

Reaktionen mit aktivierte Ameisensäure enthaltenden Additionsverbindungen

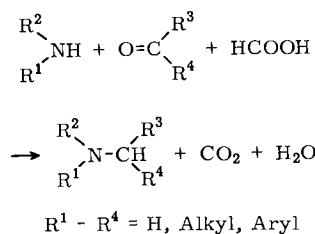
Von K. Wagner^[*]

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Additionsverbindungen der Ameisensäure an tertiäre organische Basen, die über die Stufe der Salzbildung hinausgehen (3 : 1- und 2 : 1-Addukte), enthalten Ameisensäure in stark aktiverter Form. Besonders die Additionsverbindungen von Ameisensäure an Trimethylamin und Triäthylamin im Molverhältnis 3 : 1 sind bequem zu handhabende flüssige Reduktionsmittel, die auch für viele selektive Reduktionen geeignet sind. Auffallend ist die stark reduzierende Wirkung dieser Additionsverbindungen auf Schwefeldioxid, das auch in kleinen Konzentrationen rasch in kristallinen, rhombischen Schwefel überführt wird. In Dreikomponentenreaktionen können aus aktiverter Ameisensäure, Schwefeldioxid und polarisierten Vinylverbindungen Sulfone und Polysulfone in guten Ausbeuten hergestellt werden.

1. Einleitung

Bei der Leuckart-Wallach-Reaktion wirkt Ameisensäure in Gegenwart von Carbonylverbindungen als starkes Reduktionsmittel.



Diese Methode der Aminoalkylierung ist durch Wietzel^[1] und Clarke^[2] wesentlich erweitert worden, nachdem Formaldehyd als Carbonylkomponente bei der Reduktion eingesetzt wurde. Als elegante Permethylierungsmethode wird die Reaktion viel verwendet.

Bei Untersuchungen über Spaltungsreaktionen des Urotropins mit Essigsäureanhydrid^[3] und Phosgen^[4] wurde auch wasserfreie Ameisensäure^[5] verwendet. Dabei konnte man flüssige, destillierbare Spaltprodukte zunächst unbekannter Konstitution isolieren, die reduzierende Eigenschaften hatten. Auffallend war, daß das Reduktionsvermögen dieser Verbindungen die bekannte reduzierende Wirkung von Ameisensäure weit übertraf.

[*] Dr. K. Wagner
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] R. Wietzel, Dtsch. Pat.-Anm. 12q I, 19.30 (5) (1930), IG-Farben.

[2] H. T. Clarke, J. Amer. chem. Soc. 55, 4571 (1933).

[3] H. Holtschmidt, unveröffentlicht.

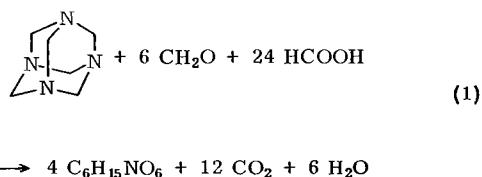
[4] H. Holtschmidt u. K. Wagner, DBP 1132118 (1. Febr. 1961), Farbenfabriken Bayer.

[5] H. Holtschmidt u. K. Wagner, unveröffentlicht.

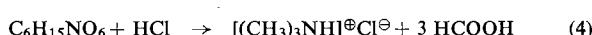
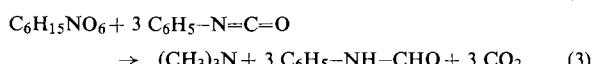
2. Darstellungsmethoden für aktivierte Ameisensäure enthaltende Additionsverbindungen und deren thermisches Verhalten

2.1. Darstellung und Konstitution der Additionsverbindungen

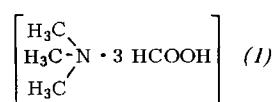
Bei der Einwirkung von konzentrierter Ameisensäure auf Urotropin erhält man neben kleinen Mengen Dimethylformamid und Methylformamid ein flüssiges, destillierbares Reaktionsprodukt der analytischen Zusammensetzung $C_6H_{15}NO_6$ ($K_p = 87^\circ\text{C}/14$ Torr). Bei der gasanalytischen Verfolgung des Reaktionsablaufs zeigt sich, daß die Verbindung $C_6H_{15}NO_6$ nur dann in praktisch quantitativer Ausbeute und frei von Nebenprodukten gewonnen werden kann, wenn man bei der Reaktion von Ameisensäure mit Urotropin zusätzlich mindestens 6 mol Formaldehyd und 24 mol Ameisensäure pro mol Urotropin einsetzt.



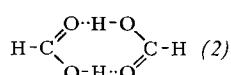
Ermittelt man unter diesen Bedingungen die CO_2 -Bilanz, so spricht sie eindeutig für den Ablauf einer Permethylierungsreaktion im Sinne der Leuckart-Wallachschen Methode. Es muß daher Trimethylamin in der unbekannten Verbindung gebunden sein. Dies ist in der Tat auch der Fall, wie die Reaktionsgleichungen (2) bis (4) zeigen.



Die flüssige Additionsverbindung $C_6H_{15}NO_6$ ^[6] hat die Konstitution (I). Ein identisches Additionsprodukt kann durch Einleiten von einem mol gasförmigem Trimethylamin in drei mol wasserfreie Ameisensäure in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

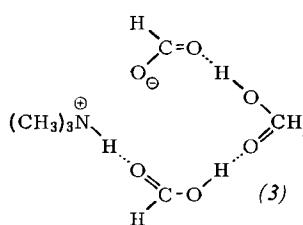


Im IR-Spektrum zeigt (1) charakteristische Banden für die Carboxyl- und für die Carboxylatgruppe; die OH-Banden sind so stark verbreitert, daß äußerst starke Wasserstoffbrücken vorliegen müssen. Das stimmt mit der ermittelten molekularen Struktur der Ameisensäure gut überein, für die sowohl in flüssiger Phase als auch im Dampfzustand in gewissen Temperaturgrenzen ein achtgliedriges, cyclisches Chelat (2) [7,8] mit Wasserstoffbrücken nachgewiesen worden ist



Vergleiche der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Additionsverbindung und des korrespondierenden 1 : 1-Salzes aus Trimethylamin und Ameisensäure zeigen, daß bei der Additionsverbindung die Elektronendichte am Ort der Alkylprotonen geringer ist als im Salz.

Für die Additionsverbindung aus drei mol Ameisensäure und einem mol Trimethylamin wurde aufgrund der IR-spektroskopischen Befunde, der Elementaranalyse und osmotischer Molekulargewichtsbestimmungen in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform die Konstitution (3) vorgeschlagen^[9].



2.2. Thermische Eigenschaften der 3:1- und 2:1-Additionsverbindungen

Die Bildung dieser Additionsverbindungen erstreckt sich nicht allein auf Trimethylamin als organische Base; vielmehr reagieren viele tert. aliphatische, cycloaliphatische und heterocyclische Amine mit Ameisensäure über die Stufe der Salzbildung hinaus, wobei oft flüssige 1 : 2- oder 1 : 3-Additionsprodukte entstehen. Die 1 : 3-Additionsprodukte sind die stabilsten und auch chemisch interessantesten Vertreter. Sie sind bis

[6] K. Wagner u. H. Holtschmidt, DBP 1233 398 (14. März 1964), Farbenfabriken Bayer.

[7] J. Karle u. L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. 66, 574 (1944).

[8] R. Hofstadter, J. chem. Physics 6, 540 (1938).

[9] M. Pestemer, N. Joop u. K. Wagner, unveröffentlicht.

ca. 140 °C beständig und bei verminderter Druck destillierbar (siehe Tabelle 1); über 140 °C zersetzen sie sich bei Abwesenheit von Katalysatoren nach Gl. (6) bzw. Gl. (5):

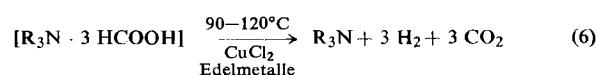
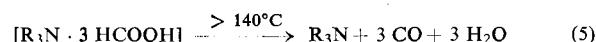


Tabelle 1. Destillierbare Additionsverbindungen aus Ameisensäure und tertiärer Base.

