

Stereoselektive Synthese von Alkoholen, VI¹⁾**Asymmetrische Synthesen von 4-Penten-2-ol über Allylboronsäureester chiraler Glycole**

Thomas Herold, Ursula Schrott und Reinhard W. Hoffmann *
mit Einzelbeiträgen von G. Schnelle, W. Ladner und K. Steinbach

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg an der Lahn

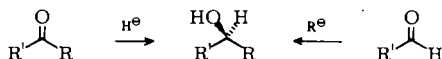
Eingegangen am 7. Mai 1980

Die Allylboronsäureester **3** substituierter Campherglycole **2** wurden mit Acetaldehyd zu 4-Penten-2-ol (**1**) umgesetzt. Dabei ist die Substituentenwirkung auf die Größe der asymmetrischen Induktion annähernd additiv. Mit **2d** als chiralem Hilfsstoff konnte Pentenol von 86% e.e. erhalten werden.

Stereoselective Synthesis of Alcohols, VI¹⁾**Asymmetric Synthesis of 4-Penten-2-ol via Allylboronates of Chiral Glycols**

Allylboronates **3** of substituted camphor glycols **2** add to acetaldehyde giving 4-penten-2-ol (**1**). The substituents affect the extent of asymmetric induction in an additive manner. Pentenol of 86% enantiomeric purity was obtained using **2d** as chiral matrix.

Chirale sekundäre Alkohole gehören zu den Grundtypen asymmetrisch substituierter Kohlenstoffverbindungen. Sie begegnen uns in zahlreichen Naturstoffen, wie z. B. in den Zuckern und den biogenetisch von Acetat oder Propionat abgeleiteten Antibiotika²⁾. Für den enantioselektiven Aufbau sekundärer Alkohole bieten sich die chiral modifizierte Reduktion prochiraler Ketone und die chiral modifizierte Addition von Carbanionen an Aldehyde an.

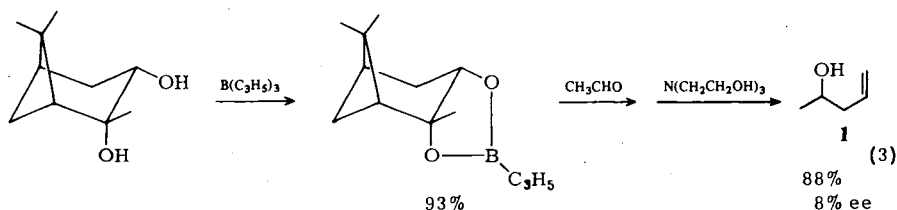


Die nach dem ersten Verfahren erzielten asymmetrischen Induktionen liegen nur dann über 50%, wenn sich die Reste R und R' in ihrer Größe erheblich unterscheiden. Bei rein aliphatischen Ketonen liegen die Werte in der Regel sehr niedrig^{3, 4)}. Eine präparativ wertvolle Ausnahme bildet die Reduktion von Alkynyl-Ketonen⁵⁾. Uns schien der zweite Weg deswegen günstiger, weil sich bei einem Aldehyd die beiden die Prochiralität bestimmenden Gruppen R' und H maximal in der Größe unterscheiden. Dennoch lagen die bisher nach diesem Weg erzielten asymmetrischen Induktionen⁶⁾ oft unterhalb von 50% e. e. und überschritten die erwünschte Grenze von 80% nur selten. Bei der chiral modifizierten Reduktion von Aldehyden fand man jedoch hohe Enantioselektivitäten⁷⁾.

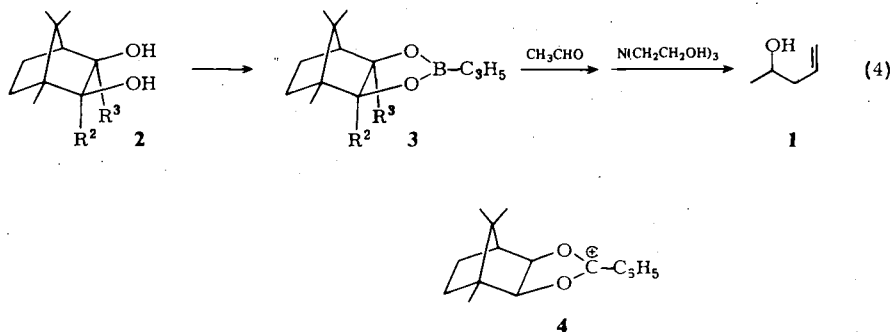
Hohe asymmetrische Induktionen dürfte man vor allem bei solchen Reaktionen erwarten, die über sechsgliedrige cyclische Übergangszustände ablaufen, da bei pericyclischen Reaktionen ein hohes Maß an Chiralitätsübertragung beobachtet wird³⁾.

Interessant ist hier die Addition von Allyl-Metall-Verbindungen an Aldehyde, die unter Allyl-Umkehrung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verläuft⁸⁾.

Während die beiden erstgenannten Verfahren alle drei metallorganischen Reste des Triallylbors ausnützen, ist das letztgenannte Verfahren einfach auszuführen. Deswegen wurden die hier untersuchten Boronsäureester **3** durch Protolyse von Triallylbor gewonnen. Beispiele für dieses und die anderen Verfahren finden sich im experimentellen Teil. Gut geeignet ist weiterhin die Umsetzung eines Boronsäure-bis(dimethylamids) mit Glycolen¹⁵⁾ (d), während der Weg über Allyl-Zinn-Verbindungen¹⁶⁾ wegen der mangelnden Beständigkeit substituierter 2-Chlor-1,3,2-dioxaborolane¹⁷⁾ hier nicht eingesetzt werden konnte. Die Gewinnung und Umsetzung der Allylborsäureester sei am Beispiel des (–)-*cis*-2,3-Pinandiols¹⁸⁾ illustriert, Gl. (3).



Dabei wurde 4-Penten-2-ol (**1**) von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0.857^\circ$ ($c = 9.2$ in Ether) erhalten. Im Vergleich zu den Literaturdaten¹⁹⁾ $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 6.1^\circ$ ($c = 9$ in Ether) würde dies einer optischen Induktion von 14% zugunsten des *R*-Isomeren von **1** entsprechen²⁰⁾. Wir haben die Enantiomerenreinheit von **1** an einer anderen in dieser Arbeit hergestellten Probe nach Veresterung mit Mosher-Reagens²¹⁾ bzw. *N*-(2-Naphthylsulfonyl)-L-phenylalanylchlorid²²⁾ NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse belegt die optische Reinheit der Reagenzien und ergibt den maximalen Drehwert von **1** zu 10.51° ($c = 9.40$ in Ether). Damit lag die unter dem Einfluß des Pinanglycols erzielte optische Induktion von **1** bei 8%.

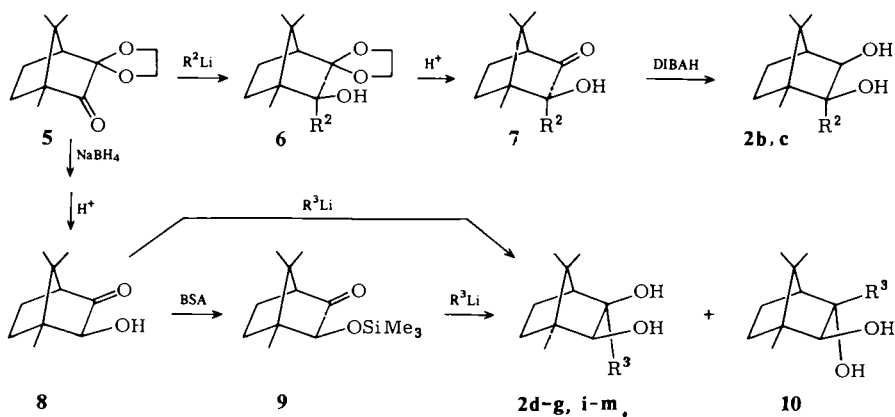


Ähnlich niedrige (<10%) asymmetrische Induktionen erhielten wir mit einer Reihe zufällig verfügbarer chiraler Aminoalkohole und Glycole^{23,24)}, lediglich bei der Verwendung von (–)-Campherglycol (**2a**)²⁵⁾ als chiraalem Reagens betrug die asymmetrische Induktion 21%. Das Camphersystem erschwert dank der 7-ständigen Methylgruppe eine Reaktion des Aldehyds auf der Ober-(*exo*)-Seite des Boronesters **3**. Die stereochemische Situation kann mit der der kinetisch gelenkten Hydrid-Addition an **4** verglichen

werden, die zu 99% von der *endo*-Seite stattfindet²⁶⁾. Wenn der Aldehyd demnach mit **3** auf der *endo*-Seite reagiert, sollte eine asymmetrische Induktion dann resultieren, wenn dort durch Substituenten eine chirale Situation geschaffen wird. Im Falle von **2a** wird dies lediglich durch die 1-ständige Methylgruppe bedingt. Größere Effekte sollten sich durch 2- oder 3-ständige Substituenten erreichen lassen. Deshalb haben wir die Auswirkung *endo*-ständiger Substituenten in **3** auf die asymmetrische Induktion bei Reaktion (4) untersucht.

Synthese der Glycole **2b – m**

Zur Gewinnung der 2-substituierten Glycole **2b** und **c** wurde 3,3-Ethylendioxy-campher (**5**)²⁷⁾ mit überschüssigem R^2-Li zu **6** umgesetzt. Anschließend wurde **6** unmittelbar zu **7** hydrolysiert, das dann zu **2b** bzw. **c** reduziert wurde. Dabei lieferte die Diisobutylaluminiumhydrid-Reduktion das gesuchte *cis*-Glycol, während mit Lithiumaluminiumhydrid (untersucht für $R^2 = \alpha$ -Naphthyl) in hohen Ausbeuten das *trans*-Glycol mit 3-*endo*-ständiger Hydroxylgruppe gebildet wurde²⁸⁾.



	R^2	R^3		R^2	R^3
a	H	H	h	CH_3	C_6H_5
b	C_6H_5	H	i	H	α -Naphthyl
c	$C_6H_5CH_2$	H	j	H	Mesityl
d	H	C_6H_5	k	H	$2-CH_3OC_6H_4$
e	H	$C_6H_5CH_2$	l	H	$4-CH_3OC_6H_4$
f	H	CH_3	m	H	2-Thienyl
g	H	$(CH_3)_2CH$			

Zur Darstellung der 3-substituierten Glycole **2** wurde zunächst das Ketol **8** aus **5** nach Lit.-Angaben²⁹⁾ gewonnen. Bei der Umsetzung von **8** mit überschüssigem Phenyllithium erhielten wir nicht nur das gewünschte **2d**, sondern auch das *exo*-Additionsprodukt **10d**. **2d** und **10d** bilden eine 1:1-Molekülverbindung, die höher als die Komponenten schmilzt. Die Molekülverbindung ließ sich durch Mitteldruck-Flüssig-Flüssig-Chromatographie in die Komponenten auftrennen³⁰⁾. In Lösung zeigte sie Drehwerte, die

nicht dem arithmetischen Mittel der Drehwerte der Einzelkomponenten entsprechen. Das gesuchte **2d** und der Molekülkomplex wurden durch fraktionierende Kristallisation getrennt. Eine gelegentlich unvollständige Trennung machte sich an den Drehwerten des erhaltenen **2d** und **3d** bemerkbar, beeinflusste aber die in Reaktion (4) erzielten asymmetrischen Induktionen nicht nennenswert.

Die Bildung der störenden Anteile des *exo*-Produktes **10d** ließ sich auch durch vorergehendes Silylieren von **8** zu **9** nicht unterdrücken. Deswegen wurden die weiteren Verbindungen **2d–g** und **i–m** aus **8** teils direkt, teils über **9** dargestellt. Das 2,3-disubstituierte Derivat **2h** wurde schließlich durch Umsetzung von **7** ($R^2 = \text{CH}_3$)³¹⁾ mit Phenyllithium erhalten.

Asymmetrische Induktion bei der Umsetzung der Boronester **3** mit Acetaldehyd

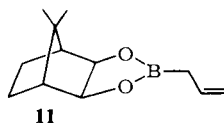
Die Glycole **2** ließen sich problemlos in die Boronester **3** überführen, die mit Acetaldehyd nach Gleichung (4) zu Pentenol **1** umgesetzt wurden. Die mit Hilfe der Boronester **3a** bis **h** erzielten optischen Induktionen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Asymmetrische Induktion bei der Umsetzung der Boronester **3a–h** mit Acetaldehyd bei -40°C

	Boronester (3)		Solvens	Ausb. (%)	Pentenol 1	
	R^2	R^3			% o. p. ^{a)}	$\Delta\Delta G_{-40^\circ\text{C}}^{\text{b)}$ (cal)
a	H	H	Toluol	91 ^{c)}	(–) 21	– 200
b	C_6H_5	H	Hexan	92	(+) 38	+ 370
c	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	Hexan	62 ^{b)}	(–) 38	– 370
d	H	C_6H_5	Hexan	92	(–) 60	– 640
e	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	CH_2Cl_2	18 ^{b)}	(+) 16	+ 150
f	H	CH_3	CH_2Cl_2		0	0
g	H	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	CH_2Cl_2	61	0	0
h	CH_3	C_6H_5	Hexan/ CH_2Cl_2		(–) 72	– 840

a) Optische Reinheit; das Vorzeichen gibt den Drehsinn des erhaltenen **1** an. – b) Nach gaschromatographischer Reinigung. – c) Gaschromatographisch bestimmt.

Ein Vergleich der mit **3b** und **d** bzw. mit **3c** und **e** erhaltenen Ergebnisse zeigt, daß sich die Wirkung eines bestimmten Substituenten auf die Richtung der asymmetrischen Induktion umkehrt, je nachdem, ob der Substituent in der 2- oder 3-Stellung von **3** steht. Dies ist verständlich, da die 2- und 3-Stellung enantiotopie Positionen des Grundskeletts **11** sind. Die optischen Ausbeuten in Tab. 1 sind ein Beispiel einer Chiralitätsbeobachtung³²⁾, die durch die Art und Anordnung der Reste R^2 und R^3 sowie die 1-ständige Methyl-Gruppe am achiralen Boronester **11** hervorgerufen werden.



Im einzelnen beeinflussen die Substituenten den Energieinhalt der zu *R*-(–)- und *S*-(+)-**1** führenden Übergangszustände. Die jeweiligen Energieunterschiede (vgl. Tab. 1) spiegeln die Wirkung aller die Chiralität von **3** bedingenden Substituenten wi-

der. Diese $\Delta\Delta G^*$ -Werte sind offensichtlich additiv aus einzelnen Substituentenbeiträgen zusammengesetzt, wobei den Beiträgen für in 2-Stellung stehende Substituenten ein umgekehrtes Vorzeichen als den in 3-Stellung stehenden Substituenten zukommt. Aus den Beiträgen 1-Methyl = -145 cal, 3-Phenyl = -513 cal, 3-Benzyl = +260 cal und 3-Methyl = +163 cal lassen sich die $\Delta\Delta G^*$ -Werte für die Boronester **3a–f** mit Abweichungen von ± 50 cal wiedergeben. Das geringe Ausmaß dieser Abweichungen überrascht, da unterschiedliche Solventien zum Einsatz kamen und die asymmetrische Induktion bei Reaktion (4) auf die Lösungsmittel-Polarität anspricht.

Für uns lag der Nutzen dieser Gesetzmäßigkeit darin, daß **3h** erst auf Grund der erwarteten optischen Induktion von 72% synthetisiert und untersucht wurde. Die Synthese des ebenfalls vielversprechenden 2-Benzyl-3-phenyl-Derivats von **2** führte zu Isomeregemischen und wurde nicht weiter verfolgt.

Einfluß äußerer Parameter

Nachdem in zwei Fällen asymmetrische Induktionen von mehr als 50% erzielt worden waren, versuchten wir, diese durch Wechsel des Solvens oder Veränderung der Temperatur noch zu erhöhen. Die Untersuchungen mit den Boronsäureestern **3b** und **d** zeigten, daß in n-Hexan die besten Induktionen erzielt werden. Donor-Lösungsmittel, wie Ether, führten zu den schlechtesten Ergebnissen. Ähnliche Effekte wurden bei der Diastereoselektivität der Addition von Enolborinaten an Aldehyde beobachtet¹⁰⁾ und darauf zurückgeführt, daß Donor-Solventien am Bor koordinieren und dessen Lewis-Acidität reduzieren, so daß lockerere Übergangszustände resultieren.

