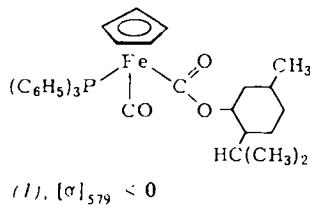


$c = 18.976(3) \text{ \AA}$; $V = 3149.36 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{ref}} = 1.12(2)$ und $d_{\text{ber}} = 1.10 \text{ g/cm}^3$ für eine Elementarzelle mit vier Molekülen. Mit einem computergesteuerten Diffraktometer und monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) $2\theta = 60^\circ$ 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 $F_0(h\bar{k}\bar{l})$ 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.

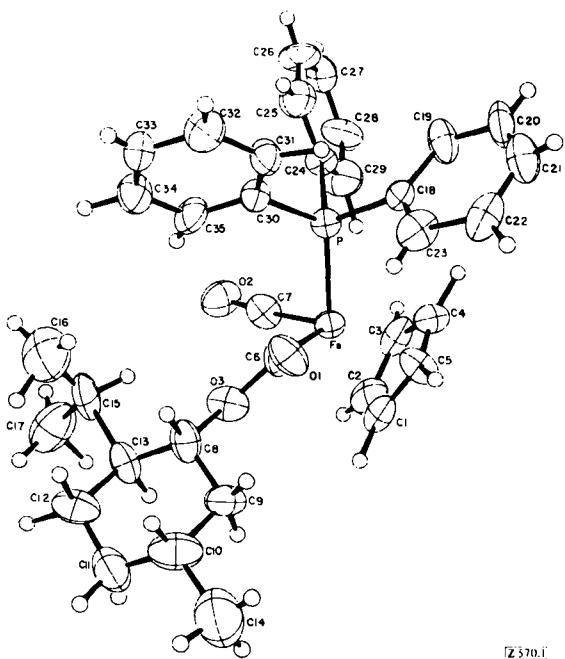


Abb. 1. Struktur und absolute Konfiguration von (1), $[\alpha]_{579} < 0$.

Die $\text{Fe}-\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -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 Polyhapto-Liganden in organometallischen Komplexen^[7] ist die Priorität der Liganden in (1) $\text{C}_5\text{H}_5 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{COOC}_{10}\text{H}_{19} > \text{CO}$. 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*

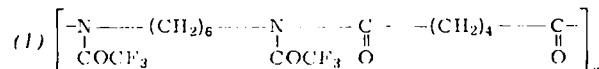
u. *W. Steger*, Bull. Soc. Chim. Belg., im Druck). – *M. G. Reisner* und *I. Bernal* danken der Welch Foundation und der National Science Foundation für die Unterstützung dieser Arbeit. – *H. Brunner* und *M. Muschiol* danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie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

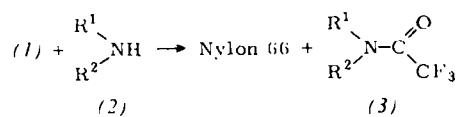
Von Herman Schuttenberg und Rolf C. Schulz^[2]

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 12 y 13
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.

Tabelle 1. Reaktionen von (1) mit Aminen (2) zur Darstellung von Trifluoracetamiden (3). Reaktionsmedium: Acetonitril; Raumtemperatur; Reaktionsdauer 12 h; Ausbeute und Schmelzpunkte der Rohprodukte.

Amin (2)	Ausb. an (3) [%]	Fp [°C] [Lit.-Fp]	Lit.
Benzylamin	91	73–74 [74–75]	[5]
L-(–)- α -Methylbenzylamin	93	95–96 [96–98]	[6]
Anilin	89	86–87 [89–90]	[5]
n-Hexylamin	95	3–4 [a]	[5]
Hexamethylendiamin	96	119–120 [121–123]	[5]
Piperidin	95	[a]	[5]
p-Nitroanilin	40	[a]	[7]

[a] Identifiziert durch Vergleich der IR-Spektren und durch Gaschromatographie mit authentischen Proben.

nur sehr langsam reagiert, obwohl diese Amine mit Trifluoressigsäureanhydrid leicht reagieren. Diese Selektivität läßt sich zur Trennung von Amingemischen ausnutzen. Alkohole lassen sich ebenfalls mit (1) in die Trifluoracetyl-Derivate überführen.

