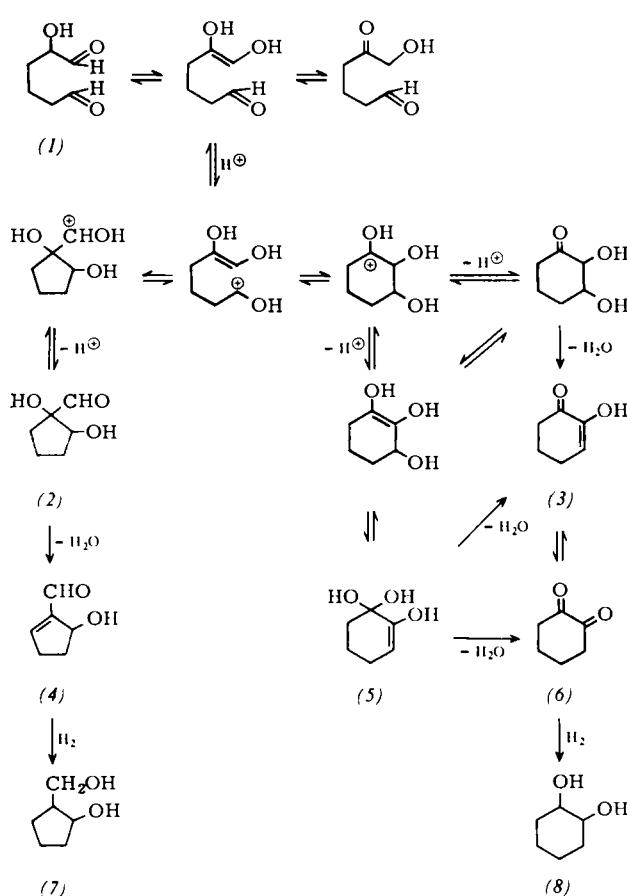


man eine Lösung von (1) einspritzt. (6) kann sich bereits zum Teil bilden, wenn zur Herstellung von (1) eine wässrige Lösung von 3,4-Dihydropyran-2-carbaldehyd erwärmt wird, wie das Dünnschichtchromatogramm des Präparates zeigt.



Somit lassen sich die unterschiedlichen Ergebnisse bei der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Druckhydrierung von (1) dadurch erklären, daß (1) bei diskontinuierlichen Versuchen verhältnismäßig lange, und in relativ hohen Konzentrationen, der Hitze ausgesetzt bleibt und so zum Teil cyclisieren kann, bevor die Hydrierung stattfindet. Tatsächlich bilden sich dann sowohl *cis*- als auch *trans*-1,2-Cyclohexandiole (8) als auch 2-Hydroxycyclopentylmethanol (7), was diesen stufenweisen Vorgang bestätigt. Außerdem wurde bei der Hydrierung von (1) über Kupfer bei 200 °C 1,2-Dihydroxycyclopentylmethanol, also ein Hydrierungsprodukt von (2), gefunden^[6]. Dagegen läßt sich im kontinuierlichen Verfahren die Konzentration von (1) durch sofortige Hydrierung so niedrig halten, daß Ringschlußreaktionen praktisch ausbleiben.

Eingegangen am 24. Oktober 1968 [Z 896]

[*] Dr. H. Mathais und Dr. F. Weiss
Ugine Kuhlmann, Centre de Recherches de Lyon
F-69 Pierre-Bénite (Frankreich)
Dr. J. P. Schirmann
274, Delaware Ave., Buffalo, N.Y. 14202 (USA)

[1] H. Feichtinger u. H. Noeske, Angew. Chem. 80, 42 (1968);
Angew. Chem. internat. Edit. 7, 66 (1968).

[2] J. Mathieu u. A. Allais: Principes de Synthèse Organique.
Masson, Paris 1957, S. 205.

[3] O. Bayer in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1954, Bd. VII/1, S. 245.

[4] Hydratformen, die bekanntlich in der Lösung vorkommen [6], werden der Einfachheit halber nicht berücksichtigt.

[5] G. A. Boswell, US-Pat. 3 265 738 (9. Aug. 1966), Shell Oil Co.; Chem. Abstr. 65, 13 574 (1966).

[6] C. W. Smith: Acrolein. Wiley, New York 1962, S. 200.

Asymmetrische katalytische Hydrierung mit einem homogen gelösten optisch aktiven Phosphin-Rhodium-Komplex^[1]

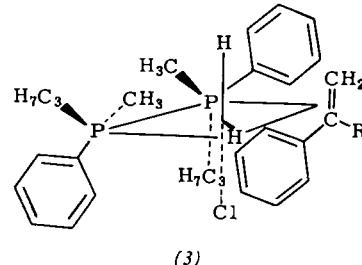
Von L. Horner, H. Siegel und H. Büthe^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir haben kürzlich^[2] darauf hingewiesen, daß mit Hilfe optisch aktiver tertiärer Phosphine als Liganden in Komplexen des einwertigen Rhodiums eine asymmetrische Übertragung von Wasserstoff auf unsymmetrisch substituierte C–C-Doppelbindungen möglich sein sollte. Knowles und Sabacky^[3] haben unter Anwendung der von uns beschriebenen Methode^[2] und mit dem von uns erstmalig^[4] dargestellten optisch aktiven Methyl-phenyl-n-propyl-phosphin Atropasäure in die optisch aktive Hydratropasäure (15% optische Ausbeute) und Itaconsäure in Methylbernsteinsäure (3% optische Ausbeute) übergeführt.

Wir haben in der Zwischenzeit gefunden, daß mit einem in situ aus $[\text{Rh}(\text{1,5-Hexadien})\text{Cl}]_2$ und (*S*)-(+)Methyl-phenyl-n-propyl-phosphin erzeugten Rhodium-Phosphin-Komplex in Benzol bei Normaldruck und Raumtemperatur α -Äthylstyrol zu (*S*)-(+)-2-Phenylbutan (1) (7 bis 8% optische Ausbeute) und α -Methoxystyrol zu (*R*)-(+)-1-Methoxy-1-phenyläthan (2) (3 bis 4% optische Ausbeute) hydriert werden kann.

Unter Zugrundelegung eines α -Chloro-ef-dihydrido-d-olefin-bc-bisphosphin-rhodium-Komplexes (3)^[**] ergibt sich aus konformativen Überlegungen (Methyl- und n-Propylgruppen der beiden Phosphine auf Lücke), daß das Olefin so an den Komplex fixiert wird, daß durch *cis*-Eintritt von Wasserstoff aus α -Äthylstyrol bevorzugt (*S*)-(+)-(1) und aus α -Methoxystyrol bevorzugt (*R*)-(+)-(2) gebildet wird. Mit diesen Modellbetrachtungen stimmt auch die von den amerikanischen Autoren^[3] beobachtete, bevorzugte Bildung der (*S*)-(+)Hydratropasäure aus Atropasäure überein.



Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol $[\text{Rh}-(1,5-\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Cl}]_2$ ^[5] in 20 ml Benzol wird in einer Schüttelente 2,2 $\cdot 10^{-4}$ mol (*S*)-(+)Methyl-phenyl-n-propyl-phosphin unter Wasserstoff zugesetzt. In die homogene gelborangefarbige Lösung werden danach 10^{-2} mol Olefin eingespritzt. Die Reaktion, die 6 bis 8 Stunden dauert, wird gaschromatographisch überwacht. Die Hydrierungsprodukte werden durch Chromatographie an Al_2O_3 (Woelm) vom Rhodiumkomplex getrennt, fraktionierend destilliert, durch NMR-Spektroskopie identifiziert sowie durch ORD-Messungen auf ihre Konfigurationen untersucht.

Eingegangen am 29. November 1968 [Z 902]

[*] Prof. Dr. L. Horner, Dipl.-Chem. H. Siegel und
Dipl.-Chem. H. Büthe
Institut für Organische Chemie der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

[1] 22. Mitteilung über Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung. – 21. Mitteilung: L. Horner u. D. Degner, Tetrahedron Letters 1968, 5889.

[2] L. Horner, H. Büthe u. H. Siegel, Tetrahedron Letters 1968, 4023.

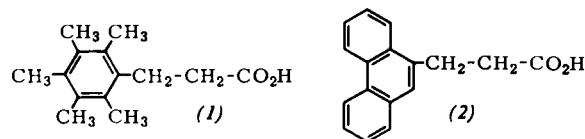
[**] Das Zentralatom Rh im Mittelpunkt des Oktaeders wurde aus Platzgründen weggelassen.

- [3] W. S. Knowles u. M. J. Sabacky, Chem. Commun. 1968, 1445.
[4] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann u. P. Beck, Tetrahedron Letters 1961, 161.
[5] G. Winkhaus u. H. Singer, Chem. Ber. 99, 3602 (1967).

Bildung von Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen als Prinzip für die spezifische Adsorption

Von H. Stetter und J. Schroeder^[*]

Wir haben geprüft, ob sich die Bildung von Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen an Hochmolekularen^[1] für spezifische Adsorptionen in der Chromatographie verwenden lässt. Am besten eigneten sich die Celluloseester der β -Pentamethylphenyl-propionsäure (1) und der β -(9-Phenanthryl)-propionsäure (2)^[2]; die aus mercerisierter Cellulose und den Chloriden der beiden Säuren^[3] hergestellt wurden. Jede Glucoseeinheit ließ sich mit 2–3 mol Säure verestern.



Die neuen Celluloseester ermöglichen eine wesentlich bessere Trennung von aromatischen Nitroverbindungen und von Chinonen als käufliches Cellulosepulver und Kieselgel (Abb. 1 und 2).

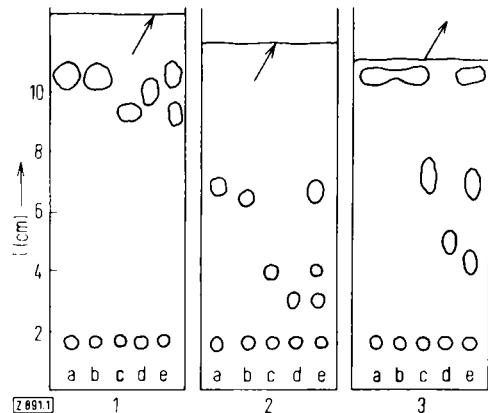


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm von a) m-Nitrotoluol, b) p-Nitrotoluol, c) 2,4-Dinitrotoluol, d) 2,4,6-Trinitrotoluol, e) Gemisch; 1 = MN Kieselgel G, 2 = Cellulosester von (1), 3 = Cellulosester von (2). Fließmittel: Äther/Petroläther/Aceton 50:40:10 v/v. Farbe der Komplexe: gelb-rot.

Außerdem ist die Lage der Substanzen auf der Platte durch die Farbe der entstandenen Donor-Acceptor-Komplexe leicht zu ermitteln. Wir halten dieses Prinzip der spezifischen Adsorption für ausbaufähig.

Celluloseester von (1):

10,6 g mercerisierte Cellulose^[4] werden in 22 ml Pyridin und 78 ml Dioxan aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 56 g des Säurechlorids von (1), gelöst in 200 ml Dioxan, erhitzt man

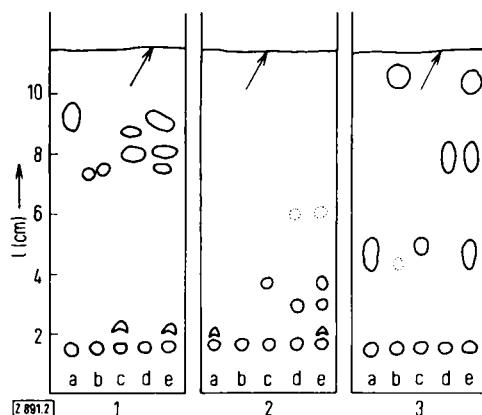


Abb. 2. Dünnschichtchromatogramm von a) Chloranil, b) Tetrachlorhydrochinon, c) 1,2-Naphthochinon, d) 1,4-Naphthochinon, e) Gemisch. Adsorptionsmittel und Fließmittel s. Abb. 1. Farbe der Komplexe: gelb-rot.

24 Std. auf 95 °C und fällt darauf den Ester durch Eingießen in 500 ml Methanol. Der isolierte Ester wird mit Aceton ausgekocht, 3 Std. in der Kugelmühle mit wenig Methanol gemahlen, abfiltriert und getrocknet. (Ausbeute 39,6 g, unlöslich in Alkoholen, wenig löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen. Verseifungszahl: gef. 75,0% Acyl, ber. für Diester 71,7%, für Triester 79,3%).

Celluloseester von (2):

11,3 g Cellulose in 23 ml Pyridin und 150 ml Dioxan werden mit 68 g des Säurechlorids von (2) in 220 ml Dioxan 48 Std. wie oben erhitzt. Die viskose Lösung wird durch Eingießen in 1000 ml Methanol + 500 ml Aceton gefällt. Der Ester wird abfiltriert, zweimal mit Methanol/Aceton gemörsert und 2 Std. in der Kugelmühle mit wenig Aceton gemahlen. Der Ester ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. (Ausbeute 50 g, Verseifungszahl: gef. 75,3% Acyl, ber. 74,4% für Diester.)

Zur Dünnschichtchromatographie wurden 5 g des Celluloseesters von (1) mit 0,3 g Gips, 8 ml Methanol und 5 ml Wasser mit dem Vibrator homogenisiert. Beim Ester von (2) wurden 4 g mit 0,2 g Gips, 20 ml Methanol und 5 ml Wasser ebenso behandelt. Nach dem Auftragen auf die Glasplatten wurde an der Luft getrocknet und vor Gebrauch kurz auf 90–100 °C erhitzt.

Eingegangen am 12. September 1968 [Z 891]

[*] Prof. Dr. H. Stetter und Dr. J. Schroeder
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[1] G. Smets, V. Balogh u. Y. Castille, J. Polymer Sci., Part C 4, 1467 (1966); H. Sugiyama u. H. Kamogawa, ibid. Part C 4, 2281 (1966); M. Kryszewski, ibid. Part C 4, 4595 (1966); H. Hoegl, J. physic. Chem. 69, 755 (1965); K. Yagi u. M. Hanai, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kōgyō Kagaku Zasshi) 69, 881 (1966); D. A. Seanor, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. 4, 317 (1965); W. Kloepfle u. H. Rabenhorst, Angew. Chem. 79, 278 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 268 (1967); G. Manecke u. G. Kossmehl, Chemie-Ing.-Techn. 39, 1052, 1079 (1967).

[2] J. Schroeder, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1967.

[3] R. R. Aitken, G. M. Badger u. J. W. Cook, J. chem. Soc. (London) 1950, 331; G. M. Badger, W. Caruthers, J. W. Cook u. R. Schoental, ibid. 1949, 171.

[4] Cellulose NM 300 für Dünnschichtchromatographie der Firma Macherey und Nagel, Düren, wurde nach H. Staudinger u. W. Döhle, J. prakt. Chem. (2) 161, 219 (1943), mercerisiert.