

ZUR “*cis*-PRÄFERENZ” BEI DER ADDITION VON BUTENYL-METALL-VERBINDUNGEN AN KETONE UND ALDEHYDE

REINHARD W. HOFFMANN * und ULRICH WEIDMANN

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans Meerwein-Strasse, Postfach 1929, D-3550 Marburg an der Lahn (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Februar 1980)

Summary

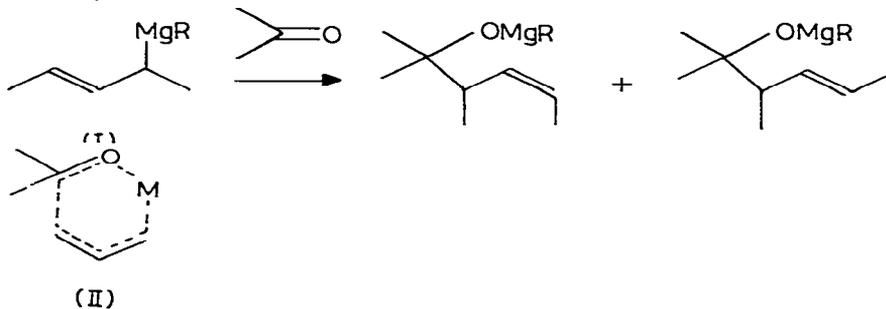
Esters of 1-butenyl-3-boronic acid add to aldehydes forming 2-butenyl-1-carbinols, the *E/Z*-ratio of which varies between 3/1 and 1/2 depending on the steric requirements of the ester component. The steric bulk of the groups coordinating the metal ion is discussed as a potential cause of the “*cis*-preference” observed on addition of butenylmetal derivatives to ketones.

Zusammenfassung

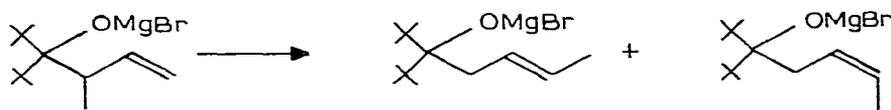
1-Butenyl-3-boronsäureester addieren an Aldehyde unter Bildung von 2-Butenyl-1-carbinolen. Deren *E/Z*-Verhältnis variiert je nach Raumerfüllung der Ester-Komponente von 3/1 bis 1/2. Die Raumerfüllung der am Metallkation koordinierenden Gruppen wird als mögliche Ursache der *cis*-Präferenz bei der Addition von Butenyl-Metall-Verbindungen an Ketone diskutiert.

Das Phänomen der “*cis*-Präferenz”

Felkin [1] erkannte, dass bei der Addition von Pentenyl-Grignard-Reagenzien an Elektrophile die in den Addukten neu entstehende Doppelbindung bevorzugt mit *Z*-Konfiguration gebildet wird. So variieren z.B. bei der Addition an Ketone und Aldehyde die *Z/E*-Produktverhältnisse zwischen 1.8–6.5

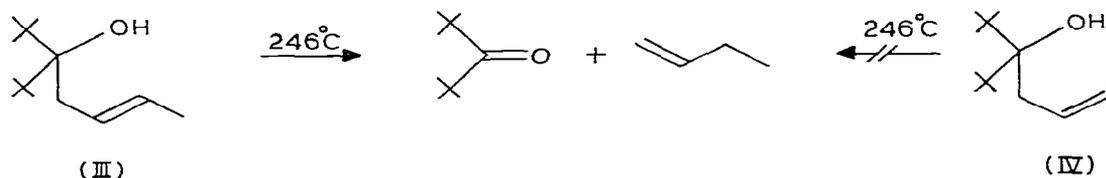


Eine *cis*-Präferenz wurde auch bei der Addition von Butenyl-Grignard- und -Zink-Verbindungen an gehinderte Ketone beobachtet [2,3]. Erst bei beträchtlicher sterischer Hinderung im Grignard-Reagens dominierte das *E*-Olefin unter den Produkten [4]. Die Interpretation wurde dadurch kompliziert, dass die Addition von Butenyl-Grignard-Reagenzien an Ketone umkehrbar ist [5]. Die Versuche von Holm [6] machten jedoch deutlich, dass die *cis*-Präferenz kinetisch und nicht thermodynamisch bedingt ist. Auch das über den Reaktionsverlauf konstante *E/Z*-Produktverhältnis nachstehender Reaktion [5] zeigt, dass die Crotyl-Derivate hierbei in irreversibler Reaktion entstehen. Andernfalls müsste das *E/Z*-Verhältnis sich über die Zeit zugunsten des *E*-Isomeren verändern.