Tab. 2. Lösungsmittelabhängigkeit der asymmetrischen Induktion

Boronester	Solvens	Pentenol 1 , % o. p.	Temperatur °C
3b	Et ₂ O	25	-70
	CCl ₄	29	-40
	Hexan	38	-40
3d	Et ₂ O	45	-40
	TMB ^{*)}	56	-40
	n-Hexan	60	-40

*) = (-)-(2*S*,3*S*)-1,2,3,4-Tetramethoxybutan³³⁾.

Auch die Verwendung des chiralen Lösungsmittels TMB³³⁾ bewirkte zwar eine Erhöhung der asymmetrischen Induktion relativ zu der in Diethylether, insgesamt konnte man aber keine höhere Induktion als in n-Hexan erzielen.

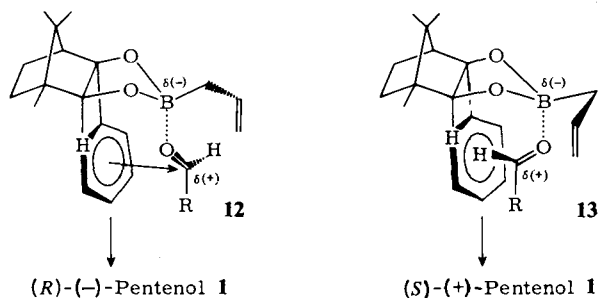
Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der asymmetrischen Induktion durch den Boronsäureester **3d**

Temperatur °C	Solvens	Pentenol 1 , % o. p.
69	Hexan	54
30	Hexan	63
-1	Hexan	68
-40	Hexan	69
-73	Hexan	74
-90	Propan	86
-110	Propan	86

Erfolgreicher war eine Erniedrigung der Temperatur: Durch Umsetzung von **3d** mit Acetaldehyd in Propan bei -90°C erhielt man 82% **1** mit der höchsten in dieser Arbeit erzielten optischen Induktion von 86%. Im Falle von **3h** konnte durch Temperaturniedrigung keine Steigerung der optischen Induktion bewirkt werden, da die Löslichkeit von **3h** unterhalb von -40°C für eine Umsetzung zu gering war.

Die Rolle des Aryl-Substituenten

Auffällig an Tab. 1 ist die grundsätzlich unterschiedliche Wirkung eines Aryl- und eines Alkyl-Substituenten. Wenn letztere durch sterische Abstoßung den Übergangszustand der Reaktion beeinflussen, wäre es naheliegend, dem Aryl-Substituenten eine attraktive Wechselwirkung mit dem Aldehyd zuzuschreiben.



Reaktion (4) dürfte mit einer Koordination des Bors am sp^2 -hybridisierten Elektronenpaar der Carbonylgruppe beginnen, wobei gewinkelte Aldehyd-Addukte resultieren³⁴. Dadurch wird das π^* -Orbital der Aldehydgruppe abgesenkt³⁵, was die Ausbildung eines charge-transfer-Komplexes mit dem Aromaten begünstigt. Auf diese Weise könnte der Aldehyd auf dem Aromaten für die Übertragung des Allyl-Restes vorfixiert werden. Für die asymmetrische Induktion ist es nun entscheidend, ob der Aldehyd mit der re-Seite auf dem Aromaten liegt, wodurch der Allyl-Rest auf der si-Seite eintritt (**12**), oder umgekehrt (**13**). Ein augenfälliger Unterschied zwischen den beiden Anordnungen ist die Position des Aldehyd-Wasserstoffs, der in **12** frei, in **13** dagegen sehr nahe am C-2-*endo*-Rest des Campher-Gerüsts steht. Dies macht verständlich, daß Alkyl-Reste an C-2 den Übergangszustand **13** destabilisieren, während sie den Energieinhalt von **12** kaum beeinflussen sollten. So kann man a posteriori den experimentellen Befund deuten, daß der Übergangszustand **12** stabiler als **13** sei. Diese Deutung weckt die Erwartung, daß die Donor-Fähigkeit des Aromaten für die Größe der optischen Induktion von Bedeutung sein könnte. Daraufhin wurden die Derivate **3i–m** untersucht, in denen der Aryl-Rest ein besserer π -Donor als Phenyl ist.

Von diesen reagierte das 2-Methoxyphenyl-Derivat **3k** bei Raumtemperatur nicht mit Acetaldehyd und bei 50°C nur langsam mit Benzaldehyd. Diese Desaktivierung von **3k** könnte auf eine intramolekulare Komplexierung des Bors mit der Methoxygruppe zurückzuführen sein. Die für Boronester normale ^{11}B -NMR-Signallage von 32.4 ppm³⁶ zeigt jedoch, daß eine intramolekulare Komplexierung nur sehr locker sein muß³⁷.

Die oben angeführten Modellvorstellungen über den Übergangszustand der Reaktion (4) geben die Realität wohl nur begrenzt wieder, da mit keinem der Boronester **3i–m**

Tab. 4. Asymmetrische Induktion bei der Umsetzung der Boronester **3d**, **3i** – **m** mit Acetaldehyd

	R ²	Boronester R ³	Temp. °C	Solvens	Pentenol 1	
					% Ausb.	% o. p. ^{a)}
3d	H	Phenyl	–40	Hexan	92	(–) 60
i	H	α -Naphthyl	–40	CH ₂ Cl ₂	46 ^{b)}	(–) 43
j	H	Mesityl	–40	CH ₂ Cl ₂		(–) 33
k	H	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	+20	CH ₂ Cl ₂	keine Reaktion	
l	H	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	–50	CH ₂ Cl ₂	71 ^{b)}	(–) 42
m	H	2-Thienyl	–50	CH ₂ Cl ₂		(–) 47

a), b) Wie Tab. 1.

eine höhere asymmetrische Induktion als mit **3d** erzielt werden (vgl. Tab. 4) konnte. Als Fazit bleibt, daß mit dem Glycol **2d** als rückgewinnbarem chiralen Hilfsstoff bei Reaktion (4) eine asymmetrische Induktion von 86% erzielt werden konnte. Diese Substanz bewährte sich auch bei der asymmetrischen Addition von Allyl-³⁸⁾, 2-Methylallyl-³⁸⁾ und Crotyl-Resten³⁹⁾ an andere Aldehyde. Als Nachwort sei angemerkt, daß wir das bis dato beste Glycol **2d** bereits als dritte Substanz getestet haben. Die dadurch geweckte Hoffnung, leicht noch eine wirkungsvollere chirale Hilfssubstanz finden zu können, wurde nicht erfüllt.

T. H. dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums. Unser Dank gilt weiterhin dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die gewährte Unterstützung. Der *Deutschen Shell Chemie GmbH* und der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 157 und 457. – NMR-Spektren: Varian T 60, HA 100, XL 100, CFT 20. – Drehwerte: Perkin-Elmer-Polarimeter 141. – Gaschromatographische Trennungen: Aerograph A 90 – 93 (Wilkins Instruments). – Alle Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden unter trockenem Stickstoff ausgeführt.

Synthese der Glycole

1. (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*S*)-2-endo-Phenyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**2b**): Zu einer aus 10.8 g (1.6 mol) Lithium und 121 g (0.80 mol) Brombenzol in 300 ml Ether bereiteten Lösung von Phenyllithium tropfte man eine Lösung von 54.0 g (0.26 mol) (+)-(1*R*,4*S*)-3,3-Ethylendioxy-2-bornanon (**5**)²⁷⁾ in 400 ml wasserfreiem Ether. Nach kurzem Kochen wurde vorsichtig mit 300 ml Wasser und 10 g Ammoniumchlorid hydrolysiert. Die wäßr. Phase wurde dreimal mit je 200 ml Ether ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel erhielt man 70 g rohes **6b**, das mit einer Mischung von 400 ml Ethanol und 600 ml 3*N* HCl 45 min unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach Abkühlen wurde fünfmal mit je 200 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel blieben 60 g rohes **7b** zurück.

Dessen Lösung in 600 ml Toluol wurde bei –70°C zu 900 ml (0.90 mol) Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung getropft. Nach 12 h Nachrühren bei Raumtemp. wurde vorsichtig mit 200 ml Wasser hydrolysiert und die wäßr. Phase dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten orga-

nischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel erhielt man 42 g rohes **2b**, das zweimal aus Petrolether (60–70 °C) umkristallisiert wurde: Ausb. 35 g (55%) vom Schmp. 110–111 °C (Lit.⁴⁰ 114–115 °C); $[\alpha]_D^{20} = -26.35^\circ$ ($c = 6.83$, CHCl_3) (Lit.⁴⁰ -32° , $c = 1.02$, CHCl_3).

¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.7\text{--}2.0$ (m, 14 H mit s bei 0.87, 0.92, 1.3 und d bei 1.9), 2.96 (d, $J = 6$ Hz, OH), 3.1 (s, OH), 4.4 (d, $J = 6$ Hz, 1 H), 7.4–7.9 (m, 5 H). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 9.82, 22.20, 23.03, 24.23, 30.28, 50.49, 51.58, 53.07, 79.99, 84.09, 126.79, 126.94, 127.52, 144.35$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (246.3) Ber. C 78.00 H 9.00 Gef. C 77.98 H 8.82

2. (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-endo-Benzyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**2c**): 10.0 g (47 mmol) **5**²⁷) wurden mit einer Grignard-Lösung aus 1.71 g (70 mmol) Magnesium und 8.9 g (70 mmol) Benzylchlorid wie unter 1. umgesetzt. Über **6c** (91%) und **7c** (93%) erhielt man schließlich 4.0 g (38%) **2c** vom Schmp. 92–93 °C, $[\alpha]_D^{20} = -5.4^\circ$ ($c = 1.84$, Ether). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.7\text{--}2.0$ (m, 14 H mit s bei 0.81, 0.85 und 1.13), 2.22 (s, 2 OH), 2.76 (s, 2 H), 3.66 (s, 1 H), 7.19 (s, 5 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (260.4) Ber. C 78.42 H 9.29 Gef. C 78.50 H 9.38

3. (+)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*S*)-3-endo-Phenyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**2d**): Aus 51.1 g (7.35 mol) Lithium und 655 g (4.15 mol) Brombenzol bereitete man in 1.5 l Ether Phenyllithium. Dazu tropfte man unter Rückfluß eine Lösung von 126.1 g (0.75 mol) (–)-(1*R*,2*S*,4*S*)-2-exo-Hydroxy-3-bornanon (**8**)²⁹) in 750 ml Ether. Nach 3 h unter Rückfluß wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit 1.5 l Wasser hydrolysiert. Die wäßr. Phase wurde dreimal mit je 300 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde der Rückstand mit 2.5 l Petrolether (40–60 °C) heiß ausgekocht. Der Rückstand wurde noch zweimal mit je 200 ml heißem Petrolether gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde vom Petrolether befreit, der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und die Lösung über 500 g Kieselgel filtriert. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde das erhaltene **2d** aus Petrolether (40–60 °C) umkristallisiert: 174 g (71%), Schmp. 102–103 °C, $[\alpha]_D^{20} = +13.01^\circ$ ($c = 10.30$, Benzol).

¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.6\text{--}1.8$ (m, 13 H mit s bei $\delta = 0.9, 1.0$ und 1.3), 2.2 (d, $J = 4$ Hz, 1 H), 2.6 (s, OH), 3.1 (d, $J = 7$ Hz, OH), 4.1 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 7.2–7.7 (m, 5 H). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 11.36, 22.39, 22.58, 23.07, 33.23, 48.45, 49.63, 54.60, 82.54, 82.93, 126.78, 127.28, 128.53, 145.43$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (246.3) Ber. C 78.00 H 9.00 Gef. C 77.90 H 9.06

Der in Petrolether unlösliche Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, die Lösung filtriert und in der Siedehitze bis zur Trübung mit Petrolether versetzt. Nach dem Abkühlen gewann man 54 g (22%) des 1:1-Gemisches aus **2d** und **10d** vom Schmp. 145 °C; $[\alpha]_D^{20} = +27.9^\circ$ ($c = 8.4$, CDCl_3). Das ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum ist eine Überlagerung der Signale von **2d** und **10d**. $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_4$ (492.7) Ber. C 78.00 H 9.00 Gef. C 78.03 H 9.03

$[\alpha]_D^{25}$ (Grad)		589	578	546	436	365 nm
2d	$c = 9.8, \text{CDCl}_3$	+13.0	+13.4	+15.3	+25.3	+37.2
2d + 10d	$c = 8.4, \text{CDCl}_3$	+27.9	+29.0	+33.4	+58.1	+93.8
10d	$c = 8.23, \text{CDCl}_3$	+98.3	+101.3	+120.9	+202.7	+325.0

Das Gemisch von **2d** und **10d** wurde an einer Kieselgel-Fertigsäule 60, B (Fa. Merck), bei 4 Atmosphären Druck mit CH_2Cl_2 in die Komponenten aufgetrennt. Man erhielt **10d** vom Schmp. 104 °C. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.47$ (s, 3 H), 0.85 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H), 1.0–2.3 (m, 4 H), 2.5

(d, 1 H), 2.8 (breites s, 1 H), 3.7 (breites s, 1 H), 4.0 (breites s, 1 H), 7.2–7.7 (m, 5 H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14.11, 20.77, 20.83, 20.86, 25.06, 44.44, 50.05, 52.04, 75.70, 79.75, 125.65, 127.65, 127.28, 128.52, 147.82.

4. **2d** über (1*R*,2*S*,4*S*)-2-*exo*-(Trimethylsilyloxy)-3-bornanon (**9**): 5.5 g (32 mmol) (–)-(1*R*,2*S*,4*S*)-2-*exo*-Hydroxy-3-bornanon (**8**)²⁹ wurden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid mit 6.6 g (32 mmol) *N,N*-Bis(trimethylsilyl)acetamid 24 h unter Stickstoff gerührt. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde mit Methylenchlorid über eine 50-cm-Säule mit Kieselgel chromatographiert: 7.2 g (92%) **9** als Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = –121.3° (c = 8.62, CHCl_3). – ^1H -NMR (in Substanz): δ = 0.12 (s, 9 H), 0.83–2.26 (m, 14 H mit s bei δ = 0.90, 0.92 und 1.02), 3.46 (s, 1 H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$ (240.4) Ber. C 64.94 H 10.06 Gef. C 65.16 H 9.99

6.5 g (20 mmol) **9** wurden mit 200 mmol Phenyllithium in 100 ml Ether wie unter 3. umgesetzt: 4.4 g (66%) **2d** vom Schmp. 105°C.

5. (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-3-*endo*-Benzyl-2-*exo*,3-*exo*-bornandiol (**2e**): Zu einer aus 5.5 g (0.23 mol) Magnesium und 28.5 g (0.23 mol) Benzylchlorid in 170 ml Ether bereiteten Grignard-Lösung tropfte man unter Eiskühlung über 45 min 15 g (0.090 mol) **8**²⁹ in 60 ml Ether. Nach 2 h unter Rückfluß wurde mit Eiswasser und 18 g Ammoniumchlorid hydrolysiert. Die wäßr. Phase wurde dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert, und die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Ethers erhaltene Rohprodukt kristallisierte langsam durch. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 30 ml Petrolether (40–60°C) Ausb. 8.3 g. Durch Chromatographie der Mutterlaugen mit *n*-Hexan an Kieselgel konnte die Ausb. auf 45% gesteigert werden. Schmp. 68–69°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = –18.6° (c = 4.89, Ether). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.72 (s, 3 H), 0.76 (s, 3 H), 1.05 (s, 3 H), 1.10–1.62 (m, 5 H), 2.18 (s, OH), 2.35 (d, J = 6 Hz, OH), 2.73 (s, 2 H), 3.16 (d, J = 6 Hz, 1 H), 7.15 (s, 5 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (260.4) Ber. C 78.42 H 9.29 Gef. C 78.64 H 8.99

6. (+)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-3-*endo*-Methyl-2-*exo*,3-*exo*-bornandiol (**2f**) wurde nach Lit.⁴¹) aus 15 g (90 mmol) **8**²⁷) hergestellt: 6.0 g (37%) aus Petrolether (40–60°C) vom Schmp. 88–89°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = +7.73° (c = 5.82, Ether). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.83 (s, 3 H), 0.92 (s, 3 H), 1.22 (s, 3 H), 1.32 (s, 3 H), 0.63–1.76 (m, 5 H), 2.53 (s, OH), 2.83 (d, J = 6 Hz, OH), 3.18 (d, J = 6 Hz, 1 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184.3) Ber. C 71.70 H 10.94 Gef. C 71.65 H 11.00

