

CAS-Registry-Nummern:
Te₅O₄F₂₂: 60788-79-6 / TeF₂(OTeF₅)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. Leitzke, 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.

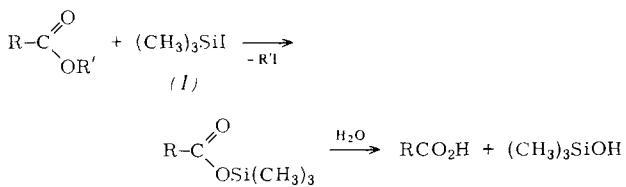


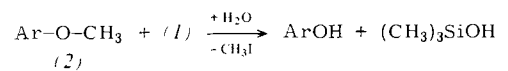
Tabelle 1. Ausbeuten an freier Säure bei der Esterspaltung mit Iodtrimethylsilan.

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	4	70
C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅	2	86
	Cyclohexyl	2	90

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

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 Muschil^[*]

Bekannt sind die absoluten Konfigurationen von optisch aktiven Organo-Mo-Komplexen mit quadratisch-pyramidalen 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

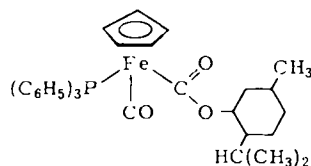
[*] Dr. M. G. Reisner, Prof. Dr. I. Bernal [**]
Chemistry Department, University of Houston
Houston, Texas 77004 (USA)
Prof. Dr. H. Brunner, M. Muschil
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] 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.

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

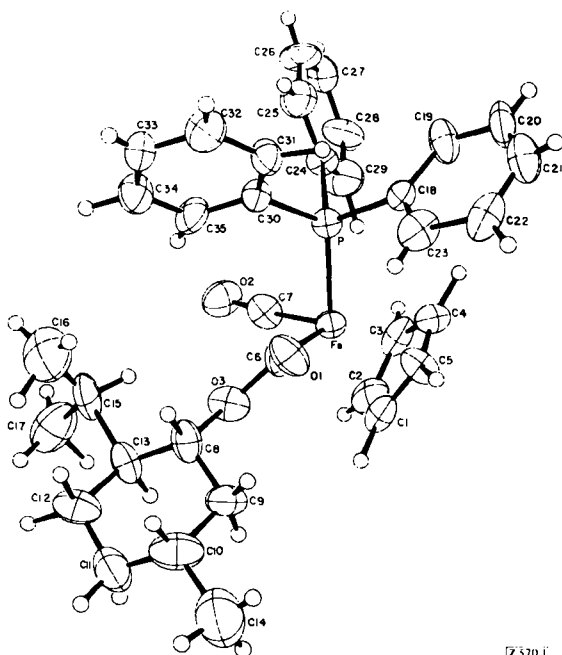
[**] 29. Mitteilung über Synthetische Methoden und Reaktionen. - Die Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt. - 28. Mitteilung: T.-L. Ho, M. Henninger u. G. A. Olah, Synthesis, im Druck.

$c = 18.976(3) \text{ \AA}$; $V = 3149.36 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{ref}} = 1.12(2)$ und $d_{\text{ber}} = 1.10 \text{ g/cm}^3$ für eine Elementarzelle mit vier Molekülen. Mit einem computergesteuerten Diffraktometer und monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) $2\theta = 60^\circ$ wur-



(1), $[\alpha]_{579} < 0$

den 4422 unabhängige Reflexe erhalten. Die Struktur wurde gelöst und verfeinert mit Hilfe von 2194 Reflexen, für die $I(hkl) > 3\sigma [I(hkl)]$. Die endgültigen $R(F)$ - und $R_w(F)$ -Werte waren 0.066 bzw. 0.072. Die absolute Konfiguration von (1) wurde bestimmt durch Verfeinerung des gesamten Datensatzes für die zwei möglichen enantiomeren Konfigurationen und durch direkte Messung derjenigen 26 Friedel-Paare (vier Messungen pro Paar), für die die Unterschiede zwischen $F_{\text{ber}}(hkl)$, $F_0(hkl)$ und $F_0(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ am größten waren. Beide Methoden führten zum gleichen Ergebnis. Die in Abbildung 1 dargestellte absolute Konfiguration von (1) bestätigt auch die bekannten^[5] absoluten Konfigurationen der drei Chiralitätszentren der Menthylgruppe.



[Z 570]

Abb. 1. Struktur und absolute Konfiguration von (1), $[\alpha]_{579} < 0$.

