

- [4] P. B. D. De La Mare, B. E. Swedlund in *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, 1973, S. 407.
- [5] W. Adam, J. Bialas, L. Hadjirapoglou, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2377.
- [6] a) W. Adam, Y.-Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzw, M. Schindler, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2800–2803; b) W. Adam, L. Hadjirapoglou, A. Smerz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 227–232.
- [7] a) J. Packer, J. Vaughan, E. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 905–907; b) A. Fischer, W. J. Galloway, J. Vaughan, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3596–3599; c) A. Dondoni, G. Modena, P. E. Todesco, *Gazz. Chim. Ital.* **1961**, 91, 613–619; d) K. Clarke, K. Rothwell, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1885–1895.
- [8] a) I. R. Bellobono, M. A. Monetti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 790–793; b) A. Albert, J. N. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1294–1304.
- [9] a) *Beilstein, Handbook of Organic Chemistry, EV, Bd. 22*, Springer, Heidelberg, **1990**; b) *ibid.* Bd. 20, **1989**.
- [10] a) B. G. Ramsey, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3314–3316; b) E. Heilbronner, V. Hornung, F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 289–301; c) F. Brogli, E. Heilbronner, T. Kobayashi, *ibid.* **1972**, 55, 274–288; d) L. Klasinc, I. Kovak, M. Scholz, G. Kluge, *Croat. Chem. Acta* **1978**, 51, 43–53.
- [11] S. Hünig, J. Groß, E. F. Lier, H. Quast, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 339–358.
- [12] R. Frampton, C. D. Johnson, A. R. Katritzky, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 749, 12–15.
- [13] a) J. D. Phillipson, S. S. Handa, *Phytochemistry* **1975**, 14, 2683–2690; b) J. I. Seeman, J. F. Whidby, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3824–3826.

Bromazid – Bestimmung der Molekülstruktur durch Elektronenbeugung in der Gasphase**

Von Magdolna Hargittai*, Inis C. Tornieporth-Oetting*, Thomas M. Klapötke*, Maria Kolonits und István Hargittai*

Die experimentelle Bestimmung der Molekülstruktur von Halogenaziden XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ist äußerst schwierig, da alle XN_3 -Verbindungen hochexplosiv sind^[1–4]. Dennoch konnte man viele Azide strukturell charakterisieren: HN_3 ^[5] und FN_3 ^[6] durch Mikrowellen(MW)spektroskopie, F_3CN_3 durch eine kombinierte Elektronenbeugungs(ED)- und MW-Studie^[7], ClN_3 durch MW-Spektroskopie^[8], IN_3 durch Röntgenbeugung am Einkristall^[9] und schließlich H_3CN_3 durch ED^[10]. In jüngerer Zeit konnten viele Halogenazid-Strukturen durch quantenmechanische ab-initio-Rechnungen besser verstanden werden. Beispielsweise wurden für HN_3 ^[11], FN_3 ^[7, 11], ClN_3 ^[11], BrN_3 ^[11], IN_3 ^[9, 11] und I_2N_3 ^[12] ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau durchgeführt. Bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit lagen sowohl für BrN_3 als auch für IN_3 keine Strukturdaten vor, die durch ein Gasphasenexperiment bestimmt wurden. Da für BrN_3 die zu erwartenden Strukturparameter mit hoher Präzision vorausgesagt werden konnten, war die experimentelle Bestimmung der Molekülstruktur eine interessante Herausforderung.

Das wesentliche Problem bestand darin, gasförmiges Bromazid herzustellen und direkt in das Elektronendiffraktometer

zu überführen. Schließlich wurde BrN_3 nach Reaktion (a) synthetisiert (siehe Experimentelles).

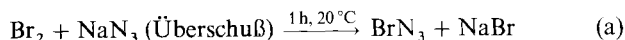


Abbildung 1 zeigt die experimentell erhaltenen Elektronenbeugungs-Intensitäten für die beiden verwendeten Kameraabstände. Die aus dem 50 cm-Experiment erhaltene Radialverteilung ist in Abbildung 2 dargestellt.

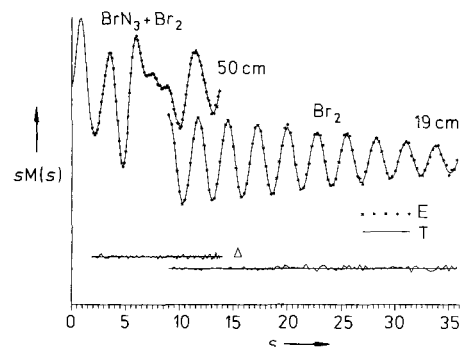


Abb. 1. Beugungsintensitäten, verursacht durch Elektronenbeugung am Molekularstrahl des gasförmigen Reaktionsprodukts der Umsetzung von Brom und Natriumazid. Bedingungen: 60 kV Beschleunigungsspannung, Probencontainer bei -78°C , Einlaßsystem bei Raumtemperatur. Die Daten, die mit einem Kameraabstand von 50 cm ermittelt wurden, konnten am besten durch ein Modell aus 73% BrN_3 und 27% Br_2 angenähert werden. Die Daten, die mit einem Kameraabstand von 19 cm gesammelt wurden, entsprechen reinem Brom. $M(s)$ = molekulare Intensität, $s = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$.

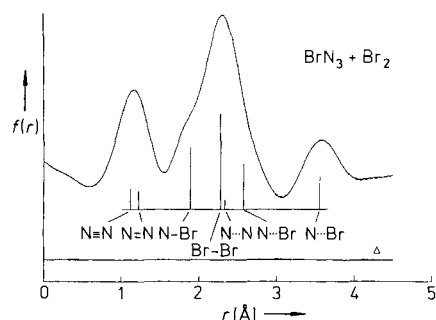


Abb. 2. Radialverteilung $f(r)$, die aus den Elektronenbeugungsintensitäten des Experiments mit 50 cm Kameraabstand ermittelt wurde (vgl. Abb. 1). Die Höhe der vertikalen Balken ist etwa dem relativen Anteil des Beitrags der internuklearen Abstände r zur Elektronenbeugung proportional.

Beim Experiment, das mit einem Kameraabstand von 50 cm durchgeführt wurde, war genügend BrN_3 vorhanden, um die Struktur unter Voraussetzung einiger Parameter bestimmen zu können. Da die beiden N-N-Bindungen nicht unabhängig voneinander verfeinert werden konnten, wurde die Differenz beider N-N-Bindungslängen aus den Ergebnissen der MP2-MO-Berechnungen übernommen^[11]. Die Schwingungsamplituden wurden durch eine Normalkoordinatenanalyse berechnet. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Obwohl die experimentellen und die durch HF-MO-Rechnungen erhaltenen Strukturparameter gut übereinstimmen, erscheinen die durch MP2-Rechnung ermittelten Abstände geringfügig zu groß. Dieser Effekt tritt nicht unerwartet auf, da die Gleichgewichtsbindungs-längen (die durch Rechnung erhalten wurden, r_e) immer kleiner als die experimentell ermittelten thermischen Durchschnittswerte sein sollten (r_g)^[13]. Die berechnete Differenz der beiden N-N-Bindungslängen ist wahrscheinlich wesentlich genauer bestimmt als die individuellen N-N-Abstände selbst. Das

[*] Prof. Dr. M. Hargittai, M. Kolonits
Structural Chemistry Research Group
of the Hungarian Academy of Sciences
Eötvös University, H-1431 Budapest, PO Box 117 (Ungarn)

Dr. I. C. Tornieporth-Oetting, Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12
Telefax: Int. +30/314-21 106

Prof. Dr. I. Hargittai
Institute of General and Analytical Chemistry,
Budapest Technical University
and Hungarian Academy of Sciences, H-1521 Budapest (Ungarn)

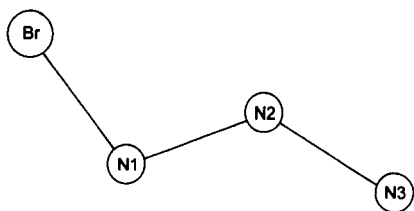
[**] Diese Arbeit wurde von der Hungarian National Scientific Research Foundation (OTKA, Nr. 2103), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/2-2), dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg: Synthese und Struktur-aufklärung niedermolekularer Verbindungen) und dem Deutsch-Ungarischen Partnerschaftsabkommen (TU Berlin, TU Budapest) gefördert.

Tabelle 1. Durch Elektronenbeugung (ED) bestimmte Bindungslängen r_s [Å] und Bindungswinkel [°] von BrN_3 [a, b] sowie durch ab-initio-Rechnung ermittelte Parameter zum Vergleich [11].

