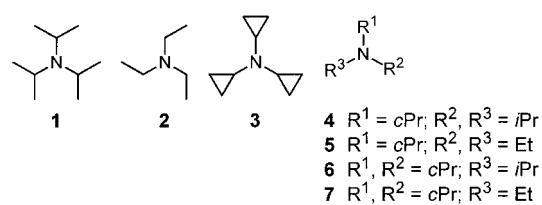


Tricyclopropylamin und sein Radikalkation**

Armin de Meijere,* Vladimir Chaplinski, Harald Winsel, Mikhael A. Kusnetsov, Paul Rademacher, Roland Boese, Thomas Haumann, Marit Traetteberg, Paul von R. Schleyer, Tosja Zywietz, Haijun Jiao, Pascal Merstetter und Fabian Gerson*

Professor George Olah zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Mitteilung von Bock et al.,^[1] daß Triisopropylamin **1** am Stickstoffatom nahezu planar koordiniert ist und deshalb ungewöhnlich leicht zum persistenten Radikalkation oxidiert wird, ließ Tricyclopropylamin **3** als ein besonders interessantes Syntheseziel erscheinen. Was den sterischen Anspruch



betrifft, ist eine Cyclopropylgruppe beträchtlich kleiner als eine Isopropylgruppe^[2] und nur wenig größer als ein Ethylsubstituent, allerdings ist die Cyclopropylgruppe ein weit besserer Elektronendonator für benachbarte Elektronenmangel-Zentren als irgendeine andere Alkylgruppe.^[2, 3] Demnach sollten die drei elektronenliefernden Cyclopropylgruppen in **3** das Radikalkation **3**⁺ besonders gut stabilisieren, und dieses könnte deshalb auch leichter gebildet werden als die Radikalkationen von **1** und Triethylamin **2**, so wie das Tricyclopromethylkation als ein stabiles tertiaräres Carbeniumion

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. V. Chaplinski, Dipl.-Chem. H. Winsel, Dr. M. A. Kusnetsov, Dipl.-Chem. T. Zywietz

Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen

Fax: (+49) 551-39-9475

E-mail: ameijer1@uni-goettingen.de

Prof. Dr. F. Gerson, Dipl.-Chem. P. Merstetter

Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

Fax: (+41) 61-267-38-55

E-mail: gerson@ubaclu.unibas.ch

Prof. Dr. P. Rademacher

Institut für Organische Chemie der Universität-GH Essen

Prof. Dr. R. Boese, Dr. T. Haumann

Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen

Prof. Dr. M. Traetteberg

Department of Chemistry, NTNU – Rosenborg
N-7491 Trondheim (Norwegen)

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. H. Jiao

Center for Computational Quantum Chemistry
The University of Georgia
Athens, GA 30602-2525 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt sowie von den Firmen BASF, Bayer, Hoechst und Degussa (Chemikalien). V.C. dankt der Gottlieb-Daimler-und-Carl-Benz-Stiftung für ein Promotionsstipendium. Die Autoren danken Prof. J. Siegel, San Diego, und Dr. Peter R. Schreiner, Göttingen, für fruchtbare Diskussionen sowie Dr. B. Knieriem, Göttingen, für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

besonders leicht gebildet wird.^[4] Da weder S_N1- noch S_N2-Substitutionen an Cyclopropanerivaten leicht verlaufen, läßt sich **3** nicht einfach durch Cyclopropylierung von Cyclopropylamin herstellen. Glücklicherweise fanden wir eine neue allgemeine Synthese von Cyclopropyldialkylaminen aus Carbonsäuredialkylamiden,^[5, 6] die sich problemlos auf die Herstellung von **3** anwenden ließ.^[7]

Röntgen-Kristallstrukturanalysen von Tricyclopropylamin **3** bei 130 K (Abbildung 1 A)^[9] und seinem Hydrochlorid bei 200 K^[11] ergaben, daß beide nahezu die gleiche pyramidale

