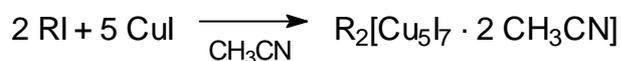


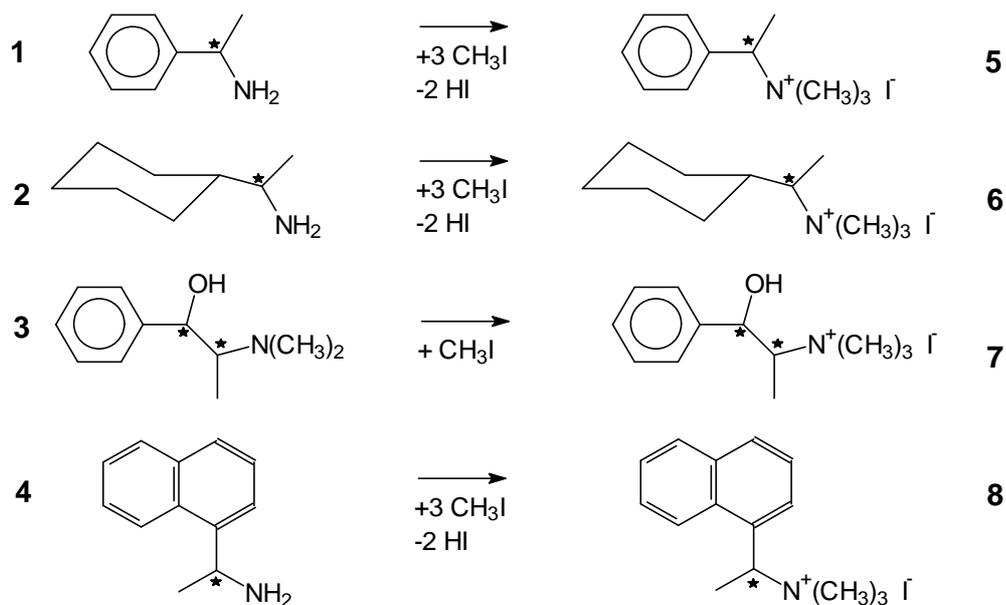
3. Chirale Kationen

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Isolierung des chiralen Anions $[\text{Cu}_5\text{I}_7 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$ in enantiomerenreiner Form.



Reaktionsschema 1 Darstellung des chiralen Aniontyps $[\text{Cu}_5\text{I}_7 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$

Die Darstellung dieses chiralen Anionentyps gelang bisher nach dem oben gezeigten Reaktionsschema 1 mit 1,2-Dimethylpyridinium^[36], 1,3,5-Trimethylpyridinium^[36] und N-Methyl-2-iodpyridinium^[37] jeweils in racemisch kristallisierenden Verbindungen. Zur Darstellung der enantiomerenreinen Formen bietet sich eine Umsetzung nach obigem Schema mit geeigneten chiralen Kationen an. Die Auswahl dieser chiralen Kationen erfolgte in erster Linie nach der Zugänglichkeit der enantiomerenreinen Formen. Als Ausgangssubstanzen zur Darstellung der Kationiodide wurden 1-Phenylethylamin **1**, 1-Cyclohexylethylamin **2**, N-Methylephedrin (2-Dimethylamino-1-phenylpropanol) **3** und das sperrige 1-(1-Naphthyl)ethylamin **4** verwendet. Die Enantiomere dieser Verbindungen wurden nach folgendem Reaktionsschema 2 in die entsprechenden Kationiodide überführt.



Reaktionsschema 2 Überführung der Amine in die Trimethylammoniumiodide

Die so entstehende positive Ladung am chiralen organischen Molekül unterstützt die Bildung der Iodometallat(I)-Anionen. Versuche mit Aminosäuren bzw. mit den entsprechenden Betainen führten zu keinen positiven Ergebnissen. Als Zwitterionen boten sie keinen Ladungspartner für die gewünschten Anionen. Zur Charakterisierung und zur Überprüfung des Erhalts der Chiralität der Kationen wurden - wenn möglich - Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen vorgenommen.

