

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Asymmetric Hydrocarboxylation of Olefines by Chiral Palladium Complexes*

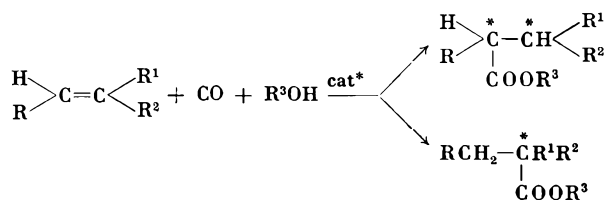
Summary

Asymmetric induction up to 14% have been obtained in the hydrocarboxylation of olefinic hydrocarbons with carbon monoxide and alcohols in the presence of PdCl₂ and (-)-DIOP**.

In spite of the very rapid development of asymmetric homogeneous catalysis by transition metal complexes^{1,2,3,4,5} and of the large potential interest of the one step synthesis of optically active carboxylic esters and acids from non optically active olefines, no asymmetric hydrocarboxylation (Scheme) has been reported up to now.

* Received July 26, 1973.

** DIOP: abbreviation for 2,3-O-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane.



R, R¹, R², R³ = H, Alkyl or aryl groups

cat* = metal complex containing asymmetric ligand.

- ¹ G. CONSIGLIO, C. BOTTEGHI, C. SALOMON, and P. PINO, *Angew. Chem.* 85 (1973) 663, and references therein.
- ² C. SALOMON, G. CONSIGLIO, C. BOTTEGHI, and P. PINO, *Chimia* 27 (1973) 215.
- ³ H. B. KAGAN and T. P. DANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 6429.
- ⁴ B. BOGDANOVIC, B. HENC, B. MEISTER, H. PAULING, and G. WILKE, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1070.
- ⁵ G. CONSIGLIO and C. BOTTEGHI, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 460.
- ⁶ F. PIACENTI, M. BIANCHI, and R. LAZZARONI, *Chim. Ind. (Milan)* 50 (1968) 352, and references therein.

Table 1. Asymmetric hydrocarboxylation of olefines in the presence of PdCl₂ and (-)-DIOP (molar ratio 1/2) at 100°C. [PdCl₂/olefine ≅ 1/200; olefine ≅ 0.1 mol; alcohol = 50 ml]

Olefine	Alcohol	Reaction time (hrs)	pCO ^a (at)	Con- version ^b %	Yield ^c %	Optically active reaction product			
						$\alpha_D^{25} (l=1)$	Configu- ration	Optical purity, %	
butene-1	C ₂ H ₅ OH	73	300	95	80	ethyl 2-methylbutanoate ^d	+ 1.32	S	7.6 ^e
cis-butene-2	C ₂ H ₅ OH	5	350	n. d.	n. d.	ethyl 2-methylbutanoate ^d	- 1.25	R	7.2
3-methylbutene-1	CH ₃ OH	27	280	50	45	methyl 2,3-dimethylbutanoate	+ 2.96 ^f	S	10.3 ^g
styrene	C ₂ H ₅ OH ^h	20	300	95	68	ethyl hydratropate	+ 1.62 ⁱ	S	2.3 ^l
α -methylstyrene	C ₂ H ₅ OH ^h	43	300	70	40	ethyl 3-phenylbutanoate	+ 4.92	S	9.7 ^m
α -methylstyrene	(CH ₃) ₂ CHOH	117	300	90	80	isopropyl 3-phenylbutanoate	+ 3.94	S	14.2 ^m

^a Measured at room temperature.

^b G.l.c. evaluation.

^c Moles of esters recovered / Moles starting olefines.

^d Isolated through rectification from the reaction mixture.

^e Calculated assuming for the optically pure (+)(S) ethyl 2-methylbutanoate $\alpha_D^{25} (l=1) + 17.3$

^f Extrapolated from a 30% solution in methyl 4-methylpentanoate.

^g Calculated taking for the optically pure (+)(S) methyl 2,3-dimethylbutanoate $\alpha_D^{20} (l=1) + 28.8^g$.

^h In the presence of catalytic amount of HCl.

ⁱ Extrapolated from a 21% solution in methyl 3-phenylpropanoate.

^l Calculated taking for the optically pure (+)(S) ethyl hydratropate $\alpha_D^{21} (l=1) + 71.2^{10}$.

^m Determined on the corresponding (+)(S)-3-phenylbutanoic acid¹¹, obtained through saponification.

