

- [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 Halogen-verbrückte 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,^[3] 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 nichtkovalenter 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

wäre. Wir beschreiben hier zum ersten Mal eine Dimerwechselwirkung, die sich für Dibromperfluoralkane als wirksam erweist. Dabei zeigen wir, daß die Elektronendonator/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 kristalline, nichtkovalente Copolymere. Enthalten die HCs N-, O- oder S-Atome, so bilden sich auch zwischen diesen Atomen und den Perfluoralkylbromiden Elektronendonator/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, (–)-Sparteine) keine festen Copolymere bilden.^[11]

Mischte man hingegen enantiomerenreines (–)-Sparteinehydrobromid **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).

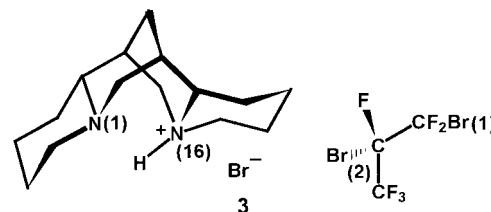


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen den Strukturelementen **1** und **2** im Mischkristall **3** über Halogenbrücken. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br(1)⋯Br[–] 3.369(1), Br(2)⋯Br[–] 3.260(1), C-Br(1) 1.910(12), C-Br(2) 1.959(8), N(16)⋯Br[–] 3.548(6), N(1)⋯Br[–] 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 Sparteinium-Ion wurden nach der gängigen Numerierung bezeichnet.

[*] 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)02 2399-3080
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].

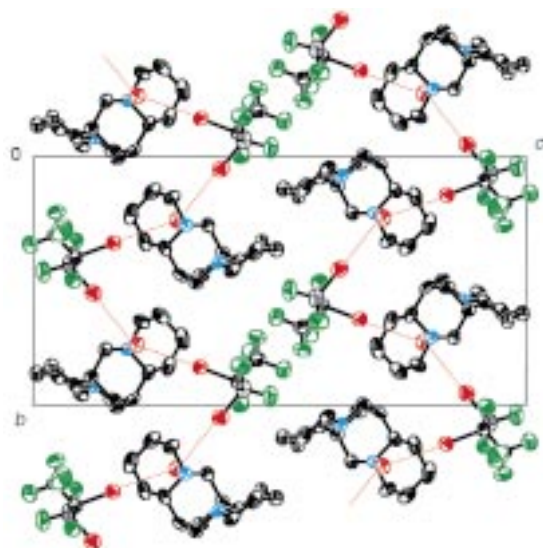


Abbildung 2. Ansicht der Kristallstruktur von **3** entlang der kristallographischen *a*-Achse. Unendliche Doppelhelices aus PFC-Einheiten, die über Bromidionen (rot) miteinander verbunden sind, erstrecken sich entlang der *b*-Achse.

Treibende Kraft für die Mischkristallbildung ist die intermolekulare $\text{Br}^- \cdots \text{Br}-\text{C}$ -Wechselwirkung zwischen Bromidionen, die als Elektronendonoren (d.h. Basen) fungieren, und den als Elektronenacceptoren (d.h. Säuren) fungierenden, an Kohlenstoff gebundenen Bromatomen.^[20] Jedes Bromidion bildet eine Brücke zu einem an ein primäres C-Atom und einem an ein sekundäres C-Atom gebundenen Bromatom, die zwei verschiedenen PFC-Einheiten **2** angehören, von denen jede wiederum Bindungen zu zwei Bromidionen eingeht und so im Kristall einen festen Platz einnimmt. Auf diese Weise entstehen enantiomerenreine endlose Doppelhelices parallel zur *b*-Achse (Abbildung 3). Die Racematspaltung von **2** ist