3.1 (1-Phenylethyl)trimethylammoniumiodid **5**, C₁₁H₁₈NI

3.1.1 Darstellung von (1-Phenylethyl)trimethylammoniumiodid

300 mg (R)- bzw. (S)-1-Phenylethylamin (2,48 mmol) werden in 5 ml trockenem Acetonitril gelöst und 500 mg Natriumcarbonat (4,72 mmol) hinzugegeben. Unter starkem Rühren werden 1,42 g Methyljodid (10 mmol) hinzugegeben und etwa 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält dabei ein leicht gelbliches Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Durch Waschen mit Methylenchlorid und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril oder Dimethylsulfoxid kann das Rohprodukt gereinigt und in einer Ausbeute von etwa 20 % erhalten werden.

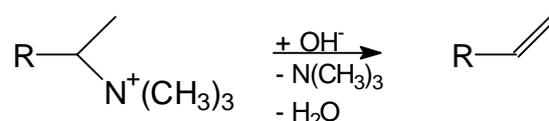
3.1.2 Charakterisierung von (1-Phenyl-ethyl)trimethylammoniumiodid

Die Umsetzung von (R)- bzw. (S)-1-Phenylethylamin mit Methyljodid führt wie erwartet zum jeweiligen Enantiomer der Verbindung (1-Phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid, welches als Rohprodukt zunächst in Form von gelblichem Öl erhalten wurde.

Elementaranalyse

	C ₁₁ H ₁₈ NI	(R)-	(S)-
	% berechnet	% gefunden	% gefunden
C	45,36	44,71	44,87
H	6,19	6,46	6,49
N	4,81	4,56	4,59

Wie schon das Ergebnis der Elementaranalyse vermuten ließ, sind im Kernresonanzspektrum neben dem Hauptprodukt noch geringe Mengen an Verunreinigungen zu erkennen. Diese Verunreinigungen können als Hydroiodid des Amins und als einfach bzw. zweifach methyliertes Ammoniumsalz identifiziert werden. Bei der Reinigung des Produktgemisches durch Umkristallisation konnte das (1-Phenylethyl)trimethylammoniumiodid als Feststoff rein isoliert und mittels Kernresonanzspektroskopie identifiziert werden (s. Anhang B), allerdings ist die Ausbeute sehr gering, da durch Hofmann-Eliminierung wahrscheinlich ein Großteil des Produktes während der Aufarbeitung in Trimethylamin und Phenylethen zerfällt. Da quarternäre Ammoniumsalze durch Hofmann-Eliminierung leicht in Alkene überführt werden (s. Reaktionsschema 3), wurde für die weiteren Umsetzungen auf eine Abtrennung von den Nebenprodukten verzichtet, da diese Eliminierung durch Wärme, Wasser bzw. Basen begünstigt wird.



Reaktionsschema 3 Hofmann-Eliminierung des quarternären Ammoniumsalzes

3.2 (1-Cyclohexyl-ethyl)trimethylammoniumiodid **6**, C₁₁H₂₄NI

3.2.1 Darstellung von (1-Cyclohexylethyl)trimethylammoniumiodid

300 mg (R)- bzw. (S)-1-Cyclohexylethylamin (2,36 mmol) werden in 5 ml trockenem Acetonitril gelöst und 500 mg Natriumcarbonat (4,72 mmol) hinzugegeben. Unter starkem Rühren werden 1,42 g Methyljodid (10 mmol) hinzugegeben und etwa 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält dabei ein gelb-braunes Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Durch Waschen mit Methylenchlorid und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril oder Dimethylsulfoxid kann das Rohprodukt gereinigt und in einer Ausbeute von etwa 20 % erhalten werden.

3.2.2 Charakterisierung von (1-Cyclohexylethyl)trimethylammoniumiodid

Die Umsetzung von (R)- bzw. (S)-1-Cyclohexylethylamin mit Methyljodid führt zu einem gelblich-braunen Öl, das über Nacht durchkristallisiert. Es konnte in beiden enantiomeren Formen mit Hilfe von Elementaranalyse und Kernresonanzspektroskopie (s. Anhang B) gezeigt werden, daß das Produkt mit dem Hydroiodid des Amins sowie einfach und zweifach methyliertem Ammoniumiodid verunreinigt ist.