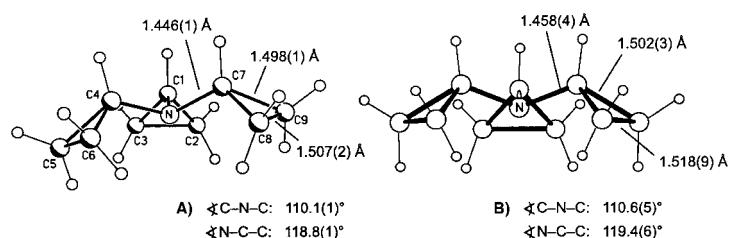


Abbildung 1. Strukturen von Tricyclopropylamin **3** im Kristall bei 130 K (A)^[9] und in der Gasphase (B).^[14] Die für kristallines **3** angegebenen Abstände und Winkel sind Durchschnittswerte. Die Winkel zwischen den Ebenen C1,C4,C7 und den Ebenen N,C1,Mittelpunkt(C2-C3); N,C4,Mittelpunkt(C5-C6); N,C7,Mittelpunkt(C8-C9) betragen 97.5, 83.9 bzw. 93.8°. Kleinster H···H-Abstand 2.380(58) Å.

Anordnung um das Stickstoffatom ($\Sigma \not\propto \text{C}-\text{N}-\text{C} = 330.3^\circ$) haben und die Orientierung aller drei Cyclopropylgruppen in bezug auf das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom in **3** bzw. die N-H-Achse in **3**·HCl genau dieselbe ist wie diejenige, die durch Rechnungen^[12, 13] und Mikrowellenspektroskopische^[13] Untersuchungen von Cyclopropylamin in der Gasphase gefunden wurde. Eine Gasphasen-Elektronenbeugungs-Strukturanalyse (GED) von **3** ergab, daß das Molekül auch im freien Zustand dieselbe Konformation einnimmt (Abbildung 1 B)^[14] wie im Kristall.

In dieser Konformation kann Elektronendichte aus dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoffatom in die symmetrischen Komponenten der niedrigsten besetzten Orbitale (LUMOs) der Cyclopropylgruppen delokalisiert werden.^[12] In Übereinstimmung mit dem größeren sterischen Anspruch von Isopropyl- im Vergleich zu Cyclopropylgruppen sind die C-N-Bindungen in **3** (1.446(1) Å) kürzer als in Triisopropylamin **1** (GED: 1.460(5) Å,^[3] Röntgen-Strukturanalyse bei 84 K: 1.469(1) Å^[15]), während die proximalen C-C-Bindungen (1.498(1) Å, Durchschnittswert) in den Cyclopropylgruppen kürzer sind als die distalen (1.507(2) Å, Durchschnittswert); allerdings sind die distalen C-C-Bindungen nicht länger als die Bindungen im unsubstituierten Cyclopropan.^[16] Die kleinsten H···H-Abstände in **3** betragen 2.380(58) Å. Nach Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen auf dem RB3LYP/6-31G(D)-Niveau, die die experimentelle Geometrie von **3** sehr gut wiedergeben (Abbildung 2), betragen die kleinsten H···H-Abstände im C_{3v} -symmetrischen **3** 2.383 Å und im planaren C_{3h} -symmetrischen **3** 2.235 Å, was nicht prohibitiv kurz ist in Anbetracht der kleinsten experimentell ermittelten H···H-Abstände in **1** von 2.216 Å.^[15] Die C_{3v} -symmetrische Struktur von **3** mit der pyramidalen Stickstoff-Umgebung ist den Rechnungen zufolge um 16.2 kcal mol⁻¹