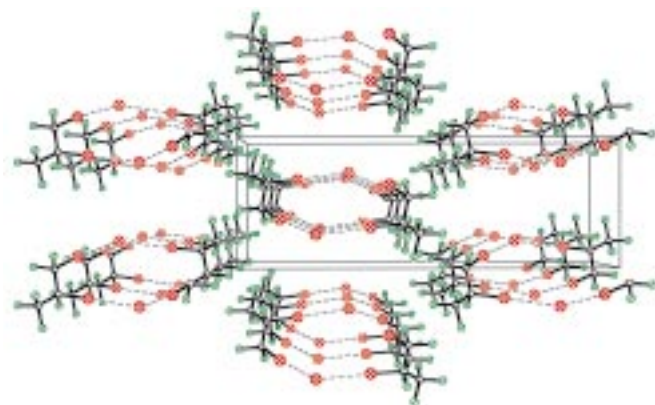


Abbildung 3. Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von **3** entlang der kristallographischen *b*-Achse: Die Sparteinium-Ionen sind nicht dargestellt, um die Halogen-verbrückten PFC-Helices besser erkennen zu können.

die Folge davon, daß ein Enantiomer hochspezifisch in einen chiralen Kristall mit halogenverbrückter, helicaler Anordnung eingebunden ist. Dadurch wird die Übertragung der Information von HC- auf PFC-Einheiten maximiert.

Die $\text{Br}^- \cdots \text{Br}-\text{C}$ -Abstände in **3** (Abbildung 1) liegen nahe bei 3.3 Å und sind damit um etwa 20 % kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien, jedoch beträchtlich größer als die

Länge kovalenter Br-Br-Bindungen (2.3–2.5 Å). Über bindende, nichtkovalente Halogen-Halogen-Wechselwirkungen gibt es recht umfassende Literatur.^[23] Mehrere Beispiele stabilisierender $\text{Br}^- \cdots \text{Br}-\text{X}$ -Wechselwirkungen^[24] (z.B. $\text{X} = (\text{CH}_2\text{CO})_2\text{N}$) sind dort aufgeführt und beweisen damit eindeutig, daß an Kohlenstoff gebundene Bromatome gegenüber Bromidionen als Elektronenacceptoren fungieren können. Die Existenz der bekannten Anionen Br_3^- und I_3^- läßt sich ebenfalls aufgrund der Halogenid-Halogen-Wechselwirkung^[25] verstehen, die so stark ist, daß sie sich nicht mehr von einer vollständig kovalenten Bindung unterscheiden läßt. Im vorliegenden Beispiel zieht das PFC-Gerüst von **2** durch den induktiven Effekt Elektronen von den Bromatomen ab und erhöht so die Fähigkeit dieser an Kohlenstoff gebundenen Bromatome, als Elektronenacceptor zu fungieren. Auf diese Weise wird die $\text{Br}^- \cdots \text{Br}-\text{C}$ -Wechselwirkung so stark, daß sie zur treibenden Kraft der PFC-HC-Selbstorganisation wird.^[26] In Übereinstimmung mit einem merklichen $n \rightarrow \sigma^*$ -Charakter dieser Wechselwirkung^[27] und mit Literaturbeispielen^[24, 25] weisen die Bromatome der längeren $\text{Br}^- \cdots \text{Br}-\text{C}$ -Brücken eine kürzere C-Br-Bindungslänge auf.^[28]

Es überrascht nicht, daß die Selbstorganisation von PFCs, die selbst Elektronenacceptoren (d.h. Säuren) sind, als ein von Anionen getriebener Prozeß abläuft. Im allgemeinen ist aber der Einsatz von Anionen als Matrize für die Bildung von supramolekularen Aggregaten noch wenig erforscht.^[30]

Sparteinhydrobromid bildet eine durch Dispersionskräfte zusammengehaltene, dreidimensionale Matrix. PFC-Einheiten reihen sich säulenartig parallel zur kristallographischen *a*-Achse aneinander und stehen jeweils paarweise über zweifache Schraubenachsen miteinander in Beziehung. Die starre Sparteinium-Einheit im Addukt **3** ist räumlich fast deckungsgleich mit der entsprechenden Einheit im Einkristall von reinem **1**,^[31] und die räumliche Ausrichtung bezüglich des Bromidions wird von der Anwesenheit des funktionalisierten PFC-Strukturelements **2** leicht beeinflusst, was die Packung von **1** deutlich ändert.^[32]

