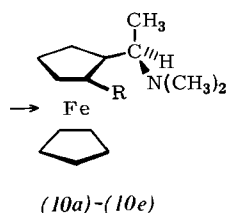
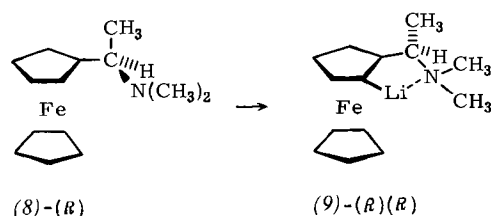


Solche chiralen Ferrocen-Derivate^[**] mit planarer oder planarer und zentraler Chiralität lassen sich durch *konfigurationsbestimmende*^[6] stereoselektive Metallierung chiraler tertiärer α -Ferrocenyl-alkylamine aufbauen, wie das Beispiel der Synthese von (10a)–(10e) aus (8) zeigt. Beide Antipoden 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, $[\alpha]_D^{20} = +32.9^\circ$, c = 2.4 (Äthanol).

(10b): R = C₂H₅ (Nachbehandlung des Reaktionsgemisches mit Dimethylamin), Ausb. 47%, K_p = 106–107 °C/0.2 Torr, $[\alpha]_D^{20} = -16.2^\circ$, c = 1.7 (Äthanol).

(10c): R = (CH₃)₃Si, Ausb. 61%, R_f = 0.55 [NH₃-behandeltes SiO₂, Ligroin/Isopropanol (20 : 1)], K_p = 103–104 °C/0.04 Torr, $[\alpha]_D^{20} = +15.5^\circ$, c = 1.5 (Äthanol).

(10d): R = HOCH₂, Ausb. 58%, Fp = 109–110 °C (Cyclohexan), $[\alpha]_D^{20} = +121.5^\circ$, 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, 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)

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 Hauptsymmetrieachse (C₂) des Metallocengerüsts 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. Schlögl 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).

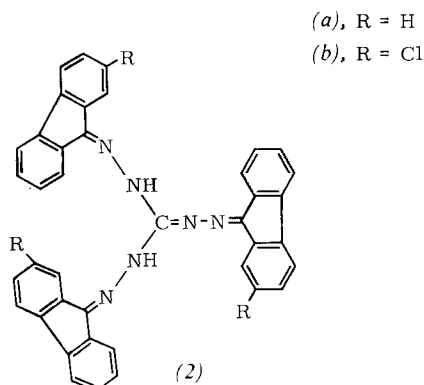
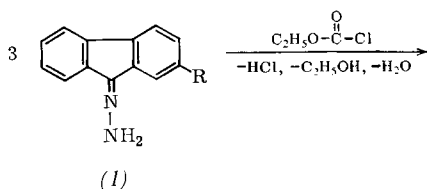
[12] E. Ruch, Theoret. chim. Acta 11, 183 (1968).

Eine ungewöhnliche Reaktion von Fluorenon-hydrazonen

Von Joachim Gante und Günther Mohr^[*]

Die Umsetzung von Fluorenon-hydraxon (1a)^[1] bzw. 2-Chlor-fluorenon-hydraxon (1b)^[2] mit Chlorkohlensäure-äthylester in wasserfreiem Essigester in Gegenwart von Triäthylamin (Molverhältnis 1 : 1 : 1) ergab nicht — wie erwartet — die Carbazinsäureester, sondern N,N',N''-Tris(fluorenyli-, denamino)guanidin (2a) (Ausb. 46%, Zers.-P. = 300 °C, braunrote Kristalle) bzw. N,N',N''-Tris(2-chlor-fluorenyli-, 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 Fluorenon (Molverhältnis 1 : 3) in Äthanol/konz. Salzsäure (7 : 1), wobei ein nach Analyse und IR-Spektrum mit (2a) identisches Produkt entstand.



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. Roseu, Liebigs Ann. Chem. 381, 231 (1911).

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

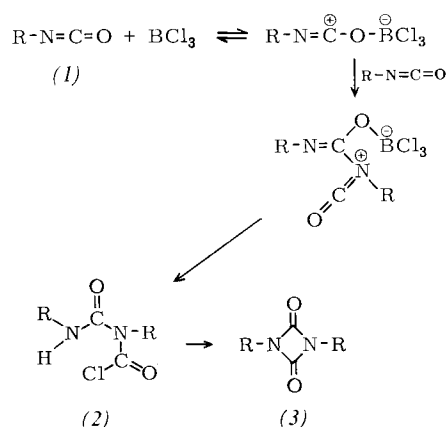
[3] G. Pellizzari u. A. Gaiter, Gazz. chim. ital. 44, II, 79 (1914).

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 Verbindungen

auch durch Cyclisierung von Allophansäurechloriden (2) möglich. Die bisher nicht zugänglichen aromatisch-substituierten^[2] Allophansäurechloride (2) erhielten wir durch Umsetzen von (1) mit BCl₃^[3].



Allophansäurechloride (2)

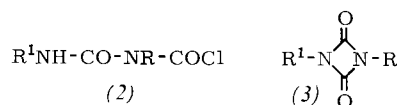
Bei -60 °C wird in 100 mmol Isocyanat (1), gelöst in 200 ml wasserfreiem Toluol oder wasser- und alkoholfreiem CHCl₃, gasförmiges BCl₃ (N₂-Strom) im Überschuß eingeleitet. Nach 4 Std. Rühren bei 0 °C wird der Ansatz mit 100 ml Eiswasser versetzt und von der Borsäure abfiltriert^[4]. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit dem Lösungsmittel extrahiert (s. Tabelle).

Diazetidindione (3)^[6]

2,5 mmol (2a)–(2g) in 60 ml wasserfreiem Toluol oder (2i) bis (2m) in 100 ml wasser- und alkoholfreiem CHCl₃ 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 CHCl₃ aufgearbeitet.

Bei der Umsetzung von aliphatisch- [z. B. (2o)] oder aliphatisch/aromatisch-substituierten Allophansäurechloriden [z. B. (2n)]^[7] geht das Pyridin unter Bildung komplexer Produkte^[11]

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



Nr.	R	R ¹	(2) [a]		Temp. (°C)	Zeit (h)	(3) [c]	
			Fp (°C)	Ausb. (%)			Fp (°C)	Ausb. (%) [d] [6]
(a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	120–122	70	20	12	176–177	95
(b)	<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	100–102	55	-16	18	131–132	43
(c)	<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	[b]	60	20	18	163–164	65
(d)	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	117–119	57	20	18	180–181	70
(e)	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄	99–101	70	-16	10	141–142	35
(f)	<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄	<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄	86–88	53	20	10	173–174	66
(g)	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	138–139	54	20	10	176–177	63
(h)	<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	170–171	36				
(i)	<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	134–135	42	50	0.1	183–185	45
(j)	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	170–171	24	50	0.1	203 (Zers.)	52
(k)	<i>p</i> -Biphenyl	<i>p</i> -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)	C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅			20 [e]	\approx 150	63–64	43
(o)	CH ₃	CH ₃						

[a] (2a)–(2g) wurden in Toluol, (2h)–(2m) in CHCl₃ dargestellt.

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

[c] Einige Diazetidindione (3) sind bereits in der Literatur (dargestellt durch Isocyanat-„Dimerisation“), allerdings mit von unseren Fp. abweichenden Werten, beschrieben worden. Da die Isocyanat-Reaktion im Gegensatz zur Allophansäurechlorid-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 Allophansäurechlorid-Bande bei ca. 1740 cm⁻¹ zu verfolgen.

[e] Umsetzen von 2,8 mmol (2n) in 50 ml wasser- und alkoholfreiem CHCl₃ mit 10 ml 2,6-Lutidin.