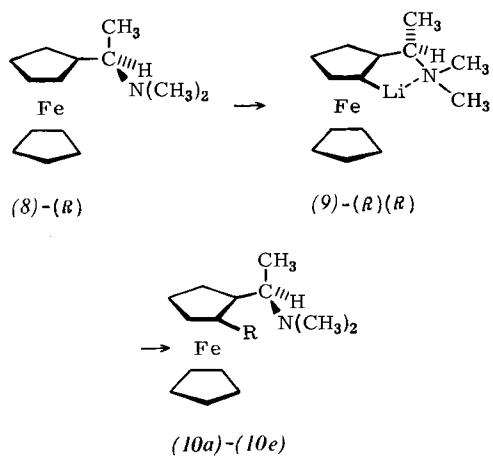


Solche chiralen Ferrocen-Derivate^[**] mit planarer oder planarer und zentraler Chiralität lassen sich durch konfigurationsbestimmende^[6] stereoselektive Metallierung chiraler tertiärer α -Ferrocenyl-alkylamine aufbauen, wie das Beispiel der Synthese von (10a)–(10e) aus (8) zeigt. Beide Antipoden von (8) sind durch Spaltung des Racemats mit (*R*)-(+)Weinsäure leicht zugänglich^[6] [(8)-(S)(*R*)-Tartrat aus Methanol, (8)-(R)(*R*)-Tartrat durch Einengen der obigen Mutterlauge und Kristallisieren aus Aceton-Wasser (10 : 1)].

Bei der Metallierung von (8)-(R)^[5] mit n-Butyllithium in Äther entsteht fast ausschließlich ($Q_{pn} = 96 : 4$ ^[7], durch



quantitative Chromatographie) (9)-(R)(R)^[6]. Die Methylgruppe der Seitenkette muß nämlich bei der Bildung des (R)(S)-Diastereomeren von (9) über ein Chelat^[8,9] nach „unten“ stehen, was zu erheblicher repulsiver Wechselwirkung mit dem Ferrocen-System führt.

Die Umsetzung von (9)-(R)(R) mit Alkylierungsmitteln (Methyl- und Äthyljodid^[9], Trimethylsilylchlorid^[6]) oder Carbonylverbindungen (Formaldehyd, Benzophenon^[6]) führt zu (10a)–(10e).

(10a): R = CH₃ (Nachbehandlung des Reaktionsgemisches mit Dimethylamin), Ausb. 66%, Chromatographie an Al₂O₃-Aceton/Hexan (1 : 4), K_p = 104–105 °C/0.2 Torr, [α]_D²⁰ = +32.9°, c = 2.4 (Äthanol).

(10b): $R = C_2H_5$ (Nachbehandlung des Reaktionsgemisches mit Dimethylamin), Ausb. 47%, $K_p = 106-107\text{ }^{\circ}C/0.2\text{ Torr}$, $[\alpha]_D^{20} = -16.2^\circ$, $c = 1.7$ (Äthanol).

(10c): $R = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, Ausb. 61%, $R_f = 0.55$ [NH₃-behandeltes SiO₂, Ligroin/Isopropanol (20 : 1)], $K_p = 103\text{--}104^\circ\text{C}/0.04$ Torr, $[\alpha]_D^{20} = +15.5^\circ$, $c = 1.5$ (Äthanol).

(10d): $\mathbf{R} = \text{HOCH}_2$, Ausb. 58%, Fp = 109–110 °C (Cyclohexan), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +121.5^\circ$, c = 1.4 (Chloroform).

(10e): R = HO(C₆H₅)₂C, Ausb. 52%, Fp = 118–119 °C
 (Methanol), $[\alpha]_D^{20} = -191.6^\circ$, c = 0.5 (Äthanol).

Da Amine vom Typ (10) leicht in andere Ferrocen-Derivate mit planarer oder planarer und zentraler Chiralität umgewandelt werden können^[4,5,9], ermöglicht die asymmetrisch induzierte Metallierung von chiralen tertiären α -Ferrocenyl-alkylaminen allgemein sterisch gezielte Synthesen optisch reiner chiraler Verbindungen der obengenannten Stoffklassen^[10].

