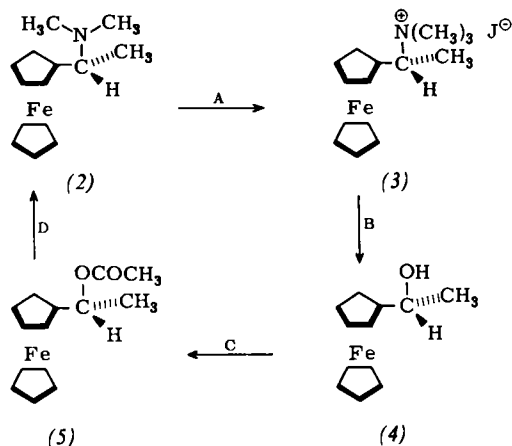


Eliminierung von HX, unter Bildung von Vinyl-ferrocen haben, suchten wir nach einer Möglichkeit, die Umwandlung

(1), $X = OH$, \longrightarrow (1), $X = NH_2$

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).

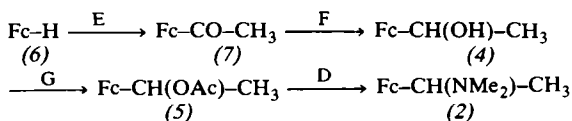
(5): $[\alpha]_D^{25} = -27.1^\circ$ ($c = 1.4$, Äthanol).

A: Lit. [9]; B: 15 Std. Rühren in 1:1 wäbr. Acetonitril bei ca. $20^\circ C$ [7], Ausbeute: 90%; C: Lit. [8]; D: 15 bis 20 Std. Rühren bei ca. $20^\circ C$ mit 5 Äq. Dimethylamin in wäbr. 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 = $C_{10}H_7Fe$; E: Acetylchlorid, Aluminiumchlorid in Methylencchlorid, 2 Std. bei $0^\circ C$ [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), $X = NH_2$, verläuft nur mit 45% Ausbeute. Entsprechende Versuche mit anderen leicht zugänglichen, stabilen Estern des α -Ferrocenyläthanol 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. Kochloeff 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[*]

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-Synthesefasern 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 Härtevarianten 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 „Kaltschaumstoffen“. Letztere ergeben

Formteile mit latexschaumähnlichen Eigenschaften, die rasch Eingang finden in die Herstellung von Automobilsitzen und von Sitzmöbeln.

Harte PUR-Schaumstoffe sind ausgezeichnete Isoliermaterialien. Nahezu alle europäischen Kühlmöbel sind damit isoliert, darüber hinaus zahlreiche Tiefkühltransporter, Fernwärmeleitungen, Kühlhäuser, Flachdächer u. a. m. Besondere Bedeutung kommt in Zukunft der Sandwich-Technik zu, d. h. der Kombination von festigkeitsbildenden Deckschichten mit Kernlagen aus hartem PUR-Schaumstoff, für die es bereits zahlreiche Beispiele industrieller Nutzung gibt. Mit zunehmender Anwendung im Hochbau wird die Frage des Flamm-schutzes immer wichtiger: Neue Entwicklungen haben die Trimerisierung von polymerem Diphenylmethandiisocyanat bei gleichzeitigem Verschäumen ermöglicht. Die resultierenden Polyisocyanuratschaumstoffe sind schwerentflammbar nach DIN 4102.

PUR-Strukturschaumstoffe werden auf dem Wege des Formschäumens hergestellt. Durch besondere chemische und verfahrenstechnische Maßnahmen entsteht aus demselben Reaktionsgemisch in einem Arbeitsgang ein Formteil mit massiver Außenhaut, die graduell in einen mikroporösen Kern übergeht. PUR-Strukturschaumstoffe in weicher und halbharter Einstellung finden vielfältige Anwendung als Automobil-Sicherheitsteile (z. B. Armlehnen, Armaturenbrettpolster, Stoßstangen), aber auch für leichtgewichtige Schuhsohlen, die direkt an den Schuhschaft angeschäumt werden können. Harte PUR-Strukturschaumstoffe sind aufgrund ihres sandwichartigen Aufbaus neuartige Konstruktionswerkstoffe, die sich zur Herstellung auch großflächiger, großvolumiger Formteile eignen. Diese Materialien haben sich erfolgreich durchgesetzt, z. B. in der Möbelindustrie, im Gehäusebau und in der Sportgeräteindustrie.

Wohl an keiner Stelle auf dem Kunststoffgebiet sind Chemie und Verfahrenstechnik so eng miteinander verbunden wie bei den Polyurethanen. Die Chemie widmet sich in zunehmendem Maße anderen Reaktionen der Isocyanatgruppe (z. B. Trimerisierung), während die Verfahrenstechnik neue Wege der Verarbeitung sucht (z. B. Strukturschaumstoffe). Das führt zu neuen Materialien mit neuartigen Eigenschaften für neue Einsatzgebiete (z. B. Agrarschaumstoffe). 30 Jahre PUR-Chemie sind demnach nicht Endpunkt, sondern Meilenstein auf dem Weg einer weiterführenden Entwicklung.

