

- [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**

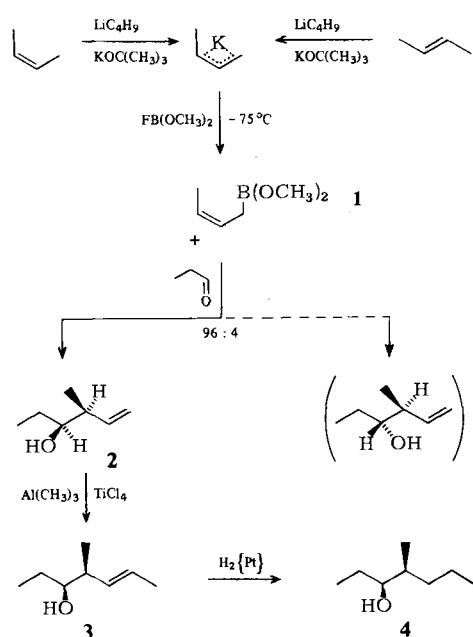
Von Manfred Schlosser* und Katsuramaru Fujita

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

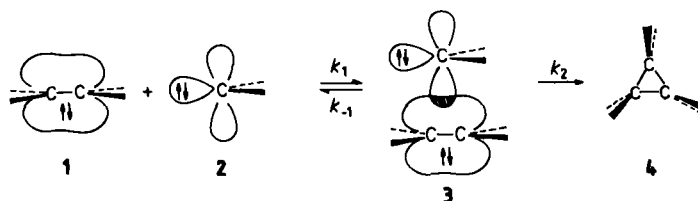
- [2] K. Mori, *Tetrahedron* 33 (1977) 289.
 [3] b) M. Schlosser, J. Hartmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4674.
 [4] G. Rauchsvalbe, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1094.
 [5] a) B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev.* A8 (1972) 1; b) C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* 35 (1972) 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.