Eingegangen am 9. März 1970 [Z 175]

Dr. D. Marquarding und Dr. P. Hoffmann
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

[**] In dieser Zuschrift und in weiteren Mitteilungen der Autoren wird bezüglich der (*R*)(*S*)-Nomenklatur der Metallocene [10, 11] wie folgt verfahren: a) Die (*R*)(*S*)-Nomenklatur wird auf Metallocene mit nicht mehr als zwei Substituenten pro Ring (Ruchsche Klasse *a* [12]) eingeschränkt. Metallocene mit mehr als zwei Substituenten pro Ring sind Chiroide der Klasse *b* [12] und können somit einer links-rechts-Klasseneinteilung, wie der (*R*)(*S*)-Nomenklatur, nicht unterworfen werden (vgl. [10]). b) Der Betrachter blickt entlang der Hauptsymmetriechse (C_5) des Metallocengerüstes auf den disubstituierten Ring. Eine im Uhrzeigersinn, auf dem kürzesten Wege ($1 \rightarrow 2$ bzw. $1 \rightarrow 3$), abnehmende (bzw. zunehmende) sequentielle Priorität [10] der Substituenten entspricht der (*R*)-Konfiguration (bzw. (*S*)-Konfiguration). c) Im Falle von Chiroiden mit mehreren Arten von Chiralitäts-Elementen werden diese in der Reihenfolge zentral, axial, planar bezeichnet. Beispielsweise bezieht sich in (*10c*)-(*R*)(*S*) das (*R*) auf das Chiralitätszentrum der Seitenkette und das (*S*) auf die Ligandenfolge der Chiralitätsebene des Ferrocenkerns.

- [1] *I. Ugi*, Angew. Chem. 74, 9 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 8 (1962).
 - [2] *I. Ugi*, Rec. chem. Progr. 30, 289 (1969).
 - [3] *H. Herlinger, H. Kleimann, K. Offermann, D. Rücker u. I. Ugi*, Liebigs Ann. Chem. 692, 94 (1966); *I. Ugi, K. Offermann, H. Herlinger u. D. Marquarding*, ibid. 709, 1 (1967); *I. Ugi u. G. Kaufhold*, ibid. 709, 11 (1967).
 - [4] *D. Marquarding, P. Hoffmann, H. Heitzer u. I. Ugi*, J. Amer. chem. Soc. 92, 1969 (1970).
 - [5] *G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch u. I. Ugi*, Angew. Chem. 82, 77 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 64 (1970).
 - [6] *D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann u. I. Ugi*, J. Amer. chem. Soc., im Druck.
 - [7] *I. Ugi*, Z. Naturforsch. 20b, 405 (1965).
 - [8] *D. W. Slocum, T. R. Engelmann, C. Ernst, C. A. Jennings, W. Jones, B. Koonsvitsky, J. Lewis u. P. Shenkin*, J. chem. Educat. 46, 144 (1969); *T. Aratani, T. Gonda u. H. Nozaki*, Tetrahedron Letters 1969, 2265.
 - [9] *H. Klusacek, D. Marquarding u. I. Ugi*, noch unveröffentlicht.
 - [10] Vgl. *K. Schlägl* in *N. L. Allinger u. E. L. Eliel: Topics in Stereochemistry*. Wiley, New York 1967, Bd. I, S. 39.
 - [11] *R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog*, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 385 (1966).
 - [12] *E. Ruch*, Theoret. chim. Acta 11, 183 (1968)

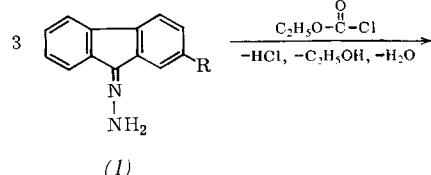
Eine ungewöhnliche Reaktion von Fluorenon-hydrazenen

Von Joachim Gante und Günther Mohr [*]