Elementaranalyse

	C ₁₁ H ₂₄ NI	(R)-	(S)-
	% berechnet	% gefunden	% gefunden
C	44,44	44,19	44,27
H	8,08	7,79	7,89
N	4,71	4,93	4,90

Bei vorsichtigen Versuchen der Umkristallisation des Rohproduktes konnten, wie eine Röntgenstrukturanalyse ergab, zunächst nur Kristalle des zweifach methylierten Kationiodids isoliert werden. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

Elementaranalyse

	C ₁₀ H ₂₂ NI	(R)-	(S)-
	% berechnet	% gefunden	% gefunden
C	42,40	42,29	42,27
H	7,77	7,66	7,59
N	4,95	5,03	5,05

Für die Röntgenstrukturanalysen wurden von (R)-(1-Cyclohexylethyl)-dimethylammoniumiodid ein nadelförmiger Kristall der Größe 0,3 mm x 0,05 mm x 0,05 mm und von dem (S)-Enantiomer der Verbindung ein nadelförmiger Kristall der Größe 0,4 mm x 0,07 mm x 0,05 mm ausgewählt.

Kristalldaten	(R)-C ₁₀ H ₂₂ NI	(S)-C ₁₀ H ₂₂ NI
Verbindung	(R)-C ₁₀ H ₂₂ NI	(S)-C ₁₀ H ₂₂ NI
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten	a = 860,25(9) pm b = 967,40(9) pm c = 1512,83(15) pm	a = 858,01(7) pm b = 965,63(8) pm c = 1513,03(11) pm
Zellvolumen	1259,0(2)·10 ⁶ pm ³	1253,6(2)·10 ⁶ pm ³
Dichte	d _c = 1,494 g·cm ⁻³	d _c = 1,500 g·cm ⁻³
Z	4	4

Die beiden Verbindungen kristallisieren in einer azentrischen Raumgruppe (P 2₁2₁2₁). Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül (s. Abb. 4). Die Winkel und Abstände im Molekül weisen keine Besonderheiten auf. Die Methylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom steht gestaffelt mit Torsionswinkeln von -71° und 55° (R) bzw. 70,2° und -56,4° (S) zwischen den Methylgruppen am Stickstoff. Das Iodid-Anion ist im Abstand von 354 pm vom Stickstoff über eine Wasserstoffbrücke mit dem Kation verbunden. Der Iod-Wasserstoffabstand beträgt dabei 273 pm. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Abstände und Winkel der Verbindungen.

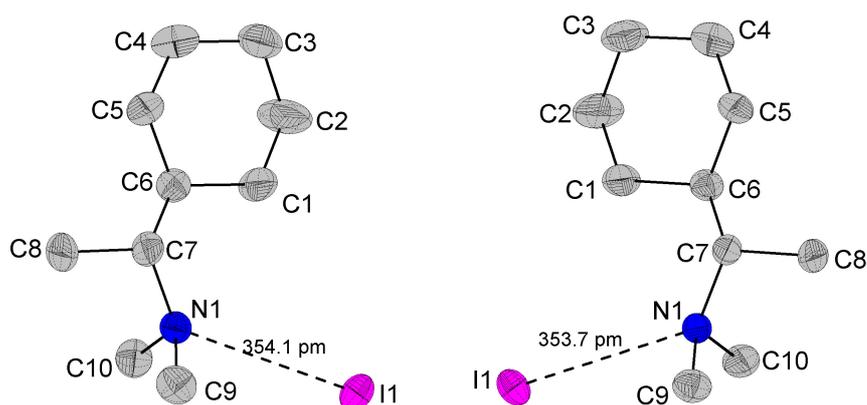


Abb. 4 Asymmetrische Einheit von (R)-C₁₀H₂₂NI (links) und (S)-C₁₀H₂₂NI (rechts)

Von der einfach methylierten Verbindung konnte in einem Umkristallisationsversuch ein nadelförmiger Kristall der Größe 0,45 mm x 0,05 mm x 0,05 mm isoliert werden. Für eine Elementaranalyse oder spektroskopische

Untersuchungen war nicht genügend Substanz vorhanden, da eine Reproduktion bisher nicht gelang. Nachfolgend sind die Kristalldaten aufgeführt:

Kristalldaten	Kristallsystem	Monoklin
	Raumgruppe	P 2 ₁ (Nr. 4)
	Gitterkonstanten	a = 825,37(8) pm b = 839,43(8) pm β = 111,547(2)° c = 921,64(9) pm
	Zellvolumen	593,93(10)·10 ⁶ pm ³
	Dichte	d _c = 1,505 g·cm ⁻³
	Z	2

Auch in dieser Verbindung liegt ein Molekül in der asymmetrischen Einheit vor. Das Volumen der Elementarzelle (Raumgruppe P 2₁) ist nur etwa halb so groß, wie bei den eben vorgestellten Strukturen. Der Torsionswinkel C8-C7-N1-C9 beträgt 151,7°, die Methylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom steht der am Stickstoff fast gegenüber. Die Abstände und Winkel weisen keine Besonderheiten auf (s. Abb. 5).