| | K _p (°C/14 Torr) |
|---|-----------------------------|
| (H ₃ C) ₃ N + 3 HCOOH | 87 |
| (C ₂ H ₅) ₃ N + 3 HCOOH | 94 |
| (C ₄ H ₉) ₃ N + 3 HCOOH | 102 |
| (C ₂ H ₅) ₃ N + 2 HCOOH | 84 |

Die Additionsverbindungen mit *N*-Methylpiperidin, *N*-Methylmorpholin sowie *N,N*-Dimethylbenzylamin zeigen bei der Destillation bereits leichte Zersetzung nach Gl. (5). Additionsprodukte des Imidazols und substituierter Imidazole sind nicht destillierbar, ebenso nicht die Additionsprodukte des 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octans. Mit steigender Basizität zersetzt sich das tertiäre Amin beschleunigt in Kohlenoxid und Wasser.

3. Reduktionen mit aktivierte Ameisensäure enthaltenden Additionsverbindungen

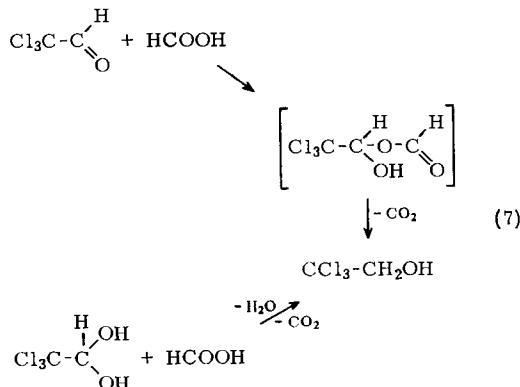
Die Untersuchungen des Zerfalls der Additionsprodukte, die aktivierte Ameisensäure enthalten, durch Spuren Cu_2Cl_2 und Palladium nach Gl. (6) führten zu zwei Reduktionsverfahren, denen verschiedene Reaktionen zugrundeliegen.

Die eine Reduktion (siehe Abschnitt 3.2) ist eine echte Hydrierung, wobei aus den Additionsverbindungen nach Gl. (6) entsprechender und dann durch Kupfer(I)-chlorid und Edelmetalle katalytisch angeregter Wasserstoff das eigentliche Reduktionsmittel ist. Mit dem anderen Verfahren, bei dem kein freier Wasserstoff auftritt (siehe Abschnitt 3.1), können selektive Reduktionen in der Reihe α -halogenierter Carbonylverbindungen in guter Ausbeute durchgeführt werden.

3.1. Selektive Reduktion von polarisierten Carbonylverbindungen mit aktivierter Ameisensäure

Die selektive Reduktion von α -Halogen-aldehyden und -ketonen zu den Alkoholen verläuft nicht über eine Hydrierungsreaktion nach Gl. (6); man benötigt daher keine Zusätze von Kupfer(I)-chlorid, Edelmetallen oder Hydrierungskatalysatoren wie Raney-Nickel. Diese Substanzen setzen im Gegenteil die Ausbeuten stark herab, da die Reduktion mehr und mehr ihren selektiven Charakter verliert; es findet reduktive Enthalogenierung statt.

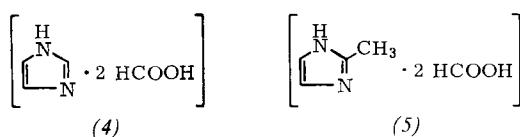
Als präparativ einfache Laboratoriumsmethode sei die selektive Reduktion des Chlorals und Chloralhydrats



zu Trichloräthanol näher beschrieben [10, 11]. Die treibende Kraft für diesen Reaktionsablauf ist wahrscheinlich die Anlagerungstendenz der Ameisensäure an polarisierte Doppelbindungen, wobei im Fall von Carbonylverbindungen Halbacylate von Aldehyden erhalten werden, die dann unter dem nucleophilen Angriff der tertiären Base decarboxylieren. Bei Chloral, Chloralhydrat oder Chloral-Äthanol-Addukt führt diese Reduktion in Ausbeuten von über 87 % zu Trichloräthanol. Die klassische Herstellungsmethode für Trichloräthanol ist bekanntlich die Reduktion von wasserfreiem Chloral nach Meerwein-Ponndorf; demgegenüber ist die hier angewendete Reduktion einfacher und verläuft wesentlich rascher.