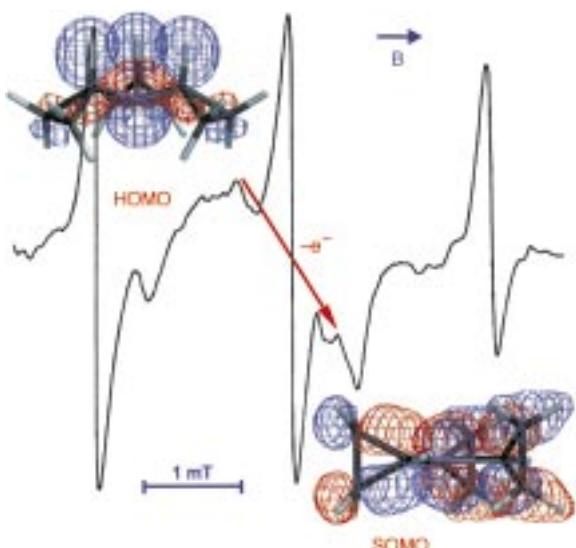


Abbildung 2. ESR-Spektrum des Tricyclopropylamin-Radikalkations **3**⁺ in einer $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ -Matrix bei 125 K (schwarze Kurve). Minimalenergie-Strukturen des Tricyclopropylamins **3** mit Darstellung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) sowie des Radikalkations **3**⁺ mit halbbesetztem Orbital (SOMO) nach RB3LYP/6-31G(D)- bzw. UB3LYP/6-31G(D)-Rechnungen (farbige Strukturen). Ausgewählte Bindungen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: **3**: N-C 1.449, C-C(prox.) 1.506, C-C(dist.) 1.510, H···H (kleinster Abstand) 2.383; \angle C-N-C 111.1, \angle C-C-N 119.8. **3**⁺: N-C 1.426, C-C(prox.) 1.531, C-C(dist.) 1.490, H···H (kleinster Abstand) 2.176; \angle C-N-C 120.0, \angle C-C-N 122.2.

stabiler als die C_{3h} -symmetrische Anordnung, bei der die Stickstoff-Umgebung planar ist. Die stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoffatom und den Walsh- e_S -Orbitalen der drei benachbarten Cyclopropylgruppen im C_{3v} -symmetrischen **3** wird deutlich im HOMO des Moleküls (Abbildung 2).

Im Einklang mit dem Ausmaß der Pyramidalisierung und der Anordnung der Cyclopropylgruppen in **3** (die eine Donorwechselwirkung mit dem halbbesetzten N^{+*} -Orbital nicht begünstigen) ist seine vertikale erste Ionisierungsenergie (IE_v) 1.26 eV höher als die von **1**. Die erste Bande im He^1 -Photoelektronen(PE)-Spektrum von **3** ist mit einer Halbwertsbreite von 0.70 eV breiter als diejenigen in den Spektren von Dicyclopropylisopropylamin **6**, Cyclopropyldiisopropylamin **4** und Cyclopropyldiethylamin **5**.^[17] Dies deutet auf einen größeren Unterschied zwischen der vertikalen und der adiabatischen Ionisierungsenergie hin, als bei diesen und anderen tertiären Aminen üblich ist. Die IE_v von **3** reicht sich regulär in die Werte für die tertiären Amine **6**, **4** und **5** im Vergleich zum Triisopropylamin **1** ein (Tabelle 1). Jede weitere Cyclopropylgruppe, die eine Isopropyl- oder eine Ethylgruppe ersetzt, hebt die σ -N-Ionisierungsenergie des einsamen Elektronenpaares an, wobei der größte Sprung zwischen **1** und **4** oder **1** und **5** auftritt. Dieses Verhalten ist im Einklang mit den experimentell bestimmten und berechneten Änderungen des Pyramidalisierungsgrads am Stickstoffatom (Tabelle 1).^[19] Da Amin-Radikalkationen inhärent planar sind, ist die IE_v von **1**, das eine planarisierte Umgebung am Stickstoffatom aufweist (\angle C-N-C = 116.2° nach einer Kristallstrukturanalyse bei 84 K^[15]), sehr viel niedriger als die von **3** mit seinen C-N-C-Bindungswinkeln von 110.1(1)°. Dies

Tabelle 1. Experimentelle^[a] und berechnete^[b] vertikale erste Ionisierungsenergien (IE_v) der tertiären Amine **1–7**.

Amin	$\text{IE}_v(\text{exp.})$ [eV]	$\text{IE}_v(\text{ber.})$ [eV]	$\sum \angle \text{C}-\text{N}-\text{C}$ [$^\circ$]
1	7.18 ^[3]	7.13	348.6 ^[15]
2	8.08 ^[19]	8.01	ca. 330 ^[c]
3	8.44	8.26	330.3
4	7.79	7.56	339.9 ^[20]
5	8.23	7.90	338.8 ^[d]
6	8.14	7.93	338.9 ^[d]
7	8.39	8.17	334.1 ^[d]

[a] Aus He^1 -PE-Spektren^[18] ermittelt. [b] B3LYP/6-311 + G**/B3LYP/6-31G*-Niveau. [c] Da die Kristallstruktur von **2** Fehlordnungen aufweist, ist für die C-N-C-Winkel in Lit. [15] nur ein Bereich (107–112.1°) angegeben. [d] Berechnete Werte (RB3LYP/6-31G(D)).

wird auch durch Modellrechnungen für Trimethylamin bestätigt: Die IE_v für die pyramidale Minimalenergie-Geometrie mit einem C-N-C-Winkel von 111.6° (exp. 110.7°^[15]) ist mit 8.36 eV (exp. 8.53 eV) sehr nahe bei dem Wert für **3**, während die für planares NMe_3 berechnete IE_v mit 7.44 eV sehr nahe dem Wert für **1** ist. Darüber hinaus resultiert bei der vertikalen Ionisierung von **3** ein Radikalkation in einer eingefrorenen Geometrie, in der eine wirksame Stabilisierung durch Hyperkonjugation mit den Cyclopropylgruppen nicht vorhanden sein kann. Zwar sind sterische Effekte mit der Planarisierung am Stickstoffatom von **1** sehr gut im Einklang, doch können sie nicht der einzige Grund für die senkrechte Anordnung der Cyclopropylgruppen in Cyclopropylaminen sein. Eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse von Cyclopropyldiisopropylamin **4** bei 163 K ergab, daß die beiden Isopropylgruppen dieselbe „Zahn-in-Kerbe“-Anordnung haben wie im planarisierten **1**, während die Cyclopropylgruppe die senkrechte Anordnung einnimmt wie in **3**, obwohl die C-N-C-Bindungswinkel 113.3° betragen.^[20, 21] Offenbar zieht die Cyclopropylgruppe es vor, Elektronendichte vom benachbarten Stickstoffatom in ihr niedrigstes unbesetztes Orbital (LUMO) aufzunehmen.

In Übereinstimmung mit der hohen Gasphasen-Ionisierungsenergie von **3** läßt sich das Radikalkation **3**⁺ nicht durch Oxidation von **3** mit Antimonpentafluorid in Dichlormethan erhalten; diese Oxidation gelingt allgemein mit Trialkylaminen mit einer IE_v von weniger als ca. 8 eV.^[3, 22] γ -Bestrahlung von **3** in einer „mobilen“ $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ -Matrix mit einer ${}^{60}\text{Co}$ -Quelle bei 77 K führte zu einem anisotropen ESR-Spektrum eines Radikalkations. Beim Anwärmern der Probe bis zum Erweichungspunkt der Matrix wurde das Spektrum zunehmend isotrop; es verschwand oberhalb 130 K. Ein im wesentlichen isotropes Spektrum, aufgenommen bei 125 K (Abbildung 2), enthält ein 1:1:1-Triplett, bedingt durch Kopplung mit dem ${}^{14}\text{N}$ -Kern (Kopplungskonstante $a_N = 2.01 \pm 0.01$ mT; $g = 2.0037 \pm 0.0001$).^[23] Dieses Spektrum entspricht genau dem für das Radikalkation **3**⁺ erwarteten. Aus der beobachteten Linienbreite (gemessen zwischen zwei Peakspitzen) von 0.18 mT wurde die nichtaufgelöste Hyperfeinaufspaltung $a_{H\beta}$ durch die drei Methinprotonen zu 0.06–0.08 mT abgeschätzt – unter der Annahme, daß der $a_{H\gamma}$ -Wert für die zwölf Methylen- γ -Protonen 0.05 mT beträgt.

Die ${}^{14}\text{N}$ -Kopplungskonstante a_N von etwa 2 mT ist charakteristisch für Radikalkationen von Trialkylaminen mit planar-

rer Geometrie am Stickstoffatom, d.h. mit vorwiegend $2p_z$ -Charakter des einfach besetzten N-Orbitals,^[3, 22, 24] während der kleine Wert für $a_{H\beta}$ andeutet, daß die Methin- β -Protonen in der Knotenebene dieses Orbitals liegen. Dieser Wert ist stark reduziert gegenüber der entsprechenden Kopplungskonstante $a_{H\beta}$ von 0.148 mT, die von uns kürzlich aus einem hochauflösten ESR-Spektrum von **1⁺** ermittelt wurde.^[22]

Nach DFT-Rechnungen auf dem UB3LYP/6-31G(D)-Niveau hat die Minimalenergie-Struktur von **3⁺** tatsächlich die in Abbildung 2 gezeigte C_{3h} -Symmetrie (17.0 kcal mol⁻¹ stabiler als eine nichtplanare C_{3v} -Geometrie) mit planar koordiniertem Stickstoffatom. In der C_{3h} -symmetrischen Konformation kann das Radikalkation **3⁺** durch die ideal angeordneten Cyclopropylgruppen maximal stabilisiert werden.

Die berechneten ESR-Kopplungskonstanten von 0.08 mT (unter Verwendung des Perdew-Austausch-Korrelations-Potentials und des IGLO-III-Basisatzes mit der SOS-DFPT-Methode^[25, 26]) der drei äquivalenten β -Protonen in $C_{3h}\text{-}3^+$ stimmen außerdem sehr gut überein mit dem experimentell abgeschätzten Wert von 0.06–0.08 mT, unterscheiden sich aber sehr stark von dem für nichtplanares $C_{3v}\text{-}3^+$ berechneten Wert von 5.3 mT. Demnach belegen die Ergebnisse der Rechnungen zusammen mit den ESR-spektroskopischen Ergebnissen einen deutlichen Konformationswechsel beim Übergang von **3** zu **3⁺**. Unseres Wissens ist dies das erste tertiäre Amin, für das man einen direkten experimentellen Hinweis auf einen solchen Strukturwechsel erhalten hat. Planarisierung ist bei der Ionisierung aller Amine normal, nicht jedoch ein derartiger Konformationswechsel, wie er für die Cyclopropylsubstituenten in **3** beobachtet wurde.

Eingegangen am 11. März 1998,

veränderte Fassung am 14. Mai 1999 [Z11575]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2430–2433

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen • Elektronenbeugung • EPR-Spektroskopie • Photoelektronenspektroskopie • Strukturaufklärung

- [1] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 193–196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 187–190.
- [2] Die sterischen Effekte von Alkyl- und Cycloalkylgruppen sind vielfach – mit unterschiedlichem Erfolg – durch lineare Freie-Energie-Beziehungen quantifiziert worden. Ein Satz von Substituentenkonstanten, der den sterischen Einfluß einer Cyclopropylgruppe sehr passend beschreibt, ist der der $\mathcal{S}_f(R)$ -Werte (H. D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 633–635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 593–594): $\mathcal{S}_f(R) = 0.00$ (Me), 0.86 (Et), 2.29 (*i*Pr), 3.82 (*t*Bu), 1.33 (cPr), 1.81 (cPent).
- [3] Siehe: A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809–826, zit. Lit.
- [4] N. C. Deno, H. G. Richey, Jr., J. S. Liu, J. D. Hodge, J. J. Houser, M. J. Wisotsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2016–2017.
- [5] V. Chaplinski, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 491–492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 413–414.
- [6] Verbesserte Vorschrift: V. Chaplinski, H. Winsel, M. Kordes, A. de Meijere, *Synlett* **1997**, 111–114.
- [7] Benzylcyclopropylformamid wurde zu Benzylidicyclopropylamin cyclopropaniert (80% Ausbeute), und die Entfernung der Benzylgruppe durch katalytische Hydrierung an Pd/C lieferte Dicyclopropylamin (93%), das zu Dicyclopropylformamid formyliert wurde (65%).

Dieses wurde mit dem Ethylmagnesiumbromid/Tetraisopropoxytitan-Reagens^[8] cyclopropaniert, und man erhielt **3** (Gesamtausbeute über alle Stufen: 28%) zusammen mit Dicyclopropylamin. Unsere Synthese von **3** wurde in einem Vortrag auf der *Gordon Conference on Physical Organic Chemistry* (2.–7. Juli 1995) in Plymouth, NH, USA, präsentiert. Vier Monate später wurde über eine alternative Synthese von **3** berichtet: M. L. Gillaspy, B. A. Lefker, W. A. Hada, D. J. Hoover, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7399–7402.

- [8] O. G. Kulinkovich, S. V. Sviridov, D. A. Vasilevsky, *Synthesis* **1991**, 234.
- [9] Das flüssige, farblose Tricyclopropylamin **3** wurde bei 227 K in einer Lindemann-Kapillare (0.3 mm Durchmesser) mit der bereits beschriebenen In-situ-Technik mit einem IR-Laser^[10] kristallisiert, die Beugungsdaten für einen zylindrischen Kristall wurden bei 130 K auf einem Nicolet-R3-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo $K\alpha$ -Strahlung gemessen. Parameter der Elementarzelle: $a = 7.906(3)$, $b = 11.896(4)$, $c = 9.236(3)$ Å, $\beta = 98.53(3)$ °, $V = 859.0(5)$ Å³; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.061 \text{ Mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 80^\circ$, $\mu = 0.062 \text{ mm}^{-1}$, 7402 Reflexe gesammelt, davon 4190 unabhängig ($R_{\text{merg}} = 0.024$) und 3166 als beobachtet eingestuft ($F_o > 4\sigma(F)$), Strukturlösung und Verfeinerung gegen F^2 mit Siemens SHEXLTL V. 5.03, 151 Parameter für die anisotrope Verfeinerung aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome, die mit isotropen Temperaturparametern in einer Differenz-Fourier-Karte ohne weitere Einschränkungen lokalisiert wurden. R_1 (beobachtete Daten) = 0.0464, wR_2 (alle Daten) = 0.1376, $\text{GOF}(F^2) = 1.023$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.0867p)^2 + 0.01p$ mit $p = (\max F_o^2 + 2 F_c^2)/3$, max. Restelektronendichte 0.26 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101130“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] R. Boese, M. Nussbaumer in *Organic Crystal Chemistry* (Hrsg.: D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, S. 20.
- [11] Eine Kristallstrukturanalyse von **3**·HCl bei Raumtemperatur ergab zwei unabhängige Moleküle mit geringfügig unterschiedlichen Konformationen in der Elementarzelle.^[7] In unserem Labor gab es bei Versuchen, das farblose Hydrochlorid **3**·HCl zu kristallisieren, ernsthafte Probleme, bis schließlich ein schwach beugender Kristall (0.21 × 0.35 × 0.18 mm) erhalten wurde. Obwohl unsere Daten bei 200 K gesammelt wurden, war ihre Qualität nicht so gut wie die der mittlerweile beschriebenen,^[7] so daß unsere Strukturanalyse allenfalls als Beleg für die Geometrie des Moleküls angesehen werden kann, aber keine tiefergehenden Interpretationen von Bindungslängen und -winkel zuläßt.
- [12] T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Klose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4412–4419.
- [13] M. Rall, M. D. Harmony, D. A. Cassada, S. W. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6184–6189.
- [14] Details dieser Gasphasen-Elektronenbeugungs-Strukturanalyse von **3** werden an anderer Stelle publiziert werden.
- [15] R. Boese, D. Bläser, M. Yu. Antipin, V. Chaplinski, A. de Meijere, *Chem. Commun.* **1998**, 781–782.
- [16] D. Nijveldt, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 289–296.
- [17] Die tertiären Cyclopropylamine **4**–**6** wurden nach der auch für **3** angewandten Methode hergestellt, ausgehend von Diisopropylformamid, Diethylformamid bzw. Cyclopropylisopropylformamid. Dicyclopropylethylamin wurde durch zweifache Cyclopropanierung von Ethyldiformylamin erhalten (siehe Lit. [5, 20]): V. Chaplinski, Dissertation, Universität Göttingen, **1996**.
- [18] Die He¹-PE-Spektren wurden mit einem Leybold-Heraeus-UPG200-Spektrometer aufgenommen. Die Kalibrierung der Energieskala wurde mit einer Argon-Xenon-Mischung durchgeführt. Die Genauigkeit der angegebenen Ionisierungsenergien beträgt ± 0.03 eV.
- [19] P. Rademacher in *The chemistry of amino, nitroso, nitro and related groups, Vol. Suppl. F2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1996**, S. 159–204.
- [20] Details der Kristallstrukturanalyse von **4** und der Synthesen von **4**–**7** werden separat publiziert werden: R. Boese, D. Bläser, H. Winsel, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [21] In gemischt Cyclopropyl-Isopropyl-hexasubstituierten Benzolderivaten folgen die Cyclopropylgruppen allerdings auch nicht der „Zahn-In-Kerbe“-Anordnung der Isopropylgruppen. Siehe: W. Weißensteiner, A. Gutierrez, M. D. Radcliffe, J. Siegel, P. J. Tuohey, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5822–5827.
- [22] A. de Meijere, V. Chaplinski, F. Gerson, P. Merstetter, E. Haselbach, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [23] Im Unterschied dazu konnte das ESR-Spektrum des Cyclopropylamin-Radikalkations nicht beobachtet werden, da bei der γ -Bestrahlung von Cyclopropylamin in verschiedenen Freon-Matrizes rasche Ringöffnung eintrat. Siehe: X.-Z. Quin, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 595–597.
- [24] W. C. Danen, R. C. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2303–2304.
- [25] SOS-DFPT = Sum-Over-States Density Functional Perturbation Theory: V. G. Malkin, O. L. Malkin, L. A. Eriksson, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5898; V. G. Malkin, O. L. Malkin, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 91.
- [26] Übersicht: V. G. Malkin, O. L. Malkin, L. A. Eriksson, D. R. Salahub in *Modern Density Functional Theory* (Hrsg.: J. M. Seminario, P. Politzer), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 273, zit. Lit.