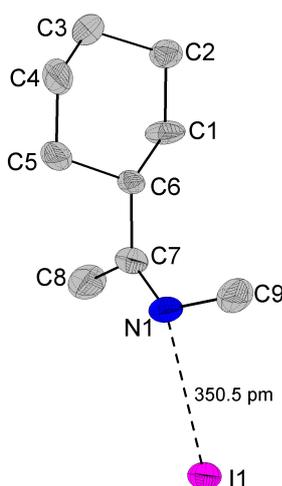


Abb. 5 Asymmetrische Einheit der Verbindung (S)-C₉H₂₀NI

Das Iodid-Anion ist über eine Wasserstoffbrücke mit dem Stickstoff des Kations im Abstand von 350,5 pm verbunden, der Iod-Wasserstoffabstand

beträgt 262,4 pm. Beide Abstandswerte sind damit etwas kürzer als in der zweifach methylierten Verbindung (s. Tab. 1).

Verbindung	(R)-C ₁₀ H ₂₂ NI	(S)-C ₁₀ H ₂₂ NI	(S)-C ₉ H ₂₀ NI
Abstände			
C – C	149,6 – 152,9(9) pm	149,9 – 153,0(6) pm	146,6 – 158,3(11) pm
N – C	149,1 – 153,8(7) pm	148,9 – 152,8(5) pm	133,1 – 150,9(8) pm
I – N	354,1(8) pm	353,7(6) pm	350,5(10) pm
I – H	273,4(7) pm	272,8(6) pm	262,4(9) pm
Winkel / Torsionswinkel			
C – C – C	107,9 – 115,4(6)°	108,1 – 114,9(4)°	109,2 – 118,3(7)°
C – N – C	110,1 – 114,9(5)°	110,3 – 114,2(3)°	124,2(5)°
C – C* – N – C	-71,8° und 55,0°	70,2° und -56,4°	151,7°

Tab. 1 Vergleich der Abstände und Winkel (mit gemittelten Standardabweichungen) in den Verbindungen (R)-C₁₀H₂₂NI, (S)-C₁₀H₂₂NI und (S)-C₉H₂₀NI

Eine weitere Reinigung gab sehr geringe Mengen an fein kristallinem reinen (1-Cyclohexyl-ethyl)trimethylammoniumiodid, das anhand des Kernresonanzspektrums identifiziert wurde (s. Anhang B). Für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle des dreifach methylierten Kations konnten nicht erhalten werden. Die nachfolgenden Umsetzungen mit Kupferiodid bzw. Silberiodid wurden aufgrund der Neigung zur Hofmann-Eliminierung mit dem Rohprodukt durchgeführt.

3.3 (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)trimethylammoniumiodid **7**, C₁₂H₂₀NOI

3.3.1 Darstellung von (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)trimethylammoniumiodid

500 mg (+)- bzw. (-)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)dimethylamin (2,79 mmol) werden in 5 ml trockenem Acetonitril gelöst und unter starkem Rühren 450 mg Methylodid (3,17 mmol) hinzugegeben. Anschließend wird etwa 2 Stunden zum Sieden erhitzt, dann heiß filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bis zum Erscheinen einer leichten Trübung abgezogen.

Nach einiger Zeit kristallisiert das Produkt in klaren farblosen Quadern in etwa 85%iger Ausbeute.

3.3.2 Charakterisierung von (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)trimethylammoniumiodid

Bei den Umsetzungen von (+)- bzw. (-)-N-Methylephedrin mit Methyljodid konnte das gewünschte (+)- bzw. (-)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)trimethylammoniumiodid in kristalliner Form erhalten werden und nach Umkristallisation mittels Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden.