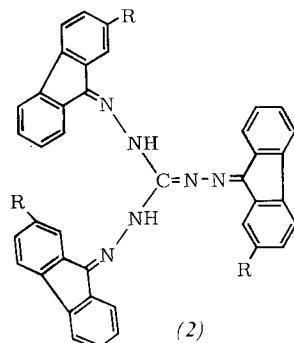
Die Umsetzung von Fluorenon-hydrazon (*1a*)^[1] bzw. 2-Chlor-fluorenon-hydrazon (*1b*)^[2] mit Chlorkohlensäureäthylester in wasserfreiem Essigester in Gegenwart von Triäthylamin (Molverhältnis 1 : 1 : 1) ergab nicht — wie erwartet — die Carbazinsäureester, sondern *N,N',N''-Tris(fluorenylli-, denamino)guanidin* (*2a*) (Ausb. 46%, Zers.-P. = 300 °C, braunrote Kristalle) bzw. *N,N',N''-Tris(2-chlor-fluorenylli-, denamino)guanidin* (*2b*) (Ausb. 25%, Zers.-P. = 340 °C, braunrote Kristalle).

(2a) und (2b) sind in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Umkristallisation eignet sich Dimethylformamid. Die Konstitution von (2a) und (2b) ergibt sich aus Analyse und IR-Spektrum. Ein chemischer Strukturbeweis gelang durch Erhitzen von Triaminoguanidinhydrochlorid^[3] mit Fluoren (Molverhältnis 1 : 3) in Äthanol/konz. Salzsäure (7 : 1), wobei ein nach Analyse und IR-Spektrum mit (2a) identisches Produkt entstand.

[*] Dr. D. Marquarding, Dr. H. Klusacek, G. Gokel, B. S.,
Dr. P. Hoffmann und Prof. Dr. I. Ugi
Department of Chemistry,
University of Southern California,
Los Angeles, Calif. 90007 (USA)



(a), R = H
(b), R = Cl



Es gelang nicht, aus anderen Hydrazonen wie Benzaldehyd-, p-Nitro-benzaldehyd- und Benzophenon-hydrazone die (2a) und (2b) entsprechenden Produkte auf analogem Wege zu synthetisieren. Hier entstanden kompliziertere Gemische.

Eingegangen am 12. März 1970 [Z 177]

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Gante und Dr. G. Mohr
Forschungslaboratorium der Firma E. Merck
61 Darmstadt, Frankfurter Straße 250

[1] H. Wieland u. A. Roseeu, Liebigs Ann. Chem. 381, 231 (1911).

[2] N. Latif u. N. Mishriky, Canad. J. Chem. 42, 2893 (1964).

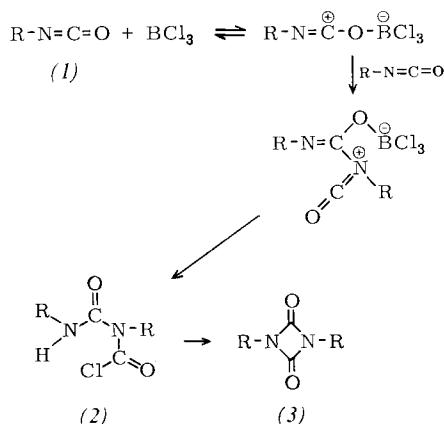
[3] G. Pellizzari u. A. Gaiter, Gazz. chim. ital. 44, II, 79 (1914).

Neues Verfahren zur Darstellung von 1,3-Diazetidindionen^[1]

Von Herbert Helfert und Egon Fahr [*]

1,3-Diazetidindione (Uretidindione) (3) wurden bisher durch Dimerisation von Isocyanaten (1) dargestellt. Wie wir fanden, ist die Synthese dieser auch technisch interessanten Verbin-

dungen auch durch Cyclisierung von Aliphansäurechloriden (2) möglich. Die bisher nicht zugänglichen *aromatisch*-substituierten^[2] Aliphansäurechloride (2) erhielten wir durch Umsetzen von (1) mit BCl_3 ^[3].



