

Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (3) und (4) [a]. ¹H-NMR in C₆H₆, ³¹P-NMR in CH₂Cl₂.

Fp [°C]	p ^{III}	δ ³¹ P [ppm] [a, c] p ^V	² J _{PP} [Hz]	δ ¹ H [ppm] [a, b]		J _{PH} [Hz]	
				NCH ₃	C(CH ₃) ₃	PNCH	PCCH
(3a)	-4 bis -2	-201.7	28.0 [d]	-2.55 (t)	-0.94 [e]	12.3	12.8 [f]
(3b)	110 bis 111	-281.7	24.3 [d]	-2.25 (t)	-1.15 [e]	9.0	11.2 [f]
(4a)	144 bis 145	-120.1	22.2 [d]	-2.51 (t)	-1.08 [e]	14.5	19.6 [f]
(4b)	ab 205 Subl.	-105.9	9.5 [d]	-2.39 (t)	-1.19 [e]	12.3	19.3 [f]

[a] Verschiebung gegen 85% H₃PO₄ extern oder TMS intern als Standard; δ³¹P und δ¹H haben negatives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung. [b] In C₆H₆. [c] In CH₂Cl₂. [d] Berechnet und abgelesen aus dem [AX_n]₂-Spinsystem des ¹H-NMR-Spektrums. Bei (3a) und (3b) konnte ²J_{PP} nur berechnet werden, so daß eine größere Fehlerbreite resultiert. [e] [AX_n]₂-Spinsystem. [f] N = |J_{PCCH} + J_{PNPCCH}|.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3a) und (3b): Zu 13.0 g (48.0 mmol) (2)^[6] in 250 ml Pentan tropft man unter Rühren bei Eiskühlung eine Lösung von 52.8 mmol Phenyllithium in 44 ml Ether, läßt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 3 h weiter, filtriert über eine G3-Fritte, engt im Vakuum ein und destilliert fraktionierend. Dabei sublimiert (3b) an den Kühlfinger, während (3a) in die Vorlage tropft. Ausbeuten 3.7 g (3b) (33%) und 2.7 g (3a) (24%). Die Reinigung erfolgt bei (3b) durch Resublimation (Ölpumpenvakuum), bei (3a) durch Redestillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne. K_p = 32–34°C/0.1 Torr (3a), Subl.-Temp. = 55–70°C (Badtemperatur)/0.1 Torr (3b).

Eingegangen am 24. September 1976 [Z 564]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 60746-25-0 (3a): 60746-26-1 (3b): 60746-27-2
(4a): 60746-28-3 (4b): 60746-29-4 ³¹P: 7723-14-0.

- [1] R. A. Shaw et al., *Phosphorus* 1, 153 (1971).
 [2] a) O. J. Scherer u. G. Schnabl, *Chem. Ber.* 109, 2996 (1976); b) G. Bulloch u. R. Keat, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1113.
 [3] Beispiele: a) O. J. Scherer u. P. Klusmann, *Angew. Chem.* 81, 743 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 752 (1969); b) G. Bulloch u. R. Keat, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2010; c) K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 259; sowie [2].
 [4] (2), das wie alle anderen Verbindungen durch eine C,H,N-Elementaranalyse, das ¹H-NMR- und Massen-Spektrum und durch eine Molekülmasse-Bestimmung [(2), (3a), (3b) und (4a) kryoskopisch in Benzol, (4b) osmometrisch in Methylenechlorid] charakterisiert wurde, bildet farblose Kristalle (Fp = 68 bis 70°C), die im ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum (in C₆H₆) das Vorliegen eines Rotameren-Gemisches (Rotamer A, ca. 80%, ²J_{PP} = 265 Hz; B, ca. 20%, ²J_{PP} = 190 Hz) erkennen lassen.
 [5] R. Keat et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1414.
 [6] Dargestellt aus (1) [7] und t-C₄H₉PCl₂ in Pentan bei Raumtemperatur mit Triethylamin als HCl-Acceptor.
 [7] O. J. Scherer u. P. Klusmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 370, 171 (1969).
 [8] Dr. S. Pohl, Bielefeld, persönliche Mitteilung.