Arbeitsvorschriften

Synthese von (1): Zu einer Suspension von 3.7 g fein gepulvertem Poly(hexamethylenadipinamid)^[4] in 50 ml Chloroform gibt man bei 0 °C unter kräftigem Rühren 10 ml Trifluoressigsäureanhydrid. Man läßt bei fortgesetztem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen und erhält nach etwa 6 h eine klare Lösung, die in 300 ml Ether eingetropft wird. Man röhrt weitere 2 h, dekantiert, wäscht den Rückstand mit Ether, filtriert und trocknet im Vakuum. Ausbeute 6.5 g (95%). IR (Film): $\nu_{CO} = 1715 \text{ cm}^{-1}$; keine NH-Bande, keine Amid-II-Bande. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.73$ (4 H), 2.87 (4 H), 1.76; 1.45 (m, 12 H) ppm.

Gehaltsbestimmung: 60 bis 95 mg (1) werden in 10 ml THF gelöst und mit 0.5 ml H₂O versetzt. Man röhrt 12 h bei Raumtemperatur und titriert (ohne Abtrennung des ausgefallenen Nylon 66) die freigesetzte Trifluoressigsäure potentiometrisch mit 0.1 N NaOH.

Reaktion mit Aminen: In 5 ml Acetonitril (über CaH₂ getrocknet) löst man 1 mmol Amin und gibt 230 mg (0.55 · 10⁻³ Grindmol) (1) zu. Man röhrt 12 h bei Raumtemperatur, zentrifugiert, wäscht den Bodensatz zweimal mit je 5 ml Acetonitril und gewinnt durch Einengen der vereinigten Lösungen die Trifluoracetylamide (3).

Eingegangen am 5. Oktober 1976 [Z 572]

CAS-Registry-Nummern:

Benzylamin: 100-46-9 / L-(–)- α -Methylbenzylamin: 2627-86-3 / Anilin: 62-53-3 / n-Hexylamin: 111-26-2 / Hexamethylendiamin: 124-09-4 / Piperidin: 110-89-4 / p-Nitroanilin: 100-01-6 / N-Benzyltrifluoracetamid: 7387-69-1 / N-(α -Methylbenzyl)trifluoracetamid: 39995-51-2 / N-Phenyltrifluoracetamid: 404-24-0 / N-Hexyltrifluoracetamid: 687-09-2 / N,N'-Hexandiylibis(trifluoracetamid): 14815-14-6 / 1-(Trifluoracetyl)piperidin: 340-07-8 / N-(p-Nitrophenyl)trifluoracetamid: 404-27-3.

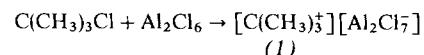
- [1] Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 41 gefördert. – H. Schuttenberg dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.
- [2] Diese Reaktion wurde von Herrn Dr. Lüderwald vorgeschlagen, dem wir auch die massenspektroskopischen Untersuchungen verdanken.
- [3] H. A. Staab, G. Walther u. W. Rohr, Chem. Ber. 95, 2070 (1973); A. M. Segretain, M. Beugelmans-Verrier u. M. Laloi-Diard, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 3367; M. Donike, J. Chromatogr. 78, 273 (1973); 103, 91 (1975).
- [4] H. Schuttenberg u. R. C. Schulz, Makromol. Chem. 143, 153 (1971).
- [5] M. Pailer u. W. J. Häbsch, Monatsh. Chem. 97, 1541 (1966).
- [6] L. Skulski, G. C. Palmer u. M. Calvin, Roczn. Chem. 38, 789 (1964); Chem. Abstr. 61, 10568c (1964).
- [7] E. J. Bourne, S. H. Henry, C. E. M. Tatlow u. J. C. Tatlow, J. Chem. Soc. 1952, 4014.

