

- [4] D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982, Kap. 40.  
[5] P. Braunstein, E. Keller, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) 233.

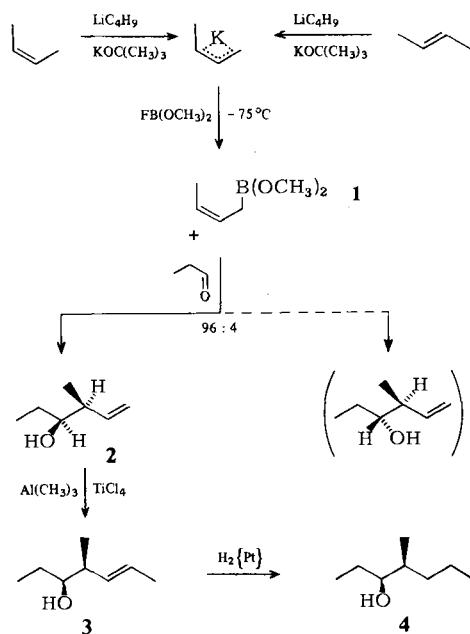
## Eine stereokontrollierte Synthese des Pheromons 4-Methyl-3-heptanol: neue und selektive CC-verknüpfende Aufbaureaktionen\*\*

Von Manfred Schlosser\* und Katsuramaru Fujita  
Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Das (S,S)-Enantiomer des 4-Methyl-3-heptanols ist Hauptbestandteil im Aggregationspheromon des Ulmen befallenden Borkenkäfers *Scolytus multistriatus* Marsham<sup>[2]</sup>. Die hier beschriebene Synthese des Racemates veranschaulicht die Nützlichkeit zweier neuer, stereoselektiver Methoden zur CC-Verknüpfung: Addition von (Z)-2-Alken-boronsäure-dimethylestern an Aldehyde und Übertragung von Alkyl-Gruppen auf olefinische Doppelbindungen mit Titan-Reagentien.

Nach Torsionsisomerisierung in Tetrahydrofuran (THF) liegt 2-Butenyl-kalium zu mehr als 99% in der (Z)-Konfiguration („endo“-Form) vor<sup>[3b]</sup>. Die Kondensation mit Fluordimethoxyboran bei  $-75^{\circ}\text{C}$  liefert nahezu isomerenreinen (Z)-2-Buten-boronsäure-dimethylester 1<sup>[4]</sup>. Dieser reagiert erwartungsgemäß<sup>[5]</sup> mit Propanal zum „erythro“-4-Methyl-5-hexen-3-ol 2, dem Addukt mit (R\*,R\*)-Konfiguration. Die Umsetzung verläuft rasch (1 h bei  $-75^{\circ}\text{C}$ , 30 min bei  $25^{\circ}\text{C}$ ), stereoselektiv (erythro/threo-Verhältnisse, je nach Temperaturführung, zwischen 95:5 und 99:1) und mit befriedigenden Ausbeuten (>60%). Der vorgeschlagene Umweg<sup>[5c]</sup> über 2-Butenylbis(dimethylamino)boran und 2-(2-Butenyl)-4,4,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan ist somit unnötig.

Zur Kettenverlängerung wird 2 in THF gelöst und mit Trimethylaluminium (oder Methylolithium) und Titante-



[\*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. K. Fujita  
Institut de Chimie Organique de l'Université  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 2.885.0.80).

trachlorid (Molverhältnis 1:2:1) versetzt. Das Lösungsmittel wird nach 30 min bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff abdestilliert und der Rückstand 3 h auf  $120^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach der Hydrolyse erhält man neben Spuren von nicht umgesetztem 2 als einziges Produkt 32% „erythro“-(5E)-4-Methyl-5-hepten-3-ol 3 ( $K_p = 67 - 69^{\circ}\text{C}/15 \text{ Torr}$ ). Dessen katalytische Hydrierung führt quantitativ zur Pheromon-Komponente 4-Methyl-3-heptanol 4 ( $K_p = 51 - 54^{\circ}\text{C}/15 \text{ Torr}$ ).

Ein eingegangen am 25. September 1981 [Z 61]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982, 646-653*

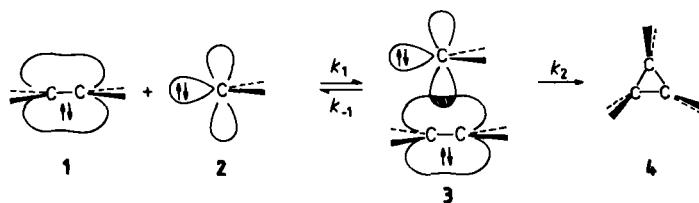
- [2] K. Mori, *Tetrahedron* 33 (1977) 289.  
[3] b) M. Schlosser, J. Hartmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4674.  
[4] G. Rauchschwalbe, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1094.  
[5] a) B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev. A8* (1972) 1; b) C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* 35 (1972) C20; c) R. W. Hoffmann, H. J. Zeiss, *Angew. Chem.* 91 (1979) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 306.

## Indizien für Zwischenstufen bei Cycloadditionen von Singulett-Carbenen\*\*

Von Bernd Giese\*, Woo-Bung Lee und Carola Neumann

Singulett-Carbene haben ein leerer p-Orbital und ein besetztes  $\sigma$ -Orbital. Cycloadditionen mit Alkenen hängen daher von elektrophilen Eigenschaften (p/ $\pi$ -Wechselwirkung) und nucleophilen Eigenschaften ( $\sigma/\pi^*$ -Wechselwirkung) der Carbene ab<sup>[1]</sup>. Für Reaktionen von  $\text{CBr}_2$  und  $\text{CCl}_2$  ist die elektrophile p/ $\pi$ -Wechselwirkung wegen des kleinen Energieunterschiedes dieser Orbitale größer als die nucleophile  $\sigma/\pi^*$ -Wechselwirkung<sup>[1]</sup>. Substituenten am Alken, die die Energie des  $\pi$ -Orbitals anheben, vergrößern die p/ $\pi$ -Wechselwirkung und sollten deshalb die Aktivierungsenergie der Cycloaddition erniedrigen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie die von uns bei Konkurrenzexperimenten bestimmten Daten der Tabelle 1 zeigen.

Methyl-, Methoxy- und Phenylgruppen am Alken erhöhen die Aktivierungsenthalpien der Cycloadditionen von  $\text{CCl}_2$  und  $\text{CBr}_2$ . Dies lässt sich nicht durch sterische Effekte erklären, weil die Aktivierungsenthalpien der  $\text{CBr}_2$ -Cycloadditionen beim Ersatz einer Methylgruppe durch eine Ethyl- oder Isopropylgruppe am Alken unverändert bleiben (Tabelle 1). Die Substituenteneffekte weisen vielmehr darauf hin, daß für die Cycloadditionen der elektrophilen Carbene  $\text{CBr}_2$  und  $\text{CCl}_2$  die nucleophile  $\sigma/\pi^*$ -Wechselwirkung eine entscheidende Rolle spielt. Dieser Widerspruch löst sich auf, wenn man für die Reaktion des Alkens 1 mit dem Carben 2 zum Cyclopropan 4 eine Zwischenstufe 3 postuliert<sup>[2]</sup>.



Bei einem raschen Gleichgewicht  $1+2 \rightleftharpoons 3$  setzt sich die experimentell bestimmte Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_{\text{exp}}^+$  aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta H^0$  der Komplexbildung und der

[\*] Prof. Dr. B. Giese, Dr. Woo-Bung Lee, C. Neumann  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Einfluß der Substituentenvariation an 2-Methylpropen ( $R=CH_3$ ) auf die Aktivierungsenthalpien [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] und Aktivierungsentropien [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] der Cycloadditionen mit  $\text{CBr}_2$  und  $\text{CCl}_2$ .

Alken	$\Delta\Delta H^+$	$\text{CBr}_2$	$\text{CCl}_2$	$\Delta\Delta S^+$
$\text{CH}_3\text{CR}=\text{CH}_2$	≈ 0.0	≈ 0.0	≈ 0.0	≈ 0.0
$\text{CH}_3\text{OCR}=\text{CH}_2$	2.5	17	2.0	16
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CR}=\text{CH}_2$	3.4	14	2.6	13
$\text{CH}_3\text{CR}=\text{CHCH}_3$	5.8	26	0.3	11
$\text{CH}_3\text{CR}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	10	47	1.2	22
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CR}=\text{CH}_2$	0.0	-0.4	0.0	-1.0
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CR}=\text{CH}_2$	0.2	-9.2	3.3	-0.5

Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_2^+$  des nucleophilen Reaktionsschrittes zusammen:

$$\Delta H_{\text{exp}}^+ = \Delta H^0 + \Delta H_2^+$$

Methyl- und Methoxy-Substituenten heben die Energie der  $\pi^*$ -Orbitale an, wodurch der  $\sigma/\pi^*$ -Abstand zunimmt und somit auch die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_2^+$ . Augenscheinlich ist dieser Effekt für Cycloadditionen von  $\text{CCl}_2$  und  $\text{CBr}_2$  bedeutsamer als der Substituenteneinfluß auf das Gleichgewicht **1** + **2** ⇌ **3**.

Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Methyl-, Methoxy- oder Phenylgruppen<sup>[3]</sup> am Alken wird also ausschließlich über eine Zunahme der Aktivierungsentropien bewirkt<sup>[4]</sup>.