Aliphansäurechloride (2)

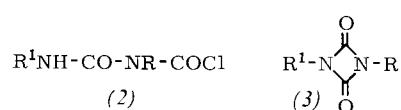
Bei -60°C wird in 100 mmol Isocyanat (1), gelöst in 200 ml wasserfreiem Toluol oder wasser- und alkoholfreiem CHCl_3 , gasförmiges BCl_3 (N_2 -Strom) im Überschuß eingeleitet. Nach 4 Std. Rühren bei 0°C wird der Ansatz mit 100 ml Eiswasser versetzt und von der Borsäure abfiltriert^[4]. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit dem Lösungsmittel extrahiert (s. Tabelle).

Diazetidindione (3)^[5]

2.5 mmol (2a)–(2g) in 60 ml wasserfreiem Toluol oder (2i) bis (2m) in 100 ml wasser- und alkoholfreiem CHCl_3 werden mit 10 ml Pyridin versetzt und durch Eingießen in Eiswasser, Ansäuern mit konz. HCl sowie zweimalige Extraktion der wäßrigen Phase mit je 30 ml CHCl_3 aufgearbeitet.

Bei der Umsetzung von aliphatisch- [z. B. (2a)] oder aliphatisch/aromatisch-substituierten Aliphansäurechloriden [z. B. (2n)]^[7] geht das Pyridin unter Bildung komplexer Produkte^[1]

Tabelle. Aliphansäurechloride (2) [4, 5] und Diazetidindione (3) [5].



Nr.	R	R^1	(2) [a]		(3) [c]			Ausb. [%] [d] [6]
			Fp (°C)	Ausb. [%]	Temp. (°C)	Zeit (h)	Fp (°C)	
(a)	C_6H_5	C_6H_5	120–122	70	20	12	176–177	95
(b)	$\text{o-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{o-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	100–102	55	–16	18	131–132	43
(c)	$\text{m-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{m-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	[b]	60	20	18	163–164	65
(d)	$\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	117–119	57	20	18	180–181	70
(e)	$\text{o-Cl-C}_6\text{H}_4$	$\text{o-Cl-C}_6\text{H}_4$	99–101	70	–16	10	141–142	35
(f)	$\text{m-Cl-C}_6\text{H}_4$	$\text{m-Cl-C}_6\text{H}_4$	86–88	53	20	10	173–174	66
(g)	$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4$	$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4$	138–139	54	20	10	176–177	63
(h)	$\text{o-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{o-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	170–171	36				
(i)	$\text{m-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{m-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	134–135	42	50	0.1	183–185	45
(j)	$\text{p-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{p-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	170–171	24	50	0.1	203 (Zers.)	52
(k)	p-Biphenyl	p-Biphenyl	168–169	55	20	4	240–241	78
(l)	α -Naphthyl	α -Naphthyl	135–136	60	20	6	181–182	42
(m)	β -Naphthyl	β -Naphthyl	152–153	31	20	4	210–211	75
(n)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	C_6H_5			20 [e]	≈ 150	63–64	43
(o)	CH ₃	CH ₃						

[a] (2a)–(2g) wurden in Toluol, (2h)–(2m) in CHCl_3 dargestellt.

[b] (2c) konnte nicht zur Kristallisation gebracht und analysenrein erhalten werden.

[c] Einige Diazetidindione (3) sind bereits in der Literatur (dargestellt durch Isocyanat-, Dimerisations-), allerdings mit von unseren Fp. abweichenden Werten, beschrieben worden. Da die Isocyanat-Reaktion im Gegensatz zur Aliphansäurechlorid-Cyclisierung auch zu höhermolekularen Produkten (z. B. trimeren Isocyanaten) führen kann, ist in diesen Fällen anzunehmen, daß die Bearbeiter höhermolekulare Produkte oder deren Gemische mit (3) erhalten haben.

[d] Um optimale Ausbeuten zu erhalten, empfiehlt es sich, die Abnahme der Aliphansäurechlorid-Bande bei ca. 1740 cm^{-1} zu verfolgen.

[e] Umsetzen von 2.8 mmol (2n) in 50 ml wasser- und alkoholfreiem CHCl_3 mit 10 ml 2,6-Lutidin.