Als Ursache der *cis*-Präferenz wurde die höhere Stabilität des *Z*- gegenüber dem *E*-Butenyl-Grignard-Reagens [7,8] ins Feld geführt [1,3]. Der Stabilitätsunterschied ist aber deutlich geringer [8], als es der beobachteten *cis*-Präferenz entspricht. Vor allem ist jedoch die Rotationsbarriere der Allyl-Grignard-Verbindungen so niedrig [8], dass diese Argumentation wegen des Curtin-Hammett-Prinzips [9] nicht stichhaltig sein kann. Vielmehr muss es Faktoren geben, die den zum *Z*-Produkt führenden Übergangszustand relativ zum *E*-Übergangszustand stabilisieren.

Als Übergangszustand der Addition von Allyl-Grignard-Reagenzien an Ketone wurde von Anfang an eine cyclische Anordnung II diskutiert [10], die auch bei der Addition anderer Allyl-Metall-Verbindungen an Ketone durchlaufen werden soll [11]. Lediglich Felkin argumentiert in Analogie zur Reaktion von Allyl-Grignard-Reagenzien mit Epoxiden, dass offenkettige Übergangszustände auch bei der Addition an Ketone [1,12] eine Rolle spielen. Für die analogen Aldol-artigen Reaktionen wurden wiederum cyclische Übergangszustände diskutiert. Dabei wurden die Vorstellungen von der parallelen Anordnung der Reaktanden [13] über Sechsring-Anordnungen allgemein [14] bis zu sechsgliedrigen Ringen in Sesselkonformation [15] verfeinert. Benkeser erkannte aber [3], dass die hier angesprochene *cis*-Präferenz mit den Vorstellungen eines sechsgliedrigen Sessel-Übergangszustandes offensichtlich unvereinbar ist, weil demnach die spätere *Z*-ständige Methylgruppe eine axiale Position im Übergangszustand bevorzugen müsste! Dass dies ungünstig ist, zeigte die thermische Beständigkeit von IV im Vergleich zu III bei der über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verlaufenden retro-En-Spaltung [16]:

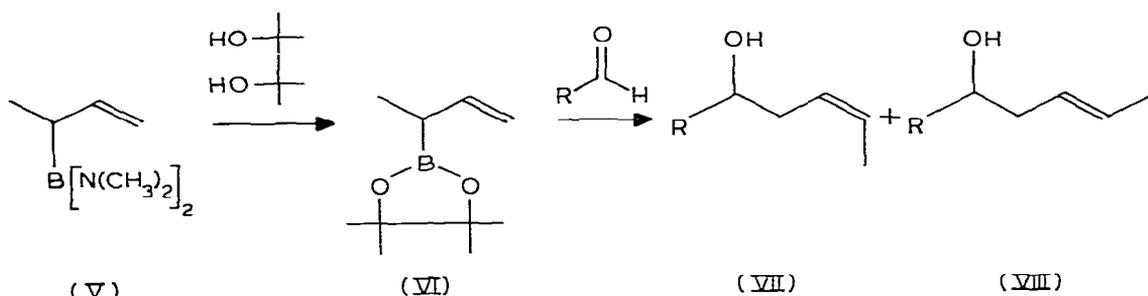


Es ist ja gerade das Charakteristikum der über Sesselübergangszustände ver-

laufenden pericyclischen Reaktionen, dass die Bildung von 1,2-disubstituierten Doppelbindungen praktisch ausschliesslich zur *E*-Doppelbindung führt [17]. Die These eines cyclischen Übergangszustandes einerseits und die beobachtete kinetisch bedingte *cis*-Präferenz andererseits scheinen also unvereinbar.