7. (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-3-*endo*-Isopropyl-2-*exo*,3-*exo*-bornandiol (**2g**): Aus 2.52 g (0.36 mol) Lithiumgranulat und 14.5 g (0.10 mol) Isopropylchlorid wurde nach Lit.⁴²) in 280 ml Pentan eine Lösung von Isopropyllithium bereit. Dazu gab man tropfenweise 10 g (0.060 mol) **8**²⁷) in 50 ml Pentan und 5 ml Ether. Nach 3 h unter Rückfluß wurde mit 100 ml Wasser hydrolysiert. Die wäßr. Phase wurde zweimal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel bei 10^{-3} Torr blieben 7.4 g (58%) ölige Kristalle zurück, die durch Chromatographie an einer 50-cm-Säule von Kieselgel mit Methylenchlorid gereinigt wurden. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.86 (d, 6 H), 0.95 (s, 3 H), 0.97 (s, 3 H), 1.03 (s, 3 H), 0.73–1.95 (m, 6 H), 2.4 (s, OH), 2.83 (d, OH), 3.23 (d, 1 H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (212.3) Ber. C 73.54 H 11.39 Gef. C 71.34 H 10.39

8. (1*R*,2*S*,3*S*,4*S*)-2-*endo*-Methyl-3-*endo*-phenyl-2-*exo*,3-*exo*-bornandiol (**2h**): 9.5 g (50 mmol) (1*R*,2*S*,4*S*)-2-*exo*-Hydroxy-2-*endo*-methyl-3-bornanon³¹) wurden mit 0.28 mol Phenyllithium wie unter 3. umgesetzt: Ausb. 11 g (85%), farblose Nadeln aus Petrolether (40–60°C) vom Schmp. 156°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = 0° (c = 5.86, Ether). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.76–2.25 (m, 16 H mit s bei δ = 0.90, 0.92, 1.16 und 1.30), 2.33 (d, J = 5 Hz, 1 H), 2.56 (s, OH), 3.63 (s, OH), 7.02–7.71 (m, 5 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (260.4) Ber. C 78.41 H 9.29 Gef. C 78.71 H 9.44

9. (+)-(*1R,2S,3S,4S*)-3-*endo*-(1-Naphthyl)-2-*exo,3-exo*-bornandiol (**2i**): 46.8 g (0.23 mol) 1-Bromnaphthalin wurden mit **8**²⁷ wie unter 5. umgesetzt: Ausb. 21 g (80%), Schmp. 194 °C aus Petrolether (40–60 °C). $[\alpha]_D^{20} = +36.5^\circ$ ($c = 4.84$, Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.7–1.53$ (m, 13 H mit s bei $\delta = 0.8, 0.91$ und 1.3), 2.73 (breites s, 1 H), 3.07–3.43 (2 OH), 4.4 (d, 1 H), 7.18–8.00 (m, 7 H).

C₂₀H₂₄O₂ (296.4) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 81.20 H 8.27

10. (+)-(*1R,2S,3S,4S*)-3-*endo*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-*exo,3-exo*-bornandiol (**2j**): Aus 5.0 g (0.70 mol) Lithiumgranulat in 150 ml Ether und 150 ml Benzol wurde durch langsame Zugabe von 45.0 g (0.23 mol) Mesitylbromid und anschließendes 4 stdg. Rückflußkochen eine Suspension von Mesityllithium gewonnen. Zur siedenden Suspension tropfte man eine Lösung von 5.0 g (0.030 mol) **8**²⁷ in 50 ml Ether, kochte noch 3 h und arbeitete anschließend wie unter 5. auf: Ausb. 4.0 g (47%), Schmp. 158–159 °C aus Petrolether (40–60 °C). $[\alpha]_D^{20} = +50.9^\circ$ ($c = 4.18$, Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.48–1.87$ (m, 13 H mit s bei $\delta = 0.80, 0.88$ und 1.13), 2.14 (s, 3 H), 2.33 (s, OH), 2.42 (s, 6 H), 2.66 (d, 1 H), 3.24 (d, $J = 6$ Hz, OH), 3.94 (d, $J = 6$ Hz, 1 H), 6.82 (breites s, 2 H).

C₁₉H₂₈O₂ (288.4) Ber. C 79.12 H 9.78 Gef. C 79.26 H 9.56

11. (+)-(*1R,2S,3S,4S*)-3-*endo*-(2-Methoxyphenyl)-2-*exo,3-exo*-bornandiol (**2k**): Aus 42.0 g (0.23 mol) *o*-Bromanisol wie unter 5. Ausb. 15 g (61%), Schmp. 100 °C aus Petrolether (40–60 °C), $[\alpha]_D^{20} = +14.9^\circ$ ($c = 4.68$, Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.54–1.56$ (m, 13 H mit s bei $\delta = 0.76, 0.87$ und 1.13), 2.22 (d, 1 H), 2.96 (d, $J = 6$ Hz, OH), 3.42 (s, OH), 3.76 (s, 3 H), 3.91 (d, $J = 6$ Hz, 1 H), 6.59–7.39 (m, 4 H).

C₁₇H₂₄O₃ (276.4) Ber. C 73.88 H 8.75 Gef. C 73.99 H 8.80

12. (+)-(*1R,2S,3S,4S*)-3-*endo*-(4-Methoxyphenyl)-2-*exo,3-exo*-bornandiol (**2l**): Eine Lösung von 33.6 g (0.18 mol) *p*-Bromanisol in 80 ml Ether und 20 ml THF wurde bei –75 °C tropfenweise mit 0.18 mol Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 2 h bei –75 °C wurde eine Lösung von 11 g (0.065 mol) **8**²⁷ in 30 ml Ether zutropft und aufgetaut. Nach 2.5 h unter Rückfluß wurde wie unter 5. aufgearbeitet: Ausb. 12.2 g (82%), Schmp. 116 °C aus Petrolether (40–60 °C), $[\alpha]_D^{20} = +15.5^\circ$ ($c = 4.24$, Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.51–2.00$ (m, 13 H mit s bei $\delta = 0.85, 0.93$ und 1.24), 2.18 (d, $J = 5$ Hz, 1 H), 2.56 (s, OH), 3.23 (d, $J = 7$ Hz, OH), 3.78 (s, 3 H), 4.06 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 7.00–7.47 (AB, $J = 10$ Hz, 4 H).

C₁₇H₂₄O₃ (276.4) Ber. C 73.88 H 8.75 Gef. C 73.68 H 8.56

13. (+)-(*1R,2S,3R,4S*)-3-*endo*-(2-Thienyl)-2-*exo,3-exo*-bornandiol (**2m**): Zu einer Lösung von 13.4 g (0.16 mol) Thiophen in 50 ml THF wurden 0.16 mol Butyllithium in Hexan getropft. Nach 2 h bei Raumtemp. wurde auf –5 °C abgekühlt und eine Lösung von 12 g (0.070 mol) **8**²⁷ in 50 ml THF zugegeben. Nach 2 h unter Rückfluß wurde vorsichtig mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die wäbr. Phase wurde zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende braune Öl (18 g) wurde über eine 50 cm lange Säule von Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert: 10 g (55%) **2m** als leicht bräunliche Kristalle, die noch einmal aus 20 ml *n*-Hexan umkristallisiert wurden: Schmp. 81 °C, $[\alpha]_D^{20} = +31.7^\circ$ ($c = 4.73$, Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.63–2.16$ (m, 14 H mit s bei $\delta = 0.95, 1.05$ und 1.36), 3.15 (d, $J = 7$ Hz, OH), 3.27 (s, OH), 4.14 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 7.03–7.60 (m, 3 H).

C₁₄H₂₀O₂S (252.4) Ber. C 66.63 H 7.99 Gef. C 66.85 H 8.07

Darstellung der Allylboronsäureester

14. Umsetzung eines Glycols mit Triallylbor

(+)-(*1R,2R,3R,4S*)-2,3-*O*-Allylborylen-2-*endo*-phenyl-2-*exo,3-exo*-bornandiol (**3b**): Zu 10.0 g (40.6 mmol) **2b** in 50 ml THF tropfte man bei 25 °C 5.44 g (40.6 mmol) Triallylbor¹³.

