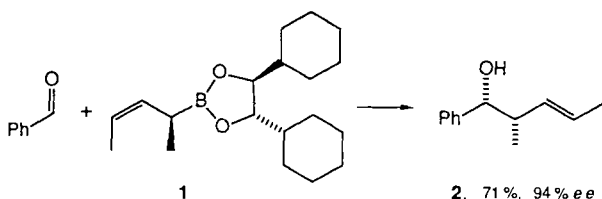


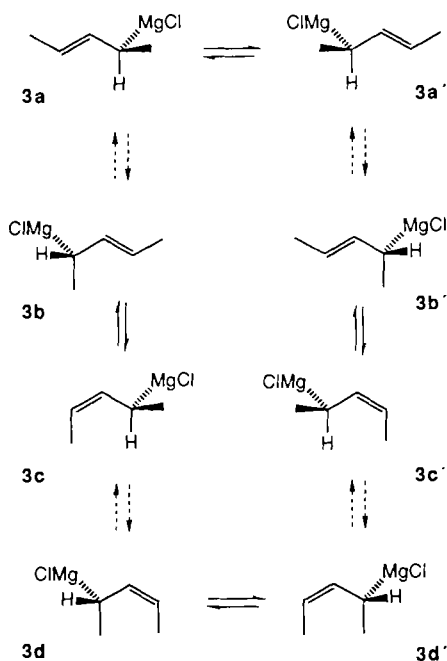
Ein neuer Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten (Z)-(1-Methyl-2-butenyl)boronsäureestern**

Von Rainer Stürmer*

Der (Z)-(1-Methyl-2-butenyl)boronsäureester **1** ist ein zuverlässiges Reagens für die Kettenverlängerung von Aldehyden zu den Homoallylalkoholen **2** unter voller Reagenkontrolle der Diastereoselektivität^[1, 2].



Wir beschreiben hier einen neuen, einfachen Zugang zum Boronsäureester **1** aus dem Grignard-Reagens **3** und dem Borat **4**, der auf einer bisher nicht beschriebenen Kombination einer Racemisierung durch 1,3-Metallotropie^[3] mit einer kinetischen Racematspaltung^[4] beruht. Das Grignard-Reagens **3** besteht infolge Rotation um formale Einfachbin-

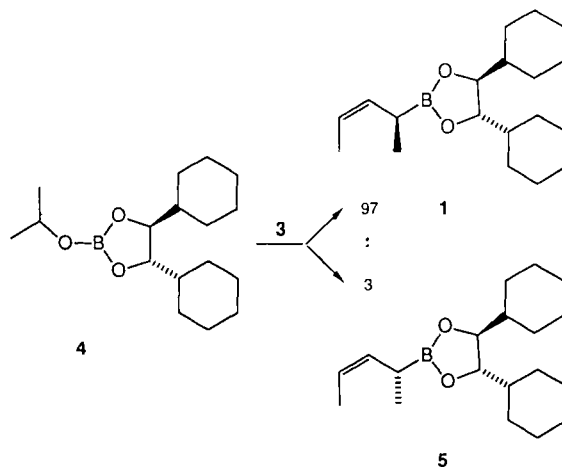


dungen^[5] und infolge 1,3-metallotroper Verschiebung^[6] aus einem Gemisch von enantiomeren, diastereomeren und konformeren Formen, die in einem sich rasch einstellenden

[*] Dipl.-Chem. R. Stürmer
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260, Teilprojekt Prof. Dr. R. W. Hoffmann) und vom Graduierten-Kolleg „Metallorganische Chemie“, Universität Marburg, gefördert. Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Gleichgewicht vorliegen. Es zeigte sich, daß das Borat **4** bevorzugt mit **3b, b'** reagiert^[7], so daß in 89% Ausbeute die (Z)-konfigurierten Pentenylboronsäureester **1** und **5** gebildet wurden (vgl.^[8]). Darüber hinaus differenziert **4** zwischen den Enantiomeren **3b, b'**, so daß **1** durch kinetische Racematspaltung mit einem Diastereomerenüberschuß von 94% er-



halten wurde. Dieser wurde durch Reaktion von **1** mit Benzaldehyd und Bestimmung der Enantiomerenreinheit des Alkohols **2** ermittelt. Das dem Borat **4** zugrundeliegende Glycol und damit auch **1** sind in beiden enantiomeren Formen leicht zugänglich^[2, 9].

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.50 g (5.1 mmol) (4S, 5S)-2-Isopropoxy-4,5-dicyclohexyl-1,3,2-dioxaborolan **4** (aus 1,2-Dicyclohexylethan-1,2-diol und Triisopropylborat durch Abdestillieren von Isopropanol) in 20 mL THF wurden bei -78 °C innerhalb 15 min 6.0 mL einer 0.85 M Lösung (5.1 mmol) (1-Methyl-2-butenyl)magnesiumchlorid **3** in THF gegeben. Nach Erwärmen über Nacht auf Raumtemperatur wurde mit 15 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 20 mL Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingedunstet. Der farblose ölige Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ chromatographiert (Säule 30 × 2 cm, Kieselgel 60). Man erhielt 1.38 g (89%) Boronsäureester **1**. Spektroskopische Daten und Bestimmung der Enantiomerenreinheit über die Addition an Benzaldehyd siehe [2].

Eingegangen am 8. September 1989 [Z 3544]

- [1] K. Dittrich, T. Bube, R. Stürmer, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1028.
- [2] R. W. Hoffmann, K. Dittrich, G. Köster, R. Stürmer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1783.
- [3] J. D. Morrison in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Bd. 1, Academic Press, New York 1983, Kap. 1, S. 3.
- [4] H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.* **18** (1988) 249.
- [5] M. Marsch, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **99** (1987) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 696.
- [6] D. A. Hutchison, K. R. Beck, R. A. Benkeser, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7075.
- [7] Die Borylierung läuft vermutlich unter Allylumschkehr ab. Die Isomere **3d, d'** sollten wegen 1,3-Allylspannung energetisch benachteiligt sein und deswegen kaum zur Bildung von **1** beitragen.
- [8] M. Andersen, B. Hildebrandt, G. Köster, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1777.
- [9] E. N. Jacobsen, I. Markó, W. S. Mungall, G. Schröder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1968.