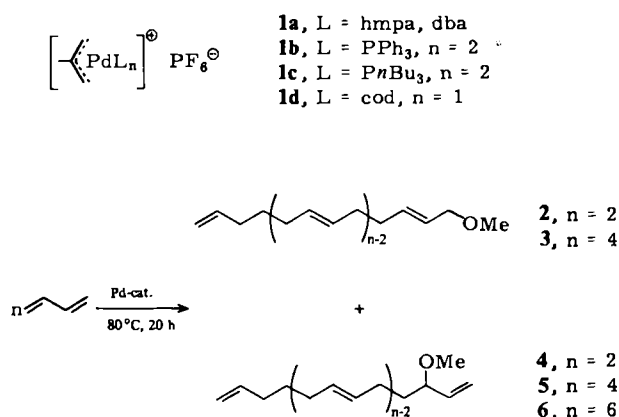


Höhere Telomere bei der Pd-katalysierten Reaktion von Butadien mit Alkoholen**

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

Pd^{II}-Verbindungen zusammen mit reduzierenden Reagentien sowie Pd⁰-Verbindungen katalysieren die Telomerisation von Butadien mit Nucleophilen ZH (ZH = H₂O, ROH, ArylOH, RCOOH, R¹R²NH etc.), wobei funktionalisierte C₈-Produkte entstehen^[1]. In wenigen Fällen wurden höhere, drei oder vier Butadien-Einheiten enthaltende Telomere beobachtet, z. B. bei Verwendung von Bis[aceto(η³-allyl)palladium]^[2a] oder von einem Gemisch aus Bis[η³-allyl(chloro)palladium] und Silbersalzen^[2b].



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

Wir berichteten kürzlich über eine Methode zur Synthese kationischer η³-Allylpalladium-Komplexe, die durch ein- oder zweizählige Liganden **1a**–**1c** bzw. **1d** stabilisiert sind^[3]. Mit dem in situ verwendeten Komplex **1a** als Katalysator entsteht aus Butadien und Methanol ein Gemisch der Ether H(C₄H₆)_nOMe; es werden praktisch nur die Telomere mit geradzahligem n gebildet, das C₁₆-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 (μ-Styragel, 100 Å-Säule) hervorgeht, werden auch höhere Telomere gebildet.

Mit **1b** und **1c** als Katalysatoren – beide wurden vorher rein isoliert – entstehen Gemische aus Telomeren und Oligomeren, doch sind hier C₈-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 : C₄H₆ führt zu größerer Selektivität bezüglich der Methoxyoctadiene. Interessanterweise ist die Selektivität für die C₁₆-Derivate nicht bei einem MeOH : C₄H₆-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% C₁₆-Methoxy-Derivate, wenn die Reaktion bei 60 °C, 5 bar C₄H₆, 4 h Reaktionszeit und einem MeOH : C₄H₆-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 ≈ Et > *i*Pr > *t*Bu)^[1]. 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 *t*BuOH – gebildet. Das Auftreten größerer Anteile von Phenoxy-C₁₂-Derivaten könnte auf einen Wechsel im Reaktionsmechanismus hindeuten.

Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über die Kondensation von C₈-Einheiten, denn es entstehen fast nur Produkte mit einem C_{8n}-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) Pd₂(dba)₃·CHCl₃^[4] und 95 mg (0.25 mmol) [(CH₂=C(CH₃)CH₂O)P(NMe₂)₃]⁺PF₆[−]^[5] 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

Tabelle 1. Telomerisation von Butadien in Gegenwart von Alkoholen ROH oder Phenol. Reaktionsbedingungen: [1a] = 0.25 mmol/L; [C₄H₆] = 300 mmol/L; [ROH] = 75 mmol/L; 80 °C; 20 h. Die hochgestellten Indices (z. B. C₈¹, C₁₆³) geben die Zahl der Doppelbindungen an.

ROH	Butadien-Umsatz [%]	C ₈ ¹	C ₁₆ ³	ROC ₈ ²	ROC ₁₂ ³	Produkt-Anteile 1-ROC ₁₆ ⁴	3-ROC ₁₆ ⁴	ROC ₂₀ ⁵	ROC ₂₄ ⁶
MeOH	94	2	3	20	1	2	32	2	9
EtOH	94	2	3	12	2	2	20	2	9
<i>i</i> PrOH	79	3	2	22	—	4	14	—	5
<i>t</i> BuOH	38	4	—	17	—	—	—	—	—
C ₃ H ₇ 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.

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

mit Dodecan und Eicosan als internem Standard analysiert.

Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 181]

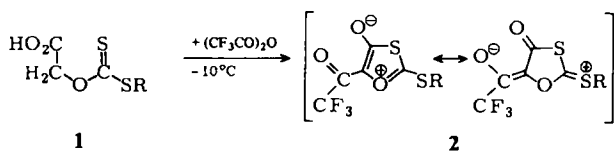
- [1] a) J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980; b) *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 151.
 [2] a) D. Medema, R. van Helden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 90 (1971) 324; b) Fr. Pat. 2079319 (1971), Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.
 [3] P. Grenouillet, D. Neibecker, 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.

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

Von Hans Gotthardt*, Sabine Schoy-Tribensee und
Ulrich Feist

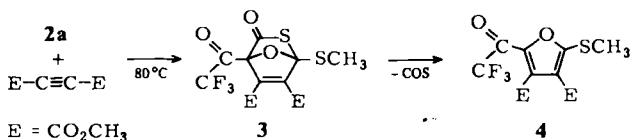
Mesoionische Heteroarene sind wertvolle Synthone für Heterocyclen-Synthesen^[1]. Wir berichten über Herstellung und Cycloadditionen isolierbarer 1,3-Oxathiolium-4-olate vom Typ 2.

Setzt man Methylthio(thiocarbonyloxy)essigsäure **1a** bei –10 °C in Ether mit Trifluoressigsäureanhydrid um (Molverhältnis 1:2.17), so erhält man nach Umkristallisation aus Benzol/*n*-Hexan 65% **2a**^[2] in gelben Kristallen (ähnliche Bildungsweise: 1,3-Dithiolium-4-olate^[3a]).



a, R = CH₃; **b**, R = C(CH₃)₃

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

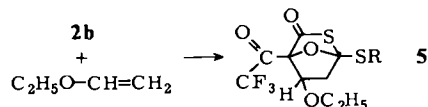


Die neuen Heteroarene **2** gehen mit aktivierten Alkinen und Enolethern Cycloadditionen ein. So reagiert **2a** mit Acetylcyclohexan-carbonsäure-dimethylester beim Erwärmen in Benzol auf 80 °C über das nichtisolierbare [3+2]-Primäraddukt **3** unter Kohlenoxidsulfid-Abspaltung in 68proz. Ausbeute zum kristallinen 2-Trifluoracetylfuran-Derivat **4**,

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

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

dessen Konstitution durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert ist^[4].



Das bicyclische Primäraddukt **5b**^[5] 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]

- [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 (CHCl₃): 1740, 1633 cm⁻¹ (C=O); UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 410 (3.85), 280 nm (4.27); ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 2.97 (s, SCH₃); ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CCl₃F): δ = –74.8 (s, CF₃). – **2b**: Fp = 56–57 °C (Zers., Petrolether); IR (CCl₄): 1752, 1640 cm⁻¹ (C=O); UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 411 (3.60), 284 (sh, 4.02), 266.5 nm (4.28); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.78 (s, SC(CH₃)); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –73.2 (s, CF₃).
 [3] a) H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2021; b) H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn, K. Dörhöfer, *ibid.* 111 (1978) 3336.
 [4] **4**: Fp = 112–112.5 °C (Cyclohexan); IR (KBr): 1740, 1711, 1702, 1690 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.67 (s, SCH₃), 3.83 (s, OCH₃), 3.91 (s, OCH₃).
 [5] **5b**: Fp = 74–76 °C (Petrolether); IR (KBr): 1780, 1728 sh, 1709 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.17 (t, J = 7.2 Hz, CH₃), 1.56 (s, 3 CH₃), 2.45, 2.63 (AB von ABX, J_{AB} = 12.8 Hz, CH₂), 3.59, 3.69 (2 q, J = 7.2 Hz, CH₂), 4.33 (X von ABX, J_{AX} = –9.0 Hz, J_{BX} = 3.0 Hz, CH); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 194.69 (d, J = 5.5 Hz, C=O), 182.81 (dq, J = 38.3 Hz, J = 2.5 Hz, CF₃–C=O), 114.55 (q, J = 292 Hz, CF₃) und weitere Signale; ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –74.0 (s, CF₃).

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

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

Ein Phosphoryl-glycinester dient als Baustein bei Cephalosporin-Synthesen^[1]. Für die Herstellung von N-Acyl-phosphoryl-glycinestern sind mehrere, aber nicht einfache Wege bekannt^[1–3]. Wir beschreiben eine effektive, dreistufige Synthese dieser Verbindungen, die sich als Edukte für Dehydroaminosäuren 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. Beuttler, J. Wild
 Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung
 der Universität
 Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Über Aminosäuren und Peptide. 36. Mitteilung; Über Dehydroaminosäure, 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. Öhler, J. Häusler, H. Poisel, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 37 (1979) 251.