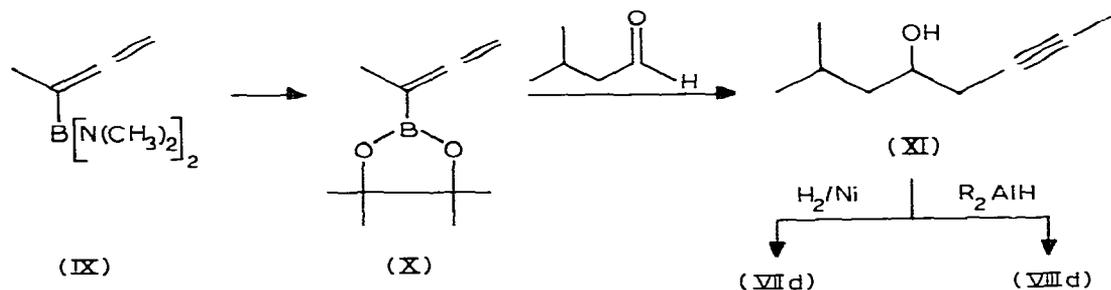
Addition von 1-Methyl-allyl-boronsäureestern an Aldehyde

Wir wurden auf diese Problematik bei der Umsetzung der 1-Methyl-allyl-boronsäureester VI mit Aldehyden aufmerksam. Durch Einwirkung von Pinakol auf 1-Methyl-allyl-boronsäure-dimethylamid [18] V erhielten wir den Boronsäureester VI der sich in glatter Reaktion mit Aldehyden zu einem Gemisch der *Z/E*-isomeren Alkohole VII und VIII umsetzte [19], in dem das *Z*-Isomere VII überwog.



	R	VII	/	VIII
a	Methyl	79	/	21
b	i-Propyl	79	/	21
c	Phenyl	77	/	23
d	i-Butyl	69	/	31

Die Strukturzuordnung wurde im Falle von VIId und VIId anhand von Vergleichpräparaten getroffen, die über den entsprechenden 1-Methyl-allenyl-boronsäureester IX und das Alkinol XI [20] gewonnen wurden.



Das Überwiegen des *Z*-Isomeren VII zeigt, dass das Phänomen der *cis*-Präferenz auch bei der Addition von 1-Methyl-allyl-boronsäureestern an Aldehyde auftritt. Andererseits dürfte nun gerade die Addition von Allylboronsäureestern

an Aldehyde über kompakte [21] sechsgliedrige Übergangszustände in Sesselkonformation verlaufen, denn dies wird durch die praktisch quantitative Diastereoselektivität bei der Addition von *E*- bzw. *Z*-Crotylboronsäureestern an Aldehyde [22] gefordert [23]. Eine Betrachtung der Übergangszustände XII und XIII macht aber die Ursache für die bevorzugte Bildung von VII deutlich.

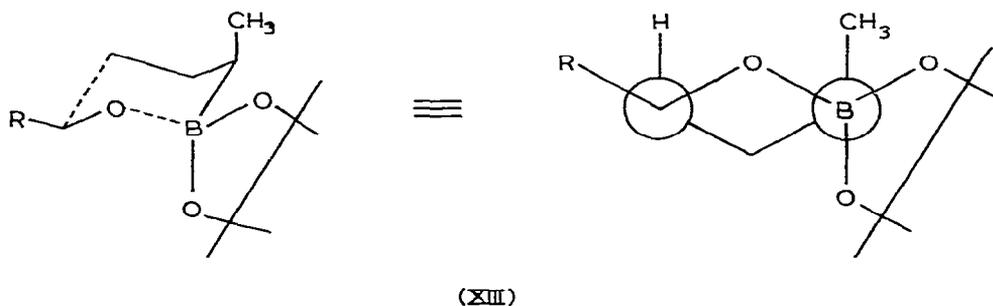
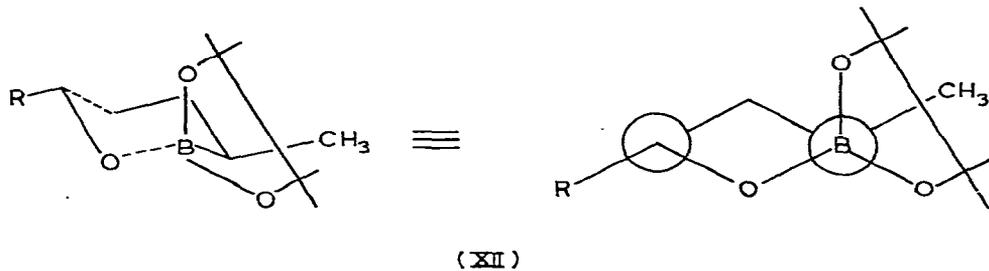