Bevorzugt verwendet man die flüssigen 3 : 1-Additionsprodukte von Ameisensäure und Trimethylamin, Triäthylamin, Dimethyläthylamin oder Diäthylmethylamin, da sie destillativ gereinigt werden können. Die zu reduzierende Verbindung wird in der flüssigen Additionsverbindung zu einem großen Anteil gelöst und dem System wird in dem Maße, wie bei 95 bis 100 °C CO₂-Entwicklung einsetzt, fortlaufend neues Ameisensäure zugeführt, so daß bis zum Ende der Reaktion im Reduktionsansatz stets das 3 : 1-Additionsprodukt erhalten bleibt.

Bei Aktivierung der Ameisensäure durch Imidazol oder 2-Methylimidazol gelingt es, auch empfindliche Ketone wie Hexachloraceton und fluorierte Ketone in guten Ausbeuten zu den sekundären Alkoholen schonend zu reduzieren. Diese Addukte (4) und (5) sind bemerkenswert dünnflüssig; sie haben bei Raumtemperatur eine Viskosität von etwa 34 cPoise.

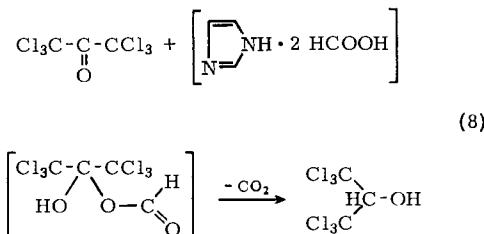


Hexachlor-2-propanol ist erst in neuerer Zeit beschrieben worden^[12]. Es wurde nicht durch Reduktion aus Hexachloraceton, sondern durch Umsetzung von wasserfreiem Chloral mit Alkalimetall-trichloracetaten hergestellt; die Ausbeuten sind gering (35–36 %), die Reinheit der Verbindung vom Fp = 85–86 °C ist mäßig. Die selektive Reduktion nach Gl. (8)^[13] lässt sich dagegen sehr einfach durchführen.

[10] Die Abkürzung HCOOH_a wird für [(CH₃)₃N · 3 HCOOH] und [(C₂H₅)₂N · 3 HCOOH] benutzt.

[11] K. Wagner, US-Pat. 3397963 (1. April 1965), Farbenfabriken Bayer.

[12] R. Haszeldin, R. Farmer u. H. Goldwhite, Brit. Pat. 1019891 (9. Febr. 1966); Chem. Abstr. 64, 12549 (1966).



Hexachloracetone wird in die bei Raumtemperatur flüssigen und niederviskosen Imidazol-Ameisensäure-Additionsprodukte während etwa 2 Stunden bei 55 bis 65 °C eingetroppt. Je nach der CO₂-Entwicklung wird kontinuierlich konzentrierte Ameisensäure zugegeben: pro Liter in Freiheit gesetzten Kohlendioxids etwa 2.1 g Ameisensäure. Nach der Reduktion werden die wasserlöslichen Imidazol-Addukte durch Ausschütteln mit Wasser entfernt, wobei Hexachlor-2-propanol sofort kristallisiert. Ausbeute ca. 89%.

3.2. Hydrierungsreaktionen durch katalytische Zersetzung der Additionsverbindungen

Unter dem Einfluß von Katalysatoren wie Platin, Rhodium und Iridium zerfällt Ameisensäure schon bei Raumtemperatur langsam in Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid^[14]. In den Additionsverbindungen kann dieser Zerfall der Ameisensäure stark beschleunigt werden, wenn Kupfer(I)-chlorid und Palladium auf Aktivkohle als Katalysatoren verwendet werden.

Der entstehende Wasserstoff wird hierbei durch den Edelmetallkatalysator aktiviert, so daß zahlreiche Aldehyde, Ketone und funktionelle Gruppen wie --NO_2 , --NO , --NHOH , $\text{--N}(\rightarrow\text{O})=\text{N}-$, --N=N-- , --NH--NH-- , --NH--NH_2 , $=\text{NOH}$, $=\text{NH}$, $=\text{N--R}$ in guten Ausbeuten hydriert oder $>\text{N--N}<$ -Bindungen reduktiv gespalten werden. Diese Reduktionsmethode entspricht praktisch den üblichen Hydrierungsverfahren, arbeitet aber drucklos. Sie ist für das Laboratorium dann zu empfehlen, wenn schwerlösliche Verbindungen reduziert werden sollen oder wenn man in einem Arbeitsgang zu den *N*- oder *O*-formylierten Derivaten der Hydrierungsprodukte gelangen will, Nitrile, Dinitrile und Polyacrylnitril lassen sich nicht hydrieren, da Additionsreaktionen der aktivierte Ameisensäure an die Nitrilgruppe der Hydrierung den Rang ablaufen.

4. Reaktionen der aktivierte Ameisensäure enthaltenden Additionsverbindungen mit Schwefeldioxid

4.1. Reduktion des Schwefeldioxids zu kristallinem Schwefel

Das im Experiment wohl augenfälligste Beispiel für die hohe Aktivität der Ameisensäure in den Additionsverbindungen ist die schnelle und praktisch quantitative Reduktion von Schwefeldioxid zu kristallinem rhombischem Schwefel^[15]. Schwefeldioxid ist bekanntlich

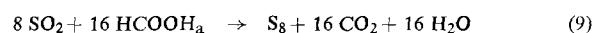
[13] K. Wagner, Dtsch. Pat.-Anm. P 1793243, 3 (21. April 1968), Farbenfabriken Bayer.

[14] I. E. Adadurow, Ž. fiz. Chim. 2, 142 (1931); Chem. Zbl. 1933 I 1240.

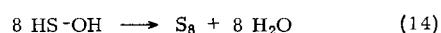
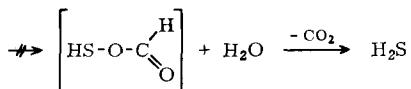
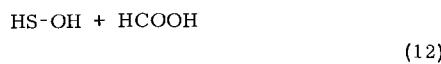
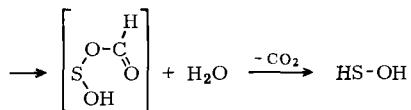
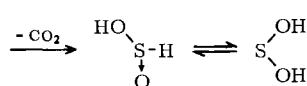
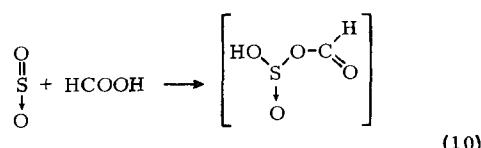
[15] *K. Wagner*, Dtsch. Pat.-Anm. P 1442692, 7 (4. April 1964); US-Pat. 3397963 (1. April 1965).

selbst ein relativ starkes Reduktionsmittel; gegenüber diesen Additionsverbindungen verhält es sich aber als starkes Oxidationsmittel. Da sich auch stark verdünntes Schwefeldioxid leicht reduzieren lässt und der anfallende kristalline Schwefel stets ausgezeichnet filtrierbar ist, wurde diese Reaktion im Hinblick auf die Reinigung von Industrie-Abgasen näher untersucht.

Bruttreaktion:



Unter Normalbedingungen werden pro g-Atom Schwefel 44.8 Liter CO_2 entwickelt.



Aus der gasanalytischen Verfolgung der Reaktion kann man schließen, daß Schwefeldioxid nicht bis zum Schwefelwasserstoff reduziert wird und daß daher die Schwefelbildung nicht auf die bekannte Reduktion nach Gl. (13) zurückgeführt werden kann. Wird die Reduktion bei verschiedenen Temperaturen und bei gleichzeitiger Kontrolle der CO_2 -Bilanz durchgeführt, so zeigt sich, daß die Reduktion zunächst nach Gl. (10) über Sulfoxylsäure (H_2SO_2) verläuft und diese wiederum zum sehr unbeständigen Hydroxysulfan (H_2SO) reduziert wird [Gl. (11)]. Das entstehende Hydroxysulfan ist so unbeständig, daß es sich einer weiteren Reduktion nach Gl. (12) entzieht; es zerfällt nach Gl. (14) als Wasserstoffhomologes des Wasserstoffperoxids leicht in Wasser und wahrscheinlich radikalischen Schwefel, der sich unter S_8 -Bildung stabilisiert und als rhombischer Schwefel anfällt.

4.2. Abfangreaktionen kurzlebiger Zwischenstufen der Schwefeldioxid-Reduktion durch Dreikomponentenreaktionen

Die bei der Reduktion durchlaufenen Zwischenstufen, Sulfoxylsäure und Hydroxysulfan, können zur einfachen Herstellung von organischen Sulfinsäuren, Sulfensäuren sowie Sulfoxiden, besonders aber von

Mono- und Polysulfonen dienen (siehe Tabelle 2) [16]. Dies gelingt sehr leicht und in vorzülichen Ausbeuten, indem man vor Beginn der Schwefeldioxidzufuhr Vinylverbindungen in den aktivierte Ameisensäure enthaltenden Additionsprodukten löst, kleine Mengen an Polymerisationsinhibitoren zugibt und bei 90°C in die Reaktionsmischung SO_2 einleitet.

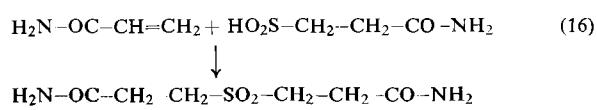
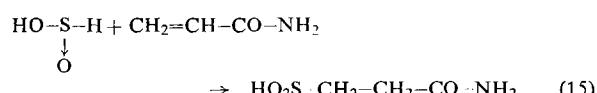


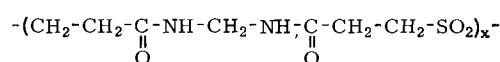
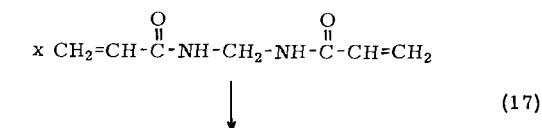
Tabelle 2. Monosulfone durch Dreikomponentenreaktionen.

| Vinylverbindung | Monosulfone | Fp. (°C) |
|--|--|----------|
| $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$ | $(\text{HOOC-CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ | 220 |
| $\text{CH}_2=\text{CH-CO-NH}_2$ | $(\text{H}_2\text{N-OC-CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ | 228 |
| $\text{CH}_2=\text{C-CO-NH}_2$ | $(\text{H}_2\text{N-OC-CH-CH}_2)_2\text{SO}_2$ | 178 |
| CH_3 | CH_3 | |
| $\text{CH}_2=\text{CH-COOC}_2\text{H}_5$ | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-(CH}_2)_2)_2\text{SO}_2$ | 86 |
| $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ | $(\text{NC-CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ | 86–87 |
| $\text{CH}_2=\text{CH-SO}_2-\text{CH}_3$ | $(\text{CH}_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2)_2\text{SO}_2$ | 268 |

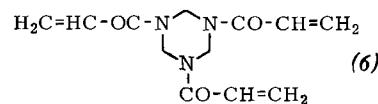
Die angeführten Sulfone lassen sich größtenteils sehr leicht isolieren; dagegen kann man die Primärstufen, die organischen Sulfinsäuren, wegen ihrer Unbeständigkeit nur schwierig gewinnen.

4.3. Abfangreaktionen kurzlebiger Zwischenstufen der Schwefeldioxid-Reduktion zur Synthese hochmolekularer Polysulfone

Wie die Gleichungen (15) und (16) zeigen, ist die Sulfoxylsäure (H_2SO_2) eine bifunktionell reagierende Verbindung, die sich mit geeigneten Vinylverbindungen zu Sulfinsäuren umsetzt; falls noch aktivierte Vinylverbindungen im Reaktionsgemisch vorliegen, bilden sich sehr rasch Sulfone. Demnach kann man mit Sulfoxylsäure über Polyadditionsreaktionen leicht hochmolekulare Polysulfone aufbauen, wenn geeignete Divinylverbindungen als Acceptoren eingesetzt werden. Nach dieser Methode konnten bei geeigneter Schwefeldioxid-Dosierung während der Polysulfonherstellung



unlöslich, $x = \text{unbekannt}$



unlösliches, dreidimensional vernetztes Polysulfon

[16] K. Wagner, DBP 1222048 (8. Dez. 1964), Farbenfabriken Bayer.

auch wasserlösliche Polysulfone mit Sulfinsäureendgruppen hergestellt werden.