Kristallstruktur von Te₅O₄F₂₂^[**]

Von Hans Pritzkow und Konrad Seppelt^[*]

Schwefel und Selen bilden die monomeren Verbindungen SOF₄ und SeOF₄^[1a]. Dagegen sind vom Tellur nur polymere (TeOF₄)_n und Oligomere des Typs F₅Te—(OTeF₄)_n—OTeF₅ beschrieben worden^[1b]. Über die Strukturen dieser Verbindungen ist wenig bekannt. Bisher wurde ohne Beweis angenommen, daß sie über den Sauerstoff verknüpfte Oktaeder O—TeF₄—O enthalten, und es ist unklar, ob die beiden Sauerstoff-Atome in *cis*- oder *trans*-Stellung stehen.

Polymeres (TeOF₄)_n entsteht bei der Pyrolyse von B(O—TeF₅)₃^[1b] oder bei der Fluorierung von As(OTeF₅)₃^[2].



[*] Dr. H. Pritzkow, Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Aus dem mit der zuletzt genannten Reaktion erhaltenen Polymerengemisch konnten wir eine Komponente der Zusammensetzung Te₅O₄F₂₂ gewinnen. Es handelt sich um einen kristallinen, sublimierbaren, bei 76°C schmelzenden Festkörper, der durch seine Schwingungs-, Massen- und NMR-Spektren charakterisiert wurde^[2]. Von diesem Oxidfluorid des Tellurs gelang jetzt eine Kristallstrukturanalyse.

Te₅O₄F₂₂ kristallisiert tetragonal, Raumgruppe I4₁/a mit den Zellparametern a = 8.816(2), c = 20.341(6) Å und Z = 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenzfouriersynthesen gelöst und mit der Methode der kleinsten Quadrate bis zu R = 0.049 verfeinert (1178 unabhängige Reflexe mit I > σ, alle Atome anisotrop).

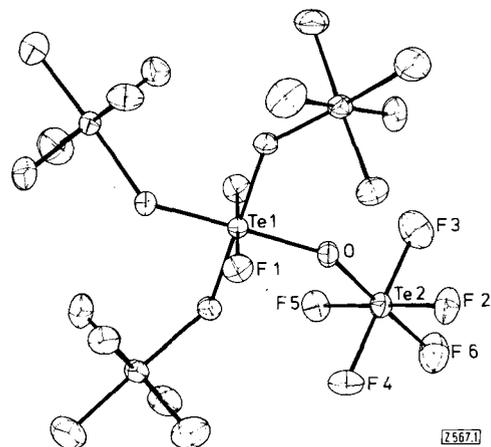


Abb. 1. Molekülstruktur von Te₅O₄F₂₂.

Die Verbindung ist aus isolierten TeF₂(OTeF₅)₄-Oktaedern aufgebaut (Abb. 1). Vier äußere Oktaeder sind über ihre Ecken mit einem zentralen Oktaeder verknüpft. Obwohl es für ein Molekül der Formel Te₅O₄F₂₂ bei Beschränkung auf eine oktaedrische Umgebung am Tellur und bei Beachtung des Verbots von Sauerstoff-Doppelbindungen zwölf Isomere gibt, tritt die untersuchte Substanz nur in der höchstsymmetrischen Anordnung auf. Dieser Befund steht mit dem ¹⁹F-NMR-Spektrum des Te₅O₄F₂₂ im Einklang.

Da keine kurzen intermolekularen Abstände auftreten, wird die Geometrie des Moleküls nur durch innermolekulare Kräfte bestimmt. Auffallend ist, daß die Tellur-Fluor-Bindungen im zentralen Oktaeder etwas länger (1.849 Å) sind als die anderen (1.798 bis 1.819 Å). Die großen Te—O—Te-Winkel (139.4°) könnten auf eine Abstoßung zwischen den Telluratomen zurückgeführt werden^[3]. In den verwandten Verbindungen Xe(OSeF₅)₂ und U(OTeF₅)₆ sind die entsprechenden Winkel 125° bzw. 170°^[4]. Bei diesen großen Unterschieden ist anzunehmen, daß Doppelbindungsanteile zur Streckung der Winkel führen. Dann wäre zu folgern, daß die d-Orbitalbeteiligung beim Tellur größer ist als beim Selen, während sich beim Uran sogar f-Orbitale an der Bindung beteiligen.