TABELLE I

ADDITION VON 1-METHYL-ALLYL-BORONSAUREESTERN AN *i*-VALERALDEHYD

Ester	VII d	/	VIII d
	69	/	31
	59	/	41
	49	/	51
	24	/	76

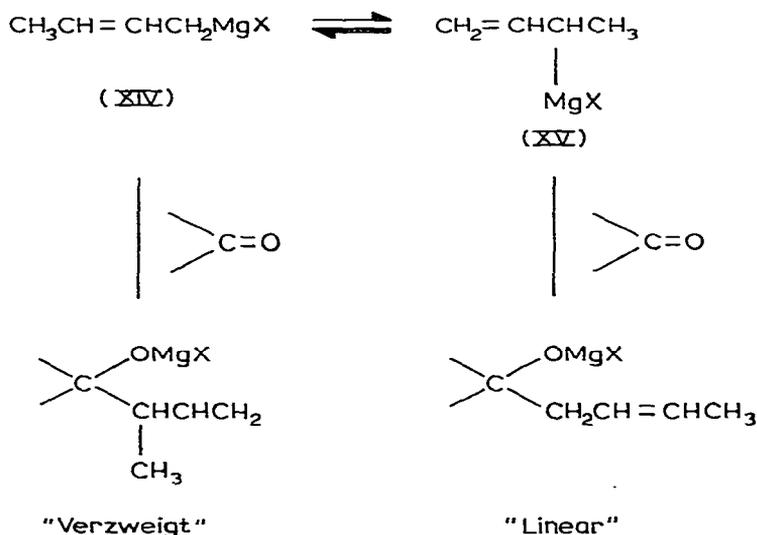
Die Newman-Projektion längs der B—C-Bindung in dem zum *E*-Produkt führenden Übergangszustand XII lässt erkennen, dass hier die Methylgruppe zwei gauche-Wechselwirkungen mit dem voluminösen Resten am Bor tolerieren muss. Dagegen tritt in dem zum *Z*-Produkt VII führenden Übergangszustand XIII bei axialer Anordnung der Methylgruppe nur eine derartige gauche-Wechselwirkung auf. Hinzu kommt eine weitere gauche-Wechselwirkung mit dem axialen Wasserstoff. Es ist augenfällig, dass im Falle der Reaktion von VI das *Z*-Produkt bevorzugt gebildet werden sollte.

Wenn die *cis*-Präferenz durch die Grösse der Reste am Bor bedingt ist, dann sollte bei kleineren Resten am Bor mehr an *E*-Produkt entstehen. Um dies zu prüfen, haben wir die Grösse der Esterreste bei den 1-Methyl-allyl-boronsäureestern variiert (Tabelle 1).

Die Ergebnisse machen deutlich, dass das *E/Z*-Verhältnis entscheidend von der Grösse der Reste am Bor beeinflusst wird. Während bei kleinen Resten die normale Bildung einer *E*-Doppelbindung vorherrscht, führen voluminöse Reste zum Phänomen der *cis*-Präferenz.

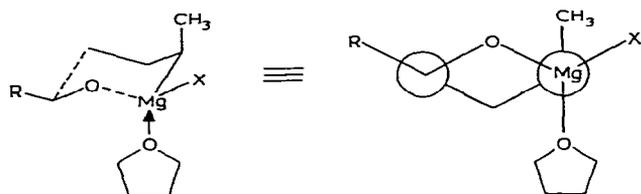
Mögliche Ursache der *cis*-Präferenz

Man kann davon ausgehen, dass kovalente Allyl-Metall-Verbindungen und die entsprechenden Kontakt-Ionenpaare [25] an Carbonylgruppen grundsätzlich unter Allyl-Inversion addieren. Deswegen müssen bei der Umsetzung der Butenyl-Grignard-Verbindungen (XIV) die linearen Produkte von der im Gleichgewicht vorliegenden isomeren 1-Methyl-allyl-Grignard-Verbindung (XV) abgeleitet sein [26]. Diese Vorstellungen entsprechen dem Verhalten von 1-substituierten Allyl-bor- [27] und Silicium-Verbindungen [28], die unter strikter Allyl-Inversion zu "linearen" Produkten führen.



Nun sind Magnesium-organische Verbindungen in etherischen Lösungsmitteln solvatisiert; sie bilden definierte Etherate [29]. Deswegen dürften auch im Übergangszustand der Addition an Carbonyl-Verbindungen ein oder möglicher-

weise zwei Ether-Reste am Magnesium fest gebunden sein. Ein cyclischer Übergangszustand wäre dann wie folgt zu formulieren:



X = THF, Halogen, Allyl

Man erkennt, dass die voluminösen Ether-Reste am Metallatom gerade die Position einnehmen, die zum Auftreten der kinetischen *cis*-Präferenz führen muss. Die *cis*-Präferenz wäre demnach durch die feste Solvation des Magnesium-Ions hervorgerufen und sollte dann auch von der Grösse des solvatisierenden Lösungsmittels abhängen. Hier wäre die Beobachtung von Glaze [4] zu erwähnen, wonach in einem Fall in Ether das *cis*–*trans*-Produktverhältnis doppelt so gross war, wie in Pentan.

Die *cis*-Präferenz bei der Umsetzung der Pentenyl- (I) und Butenyl-Metall-Verbindungen (XIV) mit anderen Elektrophilen [1] könnte von Fall zu Fall ähnliche Gründe haben. Unsere Untersuchungen geben jedoch keine ausreichende Basis für eine derartige Verallgemeinerung.

Experimentelles

Alle Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen wurden unter trockenem, sauerstoffreiem Stickstoff ausgeführt. $^1\text{H-NMR}$: VARIAN T 60; $^{13}\text{C-NMR}$: VARIAN CFT 20, VARIAN XL-100, JEOL FX-100.

(1) *But-1-enyl-3-bis(dimethylamino)boran* (V)

0.12 mol But-2-enyl-1-magnesiumchlorid in 150 ml wasserfreiem THF wurden bei 0°C über 3–4 h in eine gerührte Lösung von 16 g (0.12 mol) Bis-(dimethylamino)chlorboran [30] in 30 ml Pentan und 20 ml THF getropft. Anderntags wurde das ausgefallene Magnesiumchlorid unter Stickstoff abgesaugt und mehrmals mit wasserfreiem THF gewaschen. Die Filtrate wurden i.Vak. eingeengt und bei $61\text{--}65^\circ\text{C}/15$ Torr umkondensiert: 15.7 g (85%) eines 7/3-Gemisches aus But-1-enyl-3-bis(dimethylamino)boran (V) und But-2-enyl-1-bis(dimethylamino)boran. Durch Destillation an einer 35 cm Spaltrohrkolonne bei 30 Torr erhielt man im Siedebereich $70\text{--}76^\circ\text{C}$ 6 g reines V: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 1.0 (d, J 8 Hz, 3 H), 2.0–2.5 (m, 1H), 2.65 (s, 12H), 5.0–4.6 (m, 2H), 5.7–6.5 (m, 1H). Gef.: C, 62.52; H, 12.28; N, 18.11. $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{BN}_2$ (154.1) ber.: C, 62.36; H, 12.43; N, 18.18%.

(2) *2-(But-1-enyl-3)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan* (VI)

1.7 g (11 mmol) V in 20 ml wasserfreiem Ether wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.29 g (11 mmol) Pinakol in 50 ml Ether getropft. