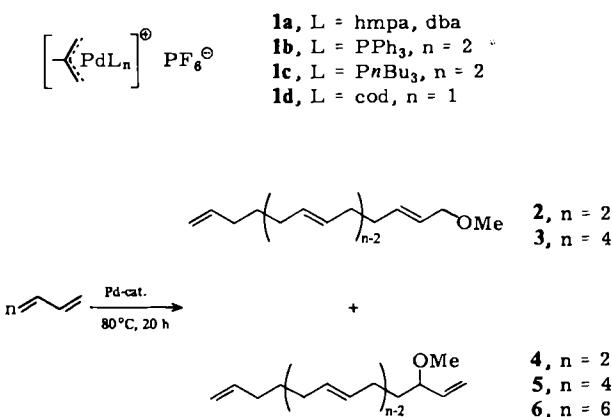


## Höhere Telomere bei der Pd-katalysierten Reaktion von Butadien mit Alkoholen\*\*

Von Pierre Grenouillet, Denis Neibecker,  
Jacques Poirier und Igor Tkatchenko\*

Pd<sup>II</sup>-Verbindungen zusammen mit reduzierenden Reagenzien sowie Pd<sup>0</sup>-Verbindungen katalysieren die Telomerisation von Butadien mit Nucleophilen ZH (ZH = H<sub>2</sub>O, ROH, ArylOH, RCOOH, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NH etc.), wobei funktionalierte C<sub>8</sub>-Produkte entstehen<sup>[1]</sup>. In wenigen Fällen wurden höhere, drei oder vier Butadien-Einheiten enthaltende Telomere beobachtet, z. B. bei Verwendung von Bis[aceto( $\eta^3$ -allyl)palladium]<sup>[2a]</sup> oder von einem Gemisch aus Bis[ $\eta^3$ -allyl(chloro)palladium] und Silbersalzen<sup>[2b]</sup>.



Schema 1. hmpa = Hexamethylphosphorsäuretriamid, dba = dibenzyliden-aceton, cod = Cyclooctadien.

Wir berichteten kürzlich über eine Methode zur Synthese kationischer  $\eta^3$ -Allylpalladium-Komplexe, die durch ein- oder zweizähnige Liganden **1a**–**1c** bzw. **1d** stabilisiert sind<sup>[3]</sup>. Mit dem in situ verwendeten Komplex **1a** als Katalysator entsteht aus Butadien und Methanol ein Gemisch der Ether H(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>OMe; es werden praktisch nur die Telomere mit geradzahligem n gebildet, das C<sub>16</sub>-Derivat **5** ist das Hauptprodukt (Tabelle 1, Schema 1). Neben **5** und den erwarteten 1- und 3-Methoxyoctadienen **2** bzw. **4** konnten noch **3** und **6** nachgewiesen werden; wie aus der HPLC-Analyse ( $\mu$ -Styragel, 100 Å-Säule) hervorgeht, werden auch höhere Telomere gebildet.

Tabelle 1. Telomerisation von Butadien in Gegenwart von Alkoholen ROH oder Phenol. Reaktionsbedingungen: [1a] = 0.25 mmol/L; [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>] = 300 mmol/L; [ROH] = 75 mmol/L; 80 °C; 20 h. Die hochgestellten Indizes (z. B. C<sub>8</sub>, C<sub>16</sub>) geben die Zahl der Doppelbindungen an.

ROH	Butadien-Umsatz [%]	C <sub>8</sub> <sup>1</sup>	C <sub>16</sub> <sup>2</sup>	ROC <sub>8</sub> <sup>3</sup>	ROC <sub>12</sub> <sup>3</sup>	Produkt-Anteile			
						1-ROC <sub>16</sub> <sup>4</sup>	3-ROC <sub>16</sub> <sup>4</sup>	ROC <sub>20</sub> <sup>5</sup>	ROC <sub>24</sub> <sup>6</sup>
MeOH	94	2	3	20	1	2	32	2	9
EtOH	94	2	3	12	2	2	20	2	9
iPrOH	79	3	2	22	—	4	14	—	5
tBuOH	38	4	—	17	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	45	—	—	10	—	—	—	—	—
PhOH	97	3	—	22	12	3	8	—	—

[\*] Dr. I. Tkatchenko, P. Grenouillet, Dr. D. Neibecker, J. Poirier  
Institut de Recherches sur la Catalyse

2 ave A. Einstein, F-69626 Villeurbanne Cédex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Société Produits Chimiques Ugine Kuhlmann und dem CNRS unterstützt. Wir danken M. M. Ravier für technische Hilfe.

Mit **1b** und **1c** als Katalysatoren – beide wurden vorher rein isoliert – entstehen Gemische aus Telomeren und Oligomeren, doch sind hier C<sub>8</sub>-Verbindungen die Hauptprodukte, und die höher kondensierten Verbindungen enthalten keine linearen Oligobutadien-Einheiten. Im Gegensatz dazu ergibt die Reaktion mit **1d** eine ähnliche Produktverteilung wie mit **1a**. Erhöhung des Verhältnisses MeOH : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> führt zu größerer Selektivität bezüglich der Methoxyoctadiene. Interessanterweise ist die Selektivität für die C<sub>16</sub>-Derivate nicht bei einem MeOH : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-Verhältnis von 0.25 am größten, sondern bei ca. 0.5. Je höher der Methanol-Anteil, desto mehr **5** wird gebildet. Temperatur und Reaktionszeit beeinflussen die Selektivität der Umsetzung beträchtlich. Mit dem Katalysator **1d** erreicht man mehr als 50% C<sub>16</sub>-Methoxy-Derivate, wenn die Reaktion bei 60 °C, 5 bar C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, 4 h Reaktionszeit und einem MeOH : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-Verhältnis von 0.5 durchgeführt wird.

Die Umsetzung gelingt auch mit anderen aliphatischen Alkoholen und mit Phenol; Tabelle 1 zeigt jedoch, daß mit zunehmender sterischer Hinderung der Butadien-Umsatz sinkt (Me  $\approx$  Et  $>$  iPr  $>$  tBu)<sup>[1]</sup>. Es entsteht auch 1-tert-Butoxy-2,7-octadien, das mit konventionellen Katalysatoren nicht erhalten wurde. Höhere Telomere werden in allen Fällen – mit Ausnahme von tBuOH – gebildet. Das Auftreten größerer Anteile von Phenoxy-C<sub>12</sub>-Derivaten könnte auf einen Wechsel im Reaktionsmechanismus hindeuten.

Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über die Kondensation von C<sub>8</sub>-Einheiten, denn es entstehen fast nur Produkte mit einem C<sub>8n</sub>-Gerüst. Tatsächlich wird 1-Methoxy-2,7-octadien **2** unter anderem von **1d** in **5** umgewandelt. Die Bildung derartiger höherer Telomere erfordert zwei oder sogar drei freie Koordinationsstellen am Metall.

### Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt.

Lösung von **1a**: Ein Gemisch von 130 mg (0.125 mmol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub><sup>[4]</sup> und 95 mg (0.25 mmol) [(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>0</sup>PF<sub>6</sub><sup>[5]</sup> wird in einem 50-ml-Schlenk-Rohr dreimal entgast und jeweils mit Argon belüftet. Anschließend werden 10 mL Toluol zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 120 min gerührt.

Katalysereaktion: Die schwach gelbe Lösung wird durch Celite filtriert, um Spuren Palladium zu entfernen, und sodann mit einer Spritze in einen mit Glas ausgekleideten

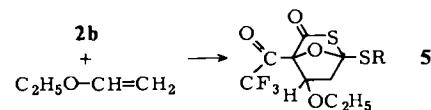
Stahlautoklaven (100 mL) transferiert. Nach Zusatz von 3 mL (75 mmol) Methanol und 16.2 g (300 mmol) Butadien röhrt man magnetisch 20 h bei 80 °C, kühlt ab und fängt überschüssiges Butadien in einer Kühlzelle auf; Umsatz: 94%. Das Produktgemisch wurde gaschromatographisch

mit Dodecan und Eicosan als internem Standard analysiert.

Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 181]

- [1] a) J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980; b) *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 151.
- [2] a) D. Medema, R. van Helden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 90 (1971) 324; b) Fr. Pat. 2079319 (1971), Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.
- [3] P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatchenko, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3189.
- [4] Y. Takahashi, T. S. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) 253.
- [5] D. Neibecker, B. Castro, *J. Organomet. Chem.* 134 (1977) 105.

dessen Konstitution durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert ist<sup>[4]</sup>.



Das bicyclische Primäraddukt **5b**<sup>[5]</sup> aus **2b** und Ethylvinylether ist isolierbar. **2a** bildet mit Ethylvinylether nur ein öliges Isomerengemisch.

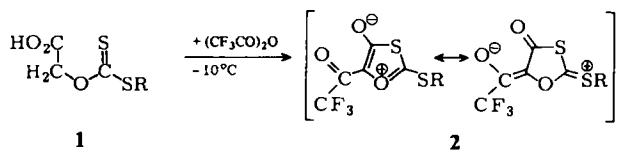
Eingegangen am 28. Dezember 1981,  
in veränderter Fassung am 13. August 1982 [Z 186]

## Stabile 1,3-Oxathiolylium-4-olate – Synthese und Cycloadditionen einer neuen Klasse mesoionischer Heteroarene\*\*

Von Hans Gotthardt\*, Sabine Schoy-Tribbensee und  
Ulrich Feist

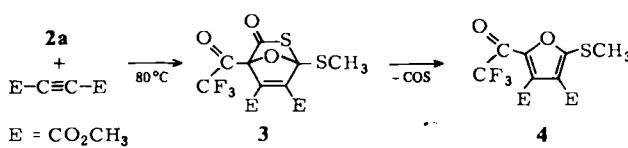
Mesoionische Heteroarene sind wertvolle Synthone für Heterocyclen-Synthesen<sup>[1]</sup>. Wir berichten über Herstellung und Cycloadditionen isolierbarer 1,3-Oxathiolylium-4-olate vom Typ **2**.

Setzt man Methylthio(thiocarbonyloxy)essigsäure **1a** bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in Ether mit Trifluoressigsäureanhydrid um (Molverhältnis 1:2.17), so erhält man nach Umkristallisation aus Benzol/n-Hexan 65% **2a**<sup>[2]</sup> in gelben Kristallen (ähnliche Bildungsweise: 1,3-Dithiolylium-4-olate<sup>[3a]</sup>).



**a**, R = CH<sub>3</sub>; **b**, R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

**1b** reagiert analog **1a** zum mesoionischen Heteroaren **2b** (37–40%)<sup>[2]</sup>. Die Konstitution von **2a** und **2b** wurde aus Bildungsweise, spektroskopischen Daten und chemischen Reaktionen abgeleitet. Mesoionische Oxathiolylium-Derivate waren bisher nur in situ bei [3+2]-Cycloadditionen erzeugt worden<sup>[3b]</sup>.



Die neuen Heteroarene **2** gehen mit aktivierten Alkinen und Enolethern Cycloadditionen ein. So reagiert **2a** mit Acetyldicarbonsäure-dimethylester beim Erwärmen in Benzol auf  $80^{\circ}\text{C}$  über das nichtisolierbare [3+2]-Primäraddukt **3** unter Kohlenoxidsulfid-Abspaltung in 68proz. Ausbeute zum kristallinen 2-Trifluoracetylfurand-Derivat **4**,

[\*] Prof. Dr. H. Gotthardt, S. Schoy-Tribbensee, U. Feist  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität – Gesamthochschule  
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] Mesoionische Arene: W. Baker, W. D. Ollis, *Q. Rev. Chem. Soc.* 11 (1957) 15; M. Ohta, H. Kato in J. P. Snyder: *Nonbenzenoid Aromatics*, Bd. 1, Academic Press, New York 1969, S. 117; W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* 19 (1976) 1.