[GDCh-Ortsverband Dortmund, am 15. Dezember 1970]
[VB 266]

[*] Dr. H. Piechota
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

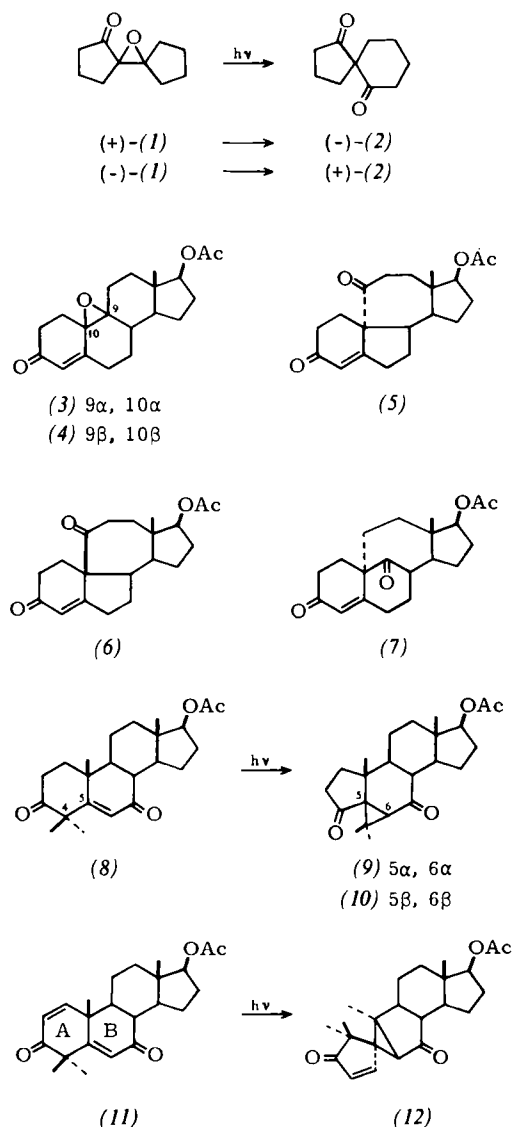
Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Steroidketon-Photochemie

Von Kurt Schaffner^[*]

Die Steroide sind eine chemisch leicht modifizierbare Verbindungskategorie, die sich zum Studium verschiedenster struktureller Aspekte von photoinduzierten Prozessen anbietet. In Kombination mit ergänzenden Untersuchungen an kleineren Modellverbindungen eignen sich Steroide oft ausgezeichnet zur Analyse des sterischen Verlaufs von Photoisomerisierungen.

Die Umlagerung von α,β -Epoxyketonen zu β -Diketonen ist durch eine photolytische Spaltung der C–O-Bindung und eine anschließende $\beta \rightarrow \alpha$ -Alkylwanderung formuliert worden^[1]. Die Reversibilität des photochemischen Primärschritts wurde mit der α -Epimerisierung des exocyclischen Oxirans der diastereoisomeren Pulegonepoxide nachgewiesen^[2]. Die Isomerisierung der Epoxyketone (+)-(1) und (-)-(1) zu den enantiomeren Spirodiketonen (2) dokumentiert nun aber, daß der zweite Schritt rasch genug sein kann, um mit der Rotation um die

C α –C β -Bindung im Primärprodukt zu konkurrieren^[3]. Resultate mit 3-Oxo-4,5-oxido-Steroiden hatten gezeigt, daß die $\beta \rightarrow \alpha$ -Alkylverschiebungen einer stereoelektronischen Kontrolle unterliegen, welche Selektivität bezüglich der wandernden Gruppe und Stereospezifität der Umlagerung gewährleistet^[4]. Auch die selektiven Isomerisierungen (3) \rightarrow (5) (bei –65 °C) und (4) \rightarrow (6) + (7) (bei Raumtemperatur) dürften den Einfluß solcher Faktoren reflektieren, der aber für (3) bei höherer Reaktionstemperatur nicht mehr ausreicht, um z. B. auch die Umwandlung (3) \rightarrow (7) zu unterbinden, welche vermutlich über eine zusätzliche Radikal-Zwischenstufe abläuft^[5].



[*] Prof. Dr. K. Schaffner
Laboratorium für Organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätstraße 6 (Schweiz)

- [1] O. Jeger, K. Schaffner u. H. Wehrli, *Pure Appl. Chem.* **9**, 555 (1964).
- [2] C. K. Johnson, B. Dominy u. W. Reusch, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3894 (1963).
- [3] H. J. Wüthrich, A. Siewinski, K. Schaffner u. O. Jeger, unveröffentlichte Resultate. Die Bestimmung der Chiralität von (1) und (2) sowie der optischen Ausbeute der Photolyse (1) \rightarrow (2) ist zur Zeit im Gange.
- [4] H. Wehrli, C. Lehmann, T. Iizuka, K. Schaffner u. O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2403 (1967).
- [5] M. Debono, R. M. Molloy, D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner u. O. Jeger, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 420 (1970); D. Bauer, K. Schaffner u. O. Jeger, unveröffentlichte Resultate.
- [6] S. Domb u. K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 677 (1970).
- [7] S. Domb u. K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1765 (1970).