

Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [11] D. J. Cram, H.-J. Choi, J. A. Bryant, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7748–7765.
- [12] R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6965–6966.
- [13] a) Y. Fukazawa, K. Ogata, S. Usui, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8692–8693; b) Y. Fukazawa, K. Deyama, S. Usui, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5803–5806; c) Y. Fukazawa, S. Usui, K. Tanimoto, Y. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8169–8175; d) Y. Fukazawa, T. Hayashibara, Y. Yang, S. Usui, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3349–3352.

## Spezifische Phenyl-Perfluorphenyl-Stapelwechselwirkungen: eine neue Strategie zum Aufbau supramolekularer Strukturen\*\*

Geoffrey W. Coates, Alex R. Dunn,  
Lawrence M. Henling, Dennis A. Dougherty\*  
und Robert H. Grubbs\*

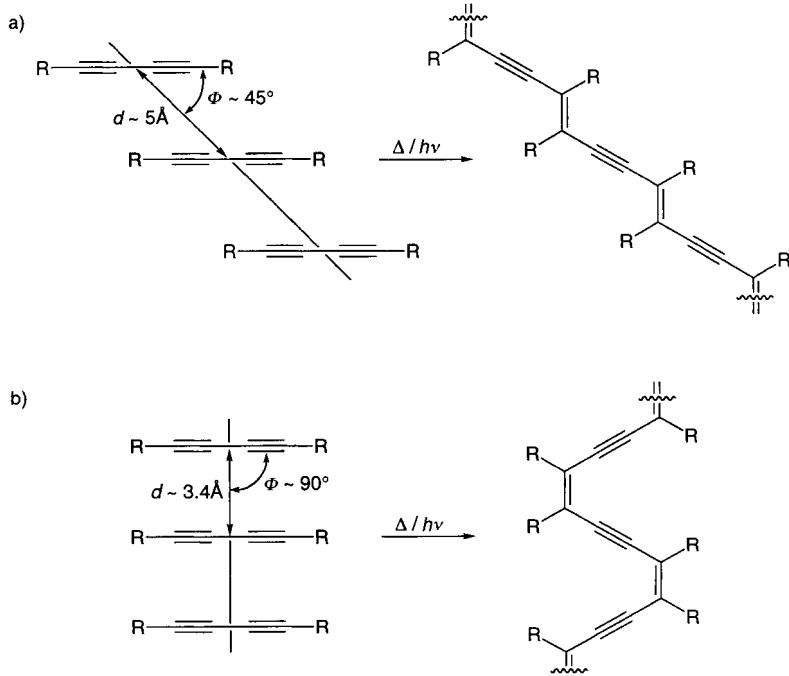
Nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen aromatischen Gruppen sind verantwortlich für unterschiedlichste Phänomene in Chemie und Biologie.<sup>[1]</sup> Sie tragen zur Stabilisierung der DNA bei<sup>[2, 3]</sup> und spielen eine wichtige Rolle beim Erkennen von Proteinen und beim Aufbau ihrer Tertiärstruktur.<sup>[4, 5]</sup> Auch die Aggregation von Porphyrinen und aromatischen Makrocyclen in Lösung<sup>[6, 7]</sup> sowie die flüssigkristallinen Eigenschaften einiger arenhaltiger Moleküle können diesen Wechselwirkungen zugeschrieben werden.<sup>[8]</sup> Darüber hinaus sind Aren-Aren-Wechselwirkungen am molekularen Erkennungsprozeß<sup>[9–11]</sup> beteiligt und beeinflussen dessen Selektivität in flüssiger<sup>[12, 13]</sup> und fester<sup>[14]</sup> Phase.

Zwar haben sich die Arbeiten über Stapelwechselwirkungen bei aromatischen Ringen hauptsächlich auf Phenylgruppen konzentriert, doch hat in letzter Zeit das Interesse an Wechselwirkungen zwischen Phenyl- und Perfluorphenylgruppen zugenommen.<sup>[15–17]</sup> Patrick und Prosser stellten erstmals fest, daß eine 1:1-Mischung aus Benzol (Schmp. 5.5 °C) und Hexafluorbenzol (Schmp. 4 °C) einen Komplex bildet, der bei 24 °C schmilzt.<sup>[18]</sup> Während reines Benzol im Kristall in einer Edge-to-face-Struktur vorliegt,<sup>[19]</sup> wurde für die Tieftemperaturphase von Benzol/Hexafluorbenzol eine Stapelstruktur mit alternierender Abfolge der Moleküle festgestellt.<sup>[15, 20, 21]</sup> Diese ergibt sich vermutlich aus der Minimierung der elektrostatischen Abstoßung und der Maximierung der elektrostatischen Anziehung zwischen den Molekülen und nicht

aus Charge-Transfer-Wechselwirkungen.<sup>[15, 22, 23]</sup> Aus der Ladungsverteilung des Benzols<sup>[24]</sup> wird deutlich, daß ein negatives Potential unterhalb und oberhalb der Molekülebene vorliegt sowie ein positives in der Ringebene, welches an den Wasserstoffatomen konzentriert ist; Hexafluorbenzol weist dagegen eine umgekehrte Ladungsverteilung auf, d.h. sowohl Benzol als auch Hexafluorbenzol haben ähnlich große molekulare Quadrupolmomente, aber mit umgekehrtem Vorzeichen.<sup>[15]</sup> Die Bedeutung der Elektrostatik bei diesen Wechselwirkungen wurde kürzlich durch die Arbeiten von Cozzi, Siegel et al. über die Rotationsbarriere in 1,8-Diarylnaphthalinen<sup>[25, 26]</sup> sowie durch theoretische Studien<sup>[27, 28]</sup> belegt.

Die Identifizierung und das detaillierte Verständnis von Wechselwirkungen in molekularen Kristallen ist eine Voraussetzung für die Weiterentwicklung des Kristall-Engineering.<sup>[29, 30]</sup> Solche Wechselwirkungen führen zu Strukturen, die auch als „supramolekulare Synthons“ beschrieben wurden.<sup>[31]</sup> Besondere Bedeutung kommt ihnen in der topochemischen Reaktivität von Molekülen im Kristall zu. So ist die Kristallstruktur essentiell für die Festkörperpolymerisation von Butadien,<sup>[32–34]</sup> bei denen schon geringfügige Änderungen in der Substitution des jeweiligen Monomers dramatische Folgen für deren Stapelung und damit auch deren Reaktivität haben können. Hier werden spezifische Phenyl-Perfluorphenyl-Wechselwirkungen beschrieben, die eine spezifische Anordnung der Diinmoleküle zur Folge haben, so daß eine Reaktion im Kristall möglich wird.

Eine Voraussetzung für eine effiziente topochemische Reaktion von 1,3-Dialkinen sind die geneigten Monomerestapel im Kristall mit einem Abstand  $d$  zwischen den Diinzentren von ca. 4.7–5.2 Å und einem Winkel  $\Phi$  zwischen Molekül- und Stapelachsen von ca. 45° (Schema 1 a).<sup>[35, 36]</sup> Wasserstoffbrücken und/oder die stufenförmige Anordnung von aromatischen Gruppen treten häufig in Kristallen auf, bei denen eine Polymerisation möglich ist; allerdings können schon geringfügige Strukturänderungen im Monomer zu nichtpolymerisierbaren Verbindungen führen. Eine Polymerisation, die normalerweise an einer Farbänderung erkennbar ist, kann durch Wärme, UV- oder



Schema 1. Diinpolymerisation zur Herstellung a) eines *trans*-Polybutadiins und b) eines *cis*-Polybutadiins.

[\*] Prof. Dr. D. A. Dougherty, Prof. Dr. R. H. Grubbs  
Dr. G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling  
The Arnold and Mabel Beckman Laboratory of Chemical Synthesis  
Division of Chemistry and Chemical Engineering  
California Institute of Technology Pasadena  
CA 91125 (USA)  
Telefax: Int. + 818/564-9297  
E-mail: rhg@starbase1.caltech.edu

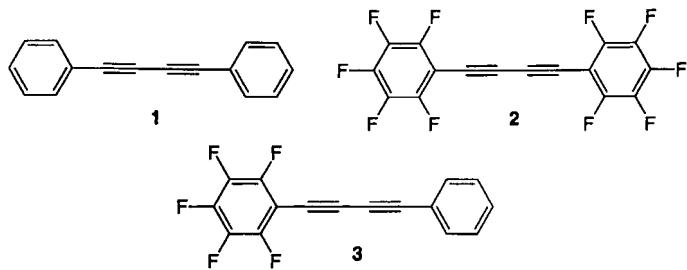
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (N. S. F.) gefördert. G. W. C. dankt der N. S. F. für ein Postdoktorandenstipendium und A. R. D. dem California Institute of Technology für ein Summer-Undergraduate-Research-Fellowship (SURF). Wir danken Dr. J. Greaves für die Aufnahme der Massenspektren und Prof. Dr. D. J. Sandman für hilfreiche Diskussionen.

$\gamma$ -Strahlung oder durch Druck auf den Kristall ausgelöst werden. Nach der Initiierung, bei der ein Cumulens-Diradikal beteiligt sein könnte, erhält man durch 1,4-Addition entlang der molekularen Stapel ein konjugiertes Enin-Polymer, bei dem die Olefingruppen *trans*-konfiguriert sind. Interessanterweise gibt es keine Beispiele für ein *cis*-Polymer, bei dem die Diinmonomere wie die Sprossen einer Leiter gestapelt sind ( $\Phi = 90^\circ$ ) (Schema 1 b).<sup>[37]</sup> Mit den experimentell ermittelten Bindungsabständen im *trans*-Enin-Polymer<sup>[36]</sup> haben wir den optimalen Abstand der Diingruppen für eine solche Polymerisation berechnet (ca. 3.4 Å). Da die experimentell bestimmten Abstände zwischen Hexafluorbenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen im Bereich von 3.4–3.6 Å liegen,<sup>[38]</sup> vermuteten wir, daß geeignete fluorierte Diphenylbutadiene sich so im Kristall anordnen, daß sie *cis*-spezifisch polymerisieren. Diese Materialien sollten neue und interessante Eigenschaften aufweisen und könnten unter radikalisch ablaufenden Kettencyclisierungen ein Polymer mit graphitartiger, bandähnlicher Struktur ergeben.<sup>[39, 40]</sup>

Diphenylbutadien **1**<sup>[41]</sup> und Decafluor-diphenylbutadien **2**<sup>[42]</sup> sind farblose, kristalline Verbindungen. Das Diin **1** ist photostabil,<sup>[43]</sup> **2** enthält nach UV-Bestrahlung nur Spuren (<4%) eines violetten Polymers, was auf einen geringen Polymerisationsgrad hindeutet. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** gelang nicht. Verbindung **1** weist im Kristall einen großen Neigungswinkel auf ( $\Phi = 51^\circ$  und  $d = 6.0$  Å);<sup>[44]</sup> dies ist in Einklang mit der fehlenden Photoreaktivität.<sup>[43]</sup> Durch Cokristallisation von **1** (Schmp. 87 °C) und **2** (Schmp. 114 °C) aus Ethanol wurden längliche Nadeln des farblosen, kristallinen **1·2** (Schmp. 152 °C) erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[45]</sup> des cokristallinen **1·2** ergab, daß die Diine ähnlich wie im Komplex Benzol/Hexafluorbenzol alternierend in säulenartigen Stapeln angeordnet sind (Abb. 1 a).<sup>[46]</sup> Die Kohlenstoffgerüste von **1** und **2** in **1·2** entsprechen dem in der bekannten Kristallstruktur von **1**.<sup>[4]</sup> Der Diin-Diin-Abstand  $d$  beträgt 3.69 Å und der durchschnittliche Winkel  $\Phi$  75.1° (Abb. 1 b). Der mittlere Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen, die miteinander reagieren sollen, liegt mit 3.69 Å in der Größenordnung des Abstands, der für andere Diinpolymerisationen erforderlich ist (4 Å).

Das verwandte Pentafluor-diphenylbutadien **3** sollte im Kristall ähnlich angeordnet sein und damit die Voraussetzung für eine *cis*-Polymerisation erfüllen.<sup>[47]</sup> Die Verbindung wurde durch eine Eglinton-Kupplung<sup>[41]</sup> von Phenylacetylen und Pen-

tafluorphenylacetylen synthetisiert und von den Homokupplungsprodukten **1** und **2** durch Säulenchromatographie getrennt.



Das Diin **3** bildet, wie röntgenographisch festgestellt,<sup>[48]</sup> säulenförmige Stapel, die denen von **1·2** ähneln und in denen eine Kopf-Schwanz-Anordnung der Diine vorliegt. Im Unterschied zu **1·2** sind die Moleküle von **3** jedoch leicht versetzt senkrecht zur Stapelachse angeordnet (Abb. 2 a). Die Bindungsabstände und Winkel ähneln denen von **1·2**: Die Abstände ( $d = 3.68$ , 3.73 Å) zwischen den Mittelpunkten der Diine liegen in dem für einen reaktiven Kristall erwarteten Bereich; die Winkel  $\Phi$  betragen 81.5 bzw. 72.3°, d. h. die Diinachsen sind leicht zick-zackförmig versetzt angeordnet (Abb. 2 b). Nach ersten Ergeb-

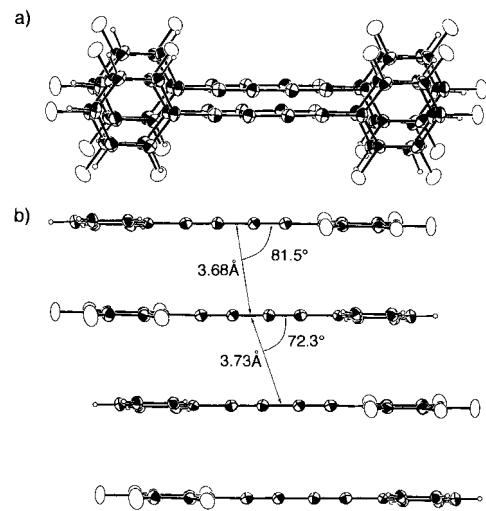


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP, die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome sind als Kugeln im Maßstab 1:10 dargestellt); a) Ansicht entlang der Dien-Stapelachse (*b*-Achse); b) Ansicht entlang der mittleren Ebene von **3** (Kleinste-Fehlerquadrate-Methode).

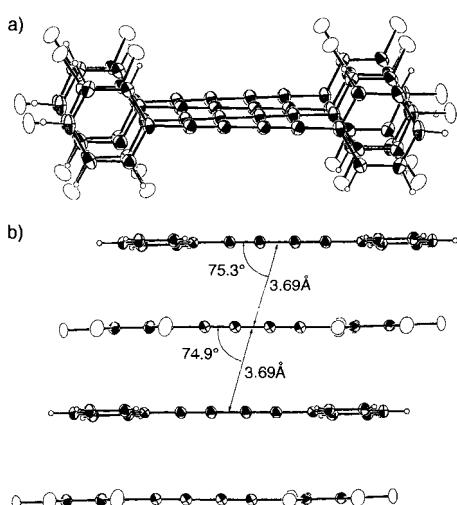


Abb. 1. Struktur von **1·2** im Kristall (ORTEP, die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome sind als Kugeln im Maßstab 1:10 dargestellt); a) Ansicht entlang der Dien-Stapelachse (*a*-Achse); b) Ansicht entlang der mittleren Ebene von **2** (Kleinste-Fehlerquadrate-Methode).

nissen läuft sowohl in **1·2** als auch in **3** eine photochemisch induzierte Festkörperpolymerisation ab. Die Photolyse des **1·2**-Komplexes führte zum sofortigen Zerfall des Kristalls unter Bildung eines dunkelrot-braunen Pulvers. Nach 18 h UV-Bestrahlung wurde das nicht umgesetzte Monomer durch Sublimation entfernt. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich das Diin zu 18 % umgesetzt. Kristalle von **3** ergaben nach 18 h Bestrahlung ein rostfarbenes Polymer in 16 % Ausbeute. Feinverteiltes **1·2** wurde 24 h bestrahlt und führte in 50 % Ausbeute zu einem Polymer. Die Polymerisationskinetik für **1·2** ergab, daß hier anders als bei vielen anderen Diinpolymerisationen keine längere Initiierungsphase vorliegt.<sup>[36]</sup>

Die FAB-MS-Untersuchung des Photolyseprodukts lieferte einen Beweis für die photochemisch induzierten Polymerisa-

tionen von **1·2** und **3**.<sup>[49]</sup> Im Massenspektrum konnten Peaks der alternierenden Oligomere<sup>[50]</sup> (bis zu sechs Einheiten) von **1** und **2** nachgewiesen werden. Auch durch Gelpermeationschromatographie und Dünnschichtchromatographie wurde das Auftreten von Oligomeren belegt. Eine Umsetzung von **1·2** zu hochpolymeren Verbindungen wird vermutlich durch die Monomerabstände (3.69 Å, Idealwert 3.4 Å) und den Neigungswinkel (75.1°, Idealwert 90°) der Diinstapel begrenzt. Ab einem gewissen Punkt während der Polymerisation wird der Abstand zwischen dem reaktiven Zentrum und der nächsten Monomereneinheit zu groß, und es kommt zum Abbruch der Kettenreaktion. Zwar sind die Monomere in einer für eine *cis*-spezifische Polymerisation notwendigen Weise angeordnet, doch sind weitere Untersuchungen zur Aufklärung der Polymerstruktur notwendig.<sup>[51]</sup>

Vermutlich sind die alternierenden Stapel der Phenyl-Perfluorphenyl-Gruppen, die erstmals in Benzol/Hexafluorbenzol nachgewiesen wurden, ein allgemeines supramolekulares Muster. Die untersuchten Diphenylbutadiine gehören zu den strukturell einfachsten im Festkörper polymerisierbaren Diinen, die im Kristall neuartige alternierende Copolymeren (Poly-**1·2**) und Kopf-Schwanz-Homopolymeren (Poly-**3**) bilden. Der leicht durchführbare Einbau von Phenyl- und Perfluorphenylgruppen in Moleküle kann neue Entwicklungen in Chemie und Biologie erleichtern, bei denen die Kontrolle über die relative Orientierung der molekularen Gruppen essentiell ist.

## Experimentelles

**3:** Phenylacetylen (2.79 g, 27.3 mmol) und Pentafluorphenylacetylen [42] (1.00 g, 5.2 mmol) wurden zu einer Suspension von Kupfer(II)-acetat (11.0 g, 60.6 mmol) in 40 mL Pyridin/Methanol (1/1) gegeben. Nach 24 h wurde die Reaktionsmischung mit 1 M HCl (100 mL) verdünnt und mit Diethylether extrahiert (3 × 100 mL). Die organische Phase wurde getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), eingeeignet und das Rohprodukt durch Flash-Säulenchromatographie an  $\text{SiO}_2$  gereinigt (Laufmittel: Hexan). Ausbeute: 0.40 g (26%); Schmp. 124 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.37$  (m, 3H, *m,p*-Ar-H), 7.55 (m, 2H, *o*-Ar-H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 64.56$  (br.), 72.73, 85.07, 85.32 (br.), 120.62, 128.55, 130.00, 132.67 und breite Multipletts im Bereich von  $\delta = 135\text{--}150$ ;  $^{19}\text{F-NMR}$  (470.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -161.6$  (m, *m*-Ar-F), -150.8 (m, *p*-Ar-F), -135.0 (m, *o*-Ar-F). Die Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur unter Argon in Quarzgefäßen mit einer Hanovia-Mitteldruck-Quecksilberdampflampe (450 W, Quarzumantelung) durchgeführt.

Eingegangen am 19. August 1996 [Z9464]

**Stichworte:** Alkine · Festkörperchemie · Polymerisationen · Stapelwechselwirkungen · Supramolekulare Chemie

- [1] C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101–109.
- [2] C. A. Hunter, *J. Mol. Biol.* **1993**, *230*, 1025–1054.
- [3] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, 1984.
- [4] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Adv. Protein Chem.* **1988**, *39*, 125–189.
- [5] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Trends Biotechnol.* **1989**, *7*, 354–359.
- [6] A. S. Shetty, J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1019–1027.
- [7] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [8] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141–143.
- [9] J. E. Cochran, T. J. Parrott, B. J. Whitlock, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2269–2270.
- [10] S. C. Zimmerman, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 71–102.
- [11] P. R. Ashton, J. Huff, S. Menzer, I. W. Parsons, J. A. Preece, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 31–44.
- [12] W. H. Pirkle, C. J. Welch, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 777–780.
- [13] A. P. Bisson, F. J. Carver, C. A. Hunter, J. P. Walther, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10292–10293.
- [14] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 1–25.
- [15] J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593–598.
- [16] T. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 95–106.
- [17] M. Luhmer, K. Bartik, A. Dejaegere, P. Bovy, J. Riesse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, *131*, 603–606.
- [18] C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1960**, *187*, 1021.
- [19] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1958**, *247*, 1–21.

