

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]
Hexamethyldiamin	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 rührt 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 rührt 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 Grundmol) (1) zu. Man rührt 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 / Hexamethyldiamin: 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'-Hexandiylbis(trifluoracetamid): 14815-14-6 / 1-(Trifluoracetyl)piperidin: 340-07-8 / N-(p-Nitrophenyl)trifluoracetamid: 404-27-3.

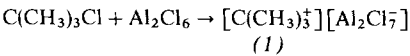
[1] Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 41 gefördert. – H. Schuttenberg dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.
[2] Diese Reaktion wurde von Herrn Dr. Lüderwald vorgeschlagen, dem wir auch die massenspektroskopischen 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. Hübsch, Monatsh. Chem. 97, 1541 (1966).
[6] L. Skulski, G. C. Palmer u. M. Calvin, Roc. 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 [C(CH₃)₃]⁺[Sb₂F₇][–] in reinem SbF₅^[3]) und durch ein Tieftemperatur-IR-Spektrum des nach Abpumpen des Chlorwasserstoffs bei –112°C zurückbleibenden Produktes identifiziert^[4]. Die IR-Absorptionen (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 [C(CH₃)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-Singuletts bei –1.94 ppm (tert-Butylchlorid in HCl bei –60°C) bis zum Wert für [C(CH₃)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 [C(CH₃)₃]⁺[Al₂Cl₇][–] 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 [C(CH₃)₃]⁺[Al₂Cl₇][–] zersetzt sich bereits bei ca. –50°C.

Aluminiumbromid bildet mit tert-Butylbromid in flüssigem HBr ebenfalls das Ion [C(CH₃)₃]⁺ (¹H-NMR-Signal bei

[*] F. Kalchschmid, Dr. E. Mayer [*]
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)
[*] Korrespondenzautor.

–4.7 ppm). Damit sollten sich IR- und Raman-Spektren des *tert*-Butyl-Kations erstmals vollständig untersuchen lassen, da die Banden von $[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$ gegenüber denen von $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ stark verschoben sind.

Arbeitsvorschrift

Die Reaktionen wurden in abgeschmolzenen Glasampullen durchgeführt. Da flüssiger Chlorwasserstoff bei 36°C einen Eigendampfdruck von 60 atm entwickelt, muß mit dickwandigen Glasampullen gearbeitet werden. 5-mm-NMR-Röhrchen mit 0.7 mm Wandstärke erwiesen sich als bis zu 30°C stabil. NMR-Spektren wurden jedoch zur Vorsicht bei höchstens –30°C aufgenommen. – Typische Konzentrationen für ein NMR-Experiment: 1 mmol Al_2Cl_6 , 0.5 mmol *tert*-Butylchlorid und 7 mmol HCl. Die Substanzen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei –196°C im Vakuum eingeschmolzen. Die Konzentration an *tert*-Butylchlorid in diesem Gemisch und damit die nach der Reaktion vorhandene $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ -Konzentration ist etwa 1.5 mol/l.

Eingegangen am 1. Oktober 1976 [Z 571]

CAS-Registry-Nummern:

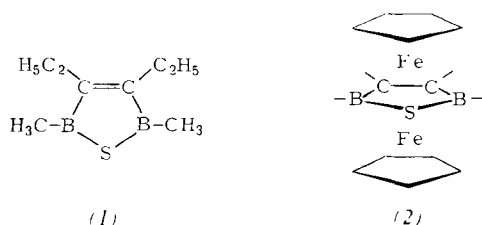
(1): 60804-16-2 / *tert*-Butylchlorid: 507-20-0 / AlCl_3 : 7446-70-0.

- [1] G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 173 (1973); und dort zitierte Literatur.
- [2] S. Cesca, A. Priola u. G. Ferraris, Makromol. Chem. 156, 325 (1972).
- [3] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre u. I. J. Bastien, J. Am. Chem. Soc. 86, 1360 (1964).
- [4] KBr-Preßling bei –196°C. Einzelheiten dieser Technik zur IR-Untersuchung von Substanzen, die bei höheren Temperaturen instabil sind, werden demnächst veröffentlicht.
- [5] G. A. Olah, J. R. DeMember, A. Commeyras u. J. L. Briber, J. Am. Chem. Soc. 93, 459 (1971).
- [6] H. A. Øye, E. Rytter, P. Klaboe u. S. J. Cyvin, Acta Chem. Scand. 25, 559 (1971).

μ -Thiadiborolen-bis(η -cyclopentadienyleisen) – Darstellung und Struktur eines neuen Tripeldecker-Sandwichs^[1]

Von Walter Siebert, Thomas Renk, Klemens Kinberger, Manfred Bochmann und Carl Krüger^[*]

3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen (1) bildet als Brückenligand mit dem Einelektronendonator-Fragment $\text{Mn}(\text{CO})_3$ den Tripeldecker-Komplex (1) $\cdot [\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ ^[1]. Wir berichten hier über die Verbindung (1) $\cdot [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ (2), die durch Umsetzung von (1) mit $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ in Mesitylen bei 160°C entsteht.



Die Struktur eines Tripeldecker-Sandwiches folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten von (2), das an

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. Th. Renk, Dr. K. Kinberger, cand. chem. Manfred Bochmann
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg
Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim

der Luft stabil ist, durch HI abgebaut wird und erstmals im Massenspektrum nachgewiesen wurde^[2]. Neben dem Molekül-Ion ($I_{\text{rel}}=88$) treten bei 70 eV die Fragmente $\{\text{M}-\text{CH}_3\}^+$ (8), $\{\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{C})_2\text{BCH}_3\}^+$ (11), $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe})_2\text{BCH}_3^+$ (11), $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeSB}(\text{CH}_3)_2^+$ (12), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$ (100) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$ (26) auf.

Die Kristallstruktur von (2) wurde aus 4072 Reflexen [1921 unbeobachtet (2 σ), Zelldaten: $a=8.729(1)$, $b=16.800(2)$, $c=13.474(2)$ Å, $\beta=72.20(1)^\circ$, $Z=4$, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, $R=0.059$] abgeleitet. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis. Der Fe–Fe-Abstand [3.236(1) Å] ist deutlich kürzer als der Mn–Mn-Abstand [3.506(1) Å] im Tripeldecker-Komplex (1) $\cdot [\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ ^[3] und als der Ni–Ni-Abstand im $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2$ (3.576 Å)^[4]. Der zentrale Thiadiborolen-Ring (1) ist eben. Seine Geometrie entspricht früheren Ergebnissen^[5]. Beide Cyclopentadienyl-Ringe zeichnen sich durch Rotations-Fehlordnung aus.

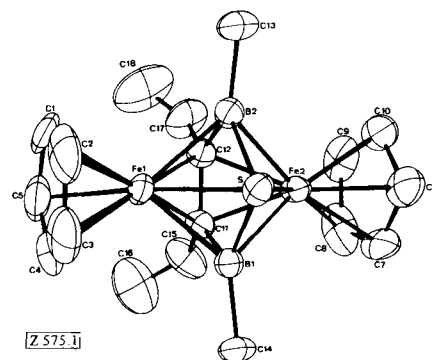


Abb. 1. Kristallstruktur des Komplexes (2).

Im ^1H -NMR-Spektrum [$\delta=3.43$ (S, 10), 2.67 (Q, 4), 1.62 (S, 6) und 1.48 (T, 6) ppm (in CS_2 gegen int. TMS)] beweist das Quartett die magnetische Äquivalenz der Methylenprotonen und damit – ebenso wie für (1) $\cdot [\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ – die Tripeldecker-Struktur. Die ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta=12.0$ ppm [in CS_2 gegen ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; (1): $\delta=66.0$ ppm] signalisiert eine starke elektronische Abschirmung der Boratome.

(2) leitet sich formal vom roten Tripeldecker-Sandwich^[6] 1,7,2,3-($\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}$) $_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ durch Austausch des 5-B-Atoms gegen Schwefel ab, was den Übergang von Co- d^6 nach Fe- d^6 erfordert. Jedoch sollte die Elektronenstruktur des grünen (2) und die des grünen μ -Borol-bis(η -cyclopentadienyleisen)^[7] eher mit der des grünen 1,7,2,4-Isomers von ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}$) $_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ vergleichbar sein. In den Fe- und Co-Tripeldecker-Sandwich-Verbindungen werden jeweils drei 6- π -Elektronenliganden durch zwei d^6 -Metallionen zusammengehalten. Es liegen 30-Elektronen-Tripeldecker vor, während $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2$ ^[8] 34 Valenzelektronen aufweist^[9].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (4.73 mmol) und (1) (4.73 mmol) werden in 50 ml Mesitylen 8 h auf 160 bis 170°C erhitzt. Vom ausgefallenen Eisen (0.32 g) wird abfiltriert, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand wird chromatographisch aufgearbeitet (Silicagel mit Pentan). Aus dem Eluat sublimiert zunächst Ferrocen (0.5 g) und danach (2) bei 90°C/0.1 Torr: dunkelgrüne Kristalle, Zers. >230°C (aus Pentan, bei –20°C), Ausbeute 11%.

Eingegangen am 31. August 1976,
in ergänzter Form am 6. Oktober 1976 [Z 575]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54677-51-9 / (2): 60860-91-5 / $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$: 12154-95-9.