Racematspaltung von 1,2-Dibromhexafluorpropan über Halogenverbrückte supramolekulare Helices**

Alessandra Farina, Stefano Valdo Meille, Maria Teresa Messina, Pierangelo Metrangolo, Giuseppe Resnati* und Giuseppe Vecchio

Die Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen funktionalisierten Perfluorkohlenwasserstoffen (PFCs) und den entsprechenden Kohlenwasserstoffen (HCs) sind beträchtlich.^[1] Die einzigartige Kombination von Eigenschaften, die man für enantiomerenreine PFC-Derivate erwartet, wird voraussichtlich zu neuen Anwendungen führen und wichtige Informationen liefern,^[2] doch lässt sich diese Erwartung kaum erfüllen, da es enantiomerenreine PFCs als Verbindungsklasse bisher praktisch nicht gibt.^[6]

Wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften müssen zur Gewinnung enantiomerenreiner PFC-Derivate speziell darauf abgestimmte Methoden entwickelt werden. In der HC-Reihe ist die Trennung von Racematen in optisch reine Verbindungen über die Bildung diastereomerer und nichtkovalerter Addukte eine gängige Methode. Diese Methode ließe sich mit enantiomerenreinen Agentien zur Racematspaltung von HCs auch zur Auftrennung racemischer PFC-Derivate anwenden, wenn eine geeignete PFC-HC-Wechselwirkung vorhanden

[*] Prof. G. Resnati, Dr. A. Farina, Prof. S. V. Meille, Dr. M. T. Messina, Dr. P. Metrangolo
Dipartimento di Chimica
Politecnico di Milano
7, via Mancinelli, I-20131 Milano (Italien)
Fax: (+39) 022399-3080
E-mail: resnati@dept.chem.polimi.it

Dr. G. Vecchio
C.N.R. – Istituto di Biocatalisi e Riconoscimento Molecolare
9, via Mario Bianco, I-20131 Milano (Italien)