Die Ergebnisse bei der Schwefeldioxid-Reduktion regten dazu an, die Einwirkung aktivierter Ameisensäure auf nitrose Gase, Distickstofftrioxid und auf salpetrige Säure zu untersuchen. Zwischenstufen der Reduktion sind schwer isolierbar. Bei der Reduktion von Kalium- und Natriumnitrit ist bei der Aufarbeitung auch kleinerer Ansätze größte Vorsicht geboten, da in einigen Fällen heftige Zersetzung beobachtet wurden.

5. Aktivierte Ameisensäure enthaltende Additionsverbindungen als formylierendes Agens und als Lösungsmittel

Als formylierende Agentien können viele der flüssigen Additionsverbindungen – besonders die Additionsprodukte aus einem mol Trimethylamin oder Triäthyl-

amin mit drei mol Ameisensäure – für *N*- und *O*-Formylierungen dienen, da die Additionsverbindungen für höhermolekulare Polyole und Polyamine in der Regel gute Lösungsmittel sind – und in ihnen die Formylierungen beschleunigt ablaufen. Auffallend leicht finden reduktive Abbaureaktionen an hochpolymeren Naturstoffen wie Cellulose und Polypeptiden statt.

Herrn Professor Dr. Holtschmidt danke ich für die Mitteilung seiner unveröffentlichten experimentellen Ergebnisse über die Urotropin-Ameisensäure-Spaltreaktion, Herrn Professor Dr. Pestemer für spektroskopische Untersuchungen, Herrn Dr. Joop für Kernresonanz-Messungen, Herrn Dr. Fauß für osmotische Molekulargewichtsbestimmungen und Herrn Dr. Klauke für die Herstellung partiell fluorierter Ketone.

Eingegangen am 30. Mai 1969 [A 736]

ZUSCHRIFTEN

Die Stereochemie des α -Ferrocenyl-äthyl-Kations

Von G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch und I. Ugi [*]

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Untersuchungen über die Solvolyse von α -Ferrocenyl-alkyl-Verbindungen lieferten zahlreiche Hinweise auf die ungewöhnliche Stabilität der α -Ferrocenyl-alkyl-Ionen^[1-8], welche durch die Annahme einer Metall-Beteiligung^[1-3,6] oder durch Eisen-Hyperkonjugation^[4,7,8] gedeutet wird.

Beide Deutungen lassen stereoselektive nucleophile Substitutionen an α -Ferrocenyl-alkyl-Verbindungen erwarten, und es gibt auch Hinweise^[2,4,6,7] für den stereoselektiven Ablauf solcher Umsetzungen, jedoch liegen unseres Wissens noch keine Untersuchungsergebnisse über die Retention der optischen Aktivität im Verlauf nucleophiler Substitutionen an offenkettigen Chiralitätszentren mit Ferrocenyl-Liganden vor.

Im Zusammenhang mit der Verwendung optisch aktiver 1-Ferrocenyl-1-amino-alkane als regenerierbare Amin-Komponenten von asymmetrisch induzierten Vierkomponenten-Peptid-Synthesen^[9,10] erschien es uns interessant, die Reaktionen in Schema 1, welches einige nucleophile Substitutionen an einem Chiralitätszentrum mit einem Ferrocenyl-Liganden enthält, zu untersuchen.

Es zeigte sich dabei, daß die nucleophilen Substitutionen in Schema 1 unter vollständiger Retention verlaufen. Dies ist ein weiterer wesentlicher Hinweis auf den einzigartigen Ein-

fluß des α -ständigen Ferrocenyl-Restes auf den Mechanismus nucleophiler Substitutionen.

