

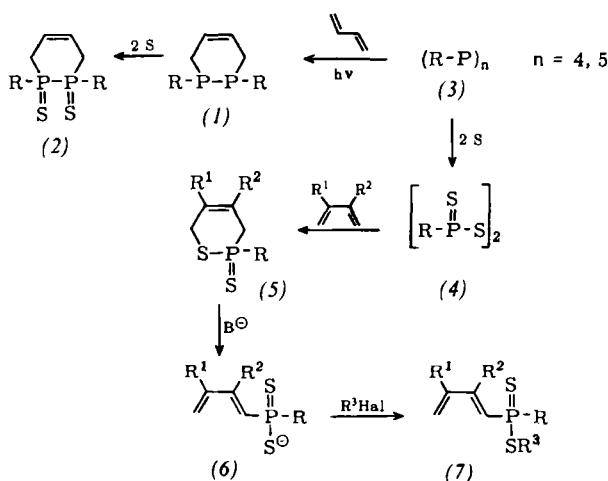
Die Isomerisierung von (3) zu (4) geschieht unter 1,2-Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts. Dabei entsteht aus einem der beiden Siebenringe ein Sechsring, welcher über das Allylsystem C^{6,7,8} und eine Zweizentrenbindung (von C⁹) an eine Fe(CO)₃-Gruppe koordiniert ist^[1]. Eine weitere 1,2-Umlagerung, unter Ausbildung einer Bindung zwischen C² und C⁹ zu dem schon bekannten 9,10-Dihydronaphthalin-[Fe(CO)₃]₂ (5)^[9], wurde beim Erwärmen von (4) bis 180°C nicht beobachtet. (4) ist somit kein Zwischenprodukt der bei 180°C thermisch induzierten Isomerisierung von Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-[Fe(CO)₃]₂^[9] zu (5).

Eingegangen am 3. Dezember 1970,
in veränderter Form am 18. Dezember 1970 [Z 343c]

Cycloadditionen mit Dithiophosphonsäure-anhydriden; Bildung von Dien-dithiophosphinsäuren

Von A. Ecker, Immo Boie und Ulrich Schmidt^[1]

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die photochemische Reaktion zwischen Cyclophosphinen und Dienen^[1,2] behandeln wir das Reaktionsprodukt mit Schwefel, um die gebildeten 3,6-Dihydro-1,2-diphosphorine (1) als stabile Disulfide (2) zu charakterisieren. Dabei bildete nicht umgesetztes Cyclophosphin (3) ein Dithiophosphonsäureanhydrid (4), welches sich an überschüssiges Dien zum sechsgliedrigen Heterocyclicus (5) addierte. Die Reaktion erwies sich als fast allgemein anwendbar. Zur Addition erhitzt man das – meist aus Thiophosphonsäuredichlorid und H₂S leicht zugängliche^[3] – Dithioanhydrid mit einem Überschuß des Dienes mehrere Stunden im Autoklaven auf ca. 100°C.



(5)	R	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Fp (°C)	Kp (°C)/Torr
(a)	Phenyl	H	H	65	70	
(b)	Phenyl	H	CH ₃	88	33	
(c)	Phenyl	CH ₃	CH ₃	90	62	
(d)	Cyclohexyl	H	H	75	51	
(e)	Cyclooctyl	H	H	76	61	
(f)	Methyl	H	CH ₃	76	60	107/0,01
(g)	Isopropyl	H	H	86		101/0,015
(h)	Thienyl	H	H	70		160/0,001
(i)	Thienyl	H	CH ₃	81	39	
(j)	Thienyl	CH ₃	CH ₃	82	85	
(k)	Isobutyl	H	H	97		135/0,4
(l)	Isobutyl	CH ₃	CH ₃	53		144/0,4

Die Struktur der Addukte wurde aus den NMR-Spektren abgeleitet. (5f) in CCl₄: Multiplett bei δ = 1,89 (3H), Dubletts (J = 13 Hz) bei δ = 1,99 (3H) und 2,80 (2H), ein Dublett (J = 13 Hz) mit Feinaufspaltung bei δ = 3,54 (2H) und ein Multiplett bei δ = 5,86 (1H). Die 5-Stellung der Methylgruppe folgt

aus dem Fehlen von γ-Kopplung mit dem Phosphor. Derartige Kopplungen werden bei 4-Methylgruppen, z. B. bei (5c) und (5j) beobachtet.

Mit starken Basen im aprotischen Milieu (z. B. NaH in Di-glym) wurde nach primärer Metallierung der Ring zu Dien-dithiophosphinsäuren (6) gespalten, die sich in situ mit Alkyhalogeniden zum Ester (7) umsetzen ließen.

Synthese von (5j)

30 g Thiophen-2-dithiophosphonsäureanhydrid^[4] und 50 ml 2,3-Dimethylbutadien werden im Autoklaven 2 Stunden auf 100°C erhitzt. Das Produkt kristallisiert in der Kälte aus. Nach Umlösen aus Essigester 36 g farblose Kristalle, Fp = 85°C.

Aufspaltung von (5j) mit NaH und Veresterung der Butadien-dithiophosphinsäure (6j)

5,2 g (5j) und 0,5 g NaH in 60 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyäthan werden 2 Stunden bei 75°C gerührt. In die Lösung läßt man 4 g p-Nitrobenzylbromid in 50 ml Äther laufen. Vom NaBr wird sofort abfiltriert. Man engt die Lösung auf 20 ml ein und saugt nach mehreren Tagen das Produkt ab. Durch Umkristallisieren aus Äther gewinnt man 3,8 g p-Nitrobenzyl-P-(2,3-dimethylbutadienyl)-P-(2-thienyl)dithiophosphinat (7j).

Eingegangen am 16. Februar 1970 [Z 336]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. A. Ecker, Dr. I. Boie und Prof. Dr. U. Schmidt
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)

- [1] U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroth, R. Schröer u. H. F. Grützmacher, Chem. Ber. 101, 1381 (1968).
- [2] U. Schmidt u. I. Boie, Angew. Chem. 78, 1061 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1038 (1966).
- [3] P. E. Newall, J. P. Chupp u. L. C. D. Groenweghe, J. Org. Chem. 27, 3829 (1962); R. Kölln u. G. Schrader, DBP 1 099 535 (1961).
- [4] H. Hivai u. H. Yoshioka, DOS 1806 105 (1969), Sumitomo Chemical Co.; Chem. Abstr. 71, 50 213 (1969).

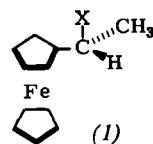
Retentive nucleophile Substitutionen an (R)-α-Ferrocenyläthyl-acetat

Von George W. Gokei und Ivar K. Ugi^[1]

Umsetzungen von Carbonsäure-estern mit Nucleophilen führen im allgemeinen unter additivem Angriff des Nucleophils an der Carbonylgruppe und anschließender Eliminierung des Alkoxy-Restes^[1] zur Spaltung der Acyl-Alkoxy-Bindung. Kürzlich zeigten Richards et al.^[2], daß die Athanolyse von α-Ferrocenyläthyl-acetat 1-Äthoxy-1-ferrocenyläthan und Essigsäure liefert. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß die Ester-Solvolyse nach einem anderen als dem üblichen Mechanismus abläuft.

Unser Interesse am α-Ferrocenyläthyl-System röhrt daher, daß es als Modell für optisch aktive Amin-Komponenten bei stereoselektiven Vier-Komponenten-Peptid-Synthesen^[3] dienen kann. Bei dieser Synthese ist es notwendig, die durch die Amin-Komponente eingeführte Hilfsgruppe vom Vier-Komponenten-Kondensationsprodukt so abzuspalten, daß sich die chirale Amin-Komponente in der ursprünglichen Konfiguration zurückgewinnen läßt. Die beobachtete Konfigurationsstabilität des chiralen α-Ferrocenyläthyl-Carboniumions^[4] führt zu den nachstehend beschriebenen Umsetzungen.

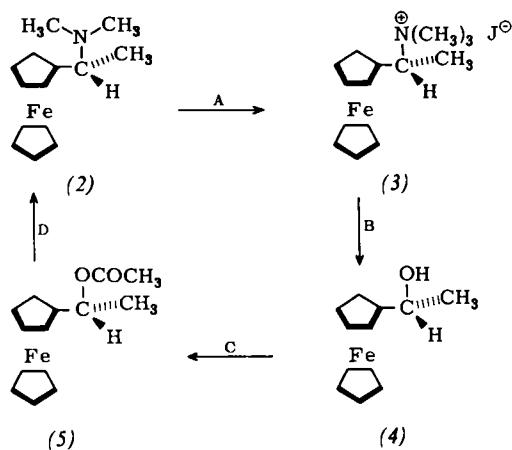
Da α-Ferrocenyläthyl-Verbindungen (1) mit einer starken Austrittsgruppe, z. B. X = Cl^[5], eine ausgeprägte Tendenz zur



Eliminierung von HX, unter Bildung von Vinyl-ferrocen haben, suchten wir nach einer Möglichkeit, die Umwandlung

(1), X = OH, \longrightarrow (1), X = NH₂

mit guter Ausbeute auszuführen. Wir fanden, daß der Reaktionszyklus A \rightarrow D auf allen Stufen mit guter Ausbeute und unter völliger Erhaltung der Konfiguration durchführbar ist.



(2), Darstellung und Antipoden-Spaltung [6]: $[\alpha]_D^{25} = +14.1^\circ$ (c = 1.5, Äthanol); nach Durchlaufen des Reaktionszyklus: $[\alpha]_D^{25} = +14^\circ$ (c = 2.3, Äthanol).

(3): $[\alpha]_D^{25} = +40.8^\circ$ (c = 1.2, Methylcellosolve) [5].

(4): $[\alpha]_D^{25} = -28.9^\circ$ (c = 1.7, Benzol).

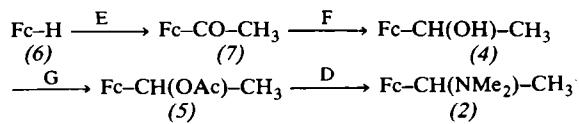
(5): $[\alpha]_D^{25} = -27.1^\circ$ (c = 1.4, Äthanol).

A: Lit. [9]; B: 15 Std. Röhren in 1:1 wäsr. Acetonitril bei ca. 20°C [7], Ausbeute: 90%; C: Lit. [8]; D: 15 bis 20 Std. Röhren bei ca. 20°C mit 5 Äq. Dimethylamin in wäsr. Methanol, Ausbeute: 84%.

Die Umsetzung (4) \rightarrow (5) \rightarrow (2) ist außerdem für die Synthese von (2), einer Schlüssel-Substanz für die Stereochemie der Ferrocen-Derivate, wichtig. Unseres Wissens ist (2) das einzige Ferrocen-Derivat, das bei der Racemat-Spaltung beide Antipoden mit guter Ausbeute liefert; (2) läßt sich mit hoher Stereoselektivität in Ferrocen-Derivate mit einer Chiralitäts-Ebene überführen [6].

Da der Ersatz der Acetoxy-Gruppe durch die Dimethylamino-Gruppe mit vorzüglicher Ausbeute verläuft, bietet diese Reaktion bei der Synthese von (2) aus (4) eine günstige Alternative zur Phosgen-Methode [6].

Wir fanden, daß die Darstellung des Acetats (5) durch Kochen unter Rückfluß von (4) mit 5 Äquivalenten Essigsäure und Auskreisen des Reaktionswassers der beschriebenen Synthese^[8] vorzuziehen ist.



Fc = C₁₀H₁₀Fe; E: Acetylchlorid, Aluminiumchlorid in Methylenchlorid, 2 Std. bei 0°C [9], Ausbeute: 95%; F: Na-dihydridobis(methoxy-äthyl)aluminat [10] in Benzol (1 M), 1 Std., Ausbeute: 90%; G: kochen mit 5 Äq. Essigsäure in Benzol, 3 Std., Ausbeute: 96%.