Tab. 5. Darstellung der Allylborsäureester **3** aus den Glycolen **2** und Triallylbor in THF nach Vorschrift 14

Nr.	Substanz	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	Drehwert Grad c, Solvens	Summenformel (Molmasse)	C	H
3a	(-)(1R,2S,3R,4S)-2,3-O-Allylborylen-2-exo,3-exo-bornandiol	81 ^{a)}	52–53 10 ⁻³	$[\alpha]_D^{20} = -24$ 3.67 CHCl ₃	C ₁₃ H ₂₁ BO ₂ (220.1)	Ber. 70.93 Gef. 70.66	9.62 9.53
3b	(+)(1R,2R,3R,4S)-2,3-O-Allylborylen-2-endo-phenyl-2-exo,3-exo-bornandiol	98	118 10 ⁻³	$\alpha_D^{20} = +2.510$ 1 cm Substanz	C ₁₉ H ₂₅ BO ₂ (296.2)	Ber. 77.04 Gef. 77.03	8.50 8.70
3c	(-)(1R,2S,3R,4S)-2,3-O-Allylborylen-2-endo-benzyl-2-exo,3-exo-bornandiol	77	113 0.1	$[\alpha]_D^{20} = -38.1$ 3.94 CHCl ₃	C ₂₀ H ₂₇ BO ₂ (310.2)	Ber. 77.43 Gef. 77.44	8.77 8.76
3d	(-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-O-Allylborylen-3-endo-phenyl-2-exo,3-exo-bornandiol	95	118 10 ⁻³	$\alpha_D^{20} = -5.984$ 1 cm Substanz	C ₁₉ H ₂₅ BO ₂ (296.2)	Ber. 77.04 Gef. 77.01	8.50 8.60
3e	(-)(1R,2S,3R,4S)-2,3-O-Allylborylen-3-endo-benzyl-2-exo,3-exo-bornandiol	76	98 10 ⁻²	$[\alpha]_D^{20} = -47$ 8.50 CHCl ₃	C ₂₀ H ₂₇ BO ₂ (310.2)	Ber. 77.43 Gef. 76.81	8.77 8.59
3f	(-)(1R,2S,3R,4S)-2,3-O-Allylborylen-3-endo-methyl-2-exo,3-exo-bornandiol	79	50 0.05	$[\alpha]_D^{20} = -9.2$ 9.00 CHCl ₃	C ₁₄ H ₂₃ BO ₂ (234.1)	Ber. 71.81 Gef. 71.75	9.90 9.76
3g	(-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-O-Allylborylen-3-endo-isopropyl-2-exo,3-exo-bornandiol	70	65 0.03	$[\alpha]_D^{20} = -5.8$ 5.17 CHCl ₃	C ₁₆ H ₂₇ BO ₂ (262.2)	Ber. 73.29 Gef. 73.51	10.38 10.11
3h	(-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-O-Allylborylen-2-endo-methyl-3-endo-phenyl-2-exo,3-exo-bornandiol	81	b)	$[\alpha]_D^{20} = -30$ 1.89 Ether	C ₂₀ H ₂₇ BO ₂ (310.2)	Ber. 77.43 Gef. 78.02	8.77 8.65
3i	(-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-O-Allylborylen-3-endo-(1-naphthyl)-2-exo,3-exo-bornandiol	75 ^{c)}	Schmp. 80–82	$[\alpha]_D^{20} = -116$ 4.56 CHCl ₃	C ₂₃ H ₂₇ BO ₂ (346.3)	Ber. 79.77 Gef. 79.74	7.86 7.77
3j	(-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-O-Allylborylen-3-endo-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-exo,3-exo-bornandiol	86 roh	ca. 160 10 ⁻³	$[\alpha]_D^{20} = -38$ 2.94 CHCl ₃	C ₂₂ H ₃₁ BO ₂ (338.3)	Ber. 78.10 Gef. 78.11	9.23 9.25
3k	(-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-O-Allylborylen-3-endo-(2-methoxyphenyl)-2-exo,3-exo-bornandiol	90	100 0.1	$[\alpha]_D^{20} = -21.6$ 5.07 CHCl ₃	C ₂₀ H ₂₇ BO ₃ (326.2)	Ber. 73.63 Gef. 73.88	8.34 8.19
3l	(-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-O-Allylborylen-3-endo-(4-methoxyphenyl)-2-exo,3-exo-bornandiol	91	ca. 150 0.1	$[\alpha]_D^{20} = -28.4$ 3.8 CHCl ₃	C ₂₀ H ₂₇ BO ₃ (326.2)	Ber. 73.63 Gef. 74.40	8.34 8.37
3m	(-)(1R,2S,3R,4S)-2,3-O-Allylborylen-3-endo-(2-thienyl)-2-exo,3-exo-bornandiol	82	ca. 120 0.1	$[\alpha]_D^{20} = -23.7$ 1.26 Ether	C ₁₇ H ₂₃ BO ₂ S (302.2)	Ber. 67.55 Gef. 67.64	7.67 7.71

a) Umsetzung in Toluol. – b) Gaschromatographische Reinigung (1.5 m × 0.6-cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G AW-DMCS, 200–230 °C, 110 ml He/min). – c) Nach Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂.

Nach Abklingen der exothermen Propen-Entwicklung wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, dann das THF abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Weitere Angaben s. Tab. 5 und 6.

Tab. 6. Spektroskopische Daten der Allylboronsäureester 3

Nr.	Spektroskopische Daten
3a	$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.6 - 2.2$ (m, 16 H mit s bei $\delta = 0.80$ und 1.00), 4.10 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 4.36 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 4.8 - 5.2 (m, 2 H), 5.6 - 6.3 (m, 1 H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.70, 19.85, 23.42, 31.99, 46.46, 47.81, 48.80, 85.15, 89.44, 114.88, 133.79$. - $^{11}\text{B-NMR}$ (in Substanz): $\delta = 34.46$
3b	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.83 - 2.33$ (m, 16 H mit s bei $\delta = 0.93, 0.98$ und 1.25), 4.77 - 5.33 (m, 2 H), 4.87 (s, 1 H), 5.67 - 6.47 (m, 1 H), 7.33 - 7.87 (m, 5 H). - $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.8$
3c	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.63 - 2.15$ (m, 16 H mit s bei $\delta = 0.89, 0.97$ und 1.09), 3.03 (s, 2 H), 3.87 (s, 1 H), 4.73 - 5.16 (m, 2 H), 5.31 - 6.27 (m, 1 H), 7.36 (s, 5 H)
3d	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.5 - 2.1$ (m, 15 H mit s bei $\delta = 0.95, 1.10$ und 1.25), 2.33 - 2.47 (m, 1 H), 4.73 (s, 1 H), 4.87 - 5.37 (m, 2 H), 5.67 - 6.53 (m, 1 H), 7.33 - 8.00 (m, 5 H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.06, 19.0 - 24.0, 20.91, 22.75, 24.18, 31.74, 48.47, 48.97, 53.05, 90.90, 93.78, 114.82, 126.02, 127.41, 128.32, 133.67, 142.59$. - $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.9$
3e	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13 - 1.96$ (16 H mit s bei $\delta = 0.71, 0.83$ und 0.96), 2.82 (s, 2 H), 3.68 (s, 1 H), 4.59 - 5.05 (m, 2 H), 5.32 - 6.12 (m, 1 H), 7.20 (s, 5 H)
3f	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.58 - 1.87$ (19 H mit s bei $\delta = 0.76, 0.87, 1.03$ und 1.26), 3.51 (s, 1 H), 4.66 - 5.08 (m, 2 H), 5.42 - 6.18 (m, 1 H)
3g	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.76 - 2.16$ (m, 22 H), 2.32 - 2.65 (m, 1 H), 3.76 (s, 1 H), 4.93 - 5.53 (m, 2 H), 5.70 - 6.46 (m, 1 H)
3h	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.78 - 2.30$ (m, 18 H mit s bei $\delta = 1.06, 1.32$ und 1.41), 2.62 (d, $J = 5$ Hz, 1 H), 4.95 - 5.40 (m, 2 H), 5.76 - 6.56 (m, 1 H), 7.61 (s, 5 H)
3i	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.25 - 1.7$ (m, 15 H mit s bei $\delta = 0.71, 0.95$ und 1.13), 2.62 (d, 1 H), 4.80 (s, 1 H), 4.5 - 4.91 (m, 2 H), 5.25 - 6.05 (m, 1 H), 7.04 - 7.78 (m, 7 H)
3j	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.7 - 1.85$ (m, 15 H mit s bei $\delta = 0.83, 0.96$ und 1.12), 2.13 (s, 3 H), 2.40 (s, 3 H), 2.50 (s, 3 H), 2.84 (d, 1 H), 4.7 - 5.21 (m, 2 H), 5.10 (s, 1 H), 5.5 - 6.3 (m, 1 H), 6.85 (d, 2 H)
3k	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.6 - 2.07$ (m, 15 H mit s bei $\delta = 0.96, 1.07$ und 1.22), 2.57 (d, 1 H), 3.03 (d, 1 H), 3.93 (s, 3 H), 4.33 - 5.26 (m, 2 H), 5.26 - 6.75 (m, 1 H), 6.88 - 7.68 (m, 4 H). - $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.41$
3l	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.48 - 1.86$ (m, 15 H mit s bei $\delta = 0.82, 0.99$ und 1.14), 2.02 (d, $J = 5$ Hz, 1 H), 3.63 (s, 3 H), 4.39 (s, 1 H), 4.56 - 4.98 (m, 2 H), 5.31 - 6.07 (m, 1 H), 6.73 und 7.06 (AB, $J = 10$ Hz, 4 H)
3m	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.56 - 2.41$ (m, 16 H mit s bei $\delta = 0.85, 1.00$ und 1.15), 4.45 (s, 1 H), 4.71 - 5.16 (m, 2 H), 5.50 - 6.23 (m, 1 H), 6.80 - 7.33 (m, 3 H)

