)
C(6')	-0,2138 (6)	0,4368 (6)	0,0852 (6)	C(NCS)	0,0895 (7)	0,7837 (6)	0,8069 (7)
C(7')	-0,2520 (6)	0,3650 (6)	0,1675 (7)	S(NCS)	0,0003 (2)	0,7545 (2)	0,8930 (2)

Tabelle 5. Berechnete Kristallkoordinaten der H-Atome von 1. Annahmen: Methylengruppen, lokale C_{2v} -Symmetrie, C-H 1,1 Å, H-C-H 110°; H-Atome am Ringsystem, in der C-C-C-Ebene, gleiche Winkel zu den zwei C-C-Bindungen, C-H 1,1 Å. Die H-Atome des NH_4^+ -Ions sind auf beobachteten Lagen

HN(1)	0,162	0,811	0,592	H(8')	-0,224	0,317	0,326
HN(2)	0,201	0,925	0,541	H(10)	-0,098	0,723	0,679
HN(3)	0,210	0,839	0,468	H(10')	-0,198	0,666	0,579
HN(4)	0,099	0,827	0,493	H(12)	-0,085	0,875	0,610
HN(1')	0,167	0,816	0,453	H(12')	-0,167	0,816	0,495
HN(2')	0,202	0,926	0,512	H(13)	-0,054	0,986	0,443
HN(3')	0,207	0,835	0,581	H(13')	-0,012	0,910	0,373
HN(4')	0,097	0,825	0,550	H(15)	0,113	1,123	0,431
H(1)	-0,065	0,639	0,403	H(15')	0,164	1,050	0,373
H(3)	-0,125	0,562	0,747	H(16)	0,218	1,159	0,590
H(4)	-0,095	0,418	0,721	H(16')	0,293	1,195	0,467
H(5)	-0,043	0,288	0,652	H(18)	0,355	1,160	0,673
H(6)	0,025	0,195	0,552	H(18')	0,427	1,165	0,555
H(7)	0,083	0,237	0,359	H(19)	0,448	1,073	0,708
H(8)	0,062	0,367	0,258	H(19')	0,315	0,985	0,705
H(1')	0,185	0,606	0,431	H(21)	0,480	0,939	0,657
H(3')	0,271	0,808	0,155	H(21')	0,346	0,851	0,655
H(4')	0,101	0,709	0,074	H(22)	0,445	0,800	0,535
H(5')	-0,088	0,576	0,025	H(22')	0,484	0,913	0,456
H(6')	-0,261	0,428	0,014	H(24)	0,376	0,724	0,355
H(7')	-0,329	0,301	0,161	H(24')	0,391	0,836	0,291

Kristalldaten von Benzoladdukt von (+)-(R)-2,2'-Bis(hydroxymethyl)-9,9'-spirobifluoren (2; $C_{27}O_2H_{20} \cdot C_6H_6$, Mol-Gew. = 455). Monoklin, $a = 9,471$, $b = 8,772$, $c = 15,205$ Å, $\beta = 95,2^\circ$, $V = 1258$ Å³, $Z = 2$. Raumgruppe $P2_1(C_2^2)$, $D_x = 1,20$, $D_m = 1,20$ g/cm³.

Die Zellkonstanten wurden mit einer Genauigkeit von etwa 0,15% aus Diffraktometermessungen mit MoK_α -Strahlung bestimmt. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf computergesteuerten Diffraktometern mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung (1) Nonius CAD4, 4400 Reflexe bis $\theta = 28^\circ$, 2495 Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$; (2) Hilger+Watts Y290, 2395 Reflexe bis $\theta = 25^\circ$, 1925 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$). Absorptionskorrekturen wurden nicht angebracht. Beide Strukturen wurden durch die Anwendung direkter Methoden (MULTAN 74 [15]) bestimmt und mit Differenzsynthesen

