

- [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.

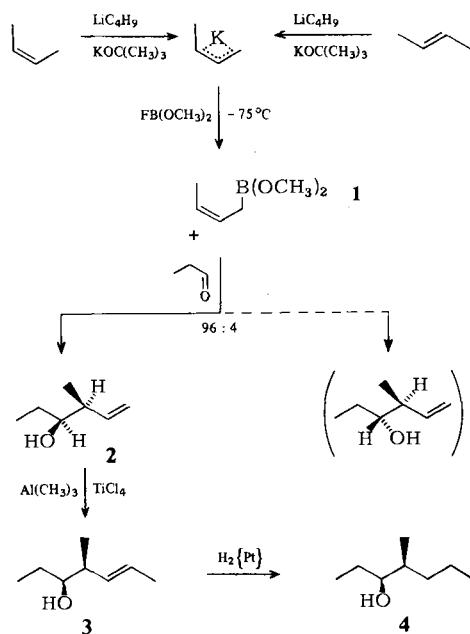
Eine stereokontrollierte Synthese des Pheromons 4-Methyl-3-heptanol: neue und selektive CC-verknüpfende Aufbaureaktionen**

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^[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-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°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 ($K_p = 67 - 69^{\circ}\text{C}/15 \text{ Torr}$). 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

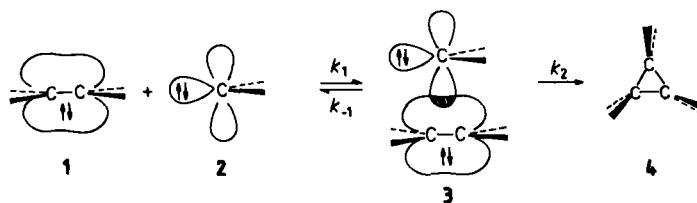
- [2] K. Mori, *Tetrahedron* 33 (1977) 289.
[3] b) M. Schlosser, J. Hartmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4674.
[4] G. Rauchschwalbe, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1094.
[5] a) B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev. A8* (1972) 1; b) C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* 35 (1972) 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 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 $1+2 \rightleftharpoons 3$ setzt sich die experimentell bestimmte Aktivierungsenthalpie ΔH_{\exp}^+ aus der Reaktionsenthalpie ΔH^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.