15. Aus einem Glycol und Allylboronsäure-dimethylester

(-)-(1R,2S,3S,4S)-2,3-O-Allylborylen-3-endo-(1-naphthyl)-2-exo,3-exo-bornandiol (3i): 5.2 g (17 mmol) 2i in 50 ml Toluol wurden tropfenweise mit 2.0 g (18 mmol) Allylboronsäure-dimethylester¹²⁾ versetzt. Danach wurde die Temp. langsam bis auf 90°C gesteigert, wobei das Methanol abdestillierte. Nach Befreien vom Lösungsmittel blieben 4.1 g (70%) rohes 3i zurück. Weitere Angaben s. Tab. 5 und 6.

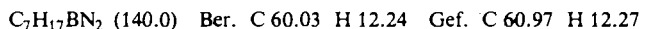
16. Aus einem Borsäureester und Triallylbor

(-)-(1R,2S,3R,4S)-2,3-O-Allylborylen-2-exo,3-exo-bornandiol (3a): 17.0 g (0.10 mol) (-)-2-exo,3-exo-Bornandiol und 3.72 g (60 mmol) Borsäure wurden in 100 ml Benzol bis zur Beendi-

gung der Reaktion am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Der nach Befreien vom Lösungsmittel erhaltene feste Rückstand wurde in 50 ml wasserfreiem Diethylether gelöst und langsam zu 4.5 g (33 mmol) Triallylbor¹³) getropft. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert: Ausb. 15.6 g (71%), Sdp. 60–62°C/0.05 Torr.

17. Aus Allylbis(dimethylamino)boran und einem Glycol: Zu 13.9 g (0.10 mol) Chlorbis(dimethylamino)boran⁴³) in 200 ml Petrolether (40–60°C) tropfte man bei –78°C eine titrierte Lösung von 0.10 mol Allylmagnesiumbromid in Ether und ließ nach 2 h auftauen. Das abgeschiedene Magnesiumhalogenid wurde unter Stickstoff abgesaugt und mit Petrolether ausgewaschen. In das Filtrat leitete man solange Dimethylamin ein, bis die exotherme Reaktion abgeklungen war. Der abgeschiedene Feststoff wurde unter Stickstoff abgesaugt, mit Petrolether ausgewaschen und das Filtrat anschließend vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ergab bei der Destillation 8.4 g (60%) Allylbis(dimethylamino)boran vom Sdp. 54°C/12 Torr, das noch geringfügig mit Diallyl(dimethylamino)boran verunreinigt war. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.6–1.8 (breites d, 2H), 2.7 (s, 12 H), 4.7–5.0 (m, 2 H), 5.6–6.0 (m, 1 H).

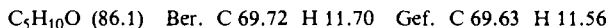
Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch (1.5 m × 0.6-cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G AW-DMCS, 75°C, 110 ml He/min) gereinigt:



Zu einer Lösung von 29.6 g (0.12 mol) **2d** in 150 ml Ether tropfte man bei Raumtemp. 15.1 g (0.12 mol) Allylbis(dimethylamino)boran. Man erhitzte kurz unter Rückfluß, bis die Dimethylamin-Entwicklung abgeschlossen war. Nach Befreien vom Lösungsmittel bei 10^{–3} Torr blieben 33.7 g (95%) rohes **3d** zurück. Weitere Daten s. Tab. 5 und 6.

18. (–)-(1R,2R,3S,5R)-2,3-(O-Allylborylen)-2,3-pinandiol: Zu 30.0 g (176 mmol) (–)-cis-2,3-Pinandiol¹⁸) in 60 ml Benzol wurden langsam 23.6 g (176 mmol) Triallylbor¹³) getropft. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde 1 h unter Rückfluß gekocht, wobei 7.5 l Propen freigesetzt wurden. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde i. Vak. destilliert: 36 g (93%), Sdp. 73°C/0.001 Torr, α_D^{20} = –32.8° (1 cm, in Substanz). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (s, 3 H), 1.0–1.4 (m, 7 H mit s bei δ = 1.3 und 1.4), 1.5–2.6 (m, 7 H), 4.35 (d, *J* = 8 Hz von d, *J* = 2 Hz, 1 H), 4.8–5.3 (m, 2 H), 5.6–6.4 (m, 1 H). – ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 32.14. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.92, 26.37, 27.09, 28.62, 35.42, 38.05, 39.54, 51.39, 77.70, 85.39, 114.64, 134.13.

Gewinnung von 4-Penten-2-ol (**1**): Die Lösungen von 10–40 mmol der Boronester **3** in 10–60 ml des in den Tabellen 1–4 angegebenen Lösungsmittels wurden bei der angegebenen Temperatur tropfenweise unter Rühren mit einer äquimolaren Menge frisch destillierten Acetaldehyds versetzt. Nach 2 h wurde das Kältebad entfernt. Man beließ 12 h bei 20°C und versetzte dann mit 2 Äquivalenten Triethanolamin. Nach 2 h Nachrühren wurde der Hauptteil des Lösungsmittels vorsichtig bei Normaldruck abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden Schleim wurde das restliche Lösungsmittel und das Pentenol bei 10^{–2} Torr in eine Kühlfalle umkondensiert. Aus dem Kondensat wurde das Pentenol durch präparative Gaschromatographie an einer 140 cm × 0.8-cm-Säule mit 5% Apiezon-M oder 3% Carbowax 20 M auf Chromosorb G-AW DMCS, 60–90°C, 20 ml He/min, gewonnen. Die Reinheit des Pentenols wurde an einer 30-m-Kapillarsäule mit DC 200, 30 psi Helium, geprüft: Sie betrug mindestens 97%. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2 (d, *J* = 6 Hz, 3 H), 2.0–2.4 (m, 3 H), 3.7 (m, 1 H), 4.8–5.3 (m, 2 H), 5.4–6.2 (m, 1 H).



Die Drehwerte wurden im Konzentrationsbereich von *c* = 2.5–15 in Ether bestimmt. Sie erwiesen sich als konzentrationsabhängig und wurden nach folgender Gleichung auf die Konzentration *c* = 9.4 umgerechnet: $[\alpha]_{(c=9.4)} = [\alpha]_c \cdot (1 + 0.014 (c - 9.4))$.

Bestimmung der Enantiomeren-Reinheit: Eine Lösung von 1.30 g (5.55 mmol) (+)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylelessigsäure in 2 ml Chloroform wurde bei 25 °C zu einer Suspension von 1.16 g (5.55 mmol) Phosphorpentachlorid in 4 ml Chloroform getropft. Das Methylenchlorid wurde anschließend bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch (150 cm \times 0.6-cm-Säule mit 5% Apiezon-M auf Chromosorb G AW-DMCS, 140 °C, 20 ml He/min) gereinigt: 1.2 g (90%) des Säurechlorids von $[\alpha]_D^{20} = +129.3^\circ$ ($c = 5.00$, CCl_4) (Lit.²¹⁾: $[\alpha]_D^{24} = 129.0^\circ$, $c = 5.17$, CCl_4).