- [20] J. H. Williams, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1666–1669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1655–1657.
- [21] Biphenyl und Decafluorbibiphenyl cokristallisieren ebenfalls als 1:1-Komplex, in dem die Moleküle in säulenartigen Stapeln angeordnet sind (D. G. Nae, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2765–2768).
- [22] N. M. D. Brown, F. L. Swinton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 770–771.
- [23] C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1584–1586.
- [24] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163–168.
- [25] F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annuziata, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330–5331.
- [26] F. Cozzi, F. Ponzini, R. Annuziata, M. Cinquini, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1092–1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1019–1020.
- [27] C. A. Hunter, X.-J. Lu, G. M. Kapteijn, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2009–2015.
- [28] V. E. Williams, R. P. Lemieu, G. R. J. Thatcher, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1927–1933.
- [29] A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309–314.
- [30] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1118–1127.
- [31] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327.
- [32] T. Ogawa, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 943–985.
- [33] *Polydiacetylenes*, NATO ASI Series E, No. 102 (Hrsg.: D. Bloor, R. R. Chancce), Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1985.
- [34] *Advances in Polymer Science*, Vol. 63 (Hrsg.: H.-J. Cantow), Springer, Berlin, 1984.
- [35] G. Wegner, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 824–832.
- [36] V. Enkelmann, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *63*, 91–136.
- [37] Der Kristall von Butadiindicarbonsäuredihydrat ( $d = 3.75$  Å;  $\phi = 90^\circ$ ) färbt sich während der Röntgenstrukturanalyse violett und dann schwarz, was auf eine Polymerisation hindeutet (J. D. Dunitz, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1145–1156).
- [38] T. Dahl, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1988**, *42*, 1–7.
- [39] K. K. Wang, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 207–222.
- [40] X. Quao, M. A. Padula, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. E. Schutt, R. A. Pascal, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 741–745.
- [41] I. D. Campbell, G. Eglington in *Organic Syntheses*, Vol. 5 (Hrsg.: H. E. Baumgarten), Wiley, New York, 1973, S. 517–520.
- [42] Y. Zhang, J. Wen, *Synthesis* **1990**, *727*–728.
- [43] R. H. Baughman, *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 4362–4370.
- [44] E. H. Wiebenga, *Z. Kristallogr.* **1940**, *102*, 193–206.
- [45] a) Kristallstrukturdaten für **1·2** (Einkristall aus Ethanol):  $C_{32}H_{10}F_{10}$ ,  $M_r = 584.41$ , Kristalldimensionen =  $0.4 \times 0.4 \times 0.5$  mm, triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$  (Nr. 2),  $a = 7.384(2)$ ,  $b = 7.485(2)$ ,  $c = 11.885(3)$  Å,  $\alpha = 100.01(2)$ ,  $\beta = 92.57(2)$ ,  $\gamma = 109.82(2)^\circ$ ,  $V = 604.7(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.605$  g cm $^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , CAD-4-Diffraktometer ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $\lambda = 0.7107$  Å, Graphitmonochromator),  $\omega$ -Scans,  $T = 160$  K, 6515 gemessene Reflexe, davon wurden 2779 unabhängige für die semiempirische Absorptionskorrektur genutzt, Lorentz- und Polarisationsfaktoren wurden verwendet,  $\mu = 1.47$  cm $^{-1}$ . Strukturlösung und -korrektur: Direkte Methoden (SHELXS 86), Verfeinerung von  $F^2$  mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode (CRYM), 210 Parameter, Wasserstoffatome isotrop verfeinert,  $R = 0.034$  mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ , 0.040 mit  $F_o^2 > 0$ ,  $wR = 0.082$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.28$  e Å $^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.25$  e Å $^{-3}$ . b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-142“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/60 33; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [46] Ähnlich wie in der Benzol/Hexafluorbenzol-Struktur wurde eine Edge-to-edge-Wechselwirkung der Phenyl- und Pentafluorphenylgruppen in **1·2** und **3** nachgewiesen.
- [47] 2,3,4,5,6-Pentafluorbibiphenyl ist ähnlich wie Biphenyl und Decafluorbibiphenyl in säulenförmigen Stapeln angeordnet, wobei eine Kopf-Schwanz-Anordnung einzelner Moleküle vorliegt. (C. P. Brock, D. G. Nae, N. Goodhand, T. A. Hamor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 3691–3696). Auch 2,3,4,5,6-Pentafluorbibiphenyl ist ähnlich angeordnet (L. M. Henling, A. R. Dunn, G. W. Coates, R. H. Grubbs, *Acta Crystallogr.*, eingereicht).
- [48] Kristallstrukturdaten für **3** (Einkristall aus Hexan):  $C_{16}H_8F_5$ ,  $M_r = 292.21$ , Kristalldimensionen =  $0.3 \times 0.4 \times 0.4$  mm, triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$  (Nr. 2),  $a = 6.227(1)$ ,  $b = 7.369(2)$ ,  $c = 13.738(4)$  Å,  $\alpha = 100.95(2)$ ,  $\beta = 99.38(2)$ ,  $\gamma = 92.51(2)^\circ$ ,  $V = 608.8(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.594$  g cm $^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , CAD-4-Diffraktometer ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $\lambda = 0.7107$  Å, Graphitmonochromator),  $\omega$ -Scans,  $T = 160$  K, 5960 gemessene Reflexe, davon wurden 2792 unabhängige für die semiempirische Absorptionskorrektur genutzt, Lorentz- und Polarisationsfaktoren wurden verwendet,  $\mu = 1.46$  cm $^{-1}$ . Strukturlösung und -korrektur: Direkte Methoden (SHELXS 86), Verfeinerung von  $F^2$  mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode (CRYM), 210 Parameter, Wasserstoffatome isotrop verfeinert,  $R = 0.034$  mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ , 0.043 mit  $F_o^2 > 0$ ,  $wR = 0.078$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.33$  e Å $^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.23$  e Å $^{-3}$  [45b].

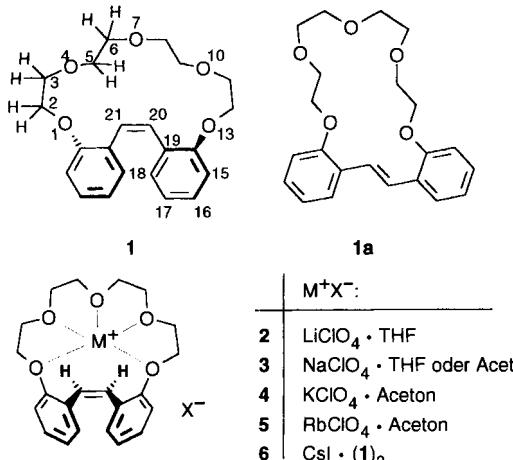
- [49] K. P. Baldwin, A. J. Matzger, D. A. Scheiman, C. A. Tessier, K. P. C. Vollhardt, W. J. Youngs, *Synlett* **1995**, 1215–1218.
- [50] Für Beispiele für die Synthese von Polybutadienen aus wahllos gemischten Diinen siehe: a) V. Enkelmann, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 2811–2813; b) D. J. Ando, D. Bloor, B. Tieke, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1980**, *1*, 385–388.
- [51] Wir schließen zum jetzigen Zeitpunkt eine Leiterstruktur aus (Lit. [35]), da sich das UV/Vis-Spektrum des Polymers signifikant von dem der Modellverbindung Decaphenylanthracen unterscheidet (Lit. [40]).

## Alkalimetallkomplexe von *o,o'*-(Tetraethylenglycoldiyl)-(Z)-stilben: eine gemeinsame Ligandenkonformation für Li-, Na-, K- und Rb-Ionen\*\*

Andreas Merz,\* Thomas Futterer, Johann Lex\*  
und Halina Inerowicz

Alkalimetallkomplexe der Kronenether sind klassische Beispiele<sup>[1]</sup> supramolekularer Strukturen. [18]Krone-6 zeigt eine ausgeprägte Selektivität für das besonders gut in den Hohlraum passende Kaliumion,<sup>[2]</sup> bildet aber auch mit den anderen Alkalimetallionen stabile Komplexe. Die typische Kronenstruktur mit  $D_{3d}$ -Symmetrie ist im Kaliumkomplex realisiert.<sup>[3]</sup> Die gleiche Ligandenkonformation findet sich auch in den Komplexen mit Li, Rb und Cs, doch liegen die größeren Ionen in den anionüberbrückten  $[ML]_2$ -Komplextypen außerhalb der mittleren Coronandebenen.<sup>[3]</sup> Lithium dagegen koordiniert nur mit drei Sauerstoffatomen, wobei der Hohlraum zusätzlich durch ein Wassermolekül ausgefüllt wird.<sup>[3]</sup> Im Natriumkomplex werden in einer geänderten Ligandenkonformation fünf Donoratome genutzt.<sup>[3]</sup>

Wir berichten hier über die Alkalimetallkomplexe des Coronanden **1**,<sup>[4]</sup> dessen auffallende Komplexbildungsneigung be-



[\*] Prof. Dr. A. Merz, Dipl.-Chem. T. Futterer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
D-93040 Regensburg  
Telefax: Int. +941/943-4505  
E-mail: Andreas.Merz@chemie.uni-regensburg.de

Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstrasse 4, D-50939 Köln  
E-mail: Johann.Lex@uni-koeln.de