The most largely investigated catalysts for the olefines hydrocarboxylation are cobalt⁶ and palladium compounds^{7,8}. However, as the synthesis of esters in the presence of cobalt catalysts requires temperatures of at least 140°C, whereas in the presence of palladium catalysts the synthesis can occur even at 50°C, palladium complexes were chosen for our investigation. As asymmetric ligand (-)-DIOP was used which has already given interesting results in other asymmetric catalytic syntheses^{1,2,3,5}.

Adding the above ligand to alcoholic solutions of PdCl₂ and working at 100°C and 350 to 450 at of carbon monoxide the results shown in the table were obtained.

As already described in the literature the reaction is rather selective, the main secondary product being the saturated ether, resulting from the addition of the alcohol to the olefinic substrate. Under similar reaction conditions, the hydrocarboxylation rate is in general larger using (-)-DIOP than using triphenylphosphine⁷ as ligand; however, the rate is by far smaller than that observed in the rhodium catalyzed asymmetric hydroformylation in the presence of the same ligand^{1,2}.

A significant optical activity was observed in the esters obtained from the hydrocarboxylation of aliphatic vinyl and internal olefines and of conjugated olefines containing a phenyl ring like styrene. As in the case of the asymmetric hydroformylation *cis*-butene-2, although having a C_{2v} symmetry, yields optically active methyl 2-methylbutanoate.

Contrarily to the hydroformylation, the hydrocarboxylation of α -methylstyrene in ethanol occurs with a higher asymmetric induction than the styrene hydrocarboxylation; a higher optical yield has been obtained using isopropanol instead of ethanol.

As in the case of the hydroformylation asymmetric induction has been observed both when the asymmetric carbon atom is generated by addition of a carbon monoxide group (α -olefines and internal disubstituted olefines) and by addition of an hydrogen atom (vinylidene olefines) to an olefinic prochiral carbon atom. Further investigations are in progress to improve the optical yield, to extend the scope of the reaction and to clarify the influence of the structure of the ligand and of the reaction variables on the asymmetric induction.

We thank Mr. M. MARCHETTI for experimental assistance.

CARLO BOTTEGHI, GIAMBATTISTA CONSIGLIO,
and PIERO PINO

Technisch-Chemisches Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

⁷ K. BITTLER, N. V. KUTEPOW, D. NEUBAUER, and H. REIS, *Angew. Chem.* 80 (1968) 352.

⁸ J. TSUJI, *Accounts Chem. Res.* 2 (1969) 96.

⁹ A. MARTINEZ, A. ROMEO, and V. TORTORELLA, *Gazz. Chim. Ital.* 97 (1967) 96.

¹⁰ H. PRACEIUS, *Liebigs Ann. Chem.* 634 (1960) 18.

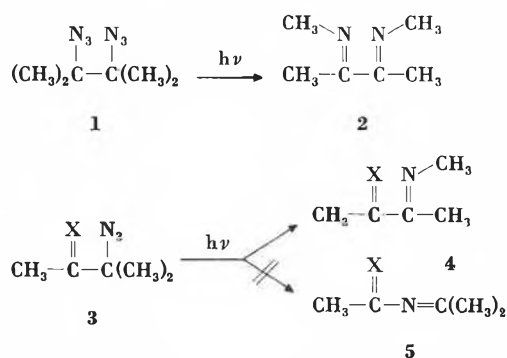
¹¹ D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2137.

Darstellung von Schiff'schen Basen des Diacetyls und seiner Monooximderivate^o

Summary

Irradiation of 3-azido-3-methyl-2-butanone and its oxime derivatives leads to the formation of Schiff bases of biacetyl and its monooxime derivatives. No products formed by migration of the hetero-substituted group were observed.

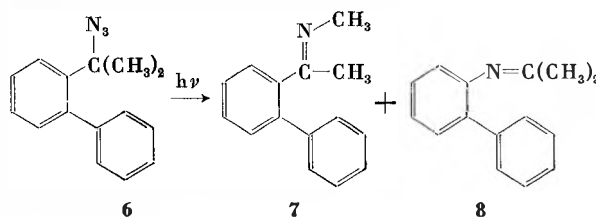
Im Rahmen unserer Untersuchungen über das photochemische Verhalten vicinal-substituierter tertiärer Alkylazide¹ berichteten wir² kürzlich über die Darstellung von Verbindung 2. Da nun aliphatische Schiff'sche Basen des Diacetyls und seiner Monooximderivate auf konventionellem Wege nur schwer zugänglich sein dürften und auch in der Literatur nicht beschrieben werden, untersuchten wir das photochemische Verhalten der Azide 3.



X = a): 0, b): NOH, c): NOCH₃, d): NOCOCH₃

Belichtung von 3 führt jeweils zur ausschließlichen Bildung von 4 und bietet so einen leichten Zugang zu dieser Verbindungsklasse. Von Interesse erscheint uns, daß auch hier, wie bei den meisten vicinal-substituierten Aziden, nur Verschiebung der Methylgruppe und nicht die des substituierten Restes beobachtet wird, d. i. im speziellen Fall konnte 5 weder direkt noch an Hand von Folgeprodukten nachgewiesen werden. Da nun z. B. bei Bestrahlung des Azids 6 sowohl 7 wie auch 8 gebildet werden³, dürften wohl elektronische Wechselwirkungen zwischen dem Heterosubstituenten und dem Reaktionszentrum als Ursache für dieses Verhalten von Bedeutung sein, da sterische Faktoren wie auch Hybridisierungsunterschiede keine größere Rolle zu spielen scheinen.

^o Eingegangen am 7. August 1973.



Experimenteller Teil

3a und 3b wurden nach den Literaturangaben⁴, 3c (Sdp. 34°/2 mm) aus 3b durch Umsetzung mit CH₃I und Ag₂O, 3d (Sdp. 85°/0,4 mm) aus 3b durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

Die Belichtungen wurden in Pentan bei Raumtemperatur in einer Pyrexglasapparatur mit einer Lampe НРК-125 W (Philips) durchgeführt. Der Umsatz nach etwa 50stündiger Belichtung von 2 g/100 ml betrug 70 bis 80%.

Das in Pentan schwerlösliche 4b (Schmp. 102 bis 107°) wurde direkt durch Filtration isoliert, die anderen (flüssigen) Verbindungen wurden gaschromatographisch (4a: SF 96/Chromosorb P bei T = 30°, 4c und 4d: 20% Qualon/Chromosorb P bei T = 80 bzw. 100°) rein erhalten und mittels den in Tabelle 1 angegebenen spektroskopischen Daten identifiziert. Sämtliche Verbindungen 4 sind nur im Kühlschrank über längere Zeit stabil.

Tabelle 1

Verbindung	NMR (CDCl ₃) (δ in ppm/TMS) (Multipl.) (Intens.)	IR (CCl ₄) (ν̄ in cm ⁻¹)
3a	1,40 (s) (6), 2,25 (s) (3)	2100, 1735
3b	1,45 (s) (6), 1,95 (s) (3), 8,2 (OH) (1)	3600, 2100, 1670
3c	1,40 (s) (6), 1,90 (s) (3), 3,90 (s) (3)	2100, 1670
3d	1,55 (s) (6), 2,05 (s) (3), 2,12 (s) (3)	2100, 1790, 1665
4a	1,90 (s) (3), 2,30 (s) (3), 3,35 (s) (3)	1710, 1650
4b	2,02 (s) (3), 2,04 (s) (3), 3,30 (s) (3)	3620, 1635
4c	1,85 (s) (3), 1,96 (s) (3), 3,10 (s) (3)	8,9 (OH) (1) 1650
4d	2,09 (s) (3), 2,10 (s) (3), 2,20 (s) (3)	3,84 (s) (3) 1785, 1640
		3,30 (s) (3)

P. MARGARETHA⁵ und H. STEFFEN
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
D-4330 Mülheim an der Ruhr (BRD)

¹ S. SOLAR, E. KOCH, J. LEITICH, P. MARGARETHA und O. E. POLANSKY *Mh. Chem.* 104 (1973) 220.

² P. MARGARETHA und S. SOLAR, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1102.

³ R. A. ABRAMOVITCH und E. P. KYBA, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 1537.

⁴ M. FORSTER und F. VAN GELDEREN, *J. Chem. Soc.* 1911, 241.

⁵ Derzeitige Anschrift: Département de Chimie Organique, Université de Genève, CH-1205 Genève.

Reaktionen von Hexahydro-phenanthrenon-(1)-Derivaten^{*1}

Summary

A variety of reactions of hexahydro-phenanthrene derivatives with an acyl-oxanorbornadiene- or an acyl-cyclohexadiene-diol-function are described.

* Eingegangen am 8. August 1973 (Vorläufige Mitteilung).

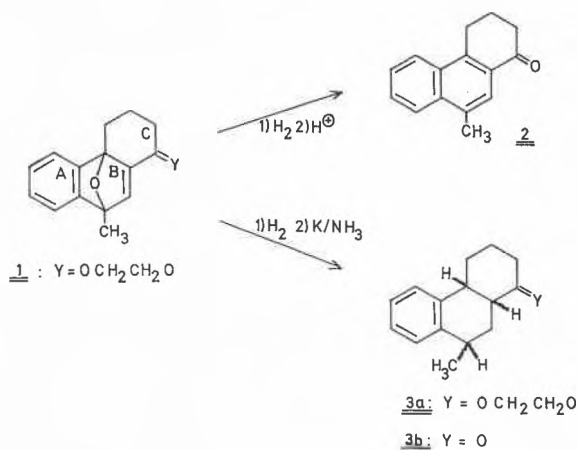
Kürzlich beschrieben wir einfache Synthesen für tri- und tetrazyklische Verbindungen mit Acyl-oxanorbornadien- und Acyl-cyclohexadien-1.2-diol-Struktur (Vgl. 1 und

¹ Polyzyklische Mitteilungen, III. Mitteil., II. Mitteilung, s. Lit.³.

4)^{2,3}. Diese Systeme sind zahlreichen Abwandlungen zugänglich; über einige wird hier am Beispiel der besonders leicht zugänglichen Hexahydro-phenanthren-Derivate **1** und **4**³ berichtet.

1) Abwandlungen des Oxanorbornadiens **1**

Nach Hydrierung der C=C-Doppelbindung von **1** mit Platin/Aktivkohle in Dioxan (10 Min. bei Raumtemperatur) und Filtration des Katalysators gelangt man durch 10-min. Kochen des Filtrats mit konzentrierter Salzsäure zum Tetrahydro-phenanthren **2**⁴ oder durch



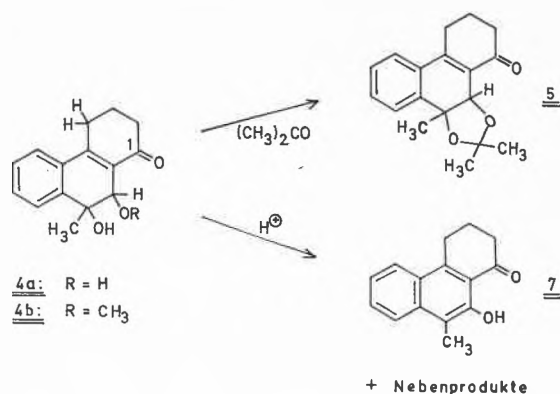
Reduktion mit Kalium in flüssigem Ammoniak bei -78° zum Oktahydro-phenanthren **3a**. **3a** liefert mit 10-proz. Schwefelsäure das Keton **3b**. Gaschromatogramme und ¹H-NMR-Spektren von **3** legen nahe, daß ein Gemisch der vier möglichen Racemate vorliegt.

2) Abwandlungen der Cyclohexadien-1.2-diol-Derivate **4**

a) Acetonid-Bildung und Aromatisierung des Ringes B

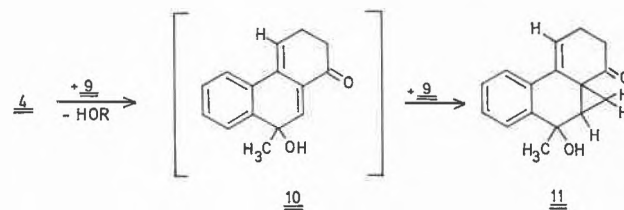
Das aus **1** und Wasser in Gegenwart von Säurespuren leicht zugängliche **4a**³ bildet sowohl mit Aceton/Perchlorsäure als auch mit Aceton/Kupfersulfat das Acetonid **5**. Demnach handelt es sich bei **4a** um ein *cis*-Diol⁵. Durch Hydrierung mit Platin/Aktivkohle in Dioxan geht **5** unter Absättigung der C=C-C=O-Funktion in das Acetonid des *cis*-9.10-Dihydroxy-9-methyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-phenanthrens (**6**) über.

Versuche zur Aromatisierung von **4a** oder des analogen Methoxyols **4b**³ mit konz. Mineralsäuren oder Lewis-Säuren unter verschiedenen Bedingungen führen häufig zu Substanzgemischen⁶. Das Dehydratisierungsprodukt **7** entsteht vorwiegend (etwa 50%) durch 90-min. Kochen von **4a** mit Methanol/konz. Salzsäure; hauptsächliches Nebenprodukt ist hierbei 1-Methoxy-9-methyl-phenanthren^{3,6}.



b) Epoxidierung und Cyclopropanierung von **4**

Während sich **4b** an der tetrasubstituierten, 11.12-ständigen Doppelbindung mit 30-proz. Wasserstoffperoxid alkalisch glatt zum α,β -Epoxyketon **8** umsetzen läßt, nehmen Versuche zur Cyclopropanierung dieser C=C-Funktion mit Dimethyloxosulfoniummethyld (**9**)⁷ einen überraschenden Verlauf: Sowohl bei der Umsetzung von **4a** und **4b** als auch von **5** mit überschüssigem Ylid **9** in Dimethylsulf-



oxid/Tetrahydrofuran (1:9) bei -20° bildet sich in guten Ausbeuten das Cyclopropylketon **11**. Die Konstitution **11** folgt eindeutig aus den unten angegebenen analytischen und spektroskopischen Daten. So zeigt z. B. das ¹H-NMR-Spektrum von **11** ein AMX-System für drei Cyclopropylprotonen sowie ein aufgespaltenes Vinylproton (H⁴).

Vermutlich bewirkt das Ylid **9** zunächst eine 1.4-Eliminierung von H-OR zum Methylcyclohexadienol **10**, welches anschließend – im Sinne einer Abfangreaktion – durch **9** selektiv⁸ an der zur C=O-Gruppe α,β -ständigen C=C-Doppelbindung zu **11** cyclopropaniert wird⁹. Im Einklang mit dieser Annahme reagieren **4** und **5** unter analogen Bedingungen auch mit anderen Basen, z. B. mit Kalium-tert.-butanolat. Dabei gelang es noch nicht, aus dem resultierenden Substanzgemisch **10** oder ein anderes Folgeprodukt von **4** oder **5** zu isolieren.

Die potentielle Bedeutung der Verbindungen **2** bis **5**, **7** und **11** liegt darin, daß mit Hilfe der 1-ständigen Carbonylgruppe die Angliederung eines *trans*-anellierten Fünfringes D mit angularer Methylgruppe nach bekannten Methoden¹⁰ möglich sein sollte.

Da unser Verfahren zur Darstellung von **1** und **4**^{2,3} auch die Einführung von Methoxygruppen in den Ring

A erlaubt¹¹, bietet sich hier ein Weg zur Synthese von funktionalisierten Östrogenen an. Entsprechende Versuche sind im Gang.

Physikalische und spektroskopische Daten von 2, 3, 5 bis 8 und 11¹²

2⁴: Smp. 73° uncorr. (aus Petroläther 60°); Ausb. 50%.

3a: Öl, gereinigt durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (95:5); Ausb. 90%; MS: M⁺ bei $m/e = 258$; IR (KBr): kein C=O; ¹H-NMR¹³: 2.5–3.0 (m, 4H), 6.0 (m, 4H des Dioxolan-Ringes), 6.7–9 (m, 14H, darin erkennbar 4 Methyldoublets mit $J = 6.5$ Hz von $\tau = 8.5$ –8.8).

3b: Öl, MS: M⁺ bei $m/e = 214$; IR (Film): $\nu_{CO} = 1715$ /cm; ¹H-NMR: 2.6–3.1 (m, 4H), 6.65–9.2 (m, 14H, darin erkennbar 4 Methyldoublets mit $J = 6.5$ Hz von $\tau = 8.5$ –8.8); 2,4-Dinitrophenylhydrazon von **3b**: Smp. 226–228° (aus Dioxan/Wasser).

5: Smp. 138–139° (aus Cyclohexan); Ausb. 85%; IR (KBr): $\nu_{CO} = 1660$ /cm, kein OH; ¹H-NMR: 2.2–2.72 (m, 4H), 5.1 (s, 1H, H¹⁰), 6.9–8.1 (m, 6H), 8.48, 8.61 und 8.97 (jeweils s und 3H).

6: Smp. 71–72° (aus Dioxan/Petroläther); Ausb. 81%; IR (KBr): kein OH, C=O und C=C; UV (Methanol): 260 (2.12), 264 (2.55), 272 (2.46); Minimum: 269 (2.40); ¹H-NMR: 2.3–3.0 (m, 4H), 5.98 (s, breit, 1H), 7.28 (breites q, 1H), 7.5–8.9 (m, 15H, darin enthalten Methylsingulets bei $\tau = 8.48$ und 8.62), 9.0 (s, 3H).
7: gelbe Nadeln vom Smp. 131–132° (aus Methanol/Wasser), IR (KBr): OH infolge starker Verbreiterung nicht lokalisierbar, $\nu_{CO} = 1635$ /cm; ¹H-NMR: –2.3 (s, 1H, OH), 1.8–2.8 (m, 4H), 6.63 (t, 2H am C⁴), 7.23 (t, 2H am C²), 7.52 (s, 3H), 7.75 (m, 2H am C³).

8: Smp. 155–156° (aus Ligroin); Ausb. 55%; IR (KBr): $\nu_{OH} = 3540$ /cm und $\nu_{CO} = 1700$ /cm; ¹H-NMR: 2.2–2.9 (m, 4H), 5.46 (s, 1H, H¹⁰), 6.63 (s, 3H), 6.9–8.4 (m, 7H, davon OH bei $\tau = 7$ austauschbar), 8.72 (s, 3H).

11: Smp. 124–125° (aus Äther/Petroläther); Ausb. 75%; MS: M⁺ bei $m/e = 240$; IR (KBr): $\nu_{OH} = 3470$ /cm und $\nu_{CO} = 1695$ /cm; ¹H-NMR (100 MHz): 2.2–2.8 (m, 4H), 3.62 (m, 1H, H⁴), 7.3 (m, 4H am C² und C³), 7.61 (dd, $J_1 = 8.5$ Hz, $J_2 = 6.5$ Hz, 1 Cyclopropyl-H, H¹⁰), 7.85 (breit, 1H, OH), 8.40 (dd, $J_1 = 8.5$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, 1 Cyclopropyl-H), 8.58 (s, 3H, CH₃), 9.02 (dd, $J_1 = 6.5$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, 1-Cyclopropyl-H).

Danksagung

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

WERNER TOCHTERMANN und GERD STUBENRAUCH

Fachbereich Organische und Makromolekulare Chemie,
Fachgebiet Chemie der Techn. Gewerbe, Technische Hochschule
D-61 Darmstadt (BRD), Neckarstraße 3

- ² G. STUBENRAUCH, K. REIFF, U. SCHUMACHER und W. TOCHTERMANN, *Tetrahedron Letters* (London) 1973, 1549.
- ³ K. REIFF, U. SCHUMACHER, G. STUBENRAUCH und W. TOCHTERMANN, *Tetrahedron Letters* (London) 1973, 1553.
- ⁴ M. M. COOMBS, S. B. JAITLY und F. E. H. CRAWLEY, *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 1266; dort frühere Literatur.
- ⁵ S. H. GOH und R. G. HARVEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 242.
- ⁶ Einzelheiten s. Dissertation G. STUBENRAUCH, Universität Heidelberg 1973.
- ⁷ E. J. COREY und M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 866; 87 (1965) 1345.
- ⁸ Welches Stereoisomere hier selektiv gebildet wird, ist noch nicht geklärt.
- ⁹ Zur Cyclopropanierung eines linear konjugierten Dienons siehe J. A. MARSHALL und R. A. RUDEN, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 659.
- ¹⁰ Siehe dazu: W. S. JOHNSON, J. W. PETERSEN und C. D. GUTSCHE, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 2274; 69 (1947) 2942; D. K. BANERJEE, S. CHATTERJEE, C. N. PILLAI und M. V. BHATT, *ebenda* 78 (1956) 3769; L. VELLUZ, G. NOMINÉ und J. MATHIEU, *Angew. Chem.* 72 (1960) 725; L. VELLUZ, J. VALLS und G. NOMINÉ, *ebenda* 77 (1965) 185; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 4 (1965) 181; sowie L. F. FIESER und M. FIESER, *Steroide*, Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 528 ff.; N. ANAND, J. S. BINDRA und S. RANGANATHAN, *Art in Organic Synthesis*, Holden-Day, San Francisco 1970, S. 1, 173 ff.
- ¹¹ R. W. HOFFMANN, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- ¹² Alle neuen Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen.
- ¹³ τ -Skala, alle Spektren in CDCl₃ bzw. CDCl₃/D₂O, Varian-A-60- oder HA-100-Gerät.