

minierung^[13]. Intermediär bildet sich das Kation (5), welches das nucleophile Azid-Anion kovalent bindet. Die neue N—C-Bindung schließt sich durch einen Prozeß, der bezüglich des sterischen und elektronischen Ablaufs einer Umkehr der Eliminierung (1a) \rightarrow (5) entspricht.

Nucleophile Substitutionen durch nucleophile Anionen an analogen α -Ferrocenyl-alkyl-Systemen, welche an C-2 des Ferrocens substituiert sind, verlaufen ebenfalls unter Konfigurations-Erhaltung. Mit schwächeren Nucleophilen tritt partielle Epimerisierung ein. Wir fanden beispielsweise kürzlich, daß (1S)(R)-1-(2-Trimethylsilyl-ferrocenyl)-1-äthyl-trimethyl-ammoniumjodid mit Na-Methanolat in Methanol unter Bildung von (1S)(R)-1-(2-Trimethylsilyl-ferrocenyl)-1-methoxyäthan reagiert; die letztgenannte Verbindung, im Gemisch mit ihrem (1S)(S)-Diastereomeren, entsteht auch als Hauptprodukt bei der Umsetzung mit Methanol allein^[14]. Die sterischen Besonderheiten von α -Ferrocenyl-Carbonium-Ionen wie (5) lassen sich zwanglos aus qualitativen Befunden über die Elektronenverteilung im Ferrocen verstehen, welche die theoretische Analyse der Bindungsverhältnisse in Sandwich-Komplexen geliefert hat^[15].

Demnach wird der Komplex durch sechs bindende Elektronenpaare stabilisiert, die Bastardfunktionen aus Ring- und Zentralmetall-Bahnfunktionen besetzen. Die Ringorbitale sind die in den isolierten Ringen besetzten Orbitale für Elektronen 2. Art, und die Zentralmetallorbitale gehören zur Konfiguration d^2sp^3 .

Für unsere Frage ist dabei von Bedeutung, daß die besetzten bindenden Orbitale solche Linearkombinationen sind, in die die Ringfunktionen mit großen und die Zentralmetallfunktionen mit kleinen Koeffizienten eingehen. Dies führt zu folgendem qualitativen Bild:

Die beiden Ringe im Molekülverband unterscheiden sich von den isolierten, einfach negativ geladenen aromatischen Ringen im wesentlichen nur durch geringfügige Deformation der π -Elektronendichteverteilung in Richtung auf das Zentralatom. Die Polarisierbarkeit der π -Elektronen parallel zur Ringebene wird dabei nicht nennenswert beeinflußt. Demgemäß können wir aus der Elektronenverteilung im Fulven auf die Bindungsverhältnisse des vorliegenden Systems schließen und erhalten entsprechend das Formelbild (5).

Stereoisomere α -Ferrocenyl-alkyl-Ionen wie (5) und sein Antipode sind daher hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens infolge einer ansehnlichen Rotationsbarriere der Ferrocenyl-C α -Bindung (bei etwas abgeschwächter Ring-Metall-Bindung) unterscheidbar (s.a. ^[14]).

Eingegangen am 31. März 1969 [Z 117]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] G. Gokel, B. Sc., Dr. P. Hoffmann, Dr. H. Klusacek und Prof. Dr. I. Ugi
Department of Chemistry,
University of Southern California
Los Angeles, Calif. 90007 (USA)
Dr. P. Hoffmann und Dr. D. Marquarding
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk
Prof. Dr. E. Ruch
Institut für Quantenchemie der Freien Universität
1 Berlin 45, Holbeinstraße 48

- [1] J. H. Richards u. E. A. Hill, J. Amer. chem. Soc. 81, 3484 (1959); G. R. Buell, W. E. McEwen u. J. Kleinberg, Tetrahedron Letters 1959, Nr. 5, S. 16; J. Amer. chem. Soc. 84, 40 (1962); K. L. Rinehart, P. A. Kittle u. A. F. Ellis, ibid. 82, 2082 (1960); E. A. Hill u. J. H. Richards, ibid. 83, 3840, 4216 (1961); E. A. Hill, J. org. Chemistry 28, 3586 (1963).
[2] D. S. Trifan u. R. Bacska, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 13, S. 1; J. Amer. chem. Soc. 82, 5010 (1960).
[3] A. Berger, W. E. McEwen u. J. Kleinberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 2274 (1961); G. L. Hoh, W. E. McEwen u. J. Kleinberg, ibid. 83, 3949 (1961).
[4] J. C. Ware u. T. G. Traylor, Tetrahedron Letters 1965, 1295.
[5] M. Rosenblum: Chemistry of the Iron Group Metallocenes. Teil I, Wiley, New York 1965, S. 129; Advances Chem. Ser. 62,

532 (1966); E. A. Hill u. R. Wiesner, J. Amer. chem. Soc. 91, 509 (1969); J. Feinberg u. M. Rosenblum, ibid. 91, 4324 (1969).

[6] M. Cais, J. J. Dannenberg, A. Eisenstadt, M. J. Levenberg u. J. H. Richards, Tetrahedron Letters 1966, 1695.
[7] T. G. Traylor u. J. C. Ware, J. Amer. chem. Soc. 89, 2304 (1967).

[8] T. G. Traylor u. T. T. Tidwell, J. Amer. chem. Soc. 88, 3442 (1966); J. D. Fitzpatrick, L. Watts u. R. Pettit, Tetrahedron Letters 1966, 1299.
[9] I. Ugi, Angew. Chem. 74, 9 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 8 (1962); I. Ugi u. K. Offermann, Chem. Ber. 97, 2996 (1964).

[10] Neue Konfigurationszuordnung [11] des (R)- α -Ferrocenyl-äthyl-amins: D. Marquarding, P. Hoffmann, H. Heitzer u. I. Ugi, J. Amer. chem. Soc., im Druck.
[11] K. Schlägl u. M. Fried, Mh. Chem. 95, 558 (1964).

[12] I. Ugi, H. Perlinger u. L. Behringer, Chem. Ber. 91, 2330 (1958).

[13] Vgl. J. F. Bunnett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 225 (1962).

[14] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann u. I. Ugi, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

[15] E. Ruch u. E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 7b, 676 (1952); E. Ruch, S.-B. math.-naturwiss. Abt. bayer. Akad. Wiss. München (1955); Z. physik. Chem. NF 6, 356 (1956).

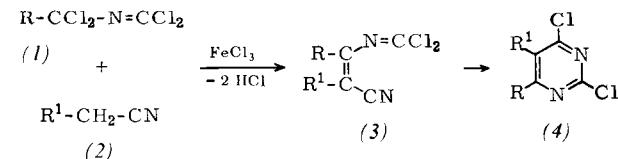
Direktsynthese chlorierter Pyrimidine

Von R. Braden, K. Findeisen und H. Holtschmidt^[*]

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren sind Isocyaniddichloride zu einer leicht zugänglichen Verbindungsklasse geworden^[1]; ihre große chemische Reaktivität führt zu einer Fülle neuer Individuen^[2]. Mit bifunktionellen nucleophilen Reaktionspartnern gelangen mannigfaltige Ringschlüssereaktionen^[2,3]. Eine Sonderstellung nehmen α -chlorierte aliphatische Isocyaniddichloride ein, deren α -Chloratome bei nucleophiler Substitution im allgemeinen zuerst reagieren^[4]. Verbindungen mit beweglichen Halogenatomen addieren leicht an Nitrilen^[5,6]. Wir fanden, daß α -dihalogenierte Isocyaniddichloride (1) mit Nitrilen (2), die in α -Stellung zwei Wasserstoffatome besitzen, in Gegenwart von Lewis-Säuren bei erhöhter Temperatur zu chlorierten Pyrimidinen (4) reagieren. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Chlorwasserstoffabspaltung ist. In einigen Fällen gelang es trotzdem, die Reaktion auf der ersten Stufe festzuhalten und die Primäraddukte (3) nachzuweisen.

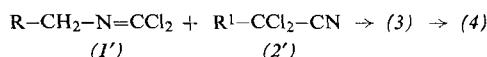
Werden beim Isocyaniddichlorid die α -Chloratome gegen Wasserstoff und beim Nitril die α -Wasserstoffatome gegen



R	(4) R ¹	Ausb. (%)	Fp (°C)
Cl	H	88	89–93
Cl	Cl	94	68
Cl	CH ₃	61	68
Cl	ClCH ₂	74	112
Cl	C ₆ H ₅	57	159
Cl	p-O ₂ N—C ₆ H ₄	72	188
Cl	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	75	141
Cl	2,3,4-Cl ₃ C ₆ H ₂	65	200
Cl	NC—CH ₂	14	125
Cl	2-(2,4,6-Trichlor-5-pyrimidinyl)äthyl	32	200
CCl ₃	H	5	[a]
C ₆ H ₅	H	58	88

[a] Kp = 140–155 °C/0.5 Torr.

Chlor vertauscht, so läuft die Reaktion analog ab. Eine Besonderheit ist die Umsetzung von Trichloracetonitril (2'), $R^1 = Cl$, mit Trichlormethylisothiocyaniddichlorid (1), $R = Cl$; dabei entsteht unter Chlorabspaltung in 30-proz. Ausbeute das Tetrachlorpyrimidin ($F_p = 67^\circ C$).



R	R ¹	(4)		K _p (°C/Torr)
		Ausb. (%)	F _p (°C)	
Cl	Cl	46	67	
ClCH ₂	Cl	5		130–145/0.5

Die Umsetzung wird in der Weise durchgeführt, daß man beide Ausgangskomponenten mischt, mit etwa 0.1% Lewis-Säure, bevorzugt Eisen(III)-chlorid, versetzt und auf 200 °C erhitzt. Die Reaktion kann in niedrigsiedenden polaren Lösungsmitteln im Autoklav oder hochsiedenden Lösungsmitteln drucklos durchgeführt werden.

Eingegangen am 2. Juni 1969 [Z 31]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. R. Braden, Dr. K. Findeisen und

Prof. Dr. H. Holtschmidt

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG

509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 649 (1967).

[2] E. Kühle, B. Anders, E. Klauke, H. Tarnow u. G. Zumach, Angew. Chem. 81, 18 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 20 (1969).

[3] H.-G. Schmelzer, E. Degener u. H. Holtschmidt, Angew. Chem. 78, 982 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 960 (1966).

[4] H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 632 (1962).

[5] H. Holtschmidt, E. Degener, H.-G. Schmelzer, H. Tarnow u. W. Zecher, Angew. Chem. 80, 942 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 856 (1968).

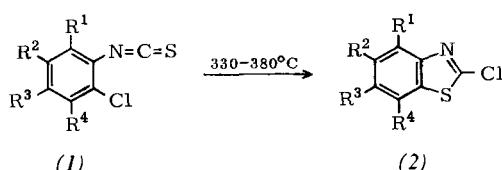
[6] J. G. Schroeter u. Ch. Seidler, J. prakt. Chem. [2] 105, 167 (1922).

Thermische Cyclisierung von *o*-Chlorarylisothiocyanaten

Von E. Degener, G. Beck und H. Holtschmidt [*]

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Beobachtung, daß sich zahlreiche Polychloraminderivate beim Erhitzen durch Ringschlußreaktionen stabilisieren, veranlaßte uns, das thermische Verhalten von Polychlorarylisothiocyanaten zu untersuchen. Wir haben gefunden, daß *o*-



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(2)		(2), Ausb. (%)	Temp. (°C)	(2), Ausb. (%) [a]
						(F _p °C)			
(a)	Cl	Cl	Cl	Cl	90	162–164			17
(b)	Cl	H	Cl	H	50	105–107			>90
(c)	Cl	Cl	H	Cl	50	108–109			41
(d)	Cl	H	Cl	Cl	50	115–116			89
(e)	Cl	Cl	CN	Cl	50	185–189			31
(f)	$-CCl=CCl-CCl=CCl-$		Cl	Cl	90	260			65

Chlorarylisothiocyanate (1) bei den für organische Reaktionen recht hohen Temperaturen von 330–380 °C in präparativ befriedigenden Ausbeuten zu 2-Chlorbenzthiazolen (2) cyclisieren.

Besonders glatt und in einheitlicher Reaktion verläuft der Ringschluß bei den perchlorierten Isothiocyanaten (1a) und (1f); die weniger hochchlorierten Isothiocyanate (1b) bis (1d) liefern daneben Nitrile.

Die Cyclisierung ist mit der von uns früher beobachteten Isomerisierung von *N*-(Pentachlorphenyl)cyanformimidäurechlorid zu Hexachlorchinoxalin^[1] verwandt, die gleichfalls erst bei hohen Temperaturen (ca. 400 °C) eintritt und in gleicher Weise durch die Wanderung eines *o*-ständigen Chloratoms charakterisiert ist.

Eingegangen am 2. Juni 1969,
in veränderter Form am 15. Juli 1969 [Z 62]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. E. Degener, Dr. G. Beck und Prof. Dr. H. Holtschmidt
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

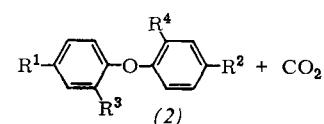
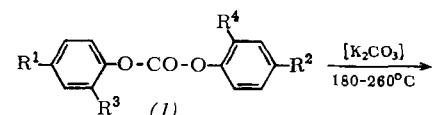
[1] H. Holtschmidt, E. Degener, H.-G. Schmelzer, H. Tarnow u. W. Zecher, Angew. Chem. 80, 942 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 856 (1968).

Neue Synthese substituierter Diphenyläther

Von H. Witt, H. Holtschmidt und E. Müller [*]

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Erhitzt man eine Schmelze von Diphenylcarbonat und wenig Kaliumcarbonat auf 230–270 °C, so erhält man bekanntlich^[1] in hohen Ausbeuten *o*-Phenoxy-benzoësäure-phenylester. Wir fanden nun, daß *o*- und/oder *p*-substituierte Diphenylcarbonate (1) unter fast gleichen Bedingungen die Diphenyläther (2) bilden.



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Katalysator Gew.-% bez. auf (1)	Temp. (°C)	(2), Ausb. (%)
NO ₂	H	H	H	1 K ₂ CO ₃	210–250	17
NO ₂	NO ₂	H	H	0.5 KOCOCH ₃	180–205	>90
H	H	NO ₂	NO ₂	1 KOCOCH ₃	190–220	41
NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂	1 KOCOCH ₃	156–186	89
NO ₂	NO ₂	Cl	Cl	1 K ₂ CO ₃	186–226	31
CN	CN	H	H	1 K ₂ CO ₃	200–242	65
SO ₂ C ₆ H ₅	SO ₂ C ₆ H ₅	H	H	1 K ₂ CO ₃	240–260	66
COOCH ₃	COOCH ₃	H	H	1 K ₂ CO ₃	200–214	22

[a] Nicht optimiert.

Voraussetzung ist, daß mindestens einer der Reste R¹–R⁴ ein Substituent 2. Ordnung ist; präparativ brauchbare Ausbeuten erhält man jedoch nur aus symmetrisch substituierten und insbesondere *p,p'*-disubstituierten Diphenylcarbonaten. Außer Kaliumcarbonat sind zahlreiche weitere Alkalimetallverbindungen in Mengen von 0.5–2 Gew.-% als Katalysatoren brauchbar.