

in which rhodium catalyst is used [3]. In fact, in the latter case the chirality of 2-methyl-butanal is different when obtained from 1-butene than from 2-butene; furthermore, the optical purity is different in the three cases and also only 2-methyl-butanal is obtained starting from *cis*- and *trans*-butene.

Assuming that the mechanism and stereochemistry in the platinum and rhodium catalysed hydroformylation are the same [2], 2-methylbutanal must be originated in all cases from the diastereomeric *sec*-butylmetal-complexes (*Scheme 1*, A and A'). The conflicting results obtained in the case of platinum and rhodium can be rationalized, assuming that asymmetric induction, which in the case of rhodium has been shown to occur before the CO insertion [3], in the case of platinum takes place after the alkyl-platinum-complex formation. This implies that the diastereomeric alkyl-platinum-complexes undergo an interconversion which is more rapid than the successive step or steps (*i.e.*, either the formation of the acyl-metal-complex or the reduction of the acyl-complex to the aldehyde), in which the asymmetric induction takes place [6]. A rapid interconversion of the platinum-alkyl-complexes intermediates is also in keeping with the formation of two isomeric aldehydes starting from 2-butene.

We do not know if the above conclusion can be extended to other substrates and particularly to the 2-alkylsubstituted terminal olefins. For both platinum catalysed hydroformylation and palladium catalysed hydrocarboxylation the highest asymmetric induction has been obtained with 2-substituted α -olefins, while in the case of rhodium catalyst these substrates are hydroformylated with the lowest optical yield.

This fact might indicate that coordination numbers and/or geometry are different in catalytic complexes containing a metal of the subgroups b or c of the VIII group of the periodic system.

REFERENCES

- [1] C. Y. Hsu & M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 97, 3553 (1975).
- [2] C. Y. Hsu, Ph. D. Dissertation, University of Cincinnati 1974; Chem. Abstr. 82, 154899 (1975).
- [3] P. Pino, G. Consiglio, C. Botteghi & C. Salomon, Adv. Chemistry Ser. 132, 295 (1974).
- [4] H. Brunner, Angew. Chem. 83, 274 (1971).
- [5] D. A. von Bézard, G. Consiglio & P. Pino, Chimia 28, 610 (1974).
- [6] D. Y. Curtin, Record chem. Progress 15, 111 (1954).

66. Über die Konstitution von Loroglossin

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Robert W. Gray, Armin Guggisberg, Klaus Peter Segebarth,
Manfred Hesse und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(4. II. 76)

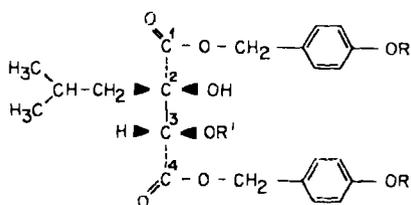
The Constitution of Loroglossine. – *Summary.* Loroglossine, a characteristic constituent of orchids, is shown to be bis-[4-(β -D-glucopyranosyloxy)-benzyl]-(2*R*, 3*S*)-2-isobutyl-tartrate (**1**). Hydrolysis and esterification gave 1 mol-equiv. of dimethyl (+)-2-isobutyl-*erythro*-tartrate

¹⁾ Eine ausführliche Mitt. soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

(+)-**3**) and 2 mol.-equiv. of a glucoside which, after acetylation, gave **4**, identical with a synthetic sample. The *erythro* configuration of (+)-**3** follows from the synthesis of (±)-**3** by oxidation of isobutyl-maleic acid with osmium tetroxide and subsequent esterification. The absolute configuration of (+)-**3** was based on *Horeau* experiments and NMR. data of the diastereomeric mixture of its esters **7** and **8** with *S*(+)- and *R*(-)- α -phenylbutyric acid respectively.

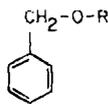
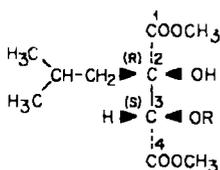
Das im Jahre 1919 von *Bourquelot & Bridel* [1] aus Orchideen isolierte, kristallisierte Glucosid Loroglossin wurde vor Jahren auch im Zürcher Laboratorium untersucht [2]. Nachstehend wird über die in der Zwischenzeit ausgeführte, schon vor einiger Zeit abgeschlossene Strukturaufklärung des Loroglossins berichtet.