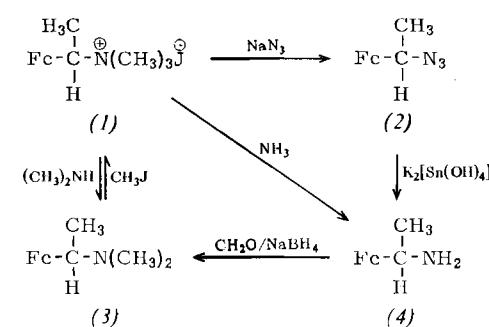
Beim Umsetzen von (*R*)- α -Ferrocenyl-äthyl-amin (4)^[10,11] ($[\alpha]_D^{20} = -20.8^\circ$ in Äthanol mit $c = 4.0$) mit Formaldehyd (5 mol) und NaBH₄ (3 mol) in Methanol bei 0 °C entstehen 90% (3) [$K_p = 81^\circ\text{C}/0.035$ Torr, $[\alpha]_D^{20} = +14.0^\circ$ in Äthanol mit $c = 1.0$, NMR in CCl₄ (TMS als externer Standard): $\tau = 8.65$ (d), $J = 6.9$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{N}$, $I_{\text{rel}} = 3$; $\tau = 8.01$ (s), $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $I_{\text{rel}} = 6$; $\tau = 6.48$ (q), $J = 6.9$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $I_{\text{rel}} = 1$; $\tau = 6.00$ (s), Ferrocen-Protonen, $I_{\text{rel}} = 9$; IR, flüssig auf KBr: 3092, 1108, 1000 cm⁻¹].

Methyljodid (4.5 mol) in Aceton alkaliert (3) bei 0 °C (95%) zu (1) [$F_p = 126-127^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +41.6^\circ$ in Methylcellosolve mit $c = 0.64$].

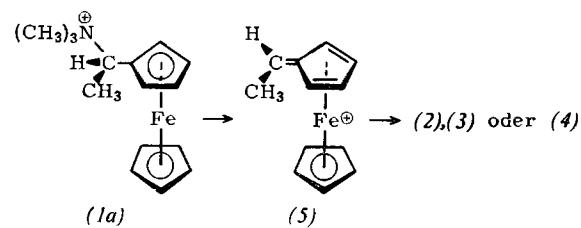
In Äthylenglykol-Wasser (1 : 1) oder Diglyme-Wasser (3 : 2) bei 50 °C setzen sich (1) (0.1 mol/kg) und Natriumazid unter Bildung von 88% (2) um^[3] [$K_p = 80^\circ\text{C}/0.02$ Torr; $[\alpha]_D^{20} = -66.1^\circ$ in Benzol mit $c = 1.36$. NMR(CCl₄): $\tau = 8.52$ (d), $J = 6.8$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{N}$, $I_{\text{rel}} = 3$; $\tau = 5.90$ (q), Ferrocen-Protonen, $\tau = 5.72$ (q), $J = 6.8$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_3)$, I_{rel} (für Ferrocen-Protonen + CH(CH₃)) = 10. IR, flüssig auf KBr: 3090, 2095, 1105, 998 cm⁻¹].

Die Umwandlung von (1) in (4) (mit konz. wäßrigem Ammoniak) und von (1) in (3) (durch Umsetzen mit Dimethylamin in Wasser oder Acetonitril) bei 20 °C verläuft ebenfalls unter Retention.

Die Reduktion von (2) mit K₂[Sn(OH)₄]^[12] bei 25 °C in Methylcellosolve-Wasser (1 : 1) regeneriert 90% von (4) ($[\alpha]_D^{20} = -20.8^\circ$ in Äthanol mit $c = 4$, in allen Eigenschaften identisch mit einer authentischen Probe).



Schema 1. Fc = Ferrocenyl.



Wir deuten den beobachteten Reaktionsverlauf mit der Annahme, daß (1) aus der Konformation (1a) heraus reagiert, wobei die anti-periplanaren Fe-C- und C-N-Bindungen simultan gelöst werden, analog einer olefinbildenden β -Eli-