Die Bedeutung der hier beschriebenen Wechselwirkung ist weitreichend und erstreckt sich auf verschiedene Gebiete. Daß Halogenidionen gegenüber Halogenatomen, die an Kohlenstoff gebunden sind, als Elektronendonoren fungieren, wird sich möglicherweise als allgemeine Basis für eine an Halogenidionen ausgerichtete supramolekulare Chemie entwickeln. Jedes Dibrom- oder Diiodperfluoralkan kann nach den hier beschriebenen Prozessen in Enantiomere getrennt werden. Die $\text{Br}^- \cdots \text{Br}-\text{C}$ -Wechselwirkung könnte eine so allgemeine Bedeutung erlangen, daß mit ihrer Hilfe die ökonomische Trennung von Gemischen aus PFC-Halogeniden, einer Klasse von Verbindungen von großer technologischer Bedeutung, im technischen Maßstab möglich wird.^[33] Die Bildung von Mischkristallen und deren Analyse durch Röntgenstrukturanalyse kann auch ein verlässlicher Weg für die Bestimmung der absoluten Konfiguration funktionalisierter PFCs werden, ein im wesentlichen bisher ungelöstes Problem und darum eine Herausforderung.^[34] Bedeutung können die hier vorgestellten Ergebnisse auch auf den Gebieten erlangen, auf denen der Entwurf und die Beeinflussung des Aggregationsprozesses chiraler PFCs eine Schlüsselrolle spielen.^[38]

Experimentelles

3: **1** (1.576 g, 5.0 mmol) und **2** (0.714 mL, 5 mmol) wurden bei Raumtemperatur in einem 10-mL-Reagensglas aus durchsichtigem Borosilicatglas in Chloroform (2.0 mL) gelöst. Das offene Reagensglas wurde in ein zylinderförmiges, weithalsiges Gefäß (50 mL) gestellt, das **2** (5.0 mL) enthielt und dann verschlossen wurde. Bei -20°C konnten nun Chloroform und **2** langsam in das Reagensglas diffundieren. Nach fünf Tagen ließen sich durch Filtrieren gelbe Kristalle von **3** (1.211 g) erhalten, die mit Pentan gewaschen wurden. ^{13}C -NMR (CDCl_3 ; ausgewählte Signale): $\delta = 25.82, 27.21, 29.50, 31.99, 35.54, 56.14, 58.55, 63.10, 63.93, 68.46$; ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -133.53$ (CF), -74.35 (CF_3), -59.26 und -57.42 (CF_2); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2939, 2861, 1467, 1267, 1220, 1127, 917, 816, 704\text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{Br}_3\text{F}_6\text{N}_2$ (625.12): C 34.89, H 4.88, Br 38.49, F 16.92, N 4.79; gef.: C 34.58, H 4.35, Br 38.35, F 18.23, N 4.48. Die röntgenographische Analyse eines Einkristalls belegt jeweils die optische Reinheit der HC- und der PFC-Einheiten. Die gleiche prismatische Morphologie weisen auch Kristalle aus anderen Kristallisationsansätzen auf, und die Röntgenpulverdiagramme von mikrokristallinen Proben entsprechen den Mustern, die man durch Simulation der Pulverdiagramme für die Kristallstruktur von **3** erhält. Außerdem ist das Circular dichroismus-Spektrum von kristallinem (**S**)-**2** mit dem nach einer Umkristallisation gemessenen identisch. Bei einer Vakuumdestillation von **3** (3 mmHg) erhält man **2** als Destillat in reiner Form (Kühlfalle in flüssigem Stickstoff; Circular dichroismus: $[\theta]_{295}^{20} = +2.59 \times 10^3$ ($c = 10.6\text{ mg mL}^{-1}$, $(n\text{-C}_3\text{F}_7)_3\text{N}$); **1** bleibt dabei unverändert und kann für weitere Racematspaltungen von **2** verwendet werden.

Eingegangen am 21. Dezember 1998,

veränderte Fassung am 25. Februar 1999 [Z12805]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2433–2436

Stichwörter: Enantiomerentrennung • Fluor • Kristall-Engineering • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Supramolekulare Chemie

- [1] Eine Fluorierung erniedrigt z. B. die Basizität von Aminen sehr stark; perfluorierte tertiäre Amine (R_3N) haben überhaupt keinen basischen Charakter.^[2]
- [2] R. E. Banks, *Fluorocarbons and Their Derivatives*, Macdonald, London, **1970**; R. Filler, *Fluorine Chem. Rev.* **1977**, 8, 1.
- [3] Nachdem nun seit kurzem fluoridierte, flüchtige Anästhetika in optisch reiner Form erhältlich sind, muß die eingeführte Theorie des Narkosemechanismus von Meyer und Overton^[4] revidiert werden.^[5]
- [4] H. H. Meyer, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1899**, 42, 109; E. Overton, *Studien über die Narkose*, Jena, Fischer, **1901**.
- [5] R. Matthew, *Science* **1992**, 255, 156; R. Eckenhoff, J. S. Johanson, *Pharmacol. Rev.* **1997**, 49, 343; N. P. Franks, W. R. Lieb, *Nature* **1994**, 367, 607; P. G. Morgan, M. F. Usiak, M. M. Sedensky, *Anaesthesiology* **1996**, 85, 385.
- [6] E. Hayashi, H. Fukaya, T. Abe, *J. Fluorine Chem.* **1991**, 52, 133; E. Hayashi, H. Fukaya, Y. Hayakawa, K. Omori, T. Abe, *J. Fluorine Chem.* **1991**, 53, 199.
- [7] M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati in *Asymmetric Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Applications and Future Directions*, ACS Symposium Series (Hrsg.: P. V. Ramachandran), American Chemical Society, Washington, DC, **1999**.
- [8] V. Amico, S. V. Meille, E. Corradi, M. T. Messina, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 120, 8261; A. Lunghi, P. Cardillo, W. Panzeri, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 91, 191.
- [9] A. C. Legon, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1890; J. M. Dumas, L. Gomel, M. Guerin in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1983**, S. 985.
- [10] M. T. Messina, P. Metrangolo, W. Panzeri, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 9069.
- [11] Über die Racematspaltung von Halogenalkanen durch Mischkristallbildung mit Alkaloiden ist bereits berichtet worden,^[12] und diese Methode ließ sich auch zur Racematspaltung selektiv fluorierter Verbindungen verwenden.^[13]
- [12] P. S. Skell, R. R. Pavlis, D. C. Lewis, K. S. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6735; P. S. Skell, R. R. Pavlis, D. C. Lewis, K. S. Shea, *Science* **1970**, 170, 497.
- [13] S. H. Wilen, K. A. Bunding, C. M. Kascheres, M. J. Weider, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6997.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **3** ($\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{F}_6\text{Br}_3$): $M_r = 624.15$, gelber Kristall ($0.5 \times 0.3 \times 0.15\text{ mm}^3$), orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $a = 8.171(1)$, $b = 12.043(1)$, $c = 23.818(2)\text{ Å}$, $V = 2343.8(4)\text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.772\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1232$, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178\text{ Å}$, $\mu = 6.890\text{ mm}^{-1}$, Graphitmonochromator, ω -Scan, $T = 298\text{ K}$; 4304 gemessene Reflexe ($3.7 < \theta < 67.0^\circ$), davon waren 3713 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0442$). Die Daten wurden mit einem Siemens-P4-Diffraktometer aufgenommen und bezüglich Lorentz-, Polarisations- und Zerfalleffekten korrigiert (je drei Standardreflexe wurden alle 100 Reflexe gemessen); die Absorptionskorrektur wurde mit der Flächenindizierung durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR97)^[15] und gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97).^[16] Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Alle Wasserstoffatome bis auf die an N gebundenen wurden auf berechnete Positionen gesetzt und nach dem Reitermodell verfeinert. Der Flack-Parameter^[17] wurde auf den Wert von $-0.01(0.05)$ verfeinert; $wR2 = 0.1270$ und $R1 = 0.0417$ [für 3373 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$], $\text{GOF} = 1.062$ für 263 Parameter; min./max. Restelektronendichte $-0.79/0.55\text{ e Å}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112056“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, (Fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] „SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement“: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 33, 115.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [17] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876.
- [18] PFCs haben üblicherweise nur eine geringe Affinität zu HCs. Lösungswärmen und Werte für den Kohäsionsdruck der PFCs unterscheiden sich recht deutlich von denen der HCs. Die Enthalpiewerte für die Wechselwirkungen zwischen PFCs und HCs sind kleiner als die zwischen HCs allein.^[19]
- [19] B. E. Smart in *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications* (Hrsg.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. E. Tatlow), Plenum, New York, **1994**; J. Hildebrand, D. R. F. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 22; D. L. Dorset, *Macromolecules* **1990**, 23, 894.
- [20] Die Säure-Base-Paarung in **3** geschieht nach dem HSAB-Prinzip,^[21] d. h., Protonen wechselwirken mit Amin-N-Atomen und Bromatome mit Bromidionen. Die Stabilität von Ionen wie Br_3^- und von Charge-Transfer-Komplexen folgt aus den Weich-weich-Wechselwirkungen.^[22]
- [21] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1827; R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [22] T.-L. Ho, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 1.
- [23] O. Navon, J. Bernstein, V. Khodorkovsky, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 601; R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Patel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2719; V. R. Pedireddi, D. Shekhar Reddy, B. Satish Gould, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2353; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, Kap. 6; N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4308.
- [24] B. L. Allwood, P. I. Moysak, H. S. Rzepa, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1127; K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 104.
- [25] T. Drews, R. Marx, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1303; R. Weiss, M. Rechinger, F. Hampel, A. Wolski, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 441; Z. H. Huang, H. Guo, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 7412; P. K. Bakshi, M. A. James, T. Stanley Vaméron, O. Knop, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 559.

- [26] Die intermolekulare $\text{Br}^- \cdots \text{Br}-\text{C}$ -Wechselwirkung ließ sich auch in Lösung nachweisen. In ^{19}F -NMR-Spektren erscheinen die Signale der CFBr - und der CF_2Br -Gruppe in einer Lösung von **3** bei höherem Feld als in einer Lösung von reinem **2**. Dies stimmt damit überein, daß man bei der Bildung von $\text{R}_f\text{CF}_2\text{X} \cdots \text{E}$ -Komplexen zwischen Perfluoral-
kylhalogeniden $\text{R}_f\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) und neutralen Elektronendonoren E ($\text{E} = \text{N}, \text{O}, \text{S}$) Verschiebungen zu höherem Feld beobachtet.^[10] Das Fluoratom der CFBr -Gruppe weist dabei eine größere Verschiebung als die beiden Fluoratome der CF_2Br -Gruppe auf ($\Delta\delta = \delta_{3,\text{CDCl}_3} - \delta_{2,\text{CDCl}_3}$; $\Delta\delta_{\text{CFBr}} = +0.09$; $\Delta\delta_{\text{CF}_2\text{Br}} = +0.04$; $\Delta\delta_{\text{CF}_3} = 0.00$). In Lösung entsprechen größere Verschiebungen stärkeren Wechselwirkungen.^[10] Man kann darum folgern, daß in Lösungen von **3** in Chloroform die Bromidionen an die CFBr -Gruppe fester binden als an die CF_2Br -Gruppe, was auch mit dem kleineren Abstand (d.h. mit der stärkeren Wechselwirkung) übereinstimmt, den man für die intermolekulare $\text{Br}^- \cdots \text{Br}-\text{C}$ -Wechselwirkung im festen Zustand findet.
- [27] R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London, **1969**, S. 100.
- [28] Während der Wert der von uns gemessenen CF_2 -Br-Bindungslänge mit 1.910(12) Å dem in der Gasphase mit Elektronenbeugung gemessenen Wert von 1.922(13) Å^[29] sehr ähnlich ist, wurde eine beträchtliche Verlängerung der CF-Br-Bindung festgestellt (1.959(8) Å in **3** im Vergleich zu 1.908(13) Å für **2** in der Gasphase). Dies stimmt mit einer stärkeren Wechselwirkung am der Bindungsstelle mit dem sekundären C-Atom ($\text{Br}^- \cdots \text{Br}-\text{CF}$) im Vergleich zu der am primären C-Atom ($\text{Br}^- \cdots \text{Br}-\text{CF}_2$) überein.
- [29] L. Postmyr, *J. Mol. Struct.* **1994**, 317, 77.
- [30] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1258.
- [31] A. Farina, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [32] Ergebnisse aus Fourier-Methoden legen in Übereinstimmung mit der Analyse der Abstände $\text{N} \cdots \text{Br}$ und $\text{H} \cdots \text{Br}$ sowie der C-N-Bindungslängen nahe, daß das Ammonium-H-Atom an das Atom N(16) der konkaven Molekülseite gebunden ist und dort durch das freie Elektronenpaar am Atom N(1) gehalten wird, das ebenfalls in diese Richtung weist. In reinem **1** wird statt dessen wahrscheinlich eher das Atom N(1) protoniert.^[31]
- [33] C. Wakselman, A. Lantz in *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications* (Hrsg.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. E. Tatlow), Plenum, New York, **1994**.
- [34] Kürzlich wurden durch Verwendung von Verbindungen mit niedrigem Fluorgehalt Fortschritte erzielen,^[35] doch bei Derivaten mit höherem Fluorgehalt und bei perfluorierten Verbindungen gibt es weiterhin größere Schwierigkeiten. So ist Desfluran ein im klinischen Einsatz befindliches Narkosemittel, dessen rechtsdrehender Form die *R*-Konfiguration zugeordnet wurde.^[36] Nach der Röntgenstrukturanalyse wurde ihm nun aber die *S*-Konfiguration zugewiesen.^[37]
- [35] Y. Takeuchi, T. Takahashi in *Enantiocontrolled Synthesis of Fluoro-Organic Compounds, Stereochemical Challenges and Biomedical Targets* (Hrsg.: V. A. Soloshonok), Wiley, New York, **1999**.
- [36] P. L. Polavarapu, A. L. Cholli, G. Vernice, *J. Pharm. Sci.* **1993**, 82, 791.
- [37] V. Schurig, M. Juza, B. E. Green, J. Horak, A. Simon, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1680.
- [38] Das eudismische Verhältnis, das das flüchtige Narkosemittel Halothan (1-Brom-1-chlor-2,2,2-trifluoethan) aufweist,^[39] wird auf dessen Bindung an ein Rezeptorprotein zurückgeführt.^[5] Die enantioselektive Erkennung, an der die Bromatome von **2** im Mischkristall **3** beteiligt sind, entspricht der Beteiligung der Bromatome von Halothan als Elektronenacceptorstelle im Komplex mit einer Donorstelle des Peptids.
- [39] M. M. Sedensky, H. F. Cascorbi, J. Meinwald, P. Radford, P. G. Morgan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 10054; M. M. Sedensky, H. F. Cascorbi, J. Meinwald, P. Radford, P. G. Morgan, *Prog. Anesthesiol. Mech.* **1995**, 220 [*Chem. Abstr.* **1997**, 124, 106260].

Donor/Acceptor-Metallocene: ein neues Strukturprinzip im Katalysatordesign**

K. Aleksander Ostojza Starzewski,* W. Mark Kelly, Andreas Stumpf und Dieter Freitag

Dr. Pol Bamelis zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallocene wurden schon bald nach ihrer Entdeckung und Strukturaufklärung^[1] als wohldefinierte metallorganische Spezies in der übergangsmetallkatalysierten Polymerisation mit Alkylaluminiumhalogenid-Cokatalysatoren eingesetzt.^[2] Aber erst mit den spektakulären Arbeiten von Sinn, Kaminsky, Brintzinger, Ewen und anderen zur Steigerung der Katalysatoraktivität bei der Olefinpolymerisation durch Aluminoxane^[3] und zur Realisierung der Stereospezifität in der Propenpolymerisation mit homogenen stereorigiden C_2 -symmetrischen Ansametallocenen^[4] begann das neue Zeitalter einer weltweit einsetzenden Polyolefin-Katalysatorforschung. Deren Ergebnisse betreffen einen Weltmarkt von mehr als 170 Millionen Tonnen Polymere, von denen fast die Hälfte Polyolefine ausmachen.^[5]

Die bis dato entwickelten Metallocen-Katalysatoren lassen sich in zwei große Klassen unterteilen: 1. unverbrückte und 2. kovalent verbrückte Sandwichverbindungen.^[6]

Die Katalysatoren der 1. Gruppe sind für die Polymerisation des kleinen Ethylenmoleküls hochaktiv.^[7a] Ein begrenzter Einbau von α -Olefinen (Propen, Buten, Hexen) bei der Herstellung von kurzkettenverzweigtem Niederdruckpolyethylen (LLDPE) ist möglich.^[7d–g] Die Homopolymerisation der α -Olefine mit drei oder mehr C-Atomen läuft mit stark verminderter Aktivität und liefert überwiegend niedermolekulare Produkte.^[7a,c] Möglichkeiten zur Stereokontrolle sind in dieser Gruppe unzureichend.^[7b]

Die Katalysatoren der 2. Gruppe erzwingen und definieren durch kovalente Verbrückung der beiden Ringe einen kleineren Zentroid-Metall-Zentroid-Winkel, so daß auch sterisch anspruchsvollere Monomere ungehindert verknüpft werden können.^[6] Bei der Copolymerisation gelingt ein hoher Comonomereinbau mit statistischer Verteilung (Very-low-density-Polyethylen (VLDPE), Cycloolefin-Olefin-Copolymere (COC), Ethen-Propen-Ethylidennorbornen-Kautschuk (EPDM)).^[6c, 7d,g] Besonders geeignet sind solche Katalysatoren zur Homopolymerisation von Propen, aber auch von höheren α -Olefinen. Strukturoptimierte Ansaverbindungen spezieller Symmetrie (C_2 , C_s) ermöglichen dabei eine nahezu

[*] Dr. Dr. habil. K. A. Ostojza Starzewski
Bayer AG, Zentrale Forschung
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
D-51368 Leverkusen
Fax: (+49) 214-30-81836
E-mail: Aleksander.OstojzaStarzewski.ao@bayer-ag.de
Dr. W. M. Kelly,^[+] Dr. A. Stumpf, Dr. D. Freitag
Bayer AG

[+] Gegenwärtige Adresse:
NOVA Chemicals (Kanada)

[**] Wir danken Herrn Dr. Stefan Altmann und Frau Waltraud May für die temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen, Herrn Dr. Thomas Fäcke und Herrn Dietmar Wiegel für die 2D-NMR-Untersuchungen sowie Herrn Dr. Jordi Benet-Buchholz und Herrn Dr. Axel Göhr für die Röntgenstrukturanalysen.