Dr. H. D. Inerowicz  
Technische Universität Gdansk, PL-80-952 Gdansk (Polen)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

reits zur Trennung der Diastereomere **1** und **1a** hilfreich war.<sup>[4]</sup> **1a** hat im Kristall<sup>[5]</sup> bei nahezu planarer Anordnung der *E*-Stilbendoppelbindung eine kompakte Struktur, die im Oligoethylenoxyteil der freien [18]Krone-6<sup>[3]</sup> ähnelt. Für eine offene, zur Komplexierung geeignete Konformation müssten die beiden Phenylengruppen um ca. 60° oder 120° aus der Ebene der Doppelbindung gedreht werden. Als Konsequenz würden die π-Elektronen der Doppelbindung in das Innere des Ringes zeigen – eine offensichtlich ungünstige Situation. Dagegen hat das annähernd  $C_{2v}$ -symmetrische **1** (Abb. 1a) mit der Pseudo- $C_2$ -Achse durch das Zentrum der Doppelbindung und O7 mit dem gleichschenkligen Dreieck O1-O7-O13 bereits als freier Ligand einen Hohlraum. Durch Rotation der Phenylengruppen um die Bindungen zur Doppelbindung (C19-C20 und C21-C22) lässt sich die Konformation der Kronenetherbrücke ändern. Diese Bindungen sind somit Scharniere, mit denen sich der Abstand zwischen O1 und O13 einstellen lässt. In den kristallinen Alkalimetallperchloratkomplexen **2–5**<sup>[6]</sup> wird auf diese Weise eine für alle Kationen gemeinsame,  $C_s$ -symmetrische Ligandenkonformation erzeugt.

Alle vier Komplexe kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $Cmc2_1$  und haben eine Symmetriebene, welche O7, die Doppelbindung und die axialen Liganden durchschneidet. In Abbildung 1b,c ist stellvertretend die Struktur des Kaliumkomplexes **4** gezeigt. Durch die *anti*-Rotation der Phenylengruppen ergibt sich eine Anordnung der fünf Sauerstoffatome, die der einer „amputierten“ [18]Krone-6 mit herausgeschnittener  $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ Brücke gleicht. Die Stilbendoppelbindung liegt deutlich außerhalb der mittleren Ebene der Sauerstoffatome und bildet zusammen mit den Phenylengruppen ein Dach, unter dem ein Solvensmolekül (**2**: THF, **3**, **4** und **5**: Aceton) mit dem Sauerstoffatom zum Zentralion hin angeordnet ist. Auf der gegenüberliegenden Seite koordiniert das Perchlorat über ein (**2**) oder zwei Sauerstoffatome (**3–5**).

Die strukturellen Unterschiede von **2–5** betreffen im wesentlichen die Position der Kationen in der mittleren Ebene der fünf Sauerstoffatome des Macrocyclus und dementsprechend auch die Lage der jeweiligen axialen Liganden. Alle vier Kationen koordinieren am stärksten am O4, O7 und O10, die Nähe zur Stilbendoppelbindung wird vermieden. Bei den Komplexen **2** und **3** sind die M-O1-Abstände sehr groß, und das Lithiumion koordiniert ausschließlich an O4, O7 und O10. Nur die größeren Ionen haben Kontakte zu den Sauerstoffatomen O1 und O13 (Abb. 2). Zwar ist auch die π-Elektronendichte zum Zentrum des Kronenetherrings hin gerichtet (Abb. 1c), doch beträgt auch beim Rubidium der Abstand zur Doppelbindung

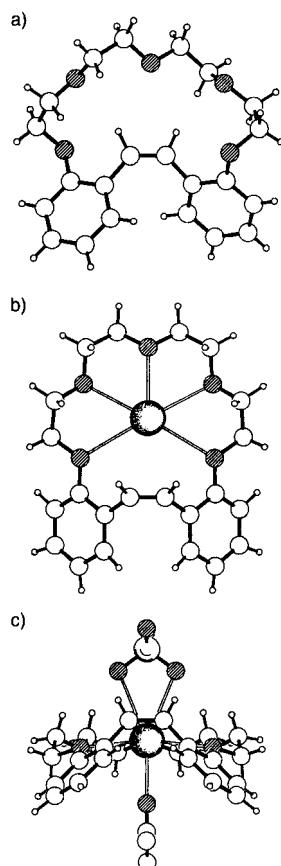


Abb. 1. a) Struktur von **1** im Kristall. b), c) Struktur von **4** im Kristall; in der Aufsicht (b) sind Geigenion und koordinierendes Aceton weggelassen, in der Frontansicht (c) die Wasserstoffatome des Acetons.