Eingegangen am 28. September 1976 [Z 567]

CAS-Registry-Nummern:
 $\text{Te}_5\text{O}_4\text{F}_{22}$: 60788-79-6 / $\text{TeF}_2(\text{OTeF}_5)_4$: 60788-81-0.

- [1] a) H. Jonas, Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 273 (1951); K. Seppelt, Angew. Chem. 86, 103 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 91 (1974); Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 287 (1974); b) F. Sladky, H. Kropshofer u. O. Leitcke, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 134.
 [2] K. Seppelt, Chem. Ber., im Druck.
 [3] C. Glidewell, Inorg. Chim. Acta 12, 219 (1975).
 [4] L. K. Templeton, D. H. Templeton, N. Bartlett u. K. Seppelt, Inorg. Chem., im Druck.

Spaltung von Estern und Ethern mit Iodtrimethylsilan^[**]

Von Tse-Lok Ho und George A. Olah^[*]

Reagentien, mit denen sich Ester anders als durch Verseifung spalten lassen, sind gewöhnlich starke Nucleophile, die die O-Alkyl-Bindung trennen. Beispiele sind LiI/Alkylpyridin^[1], KSCN/Dimethylformamid^[2] und Alkalimetall-thiolate in protonenfreien Lösungsmitteln^[3].

Wir fanden nun, daß sich Ester auf milde Weise mit Iodtrimethylsilan (1)^[4] spalten lassen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Wie man sieht, treten nur beim sterisch behinderten Methyl-ester der Pivalinsäure Schwierigkeiten auf: man braucht längere Reaktionszeiten und erhält die freie Säure mit geringerer Ausbeute.

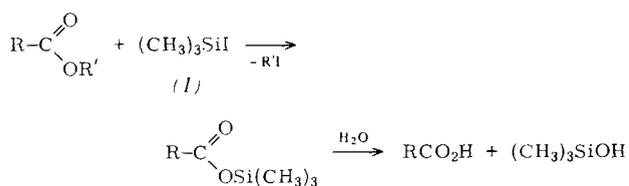


Tabelle 1. Ausbeuten an freier Säure bei der Esterspaltung mit Iodtrimethylsilan.

R'	R	Reaktionsdauer [h]	Ausb. [%]
CH ₃	C ₆ H ₅	2	80
	2-Br-C ₆ H ₄	2	81
	C ₆ H ₅ -CH ₂	2	78
	C ₉ H ₁₉	2	75
	Cyclohexyl	2	80
C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C	18	55
	C ₆ H ₅	4	72
C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅	4	70
	Cyclohexyl	2	86

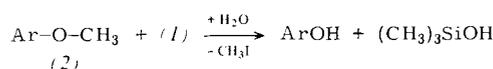
Die Vorteile des Verfahrens gegenüber der Verwendung von LiI sind die neutralen und milderen Bedingungen (niedrigere Temperatur, kürzere Reaktionszeiten) und die Tatsache, daß (1) keine Löslichkeitsprobleme in protonenfreien Lösungsmitteln bietet.

Auch aromatisch-aliphatische Ether werden von (1) gespalten, allerdings mit geringeren Ausbeuten: 24-stündiges Erhitzen von (2a) liefert 48% Phenol, von (2b) 22% o-Kresol und von (2c) 40% 1-Naphthol. Rein aliphatische Ether werden unter den hier angewendeten Bedingungen von (1) nicht

[*] Dr. T.-L. Ho, Prof. Dr. G. A. Olah
 Department of Chemistry
 Case Western Reserve University
 Cleveland, Ohio 44106 (USA)

[**] 29. Mitteilung über Synthetische Methoden und Reaktionen. - Die Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt. - 28. Mitteilung: T.-L. Ho, M. Henninger u. G. A. Olah, Synthesis, im Druck.

gespalten. Die Reaktionen verlaufen im Sinne einer bevorzugten „hart-weich“-Wechselwirkung, die auch die bekannte Spaltung von Ethern mit HI erklärt.