	ED	HF/6-31G(d,p) [c]	MP2/6-31G(d,p) [d]
(N-N) _{Mittelwert}	1.180 ± 0.003	1.171	1.211
$\Delta\text{N-N}$	0.102 [e]	0.146	0.102
N2-N3	1.129 ± 0.022	1.098	1.160
N1-N2	1.231 ± 0.022	1.244	1.262
Br-N	1.899 ± 0.006	1.896	1.923
N-N-N	170.7 ± 2.4	174.2	171.4
Br-N-N	109.7 ± 1.1	109.1	108.5

[a] Der Bromazidgehalt der Probe wurde zu 73 ± 1% bestimmt; der Br-Br-Abstand in Br_2 konnte zu $r_s(\text{Br-Br}) = 2.284 \pm 0.005$ Å ermittelt werden. [b] Die abgeschätzten Gesamtfehler [23] wurden als Fehlergrenze angegeben, wobei das $\sqrt{2}$ -fache der Standardabweichung, ein systematischer Fehler von 0.2% und eine Ungenauigkeit für $\Delta\text{N-N}$ von 0.044 Å (Differenz zwischen HF- und MP2-Rechnung [11]) angenommen wurden. [c] All-Elektronen-HF-MO-Rechnung [11]. [d] All-Elektronen-MP2-MO-Rechnung [11]. [e] Übernommener Wert aus der MP2-Rechnung [11].

BrN_3 -Molekül liegt in *trans*-Konfiguration vor, bei der die Br-N- und die mittleren N-N-Bindungslängen sowie der Br-N-N- und der N-N-N-Winkel mit hoher Genauigkeit bestimmt werden konnten (Schema 1). Diese Strukturparameter stimmen gut mit denen der übrigen Halogenazide überein. Kürzlich wurde auch die Struktur von isoelektronischem BrNCO durch MW-Spektroskopie ermittelt^[14]. Diese enthält eine NCO-Kette, die schwach um ca. 8° vom Bromatom weg gewinkelt ist (vgl. BrN_3 , 9°). Der für BrNCO ermittelte Br-N-Abstand ist mit 1.862 Å nur geringfügig kürzer als der in BrN_3 (1.899 Å), jedoch ist der Winkel am Bromtragenden Stickstoffatom in BrNCO deutlich größer als der entsprechende Br-N-N-Winkel in BrN_3 (117.99° vs. 109.7°).



Schema 1. Molekülstruktur von BrN_3 .

Obwohl Halogenazide leicht in Lösung gehandhabt werden können, wurden in der Literatur auch Synthesen für die reinen Stoffe beschrieben^[15–18]. Daher versuchten wir, in einem anderen Experiment Bromazid im präparativen Maßstab zur Züchtung von Einkristallen herzustellen^[19]. Alle Versuche zur Kristallzüchtung blieben bislang erfolglos, da BrN_3 stets beim Phasenübergang flüssig/fest explodiert.

Experimentelles

Bei –196 °C wurde Brom (0.25 g, 1.56 mmol) in einem Glasröhrchen (Durchmesser 4 mm) mit Natriumazid (0.13 g, 2.00 mmol) überschichtet. Die Glasampulle wurde dann auf –10 °C erwärmt und in das Einlaßsystem des Elektronendiffraktometers gebracht. Hierbei wurde eine Modifizierung des bereits früher beschriebenen Systems zur Untersuchung leichtflüchtiger Substanzen verwendet [20], wobei der Gasstrom über ein Nadelventil reguliert wurde. Der Probencontainer wurde nochmals auf –196 °C gekühlt und evakuiert. Anschließend wurde die Probenmischung zuerst auf 0 °C erwärmt und dann 1 h bei Raumtemperatur mit geschlossenem Nadelventil gehalten. Im erfolgreichsten der durchgeführten Experimente (50 cm-Kameraabstand) wurde dann das Nadelventil zur Elektronenbeugungsuntersuchung sehr vorsichtig geöffnet.

Unter Verwendung des 19 cm-Kameraabstands konnte bei sonst gleicher Reaktionsführung lediglich elementares Brom im Elektronendiffraktometer beobachtet werden. In einem weiteren Experiment wurde das Nadelventil während der Reaktion bei 0 °C offen gelassen. Nach 20 min wurde das Elektronenbeugungsmuster detektiert, wobei ebenfalls überwiegend (aber nicht ausschließlich) Brom beobachtet wurde.

Achtung: Bromazid ist hochexplosiv [21] und sehr empfindlich gegenüber Phasenübergängen und Druckschwankungen! In einem weiteren Experiment preßten wir NaN_3 fester auf das gefroren vorgelegte Br_2 , um ein Entweichen von Brom zu verhindern. Diese Probe explodierte im PTFE-Container des Probeneinlaßsystems heftig und zerstörte ihn vollständig. Bei der Reinigung der Oberfläche der Kühlfalle (nach durchgeführtem Experiment) wurde ebenfalls eine kleinere Explosion beobachtet.

Eingegangen am 23. Dezember 1992 [Z 5768]

- [1] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2461.
- [2] F. Raschig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 4194.
- [3] D. A. Spencer, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 217.
- [4] A. Hantzsch, M. Schumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 522.
- [5] B. P. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, *82*, 220.
- [6] D. Christen, H. G. Mack, G. Schatte, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 707.
- [7] K. O. Christe, D. Christen, H. Oberhammer, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4283.
- [8] R. L. Cook, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2525.
- [9] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. von R. Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 275.
- [10] D. W. W. Anderson, D. W. H. Rankin, A. Robertson, *J. Mol. Struct.* **1972**, *14*, 385.
- [11] M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3647.
- [12] I. C. Tornieporth-Oetting, P. Buzek, P. von R. Schleyer, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1338.
- [13] M. Hargittai, I. Hargittai, *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, *44*, 1057.
- [14] K. D. Hensel, M. E. Lam, M. C. L. Gerry, H. Willner, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *151*, 184.
- [15] K. Dehnicke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 809.
- [16] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 240.
- [17] a) K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 553; b) K. Dehnicke, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 169.
- [18] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 500.
- [19] IR (Gas, 2 Torr, 20 °C, 10 cm): 3170 w ($\nu_1 + \nu_2$), 2282 m ($2\nu_2$), 2038 vs (ν_1 ; $\nu\text{-N}_3$, asym.), 1156 s/1143 s (ν_2 ; $\nu\text{-N}_3$, sym.), 688 m/676 m (ν_3 ; $\nu\text{-BrN}$), 460 w/445 w (ν_4 , $\delta\text{-N}_3$).
- [20] I. Hargittai, J. Hemádi, J. Tremmel, *Jenaer Rundschau* **1968**, *13*, 3. Siehe auch J. Tremmel, I. Hargittai in *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, Part A* (Hrsg.: I. Hargittai, M. Hargittai), VCH, New York, **1988**, Kap. 6.
- [21] $\Delta H_f^\circ(\text{BrN}_3, \text{g}) = +90$ kcal mol⁻¹; abgeschätzt; $\Delta H_f^\circ(\text{Br}, \text{g}) = 26.8$ kcal mol⁻¹, $\Delta H_f^\circ(\text{N}_3, \text{g}) = +105.0$ kcal mol⁻¹ [12, 22] und $\text{BE}(\text{N-Br}) = 42.0$ kcal mol⁻¹ (aus: $\text{BE}(\text{N-Br}) = 0.5[\text{BE}(\text{N}_2) + \text{BE}(\text{Br}_2)] + 23.2(\chi_{\text{N}} - \chi_{\text{Br}})^2$). BE = Bindungsenergie.
- [22] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**.
- [23] M. Hargittai, I. Hargittai, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 2513.

Neue chirale Porphyrine – Synthesen und molekulare Erkennung von Aminosäureestern

Von Yasuhisa Kuroda*, Yusuke Kato, Takuji Higashioji und Hisanobu Ogoshi*

Synthetische chirale Porphyrine sind als Modellverbindungen für chirale Umgebungen von Häm-Proteinen interessant^[1]. Wir berichten hier über einen neuen Syntheseweg zu chiralen Porphyrinen und deren Verhalten bei der molekularen Erkennung. Da die erforderlichen Synthesebausteine achirale atropisomere Tetraarylporphyrine (mit *ortho*-substituierten Phenylresten) und einfache Verbrückungsreagentien sind, eignet sich diese Methode zur Herstellung verschiedener chiraler Porphyrine, mit denen systematisch die (Erkennungs-)Eigenschaften studiert werden können. Unser

* Prof. Dr. Y. Kuroda, Prof. Dr. H. Ogoshi, Y. Kato, T. Higashioji
Department of Synthetic Chemistry
Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606 (Japan)
Telefax: Int. +75/753-4979