

## Bildung und Kristallstruktur des Komplexes [(18-Krone-6)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

Formation and Crystal Structure of the Complex [(18-Crown-6)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

Peter G. Jones\*, Oliver Hiemisch, Armand Blaschette\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

Z. Naturforsch. **49b**, 852–854 (1994); eingegangen am 7. Januar 1994

(18-Crown-6) · 2 Dichloromethane, Formation, Crystal Structure

Single crystals of the title complex were fortuitously grown from a dichloromethane solution containing 18-crown-6 and sulfur trioxide. Crystallographic data (at –130 °C): triclinic, space group P $\bar{1}$ ,  $a = 819.1(7)$ ,  $b = 860.6(7)$ ,  $c = 905.8(7)$  pm,  $\alpha = 63.98(3)$ ,  $\beta = 66.56(3)$ ,  $\gamma = 74.95(3)^\circ$ ,  $V = 0.5236$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 1.377$  Mg m<sup>–3</sup>. In the centrosymmetric formula unit, the two CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecules are situated one above and one below the plane of the ether oxygen atoms. They are C–H $\cdots$ O hydrogen-bonded to two opposing oxygen atoms (H $\cdots$ O 237.1 and 270.6 pm, C $\cdots$ O 335.5 and 365.9 pm, C–H $\cdots$ O 171.7 and 161.8 $^\circ$ ). The crown ether molecule has approximate D<sub>3d</sub> symmetry.

## Einleitung

Bekanntlich bildet 18-Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan) mit einer Vielzahl von ungeladenen Molekülen kristalline Wirt/Gast-Komplexe [1]. Als Gastspezies eignen sich außer OH- und NH-funktionellen Verbindungen auch Moleküle der Art CH<sub>3</sub>–W–CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>–X oder X–CH<sub>2</sub>–Y, deren Methyl- bzw. Methylengruppen durch elektronegative Substituenten aktiviert, d. h. zur Ausbildung bindender C–H $\cdots$ O-Wechselwirkungen mit dem cyclischen Polyether befähigt sind. In der hier näher interessierenden Klasse der 1:2-Addukte [(18-Krone-6)(X–CH<sub>2</sub>–Y)<sub>2</sub>] sind die Festkörperstrukturen der Repräsentanten mit Malonsäuredinitril (X = Y = CN) [2], Fluoracetonitril (X = F, Y = CN) [3] und Chloracetonitril

(X = Cl, Y = CN) [4] bekannt. Wir erhielten zufällig Kristalle des analogen Dichlormethan-Komplexes (X = Y = Cl), der unseres Wissens in der Literatur noch nicht erwähnt ist, und berichten im folgenden über seine Kristall- und Molekülstruktur.

## Ergebnisse

Die bei 31 °C unter Zersetzung schmelzenden Kristalle entstanden bei einem Versuch, einen Donor-Akzeptor-Komplex von 18-Krone-6 mit Schwefeltrioxid in Dichlormethan-Lösung herzustellen (s. Experimentelles).

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Tab. I und II zusammengefaßt<sup>+</sup>. Wie in den bereits untersuchten 1:2-Komplexen gleichen Typs (s. oben) besteht die Kristallpackung aus monomeren Einheiten, in welchen die Gast-Moleküle zu beiden Seiten des Ringhohlraums angeordnet sind (Abb. 1). Diese Einheit liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum.

Tab. I. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ).  $U_{eq}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
O(1)	2268(2)	3283(2)	5509(2)	35,8(3)
O(2)	3717(2)	2117(2)	8247(2)	38,6(3)
O(3)	5823(2)	4469(2)	7933(2)	35,3(3)
C(1)	2292(3)	3268(3)	3939(3)	39,2(4)
C(2)	2108(3)	1615(3)	6864(3)	39,2(4)
C(3)	2023(3)	1761(3)	8481(3)	39,0(4)
C(4)	3766(3)	2327(3)	9695(2)	38,3(4)
C(5)	5576(3)	2796(3)	9280(2)	37,3(4)
C(6)	7559(3)	4927(3)	7418(3)	37,6(4)
Cl(1)	7739,5(8)	1238,6(7)	5657,6(7)	50,9(2)
Cl(2)	8556,2(10)	3368,5(9)	2020,4(7)	61,3(2)
C(7)	7127(3)	3210(3)	4128(3)	37,7(4)

Die Konformation des Kronenethers besitzt annähernde D<sub>3d</sub>-Symmetrie. Alle Torsionswinkel um die C–C-Bindungen sind fast 70° (synklinal), die um die C–O-Bindungen nahezu 180° (antiperiplanar). Die O–C–C-Winkel (Mittelwert 109,0°) entsprechen im wesentlichen dem Tetraederwinkel, die C–O–C-Winkel sind etwas aufgeweitet

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. G. Jones oder Prof. Dr. A. Blaschette.

0932–0776/94/0600–0852 \$06.00

© Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen

<sup>+</sup> Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 400819 angefordert werden.