- (a): Ar = C₆H₅
 (b): Ar = o-CH₃-C₆H₄
 (c): Ar = 1-Naphthyl

Arbeitsvorschrift für die Spaltung von Estern:

Ein Gemisch aus 5 mmol Ester und 10 mmol (2.0 g) Iodtrimethylsilan wird unter Feuchtigkeitsausschluß während der in Tabelle 1 angegebenen Zeit auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 25 ml Ether hinzu, extrahiert zweimal mit je 30 ml 0.5 N NaOH, säuert die vereinigten alkalischen Extrakte an und extrahiert sie zweimal mit je 30 ml Chloroform. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt die Säure in dünn-schicht-chromatographisch reiner Form.

Eingegangen am 20. September 1976 [Z 568]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 16029-98-4; (2a): 100-66-3; (2b): 578-58-5; (2c): 2216-69-5;
 Methylbenzoat: 93-58-3; Methyl-2-brombenzoat: 610-94-6;
 Methyl-benzolacetat: 101-41-7; Methyl-decanoat: 110-42-9;
 Methyl-2,2-dimethylpropanoat: 598-98-1; Ethylbenzoat: 93-89-0;
 Ethyl-benzolacetat: 101-97-3; Benzylbenzoat: 120-51-4;
 Benzyl-cyclohexancarboxylat: 22733-94-4; Benzoesäure: 65-85-0;
 2-Brombenzoesäure: 88-65-3; Benzoesigsäure: 103-82-2;
 Decansäure: 334-48-5; 2,2-Dimethylpropanensäure: 75-98-9;
 Cyclohexancarbonsäure: 98-89-5; Phenol: 108-95-2; o-Kresol: 95-48-7;
 1-Naphthol: 90-15-3.

- [1] E. Taschner u. B. Liberek, Roczn. Chem. 30, 323 (1956); F. Elsinger, J. Schreiber u. A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 43, 113 (1960).
 [2] T.-L. Ho u. C. M. Wong, Synth. Commun. 5, 305 (1975); E. W. Thomas u. T. I. Crowell, J. Org. Chem. 37, 744 (1972).
 [3] J. C. Sheehan u. G. D. Daves, Jr., J. Org. Chem. 29, 2006 (1964); P. A. Bartlett u. W. S. Johnson, Tetrahedron Lett. 1970, 4459; N. Kornblum u. A. Scott, J. Am. Chem. Soc. 96, 590 (1974); T.-L. Ho u. C. M. Wong, Synth. Commun. 4, 307 (1974); T.-L. Ho, Synthesis 1974, 715; 1975, 510.
 [4] B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. DiGiorgio u. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 433 (1948); U. Krücker, Chem. Ber. 95, 174 (1962).

Struktur und absolute Konfiguration einer Organo-Ferrocen-Verbindung mit Eisen als Chiralitätszentrum^[1]

Von M. George Reisner, Ivan Bernal, Henri Brunner und Manfred Muschlo^[**]

Bekannt sind die absoluten Konfigurationen von optisch aktiven Organo-Mo-Komplexen mit quadratisch-pyramidaler Koordination am Metallatom^[2] und von zwei Ferrocenderivaten^[3], in denen jedoch das Metallatom nicht das Chiralitätszentrum ist. Wir beschreiben hier die Struktur und die absolute Konfiguration der Verbindung (1), in der an das Eisenatom vier verschiedene Liganden gebunden sind^[4].

(1) bildet orthorhombische Kristalle der polaren Raumgruppe P₂₁2₁2₁ mit a=11.201(3), b=14.817(7) und

[*] Dr. M. G. Reisner, Prof. Dr. I. Bernal [**]
 Chemistry Department, University of Houston
 Houston, Texas 77004 (USA)
 Prof. Dr. H. Brunner, M. Muschlo
 Institut für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Inhaber eines US Senior Scientist Award der Alexander-von-Humboldt-Stiftung; Anschrift zur Zeit (1976-1977): Institut für Chemie der Universität, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg.