

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.

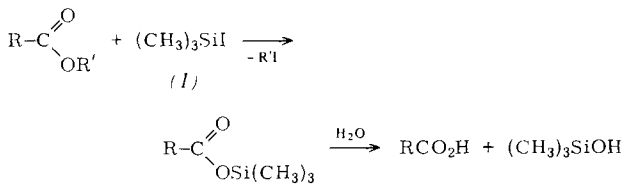


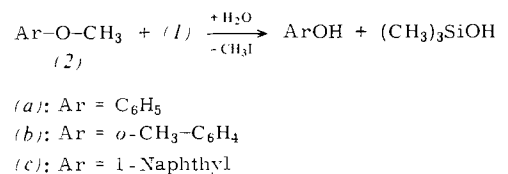
Tabelle 1. Ausbeuten an freier Säure bei der Esterspaltung mit Iodtrimethylsilan.

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.



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-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. 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.