Bildung von Carbenium-Ionen bei der Reaktion von Aluminiumchlorid mit *tert*-Butylchlorid in flüssigem Chlorwasserstoff

Von Franz Kalchschmid und Erwin Mayer^[*]

Die katalytische Wirkung von Aluminiumchlorid bei Friedel-Crafts-Reaktionen wird mit intermediär auftretenden Carbenium-Ionen erklärt. Eine spektroskopische Identifizierung dieser Zwischenstufen ist unseres Wissens aber noch nicht gelungen. Bei tiefen Temperaturen wurden schwache Donor-Acceptor-Komplexe zwischen Alkylchlorid und Aluminiumchlorid nachgewiesen^[1]. Nach der Reaktion von *tert*-Butylchlorid mit AlCl₃ konnte bei –78 °C ein kristalliner 1:1-Komplex isoliert werden^[2], der jedoch nach dem ¹H-NMR-Signal der *tert*-Butyl-Gruppe zu urteilen kein Carbokation enthielt. Nur die Umsetzung von Alkylchloriden mit SbF₅, FSO₃H-SbF₅ und HF-SbF₅ ergab stabile Carbenium-Ionen^[1].

Wir haben festgestellt, daß *tert*-Butylchlorid mit überschüssigem AlCl₃ in wasserfreiem, flüssigem Chlorwasserstoff quantitativ unter Bildung des Carbenium-Ions (1) reagiert.



Die Reaktion wurde in abgeschmolzenen Glasampullen durchgeführt und war bei 25 °C innerhalb von wenigen Minuten beendet. (1) wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bei 25 °C (Singulett bei –4.38 ppm, TMS als externer Standard; vgl. mit –4.45 ppm für $[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] [\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-]$ in reinem SbF₅^[3]) und durch ein Tieftemperatur-IR-Spektrum des nach Abpumpen des Chlorwasserstoffs bei –112 °C zurückbleibenden Produktes identifiziert^[4]. Die IR-Absorbtionen (2958 cm^{-1} schw, 2780 m, 2720 Sch, 1452 m, 1285 sst, 1265 sst, 1195 m, 1110 Sch, 1068 st, 957 st, 900 st) stimmten bis auf Unterschiede in den Intensitäten und Banden-Aufspaltungen weitgehend mit den von Olah veröffentlichten Werten^[3, 5] überein. Aus dem Fehlen der intensiven IR-Banden von *tert*-Butylchlorid konnte auf quantitative Reaktion geschlossen werden. Die Untersuchung des Raman-Spektrums wurde durch starke Fluoreszenz der HCl-Lösung oberhalb 400 cm^{-1} erschwert, ermöglichte aber die Charakterisierung des Anions als Al₂Cl₇[–] (Banden bei 317 cm^{-1} sst, 160 m, 97 m)^[6].

Die Geschwindigkeit der Bildung von $[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+]$ hängt von der Reinheit und Korngröße des eingesetzten AlCl₃ ab. Für Raman-Untersuchungen gereinigtes AlCl₃ reagierte bereits bei –60 °C innerhalb von Stunden, weniger sorgfältig gereinigte Proben reagierten erst bei –30 °C langsam. Der Verlauf der Reaktion läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der Verschiebung des *tert*-Butyl-Singulets bei –1.94 ppm (*tert*-Butylchlorid in HCl bei –60 °C) bis zum Wert für $[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+]$ (–4.38 ppm) verfolgen. Durch Austausch zwischen Carbenium-Ion und nicht umgesetztem *tert*-Butylchlorid tritt wie bei den Untersuchungen von Olah nur ein Singulett auf, dessen Verschiebung je nach Konzentrationsverhältnis zwischen diesen beiden Werten liegt.

Lösungen von $[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] [\text{Al}_2\text{Cl}_7^-]$ in flüssigem HCl sind bei 25 °C über Wochen stabil und verfärben sich nur langsam. Bei –30 °C gelagerte Lösungen bleiben farblos. Durch Abpumpen von HCl bei –112 °C erhaltenes festes $[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] [\text{Al}_2\text{Cl}_7^-]$ zersetzt sich bereits bei ca. –50 °C.

Aluminumbromid bildet mit *tert*-Butylbromid in flüssigem HBr ebenfalls das Ion $[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+]$ (¹H-NMR-Signal bei

[*] F. Kalchschmid, Dr. E. Mayer^[+]

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

[+] Korrespondenzautor.