Das Loroglossin (**1**) (Smp. 151-153° (Zers.); $[\alpha]_D = -38^\circ$, H₂O) wurde aus einem Gemenge der oberirdischen Teile von *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br., *Orchis maculata* L., *O. incarnata* L., *O. latifolia* L. (alle *Orchidaceae*) isoliert. Aufgrund von Analysen des Glucosides sowie seines Nonaacetyl-Derivates **2** und einer Molekulargewichtsbestimmung des letzteren ergibt sich für Loroglossin (**1**) die gegenüber früher veröffentlichten [2] [3] verschiedene Bruttoformel C₃₄H₄₆O₁₈. Die quantitativ durchgeführte Hydrolyse von **1** mit wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung (1 Std. Kochen unter Rückfluss) gab nach geeigneter Aufarbeitung und Veresterung mit Diazomethan



1: R = β -D-Glucopyranosyl, R' = H; Loroglossin

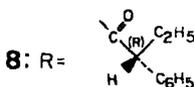
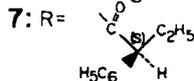
2: R = Tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl, R' = COCH₃



O-tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl

(+)-**3**: R = H

6: R = COCH₃



4: R = COCH₃

5: R = H

1 Mol-Äquiv. (+)-Isobutyl-*erythro*-weinsäure-dimethylester ((+)-**3**) (Smp. 58–58,5°; $[\alpha]_D = +43^\circ$, CHCl_3). Die durch Diazomethan nicht angegriffene wasserlösliche Komponente stellte nach Acetylierung 2 Mol-Äquiv. O-Pentaacetyl-4-hydroxymethylphenyl- β -D-glucopyranosid (**4**) ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$, Smp. 119–120°, $[\alpha]_D = -24^\circ$, Methanol) dar.

Ausgehend von Isobutylylfumarsäure (vgl. [4]) wurde mit Osmiumtetroxid, gefolgt von Methylierung mit Diazomethan (\pm)-Isobutyl-*threo*-weinsäure-dimethylester (Smp. 54–55°) hergestellt, der sich in den physikalischen Eigenschaften (IR.- und NMR.-Spektren in CCl_4 bzw. CDCl_3) als verschieden vom Abbauprodukt **3** erwies. Gleiche Spektren wie **3** zeigte hingegen der aus Isobutylmaleinsäure-anhydrid [4] mit Osmiumtetroxid bereitete (\pm)-Isobutyl-*erythro*-weinsäure-dimethylester (Smp. 83°) ((\pm)-**3**).