Die $\text{Fe}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Abstände betragen durchschnittlich $2.113(21) \text{ \AA}$; weitere interessante Abstände sind: $\text{Fe}-\text{P} = 2.214(2)$, $\text{Fe}-\text{COOR} = 1.825(6)$, $\text{Fe}-\text{CO} = 1.670(7)$ und $\text{C}-\text{O}$ (in CO) $= 1.206(9) \text{ \AA}$. Die Abstände und Winkel in den Triphenylphosphan- und Menthylgruppen stimmen mit Literaturwerten überein.

Mit der Erweiterung des R,S -Systems^[6] auf Polyhaptoliganden in organometallischen Komplexen^[7] ist die Priorität der Liganden in (1) $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{COOC}_{10}\text{H}_{19} > \text{CO}$. Die Konfiguration am Fe-Atom ist damit (S).

Eingegangen am 1. Oktober 1976 [Z 570]

[1] 2. Mitteilung über „Absolute Konfigurationen von metallorganischen Verbindungen“ (1. Mitteilung: [2a]). – Zugleich 45. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe (44. Mitteilung: H. Brunner

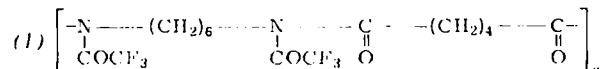
u. W. Steger, Bull. Soc. Chim. Belg., im Druck). – M. G. Reisman und I. Bernal danken der Welch Foundation und der National Science Foundation für die Unterstützung dieser Arbeit. – H. Brunner und M. Muschiol danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [2] a) S. J. LaPlaca, I. Bernal, H. Brunner u. W. A. Herrmann, Angew. Chem. 87, 379 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 353 (1975); b) W. Beck, W. Danzer, A. T. Liu u. G. Huttner, Angew. Chem. 88, 511 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 495 (1976).
[3] C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, B. Gautheron u. R. Broussier, Acta Crystallogr. Sect. B 29, 1504 (1973); L. F. Battelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa u. I. K. Ugi, J. Am. Chem. Soc. 95, 482 (1973). Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von Fe-Komplexen mit chiralem Metallatom ist in der Literatur ohne Angabe von Details erwähnt: T. C. Flood, F. J. DiSanti u. D. L. Miles, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 336; A. Davison u. N. Martinez, J. Organomet. Chem. 74, C17 (1974).
[4] H. Brunner u. E. Schmidt, J. Organomet. Chem. 21, P53 (1970); 50, 219 (1973).
[5] V. Prelog, Helv. Chim. Acta 36, 308 (1953); E. J. Gabe u. D. F. Grant, Acta Crystallogr. 15, 1074 (1962).
[6] R. S. Cahn, C. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
[7] K. Stanley u. M. C. Baird, J. Am. Chem. Soc. 97, 6599 (1975).

Trifluoracetylierung von Aminen mit *N*-Trifluoracetyl-Nylon 66^[1]

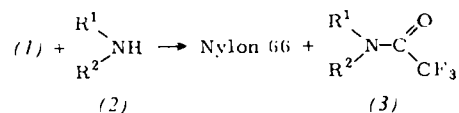
Von Herman Schuttenberg und Rolf C. Schulz^[*]

Bei der Einwirkung von Trifluoressigsäureanhydrid auf Poly(hexamethylenadipinamid) (Nylon 66) erhält man mit hohen Ausbeuten ein in Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aceton, Acetonitril oder Dimethylformamid (DMF) lösliches Produkt. Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren stimmen für ein Polymer mit dem Grundbaustein (1).



Dieses Polymer spaltet beim Behandeln mit Wasser bei Raumtemperatur quantitativ Trifluoressigsäure ab; weder bei der Darstellung von (1) noch bei der Einwirkung von Wasser tritt ein nachweisbarer Abbau der Polyamid-Kette ein. Durch Titration der abgespaltenen Trifluoressigsäure kann man den Gehalt des Polyamids an (1) bestimmen; er beträgt in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse bis zu 98%. Bei der Hydrolyse mit D_2O ^[2] entsteht ein am Stickstoff weitgehend deuteriertes Nylon 66.

Ähnlich wie niedermolekulare *N*-Trifluoracetyl-Verbindungen^[3] kann (1) zur Trifluoracetylierung von Aminen (2) verwendet werden.



Zur Durchführung der Reaktion wird (1) in Acetonitril suspendiert. Im Verlauf der Umsetzung bildet sich Nylon 66, das durch Filtration abgetrennt wird. Beim Einengen des Filtrates erhält man das Trifluoracetamid (3) (siehe Tabelle 1). Bemerkenswert ist, daß (1) mit einigen Aminen nicht oder

[*] Dr. H. Schuttenberg
Calle 502, entre 12y13
Gonnet-La Plata (Argentinien)
Prof. Dr. R. C. Schulz [*]
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18/20, D-6500 Mainz
[*] Korrespondenzautor.