

- [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**

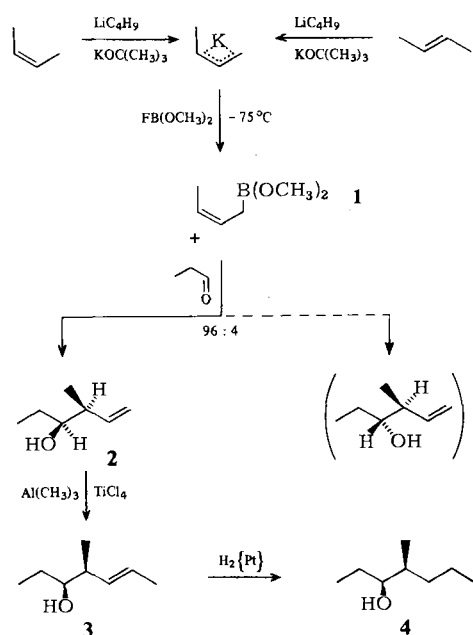
Von Manfred Schlosser* und Katsuramaru Fujita

Professor Herbert Grönewald zum 60. Geburtstag gewidmet

Das (S,S)-Enantiomer des 4-Methyl-3-heptanols ist Hauptbestandteil im Aggregationspheromon des Ulmen befallenden Borkenkäfers *Scolytus multistriatus* Marscham^[2]. 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^[3b]. Die Kondensation mit Fluordimethoxyboran bei -75°C liefert nahezu isomerenreinen (Z)-2-Buten-boronsäure-dimethylester **1**^[4]. Dieser reagiert erwartungsgemäß^[5] 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°C , 30 min bei 25°C), stereoselektiv (erythro/threo-Verhältnisse, je nach Temperaturführung, zwischen 95:5 und 99:1) und mit befriedigenden Ausbeuten (>60%). Der vorgeschlagene Umweg^[5c] über 2-Butenylbis(dimethylamino)boran und 2-(2-Butenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan ist somit unnötig.

Zur Kettenverlängerung wird **2** in THF gelöst und mit Trimethylaluminium (oder Methyllithium) 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°C unter Stickstoff abdestilliert und der Rückstand 3 h auf 120°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** ($K_p = 67 - 69^{\circ}\text{C}/15$ Torr). Dessen katalytische Hydrierung führt quantitativ zur Pheromon-Komponente 4-Methyl-3-heptanol **4** ($K_p = 51 - 54^{\circ}\text{C}/15$ Torr).

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

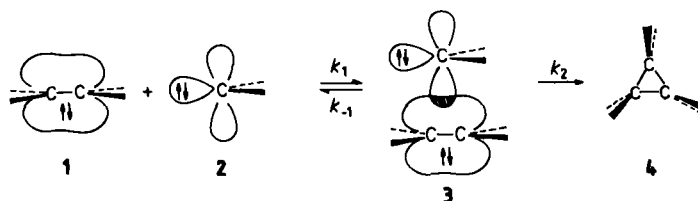
- [2] K. Mori, *Tetrahedron* 33 (1977) 289.
 [3] b) M. Schlosser, J. Hartmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4674.
 [4] G. Rauchsvalbe, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1094.
 [5] a) B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev.* A8 (1972) 1; b) C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* 35 (1972) 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 leeres p-Orbital und ein besetztes σ -Orbital. Cycloadditionen mit Alkenen hängen daher von elektrophilen Eigenschaften (p/π -Wechselwirkung) und nucleophilen Eigenschaften (σ/π^* -Wechselwirkung) der Carbene ab^[1]. Für Reaktionen von CBr_2 und CCl_2 ist die elektrophile p/π -Wechselwirkung wegen des kleinen Energieunterschiedes dieser Orbitale größer als die nucleophile σ/π^* -Wechselwirkung^[1]. Substituenten am Alken, die die Energie des π -Orbitals anheben, vergrößern die p/π -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 CCl_2 und CBr_2 . Dies läßt sich nicht durch sterische Effekte erklären, weil die Aktivierungsenthalpien der 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 CBr_2 und CCl_2 die nucleophile σ/π^* -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^[2].



Bei einem raschen Gleichgewicht $\mathbf{1} + \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{3}$ setzt sich die experimentell bestimmte Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}$ aus der Reaktionsenthalpie ΔH° 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 CBr_2 und CCl_2 .

Alken	CBr_2		CCl_2	
	$\Delta\Delta H^\ddagger$	$\Delta\Delta S^\ddagger$	$\Delta\Delta H^\ddagger$	$\Delta\Delta S^\ddagger$
$\text{CH}_3\text{CR}=\text{CH}_2$	≈ 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 ΔH_2^\ddagger des nucleophilen Reaktionsschrittes zusammen:

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

Methyl- und Methoxy-Substituenten heben die Energie der π^* -Orbitale an, wodurch der σ/π^* -Abstand zunimmt und somit auch die Aktivierungsenthalpie ΔH_2^\ddagger . Augenscheinlich ist dieser Effekt für Cycloadditionen von CCl_2 und CBr_2 bedeutsamer als der Substituenteneinfluß auf das Gleichgewicht $1+2 \rightleftharpoons 3$.

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

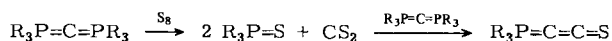
Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 63]

- [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. Zybilla und Dietmar Neugebauer

Doppel-Ylide vom Typ der Carbodiphosphorane^[3] ergeben bei der Umsetzung mit Schwefel als Folgeprodukte präparativ vielseitig nützliche Phosphacumulenylide^[4]:

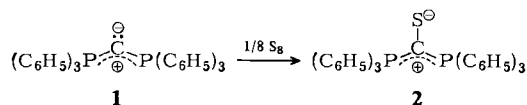


Unter besonders schonenden Reaktionsbedingungen konnten wir nun am Beispiel des Hexaphenylcarbodiphosphorans **1** zeigen, daß diese Umsetzung über ein isolierbares Primäraddukt **2** verläuft, in dem das carbanionische Zentrum des Ylids als Donor ein Schwefelatom bindet.

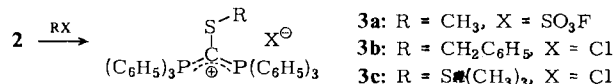
[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, Dr. D. Neugebauer
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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

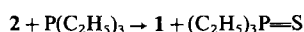
2 entsteht aus den Komponenten in Tetrahydrofuran bei -50°C in fast quantitativer Ausbeute als roter Feststoff,



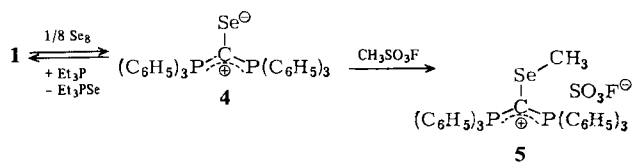
der sich bei Raumtemperatur zersetzt. Aufgrund der stark nucleophilen Thiolat-Funktion reagiert **2** mit Methylfluorsulfonat, Benzylchlorid oder Chlortrimethylstannan zu den farblosen Salzen **3a-c**.



Mit Triethylphosphan kann **2** bei -15°C wieder zu **1** entschwefelt werden:



Analog zur Bildung von **2** läuft die Selen-Addition an das Ylid **1** noch bei -15°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)^[5] 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)° in **1**)^[5] beträgt 135.9(7)° in **4**.

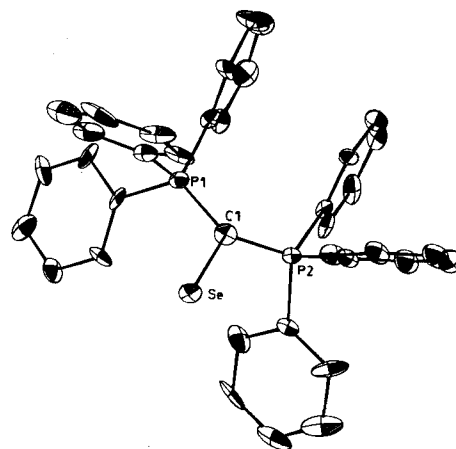


Fig. 1. Molekülstruktur des Selen-Addukts **4** im Kristall.

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