Elementaranalyse

	C ₁₂ H ₂₀ NOI	(+)-	(-)-
	% berechnet	% gefunden	% gefunden
C	44,86	44,80	44,81
H	6,23	6,19	6,13
N	4,36	4,41	4,44

Die Verbindungen kristallisieren in Quadern. Für die Röntgenstrukturanalysen wurden die Quader zerteilt und geeignete Bruchstücke ausgewählt. Von dem (+)-Enantiomer wurde ein Bruchstück der Größe 0,3 mm x 0,3 mm x 0,2 mm, vom (-)-Enantiomer ein Bruchstück der Größe 0,5 mm x 0,4 mm x 0,4 mm ausgewählt.

Kristalldaten

Verbindung	(+)-C ₁₂ H ₂₀ NOI	(-)-C ₁₂ H ₂₀ NOI
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten	a = 941,2(2) pm b = 1213,7(3) pm c = 1236,9(3) pm	a = 942,6(2) pm b = 1215,7(3) pm c = 1239,1(3) pm
Zellvolumen	1413,0(6)·10 ⁶ pm ³	1419,9(6)·10 ⁶ pm ³
Dichte	d _c = 1,510 g·cm ⁻³	d _c = 1,502 g·cm ⁻³
Z	4	4

Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P 2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül, dessen Abstände und Winkel in den erwarteten Größenordnungen liegen (s. Abb. 6). Der Iod-Stickstoffabstand ist mit etwa 439 pm sehr viel größer als bei den Strukturen der drei bereits beschriebenen Verbindungen. Das ist nicht verwunderlich, da hier aufgrund der dreifachen Methylierung keine Möglichkeit für das Iodid-Anion besteht, über eine Wasserstoffbrücke an den Stickstoff zu koordinieren. Die Methylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom C8 steht gestaffelt zu den Methylgruppen am Stickstoff. Die Torsionswinkel betragen für das (+)-Enantiomer $-48,0^\circ$, $72,9^\circ$ und $-164,7^\circ$ und für das (-)-Enantiomer $49,0^\circ$, $-72,7^\circ$ und $165,3^\circ$. In der Tabelle 2 sind die Abstände und Winkel der beiden Verbindungen gegenübergestellt.

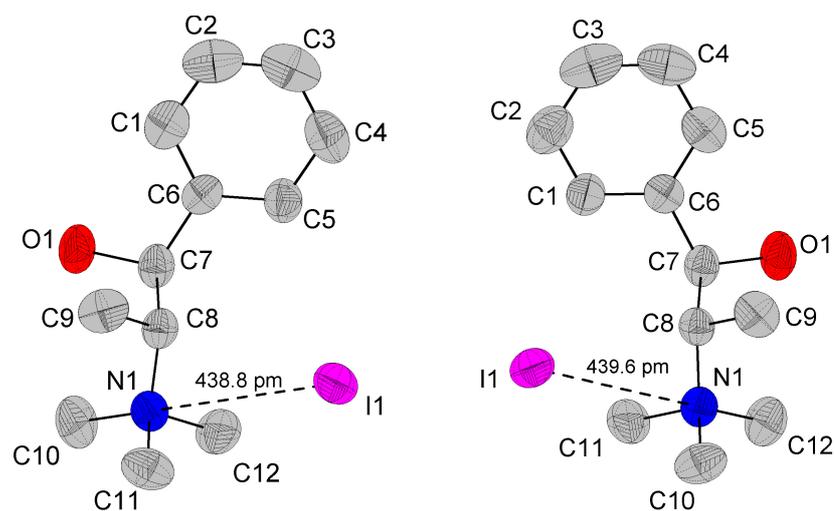


Abb. 6 Asymmetrische Einheit von (+)- $C_{12}H_{20}NOI$ (links) und (-)- $C_{12}H_{20}NOI$ (rechts)