- [2] **2a**: Fp = 103.5–104.5 °C (Zers.); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1633 cm<sup>-1</sup> (C=O); UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lgε) = 410 (3.85), 280 nm (4.27); <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.97 (s, SCH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>F): δ = -74.8 (s, CF<sub>3</sub>). – **2b**: Fp = 56–57 °C (Zers., Petrolether); IR (CCl<sub>4</sub>): 1752, 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O); UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lgε) = 411 (3.60), 284 (sh, 4.02), 266.5 nm (4.28); <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.78 (s, SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -73.2 (s, CF<sub>3</sub>).
- [3] a) H. Gotthardt, C. M. Weissuhn, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2021; b) H. Gotthardt, C. M. Weissuhn, K. Dörhöfer, *ibid.* 111 (1978) 3336.
- [4] **4**: Fp = 112–112.5 °C (Cyclohexan); IR (KBr): 1740, 1711, 1702, 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.67 (s, SCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.91 (s, OCH<sub>3</sub>).
- [5] **5b**: Fp = 74–76 °C (Petrolether); IR (KBr): 1780, 1728 sh, 1709 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.17 (t, *J* = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 3CH<sub>3</sub>), 2.45, 2.63 (AB von ABX, *J<sub>AB</sub>* = 12.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.59, 3.69 (2q, *J* = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.33 (X von ABX, *J<sub>AX</sub>* = -9.0 Hz, *J<sub>BX</sub>* = 3.0 Hz, CH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 194.69 (d, *J* = 5.5 Hz, C=O), 182.81 (dq, *J* = 38.3 Hz, *J* = 2.5 Hz, CF<sub>3</sub>—C=O), 114.55 (q, *J* = 292 Hz, CF<sub>3</sub>) und weitere Signale; <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -74.0 (s, CF<sub>3</sub>).

## Einfache Herstellung von *N*-Acyl-2-(diethoxyphosphoryl)-glycinestern und ihre Verwendung zum Aufbau von Dehydroaminoäureestern\*\*

Von Ulrich Schmidt\*, Albrecht Lieberknecht,  
Ute Schanbacher, Thomas Beutler und Jochen Wild

Ein Phosphoryl-glycinester dient als Baustein bei Cephalosporin-Synthesen<sup>[1]</sup>. Für die Herstellung von *N*-Acyl-phosphorylglycinestern sind mehrere, aber nicht einfache Wege bekannt<sup>[1–3]</sup>. Wir beschreiben eine effektive, dreistufige Synthese dieser Verbindungen, die sich als Edukte für Dehydroaminoäuren anbieten; diese wiederum lassen sich leicht und in vielen Fällen mit hoher optischer Induktion zu Aminosäuren hydrieren. Der in Schema 1 gezeigte Weg ist somit eine neue Aminosäure-Synthese, die unter milden Bedingungen aus Aldehyden die um zwei Kohlenstoffatome längeren Aminosäureester

[\*] Prof. Dr. U. Schmidt, Dr. A. Lieberknecht, U. Schanbacher,  
Th. Beutler, J. Wild  
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung  
der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Über Aminosäuren und Peptide. 36. Mitteilung: Über Dehydroaminoäure, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 35. Mitteilung: U. Schmidt, M. Dietsche, *Angew. Chem.* 94 (1982) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 143; 15. Mitteilung: U. Schmidt, E. Ötler, J. Häusler, H. Pötsch, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 37 (1979) 251.