Der Ersatz der Acetoxygruppe in (5) mit Ammoniak unter Bildung von (1), X = NH₂, verläuft nur mit 45% Ausbeute. Entsprechende Versuche mit anderen leicht zugänglichen, stabilen Estern des α-Ferrocenyläthanols sind im Gange.

Eingegangen am 23. Dezember 1970 [Z 337]

[*] G. W. Gokel und Prof. Dr. I. K. Ugi

Department of Chemistry

University of Southern California

University Park, Los Angeles, Cal. 90007 (USA)

[1] M. L. Bender, Chem. Rev. 60, 53 (1960).

[2] J. H. Richards u. E. A. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3484 (1959); E. A. Hill u. J. H. Richards, ibid. 83, 3840 (1961); 83, 4216 (1961).

[3] I. Ugi, Rec. Chem. Progr. 30, 289 (1969); G. Gokel, P. Hoffmann, H. Kleimann, H. Klusacek, G. Lüdke, D. Marquarding u. I. Ugi in I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971, Kap. 9.

[4] 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).

[5] R. A. Benkeser u. W. P. Fitzgerald, J. Org. Chem. 26, 4179 (1961).

[6] D. Marquarding, P. Hoffmann, H. Klusacek, G. Gokel u. I. Ugi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5389 (1970).

[7] M. J. Nugent, R. E. Carter u. J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6145 (1969).

[8] F. S. Arimoto u. A. C. Haven, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6295 (1955).

[9] Mehrere Darstellungsmethoden für Acetylferrocen mit Ausbeuten zwischen 50 und 90% sind bekannt: M. Rosenblum u. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5443 (1958), beschreiben die Darstellung von (7) mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, ohne die Ausbeute anzugeben. Siehe auch in M. Dub: Organometallic Compounds. Springer, New York 1966, Bd. I, S. 285.

[10] M. Capka, V. Chvalovsky, K. Kochloefl u. M. Kraus, Collect. Czech. Chem. Commun. 34, 118 (1969); Aldrich Chemical Co., Red-Al product bulletin, no. 15, 109-2.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Entwicklungstendenzen der Polyurethan-Chemie

Von Helmut Piechota^{*1}

Die Entdeckung des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens als Aufbauprinzip für makromolekulare Stoffe hat in wenig mehr als 30 Jahren zu einer Fülle von hochwertigen synthetischen Materialien geführt: PUR-Elastomere, im Gieß- oder Sprühverfahren angewendet, oder nach den Methoden des Spritzgießens und der Extrusion verarbeitet, sind heute weit verbreitet. Das gleiche gilt für DD-Lacke, für PUR-Textilbeschichtungen, für PUR-Syntheseleder, für Klebstoffe, für PUR-Synthetefasern und Schaumstoffe. (PUR hat sich als Abkürzung für Polyurethan eingeführt.)

Die Herstellung der PUR-Ausgangsmaterialien (Polyisocyanate, Polyäther, Polyester) erfolgt heute großtechnisch und setzt genaue Kenntnis der für die Eigenschaften des daraus her-

gestellten Polyurethans wesentlichen Strukturparameter voraus. Die Grundkomponenten werden unter kontrollierten Bedingungen in einem Schritt oder nach dem Prepolymer-Verfahren zum Polyurethan umgesetzt. Durch gezielte Auswahl der Rohstoffe und gesteuerte Umsetzung erhält man PUR-Produkte mit definierten, vorherbestimmten Eigenschaften: Polyurethane sind Kunststoffe nach Maß.

Die wichtigsten PUR-Produkte sind die Schaumstoffe, die sich in allen Härtetevarianten erzeugen lassen. 1970 wurden weltweit mehr als $1 \cdot 10^6$ t hergestellt. Weiche PUR-Schaumstoffe dienen – in Gestalt konfektionierter, kontinuierlich gefertigter Blockware oder formgeschäumt – als Polstermaterialien, Matratzen, Automobilsitze u. a. mehr. Neue Entwicklungen gelten hier selbstverlöschenden Schaumstoffen mit permanentem Flammenschutz sowie den „Kältschaumstoffen“. Letztere ergeben