Verbindung	(+)-C ₁₂ H ₂₀ NOI	(-)-C ₁₂ H ₂₀ NOI
Abstände		
C – C (sp ²)	136,1 – 140,5(8) pm	134,7 – 140,8(8) pm
C – C (sp ³)	151,7 – 153,5(7) pm	152,9 – 153,2(6) pm
C – N	148,5 – 153,6(6) pm	149,4 – 154,1(6) pm
C – O	141,0(6) pm	140,8(5) pm
I – N	438,8(7) pm	439,6(7) pm
Winkel / Torsionswinkel		
C – C – C (sp ²)	118,6 – 122,3(5)°	118,5 – 122,0(5)°
C – C – C (sp ³)	110,0 – 111,3(4)°	109,6 – 110,9(4)°
C – N – C	106,7 – 114,1(4)°	106,4 – 114,1(4)°
C – C – O	108,9 – 112,6(4)°	108,9 – 113,3(4)°
C – C* – N – C	-48,0°; 72,9° und -164,7°	49,0°; -72,7° und 165,3°

Tab. 2 Abstände und Winkel (mit gemittelten Standardabweichungen) in den Verbindungen (+)- und (-)-C₁₂H₂₀NOI

Bei der Umsetzung von (+)- bzw. (-)-N-Methylephedrin mit Ethyliodid bzw. Iodwasserstoff anstelle von Methyljodid konnten ebenfalls die entsprechenden Kationiodide in kristalliner Form isoliert und strukturell charakterisiert werden. Diese Verbindungen wurden allerdings im Laufe dieser Arbeit nicht für weitere Umsetzungen verwendet. Eine Elementaranalyse für die Produkte aus den Umsetzungen mit Ethyliodid ergab folgende Werte:

Elementaranalyse

	C ₁₃ H ₂₂ NOI	(+)-	(-)-
	% berechnet	% gefunden	% gefunden
C	46,57	46,49	46,44
H	6,57	6,66	6,59
N	4,18	4,33	4,26

Die Verbindungen (+)- und (-)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-ethyl-dimethylammoniumiodid kristallisieren als stark verwachsene Quader. An

geeigneten abgetrennten Bruchstücken wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Kristalldaten	Verbindung	(+)-C ₁₃ H ₂₂ NOI	(-)-C ₁₃ H ₂₂ NOI
	Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
	Raumgruppe	P 2 ₁ (Nr. 4)	P 2 ₁ (Nr. 4)
	Gitterkonstanten	a = 693,5(2) pm b = 1232,8(4) pm c = 901,4(2) pm β = 108,72(3)°	a = 693,2(1) pm b = 1231,7(2) pm c = 901,2(2) pm β = 108,73(2)°
	Zellvolumen	729,9(4)·10 ⁶ pm ³	728,7(2)·10 ⁶ pm ³
	Dichte	d _c = 1,525 g·cm ⁻³	d _c = 1,528 g·cm ⁻³
	Z	2	2

Die Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P 2₁. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Molekül (s. Abb. 7). Die Abstände und Winkel im Kation zeigen keine besonderen Verzerrungen. Das Iodid-Anion befindet sich im Abstand von 446 pm vom Stickstoff des Kations, da auch in diesen Verbindungen keine Wasserstoffbrücke ausgebildet werden kann. Die Methylgruppe am asymmetrischen C8 steht gestaffelt zu den Substituenten am Stickstoff. Sie liegt mit den Torsionswinkeln 69,1° (Ethylgruppe), -52,8° und -167,9° für das (+)-Enantiomer und -69,0° (Ethylgruppe), 53,1° und 168,0° für das (-)-Enantiomer bei der Projektion entlang der Bindung C8 - N1 zwischen der Ethyl- und einer Methylgruppe des Stickstoffs. In Tabelle 3 sind die Abstände und Winkel der beiden Verbindungen gegenübergestellt.