30 mg (0.35 mmol) Pentenol 1, 108 mg (0.43 mmol) des Säurechlorids und 0.5 ml Pyridin wurden 1 h unter Stickstoff bei 25 °C belassen. Danach wurde zwischen 1 ml Wasser und 20 ml Ether verteilt und die Ether-Lösung zweimal mit je 2 ml 2N HCl, zweimal mit je 2 ml 5proz. Natriumcarbonat-Lösung und zweimal mit je 2 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Öl ¹⁹F-NMR-spektroskopisch vermessen. Die Umsetzung von 1 mit *N*-(2-Naphthylsulfonyl)-L-phenylalanylchlorid²² wurde in gleicher Weise ausgeführt. Die Methyl-Signale der gebildeten diastereomeren Ester konnten im ¹H-NMR-Spektrum sauber getrennt integriert werden.

- ¹⁾ V. Mitteil.: S. Goldmann, *Synthesis* **1980**, 640.
- ²⁾ K. K. Nakanishi, T. Goto, S. Iitō, S. Natori und S. Nozoe, *Natural Products Chemistry*, Bd. II, Academic Press, New York 1975.
- ³⁾ D. Valentine jr. und J. W. Scott, *Synthesis* **1979**, 329; J. D. Morrison und H. S. Mosher, *Asymmetric Organic Reactions*, Prentice Hall, New York 1971.
- ⁴⁾ T. Mukaiyama, *Angew. Chem.* **91**, 798 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 707 (1979).
- ⁵⁾ R. S. Brinkmeyer und V. M. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8339 (1977); J.-P. Vigneron und V. Bloy, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2683; M. M. Midland, D. C. McDowell, R. L. Hatch und A. Tramontano, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 867 (1980); vgl. auch R. Noyori, I. Tomino und Y. Tanimoto, ebenda **101**, 3129 (1979).
- ⁶⁾ A. I. Meyers und G. Knaus, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1333; A. I. Meyers und P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2501 (1979); H. Eichenauer, E. Friedrich, W. Lutz und D. Enders, *Angew. Chem.* **90**, 219 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 206 (1978); D. Enders, H. Eichenauer und R. Pieter, *Chem. Ber.* **112**, 3703 (1979); C. R. Johnson und C. W. Schroeck, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5303 (1971); G. Tsuchihashi, S. Iriuchijima und M. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4605; G. Tsuchihashi, S. Iriuchijima und K. Maniwa, ebenda **1973**, 3389; C. Mioskowski und G. Solladié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 162; T. Sugawara und T. Toyoda, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1423.
- ⁷⁾ S. Krishnamurthy, F. Vogel und H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **42**, 2534 (1977); M. M. Midland, A. Tramontano und S. A. Zderic, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5211 (1977); M. M. Midland, S. Greer, A. Tramontano und S. A. Zderic, ebenda **101**, 2352 (1979).
- ⁸⁾ S. z. B. G. Courtois und L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **69**, 1 (1974).
- ⁹⁾ E. Favre und M. Gaudemar, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **263**, 1543 (1966); B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A* **8**, 1 (1972); I. Mehritra und D. Devaprabhakara, *J. Organomet. Chem.* **51**, 93 (1973); R. Köster, H.-J. Zimmermann und W. Fenzl, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1116; B. M. Mikhailov, *Usp. Khim.* **45**, 1102 (1976) [*Chem. Abstr.* **85**, 108687y (1976)]; B. M. Mikhailov, Y. N. Bubnov, A. V. Tsyban und M. S. Grigoryan, *J. Organomet. Chem.* **154**, 131 (1978).
- ¹⁰⁾ D. A. Evans, E. Vogel und J. V. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6120 (1979).
- ¹¹⁾ Vgl. Kurzmitteil.: T. Herold und R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **90**, 822 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 768 (1978).
- ¹²⁾ B. M. Mikhailov, V. F. Pozdnev und V. G. Kiselev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **151**, 577 (1969) [*Chem. Abstr.* **59**, 12830b (1963)].
- ¹³⁾ B. M. Mikhailov in *Methods of Elementorganic Chemistry*, Bd. I, S. 79, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1967.
- ¹⁴⁾ Vgl. H. C. Brown und S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6983 (1970).
- ¹⁵⁾ Vgl. R. W. Hoffmann und H.-J. Zeiß, *Angew. Chem.* **91**, 329 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 306 (1979); R. W. Hoffmann und U. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **195**, 137 (1980).
- ¹⁶⁾ R. W. Hoffmann, G. Feussner, H.-J. Zeiß und S. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **187**, 321 (1980).

- 17) A. Finch, P. J. Gardner und E. J. Pearn, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **83**, 1314 (1964).
- 18) H. Schmidt, Chem. Ber. **93**, 2485 (1960); zur absoluten Konfiguration siehe T. Hirata und T. Suga, J. Org. Chem. **36**, 412 (1971); R. G. Carlson und J. K. Pierce, ebenda **36**, 2319 (1971), und dort zitierte Literatur.
- 19) P. A. Levene und H. L. Haller, J. Biol. Chem. **81**, 425 (1929).
- 20) J. Jaques, C. Gros und S. Bourcier in H. B. Kagan, Herausgeber, Stereochemistry, Bd. 4, S. 222, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 21) J. A. Dale, D. L. Dull und H. S. Mosher, J. Org. Chem. **34**, 2543 (1969); J. A. Dale und H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc. **95**, 512 (1973).
- 22) K.-J. Geueke, geplante Dissertation, Univ. Marburg 1981.
- 23) Für Einzelheiten siehe T. Herold, Dissertation, Univ. Marburg 1979.
- 24) Zur Verwendung kamen: *l*-Ephedrin, *l*-Pseudoephedrin, (1*S*,2*S*)-2-Amino-3-methoxy-1-phenyl-1-propanol; 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-mannit; 1,5-Anhydro-2-desoxy-6-*O*-trityl-D-lyxo-hexitol; 1,2-Diphenylethylenglycol.
- 25) S. J. Angyal und R. J. Young, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5467 (1959). Die *exo/exo*-Anordnung der Hydroxylgruppen folgt aus $J_{2,3} = 7$, $J_{3,4} = 0$ Hz im ^1H -NMR-Spektrum.
- 26) A. Bazbouz, H. Christol, J. Coste und F. Plénat, Bull. Soc. Chim. Fr. **1978**, 11-305; siehe auch R. R. Sauers und P. A. Odorisio, J. Org. Chem. **44**, 2980 (1979).
- 27) F. Dallacker, M. Erkens und S. Kusumavati, Chem. Ber. **111**, 3191 (1978).
- 28) T. Herold, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1976.
- 29) I. Fleming und R. B. Woodward, J. Chem. Soc. C **1968**, 1289.
- 30) W. Ladner, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1979.
- 31) K. M. Baker und B. R. Davis, Tetrahedron **24**, 1655 (1968); M. Bredt-Savelsburg und E. Bund, J. Prakt. Chem. **131**, 29 (1931).
- 32) E. Ruch, Acc. Chem. Res. **5**, 49 (1972).
- 33) D. Seebach et al., Helv. Chim. Acta **60**, 301 (1977).
- 34) U. Henriksson und S. Forsén, J. Chem. Soc. D **1970**, 1229; A. Fratiello, G. A. Vidulich und Y. Chow, J. Org. Chem. **38**, 2309 (1979); A. Fratiello, R. Kubo und S. Chow, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 1205.
- 35) M. Rabinowitz und A. Grinvald, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2724 (1972).
- 36) Vgl. W. V. Dahlhoff und R. Köster, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1914.
- 37) Vgl. H. Kessler, G. Zimmermann, H. Fietze und H. Möhrle, Chem. Ber. **111**, 2605 (1978).
- 38) R. W. Hoffmann und T. Herold, Chem. Ber. **114**, 375 (1981), nachstehend.
- 39) R. W. Hoffmann und W. Ladner, Tetrahedron Lett. **1979**, 4653; R. W. Hoffmann und H.-J. Zeiß, Angew. Chem. **92**, 218 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 218 (1980).
- 40) J. M. Coxon, M. P. Hartshorn und A. J. Lewis, Aust. J. Chem. **24**, 1017 (1971).
- 41) I. Fleming und R. B. Woodward, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 1653.
- 42) H. Gilman, F. W. Moore und O. Baine, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2479 (1941).
- 43) H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 297 (1963).

[152/80]