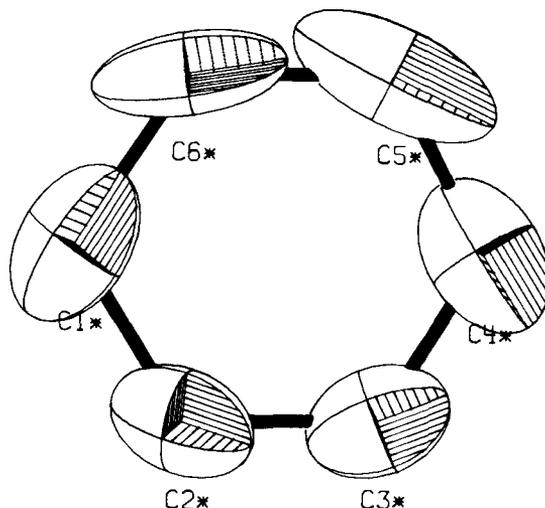


Fig. 5. Anisotrope Temperaturbewegung der Benzolmolekel in 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-9,9'-spirobifluoren/Benzol (Die Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit $P = 20\%$)

Tabelle 6. Kristallkoordinaten für 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-9,9'-spirobifluoren (2). Standardabweichungen $\times 10^4$ in Klammern. Die Atome der Benzolmolekel sind C(1*) bis C(6*).

C(1)	0,7261 (4)	0,2851 (5)	0,1958 (3)	C(4')	0,3058 (5)	0,4970 (7)	0,0146 (3)
C(2)	0,8502 (4)	0,2048 (6)	0,2236 (3)	C(4'a)	0,3798 (4)	0,4921 (6)	0,0992 (2)
C(3)	0,8585 (5)	0,1343 (6)	0,3063 (3)	C(4'b)	0,4485 (4)	0,6136 (5)	0,1525 (3)
C(4)	0,7491 (5)	0,1385 (6)	0,3597 (3)	C(5')	0,4684 (5)	0,7694 (6)	0,1372 (4)
C(4a)	0,6253 (4)	0,2182 (5)	0,3312 (2)	C(6')	0,5415 (6)	0,8554 (6)	0,2033 (4)
C(4b)	0,4921 (4)	0,2406 (6)	0,3704 (3)	C(7')	0,5925 (6)	0,7914 (7)	0,2823 (4)
C(5)	0,4450 (5)	0,1881 (8)	0,4493 (3)	C(8')	0,5743 (5)	0,6386 (6)	0,2977 (3)
C(6)	0,3115 (6)	0,2285 (9)	0,4683 (3)	C(8'a)	0,5038 (4)	0,5506 (5)	0,2325 (3)
C(7)	0,2245 (5)	0,3200 (8)	0,4135 (3)	C(9'a)	0,3952 (4)	0,3552 (5)	0,1445 (2)
C(8)	0,2704 (4)	0,3737 (7)	0,3358 (3)	C(10')	0,2199 (5)	0,0782 (8)	-0,0218 (4)
C(8a)	0,4025 (4)	0,3317 (5)	0,3144 (2)	O(11')	0,0745 (3)	0,0636 (5)	-0,0234 (2)
C(9)	0,4769 (4)	0,3781 (0)	0,2347 (3)	C(1*)	-0,0287 (7)	0,6517 (13)	0,3316 (7)
C(9a)	0,6171 (4)	0,2916 (5)	0,2493 (2)	C(2*)	0,0452 (7)	0,7143 (13)	0,4054 (5)
C(10)	0,9717 (5)	0,1932 (7)	0,1679 (3)	C(3*)	0,1511 (8)	0,8033 (12)	0,3973 (5)
O(11)	0,9396 (3)	0,2603 (4)	0,0832 (2)	C(4*)	0,1926 (9)	0,8397 (14)	0,3204 (7)
C(1')	0,3427 (4)	0,2201 (6)	0,1077 (3)	C(5*)	0,1260 (13)	0,7877 (16)	0,2458 (6)
C(2')	0,2711 (4)	0,2263 (6)	0,0219 (3)	C(6*)	0,0178 (10)	0,6905 (14)	0,2529 (5)
C(3')	0,2539 (5)	0,3629 (7)	-0,0213 (3)				

Tabelle 7. Berechnete Kristallkoordinaten der H-Atome von **2**. Gleiche Annahmen wie in Tabelle 5. Die beiden Hydroxyl-H-Atome H(11) und H(11') sind auf beobachteten Lagen.

H(11)	0,978	0,210	0,044	H(6')	0,559	0,978	0,192
H(11')	0,033	-0,031	-0,034	H(7')	0,648	0,863	0,334
H(1)	0,716	0,343	0,131	H(8')	0,615	0,587	0,361
H(3)	0,956	0,073	0,330	H(10)	1,064	0,253	0,202
H(4)	0,759	0,080	0,424	H(10)	0,997	0,072	0,159
H(5)	0,513	0,116	0,495	H(10')	0,270	-0,018	0,016
H(6)	0,272	0,186	0,530	H(10')	0,250	0,077	-0,090
H(7)	0,118	0,350	0,432	H(1*)	-0,120	0,575	0,336
H(8)	0,203	0,449	0,292	H(2*)	0,013	0,688	0,472
H(1')	0,356	0,112	0,144	H(3*)	0,209	0,850	0,457
H(3')	0,196	0,365	-0,087	H(4*)	0,285	0,915	0,317
H(4')	0,290	0,605	-0,022	H(5*)	0,158	0,823	0,181
H(5')	0,427	0,822	0,074	H(6*)	-0,035	0,640	0,192

und der Methode der kleinsten Quadrate (anisotrope Temperaturfaktoren) verfeinert. Die Lagen der meisten H-Atome liessen sich aus Differenzsynthesen bestimmen; sie wurden jedoch an berechneten Lagen fixiert (Annahmen: H-C-H mit lokaler C_{2v} -Symmetrie, H-C-H-Bindungswinkel 110° ; aromatische H in der C-C-C-Ebene mit gleichen Winkeln zu den beiden C-C-Bindungen, C-H 1.1 Å). Im Verlaufe der Verfeinerung von **1** zeigte sich, dass die H-Atome des NH_4^+ -Ions ungeordnet waren und sich am besten durch zwei fixierte alternative Lagen beschreiben liessen.

Die Verfeinerung der Kristalldaten von **2** ergab ein kleines Elektronendichtemaximum ($0,3 \text{ eÅ}^{-3}$) etwa 1,2 Å von C(10'), das von einer alternativen Lage von O(11') mit geringer Besetzung stammen könnte. Die verhältnismässig grossen anisotropen Vibrationsparameter der Benzol-C-Atome stammen offenbar von einer gewissen Rotationsunordnung (s. Fig. 5), die nicht näher untersucht wurde. Die R-Werte am Ende der Verfeinerung waren 0,058 für **1** und 0,056 für **2**.

Kristallkoordinaten und berechnete H-Lagen sind für **1** in Tabellen 4 und 5 und für **2** in Tabellen 6 und 7 zusammengefasst. Bindungslängen (Standardabweichungen für **1** 0,007-0,016 Å, für **2** 0,005-0,008 Å, Benzol 0,013-0,017 Å), Bindungswinkel (Standardabweichungen für **1** 0,4-0,9°, für **2** 0,3-0,5°, Benzol 0,8-1,0°) und die Komplexierungsgeometrie des NH_4NCS -Komplexes sind in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt.

LITERATUR

- [1] D. J. Cram & J. M. Cram, *Science* **183**, 803 (1974).
- [2] D. J. Cram, R. Helgeson, L. R. Sousa, J. M. Timko, M. Newcomb, P. Moreau, F. de Jong, G. W. Gokel, D. H. Hoffman, L. A. Domeier, S. C. Peacock, K. Madan & L. Kaplan, *Pure Appl. Chem.* **43**, 327 (1975).
- [3] V. Prelog & D. Bedeković, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2285 (1979).
- [4] A. P. Thoma, A. Viviani-Nauer, K. H. Schellenberg, D. Bedeković, E. Pretsch, V. Prelog & W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2303 (1979).
- [5] D. Bedeković, Diss. ETH No. 5777 (1976).
- [6] V. Prelog, *Pure Appl. Chem.* **50**, 893 (1978).
- [7] O. S. Mills, Privatmitteilung an Prof. V. Prelog.
- [8] M. Davis & O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181 (1963).
- [9] J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler & R. P. Phizackerley, *Acta Crystallogr.* **B30**, 2733 (1974).
- [10] E. Maverick, P. Seiler, W. B. Schweizer & J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **B36**, 615 (1980).
- [11] P. Seiler, M. Dobler & J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **B30**, 2744 (1974).
- [12] I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4106 (1980).
- [13] I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6049 (1977).
- [14] I. Goldberg, *Acta Crystallogr.* **B33**, 472 (1977).
- [15] P. Main, M. M. Woolfson & G. Germain, MULTAN 74, University of York, England (1974).