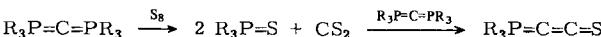
Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 63]

- [1] B. Zurawski, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2654; N. G. Rondan, K. N. Houk, R. A. Moss, *ibid.* **102** (1980) 1770; W. W. Schoeller, U. H. Brinker, *Z. Naturforsch. B* **35** (1980) 475.
- [2] Vereinzelt wurden Zwischenstufen bei Cycloadditionen von Singulett-Carbenen postuliert: R. W. Hoffmann, W. Lilienblum, B. Dittrich, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3395; B. Giese, W. B. Lee, *ibid.* **114** (1981) 3306; N. C. Yang, T. A. Marolewski, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5644; J. J. Zutancic, P. B. Grasse, G. B. Schuster, *ibid.* **103** (1981) 2423; N. J. Turro, persönliche Mitteilung.
- [3] R. A. Moss in M. Jones, R. A. Moss: *Carbenes*, Bd. 1, S. 153, Wiley, New York 1973.
- [4] P. S. Skell, M. S. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7131.

## Synthese, Struktur und Reaktionen der Primäraddukte aus Schwefel oder Selen und Hexaphenylcarbodiphosphoran\*\*

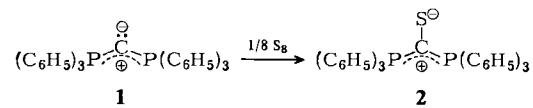
Von Hubert Schmidbaur\*, Christian E. Zybill und Dietmar Neugebauer

Doppel-Ylide vom Typ der Carbodiphosphorane<sup>[5]</sup> ergeben bei der Umsetzung mit Schwefel als Folgeprodukte präparativ vielseitig nützliche Phosphacumulenylide<sup>[4]</sup>:

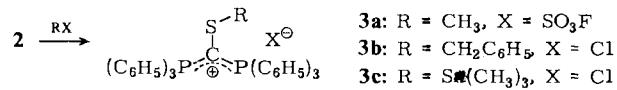


Unter besonders schonenden Reaktionsbedingungen konnten wir nun am Beispiel des Hexaphenylcarbodiphosphorans **1** zeigen, daß diese Umsetzung über ein isolierbares Primäraddukt **2** verläuft, in dem das carbanionische Zentrum des Ylids als Donor ein Schwefelatom bindet.

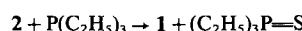
**2** entsteht aus den Komponenten in Tetrahydrofuran bei  $-50^\circ\text{C}$  in fast quantitativer Ausbeute als roter Feststoff,



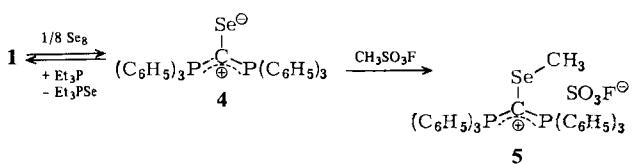
der sich bei Raumtemperatur zersetzt. Aufgrund der stark nucleophilen Thiolat-Funktion reagiert **2** mit Methylfluorosulfonat, Benzylchlorid oder Chlortrimethylstannan zu den farblosen Salzen **3a–c**.



Mit Triethylphosphan kann **2** bei  $-15^\circ\text{C}$  wieder zu **1** entschwefelt werden:



Analog zur Bildung von **2** läuft die Selen-Addition an das Ylid **1** noch bei  $-15^\circ\text{C}$  quantitativ ab und ergibt ein bei Raumtemperatur stabiles, rotes Produkt **4**, dessen Struktur durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt werden konnte (Fig. 1).



Das  $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ -Gerüst von **1** verändert sich bei der Anlagerung des Se-Atoms nur wenig: Die  $\text{P}=\text{C}$ -Abstände (je nach Modifikation zwischen 162.9(5) und 163.8(5) pm)<sup>[5]</sup> werden auf 169.4(12) und 170.2(12) pm verlängert, also bleibt der Mehrfachbindungscharakter erhalten. Der PCP-Winkel (130.1(6), 131.7(3) oder 143.8(6) $^\circ$  in **1**)<sup>[5]</sup> beträgt 135.9(7) $^\circ$  in **4**.

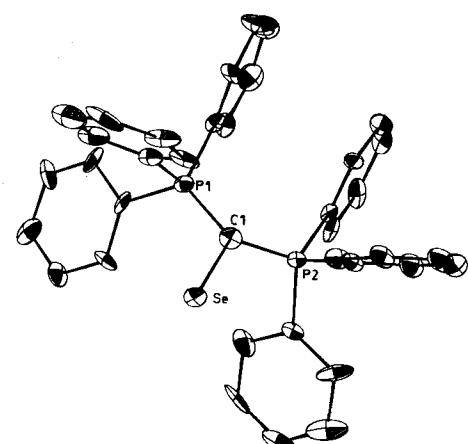


Fig. 1. Molekülstruktur des Selen-Addukts **4** im Kristall.

Der C—Se-Abstand (199.0(11) pm) kennzeichnet eine lockere Bindung des Selens<sup>[6]</sup>; dennoch ist das Ylid-Kohlenstoffatom planar konfiguriert (Winkelsumme 360°).

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, C. E. Zybill, Dr. D. Neugebauer  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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