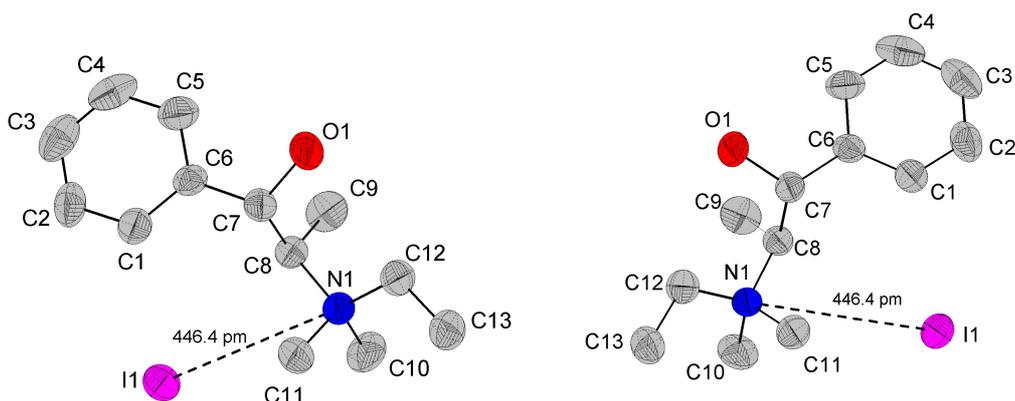


Abb. 7 Asymmetrische Einheit von (+)- $C_{13}H_{22}NOI$ (links) und (-)- $C_{13}H_{22}NOI$ (rechts)

Aus den Umsetzungen von N-Methyl-Ephedrin mit Iodwasserstoffsäure konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle nur aus dem Ansatz mit dem (+)-Enantiomer isoliert werden. Die Verbindung (+)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)dimethylammoniumiodid kristallisiert in plättchenförmigen Kristallen. Es wurde ein Bruchstück der Größe 0,4 mm x 0,3 mm x 0,1 mm für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt.

Elementaranalyse

	% berechnet	% gefunden
C	42,99	42,74
H	5,86	5,71
N	4,56	4,69

Kristalldaten

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ (Nr. 4)
Gitterkonstanten	a = 588,7(2) pm b = 772,2(3) pm c = 1465,3(6) pm β = 101,0 (1)°
Zellvolumen	653,9(4)·10 ⁶ pm ³
Dichte	d _c = 1,555 g·cm ⁻³
Z	2

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül (s. Abb. 8). Die Abstände und Winkel im Kation weisen keine besonderen Verzerrungen auf. Das Iodid-Anion ist über eine Wasserstoffbrücke mit dem Stickstoff des Kations in einem Abstand von 348,2 pm verbunden. Auch hier ist die Methylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom C8 mit den Torsionswinkeln von $-65,7^\circ$ und $63,0^\circ$ gestaffelt zu den Methylgruppen am Stickstoff angeordnet (s. Tab. 3).

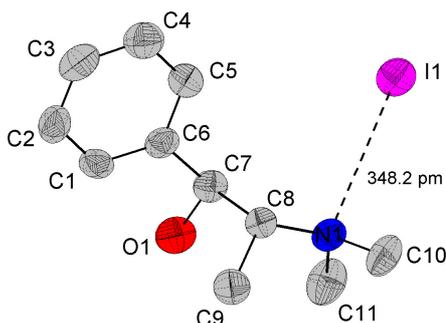


Abb. 8 Asymmetrische Einheit der Verbindung (+)- $C_{11}H_{18}NOI$

Verbindung	(+)- $C_{13}H_{22}NOI$	(-)- $C_{13}H_{22}NOI$	(+)- $C_{11}H_{18}NOI$
Abstände			
C – C (sp^2)	136,3 – 139,8(6) pm	137,1 – 140,2(8) pm	136,4 – 139,4(11) pm
C – C (sp^3)	150,9 – 154,3(4) pm	151,5 – 155,0(6) pm	150,4 – 154,0(10) pm
C – N	149,6 – 155,0(4) pm	150,0 – 154,7(5) pm	145,4 – 151,7(11) pm
C – O	141,3(3) pm	141,2(5) pm	141,3(9) pm
I – N	446,4(6) pm	446,4(8) pm	348,2(10) pm
Winkel / Torsionswinkel			
C – C – C (sp^2)	118,1 – 122,7(3) $^\circ$	117,7 – 123,1(4) $^\circ$	118,7 – 122,4(7) $^\circ$
C – C – C (sp^3)	109,0 – 111,8(2) $^\circ$	108,6 – 111,6(3) $^\circ$	108,9 – 112,8(6) $^\circ$
C – N – C	105,8 – 111,6(2) $^\circ$	105,5 – 111,4(3) $^\circ$	110,0 – 116,2(7) $^\circ$
C – C – O	108,6 – 112,9(2) $^\circ$	108,6 – 113,0(3) $^\circ$	109,6 – 112,8(6) $^\circ$
C – C* – N – C	69,1 $^\circ$ (Ethylgruppe) -52,8 $^\circ$ und -167,9 $^\circ$	-69,0 $^\circ$ (Ethylgruppe) 53,1 $^\circ$ und 168,0 $^\circ$	-65,7 $^\circ$ und 63,0 $^\circ$