[**] Selbstorganisation von Perfluorkohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: Lit. [7].

wäre. Wir beschreiben hier zum ersten Mal eine Dimerwechselwirkung, die sich für Dibromperfluoralkane als wirksam erweist. Dabei zeigen wir, daß die Elektronendonor/Elektronenacceptor-Wechselwirkung zwischen enantiomerenreinen Trialkylammoniumhydrobromiden (Elektronendonoren) und racemischen Perfluoralkylbromiden (Elektronenacceptoren) stark und selektiv genug ist, um eine Trennung der racemischen Verbindungen über die Bildung von PFC-HC-Mischkristallen zu ermöglichen.

Über die anziehende intermolekulare Wechselwirkung zwischen Perfluoralkyliodiden und Trialkylaminen haben wir bereits berichtet.^[7,8] Wegen den Parallelen zur Wasserstoffbrücke wurde für diese Wechselwirkung der Begriff „Halogenbrücke“ vorgeschlagen.^[9] Bei der Halogenbrücke handelt es sich um eine spezifische, gerichtete Bindung, die so stark ist, daß sie sich auf Kosten der schwachen Bindungsaffinität zwischen PFC und HC bildet. Dabei entstehen aus den einzelnen, bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen durch Selbstorganisation der beiden Strukturelemente kovalente Copolymeren. Enthalten die HCs N-, O- oder S-Atome, so bilden sich auch zwischen diesen Atomen und den Perfluoralkylbromiden Elektronendonor/Elektronenacceptor-Wechselwirkungen, doch sind diese Wechselwirkungen schwächer als die mit den Perfluoralkyliodiden.^[10] So überrascht es nicht, daß sich aus racemischem 1,2-Dibromhexafluorpropan und verschiedenen chiralen und enantiomerenreinen Diaminen (z. B. (–)-1,2-Diaminocyclohexan, (+)-Tröger-Base, (–)-Spartein) keine festen Copolymeren bilden.^[11]

Mischte man hingegen enantiomerenreines (–)-Sparteinhydrobromid **1** und racemisches 1,2-Dibromhexafluorpropan **2** in Chloroform, konnte man gelbe Mischkristalle **3** isolieren, die ausschließlich aus **1** und (*S*)-**2** aufgebaut sind (Abbildung 1). Die Struktur von **3** (Abbildung 2), bestimmt durch Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls,^[14] zeigt eindeutig die Neigung zur Abscheidung der funktionalisierten PFC- und HC-Strukturelemente.^[18] Andererseits geht die starke Kohäsion im Mischkristall **3** auch aus seiner thermischen Stabilität (Schmp. 105 °C, Zers.) im Vergleich zum niedrigen Schmelzpunkt des Racemats **2** (–95 °C) hervor sowie aus der mit der Mischkristallbildung verbundenen Verringerung des Molvolumens um 4% verglichen mit dem der reinen Komponenten (24 Å³).

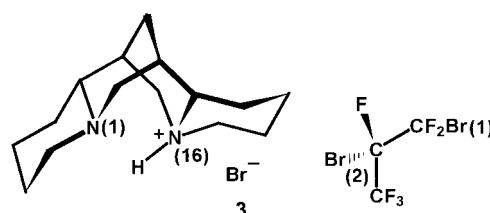


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen den Strukturelementen **1** und **2** im Mischkristall **3** über Halogenbrücken. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br(1)…Br[–] 3.369(1), Br(2)…Br[–] 3.260(1), C-Br(1) 1.910(12), C-Br(2) 1.959(8), N(16)…Br[–] 3.548(6), N(1)…Br[–] 3.622(6); C-Br(1)…Br[–] 173.6(4), C-Br(2)…Br[–] 178.4(3), Br(1)…Br[–]…Br(2) 143.01(4). Die beiden Bromatome, die an ein bestimmtes Br[–]-Ion binden, gehören zu unterschiedlichen PFC-Molekülen. Die Atome im Spartinium-Ion wurden nach der gängigen Numerierung bezeichnet.