Die Formel des Abbauproduktes **4** folgte aus der säurekatalysierten Methanolyse zu 4-Hydroxybenzyl-methyläther (Smp. 82–83°) und 1 Mol-Äquiv. Methylglucosid, das nach Umkristallisation aus Methanol/Äther reines Methyl- α -D-glucopyranosid (Smp. 164–166°, $[\alpha]_D = +157^\circ$ (Methanol)) gab. Die Verbindung **4** wurde aus dem bekannten [5] O-Tetraacetyl-4-formylphenyl- β -D-glucopyranosid vom Smp. 143–145°, $[\alpha]_D = -38^\circ$ (Methanol), durch Reduktion mit Natriumborhydrid zu **5** (Smp. 107–108°, [6]) und nachfolgende Acetylierung (Essigsäureanhydrid/Pyridin, 25°) bereitet. Das Abbauprodukt **4** und die synthetische Verbindung erwiesen sich in jeder Hinsicht (Mischprobe, NMR.-, IR.- und Massen-Spektren, optische Drehung ($[\alpha]_D = -25^\circ$, Methanol) als identisch. Aus diesen Experimenten ergibt sich für (–)-Loroglossin die Formel **1**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum²⁾ von (+)-**3** (CDCl_3) ist durch folgende Signale gekennzeichnet: 4,34 ppm (*d*, $J = 9$, *s* nach Zugabe von D_2O , $\text{H-C}(3)$); 3,80 und 3,75 ppm (*s* von zwei OCH_3); 3,42 ppm (*s*, $\text{HO-C}(2)$, verschwindet nach Zugabe von D_2O); 3,27 ppm (*d*, $J = 9$, verschwindet nach Zugabe von D_2O , $\text{HO-C}(3)$); 2,2–1,5 ppm (*m*, 3H des Isobutylrestes); 0,97 und 0,86 ppm (*2d*, $J = 6$, diastereotope Methylgruppen der Isobutyl-Seitenkette). Bei der Acetylierung von **3** wird erwartungsgemäss die sekundäre Hydroxylgruppe zu **6** verestert (*s* bei 5,44 ppm $\text{H-C}(3)$), *s* der tertiären OH-Gruppe bei 3,55 ppm. Das NMR.-Spektrum (CDCl_3) von O-Nonaacetyl-loroglossin (**2**) lässt sich auf der Basis der NMR.-Spektren von **6** und **4** vollständig analysieren. Wichtig sind die *s* bei 5,39 und 3,59 ppm (verschwindet bei Zugabe von D_2O) für $\text{H-C}(3)$ und für die tertiäre OH-Gruppe der Säurekomponente. Im Spektrum von Loroglossin (**1**) in Dimethylsulfoxid- d_6 + D_2O erscheint das *s* von $\text{H-C}(3)$ des Mittelstückes bei 4,29 ppm, ähnlich wie im Spektrum von (+)-**3**. Die Stelle der Signale der Protonen des aromatischen Ringes und der Isobutylkette entspricht derjenigen der entsprechenden Protonen in den Spektren von (+)-**3** und **4** in CDCl_3 -Lösung.

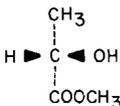
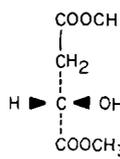
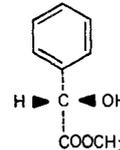
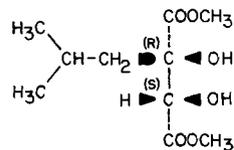
Aufgrund von *Horeau*-Experimenten [7] (Tabelle) lässt sich für (+)-**3** die angegebene absolute Konfiguration schreiben ($\text{R}_L = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOCH}_3$; $\text{R}_M = \text{COOCH}_3$). Zum Vergleich sind noch die entsprechenden Experimente mit L(+)-Milchsäure-, L(–)-Äpfelsäure- (vgl. [8]) und L(+)-Mandelsäure-methylester (vgl. [8]) ange-

²⁾ $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 100 MHz; chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *m* = Multipllett, Kopplungskonstanten in Hz.

führt, die alle (*S*)-Konfiguration besitzen. Erwartungsgemäss nimmt die optische Ausbeute beim Übergang von *L*(+)-Milchsäure- zu *L*(+)-Mandelsäure-methylester ab, da sich beim letzteren $R_L = \text{COOCH}_3$ in der Raumerfüllung dem $R_M = \text{Phenyl}$ annähert; beim Übergang zu (+)-**3** erfolgt eine Umkehrung der Rangfolge.

Die für (+)-**3** abgeleitete absolute Konfiguration wurde durch die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des nach *Horeau* erhaltenen diastereoisomeren Ester-gemisches aus (+)- und (–)- α -Phenylbuttersäure und (+)-**3** nach *Helmchen* [9] bestätigt. Das Estergemisch wurde chromatographiert. Die Hauptkomponente, gemäss Verseifung und *Horeau*-Experiment, ein Derivat der (*R*)-(–)- α -Phenylbuttersäure, ist im Gemisch aufgrund des Integrals des *s* von H–C(3) bei 5,40 ppm zu $57 \pm 3\%$, das zweite Diastereoisomere aufgrund des Integrals des *s* bei 5,44 ppm zu $43 \pm 3\%$ enthalten (chirale Ausbeute 14%). Folgt man den konformationsanalytischen Betrachtungen von *Helmchen*, so lässt sich ableiten, dass im (*S*)-(+)– α -Phenylbuttersäureester **7** die CH_3 -Gruppe der Methoxycarbonylgruppe an C(4) infolge Abschirmung durch den Phenylkern bei höchstem Feld absorbieren sollte, falls C(3) (*S*)-Chi-

Tabelle. *Horeau-Experimente*

Verbindung		Ver- esterungs- grad (%)	Drehsinn der α -Phenylbuttersäure ^{a)} und optische Ausbeute (%)
(<i>S</i>)-(+)–Milch- säure- methylester		95	negativ; 43
(<i>S</i>)-(–)-Äpfel- säure- dimethylester		98	negativ; 21
(<i>S</i>)-(+)–Mandel- säure- methylester		97	negativ; 6
(+)- 3		90–97	positiv; 14 ^{b)}

a) Die Säure wurde jeweils chromatographiert und destilliert.

b) In einem Fall wurde auch der α -Phenylbuttersäureester von (+)-**3** verseift; die erhaltene α -Phenylbuttersäure war linksdrehend; optische Ausbeute $15 \pm 5\%$.

ralität besitzt. Die Signale der anderen Methoxygruppen sind bei tieferem Feld zu erwarten (vgl. die OCH_3 -Absorptionen im NMR.-Spektrum von **6** bei 3,86 und 3,72 ppm). Im (*R*)-(-)- α -Phenylbuttersäureester **8** sollte die tertiäre OH-Gruppe bei höherem Feld absorbieren als im diastereoisomeren Ester **7**. Im NMR.-Spektrum ($\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$) des Estergemisches absorbieren in der Region 3,9–3,5 ppm des α -ständige H des α -Phenylbuttersäure-Teiles (zwei sich überlagernde *t*), sowie die zwei Methoxygruppen: *s* bei 3,78 ppm (3H); *s* bei 3,68 und *s* bei 3,54 ppm (3H) ($\Delta\delta = 0,14$ ppm). Das Intensitätsverhältnis der beiden letztgenannten Signale beträgt $59 \pm 4\%$ zu $41 \pm 4\%$. Erwartungsgemäss gibt der (*S*)-(+)- α -Phenylbuttersäureester **7** also das Methoxysignal bei höchstem Feld. Im Spektrum des Estergemisches in reinem CDCl_3 finden sich bei 3,49 und 3,43 ppm noch die *s* der tertiären OH-Gruppe. Das *s* bei hohem Feld ist erwartungsgemäss das intensivere. Da (+)-**3** *erythro*-Konfiguration besitzt, folgt für C(2) (*R*)-Chiralität und für (-)-Loroglossin die Formel **1** des (2*R*,3*S*)-2-Isobutyl-weinsäure-bis[4-(β -D-glucopyranosyloxy)-benzyl]-esters.

In einer soeben erschienen Mitteilung sind Aasen *et al.* [10] aufgrund eines anderen Abbaues zur selben Konstitution für Loroglossin gekommen; die absolute Konfiguration der (+)-2-Isobutyl-*erythro*-weinsäure war von den schwedischen Autoren noch nicht ermittelt worden.

Herrn Dipl. chem. A. Hofer danken wir für wertvolle Diskussionen, den Herren Prof. O. Rohwedder und J. Schittler, Institut für systematische Botanik der Universität Zürich, für Pflanzenbestimmungen, und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die gewährte Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Bourquelot & M. Bridel, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 168, 701 (1919).
- [2] P. Karver & E. Matter, Helv. 30, 2096 (1947).
- [3] P. Delauney, Dissertation, Univ. Paris 1924.
- [4] W. R. Vaughan & K. S. Andersen, J. Amer. chem. Soc. 77, 6702 (1955).
- [5] L. Reichel & R. Schickle, Liebigs Ann. Chem. 553, 98 (1942).
- [6] B. Helferich, E. Günther & S. Winkler, Liebigs Ann. Chem. 508, 192 (1934).
- [7] R. Weidmann & A. Horeau, Bull. Soc. chim. France 1967, 117.
- [8] M. G. Peter, G. Snatzke, F. Snatzke, K. N. Nagarajan & H. Schmid, Helv. 57, 32 (1974).
- [9] G. Helmchen, Tetrahedron Letters 1974, 1527.
- [10] A. Aasen, D. Behr & K. Leander, Acta chem. scand. B 29, 1002 (1975).