Tab. 3 Abstände und Winkel (mit gemittelten Standardabweichungen) in den Verbindungen (+)- $C_{13}H_{22}NOI$, (-)- $C_{13}H_{22}NOI$ und (+)- $C_{11}H_{18}NOI$

3.4 (1-(1-Naphthyl)-ethyl)trimethylammoniumiodid **8**, C₁₅H₂₂NI

3.4.1 Darstellung von (1-(1-Naphthyl)ethyl)trimethylammoniumiodid

300 mg (R)- bzw. (S)-1-(1-Naphthyl)ethylamin (1,75 mmol) werden in 5 ml trockenem Acetonitril gelöst und 500 mg Natriumcarbonat (4,72 mmol) hinzugegeben. Unter starkem Rühren werden 1,14 g Methyljodid (8,03 mmol) hinzugegeben und etwa 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält dabei ein bräunliches Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Durch Waschen mit Methylenchlorid und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril oder Dimethylsulfoxid kann das Rohprodukt gereinigt und in einer Ausbeute von etwa 20 % erhalten werden.

3.4.2 Charakterisierung von (1-(1-Naphthyl)ethyl)trimethylammoniumiodid

Die Umsetzungen von 1-(1-Naphthyl)-ethylamin mit Methyljodid führten zu einem Gemisch aus Hydroiodid des Amins und ein-, zwei- und dreifach methylierten (1-(1-Naphthyl)-ethyl)ammoniumiodiden.

Elementaranalyse

	C ₁₅ H ₂₂ NI	(R)-	(S)-
	% berechnet	% gefunden	% gefunden
C	52,48	52,27	52,39
H	6,41	6,36	6,49
N	4,08	4,13	4,15

Eine Trennung durch vorsichtige Umkristallisation ist zwar erfolgreich, allerdings ist die Ausbeute aufgrund der konkurrierenden Hofmann-Eliminierung sehr gering, so daß auch hier die nachfolgenden Umsetzungen mit dem Produktgemisch durchgeführt wurden und nicht mit dem reinen (1-(1-Naphthyl)-ethyl)trimethylammoniumiodid, das anhand des Kernresonanzspektrums identifiziert wurde (s. Anhang B).

3.5 Zusammenfassender Überblick über die dargestellten chiralen Kationen

Für die weiteren Umsetzungen wurden folgende enantiomerenreine Kationen erhalten:

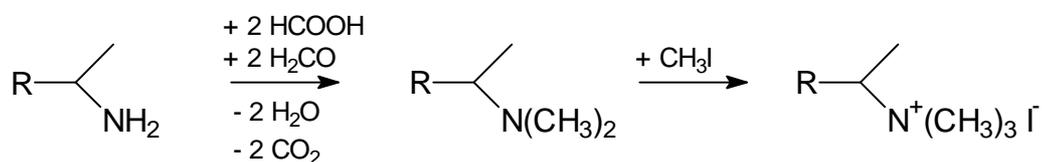
(R)- und (S)-(1-Phenyl-ethyl)trimethylammoniumiodid **5**

(R)- und (S)-(1-Cyclohexyl-ethyl)trimethylammoniumiodid **6**

(+)- und (-)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)trimethylammoniumiodid **7**

(R)- und (S)-(1-(1-Naphthyl)ethyl)trimethylammoniumiodid **8**

Die Verbindungen **5**, **6** und **8** wurden zunächst nur im Gemisch mit den Hydroiodiden der Amine und den nur einfach bzw. zweifach methylierten Ammoniumiodiden erhalten. Eine Reindarstellung ist über eine zweistufige Reaktion möglich, indem zunächst das Amin zum Dimethylamin umgesetzt wird und in der zweiten Stufe in das Trimethylammoniumiodid überführt wird (s. Reaktionsschema 4).



Reaktionsschema 4 Reindarstellung der Trimethylammoniumiodide

Für die Umsetzungen mit Kupferiodid bzw. Silberiodid wurden die Produktgemische der jeweiligen Enantiomere verwendet. Für die racemischen Umsetzungen wurden jeweils die Enantiomerenpaare dieser Kationen im Verhältnis 1:1 gemischt und anschließend dieses racemische Gemisch umgesetzt.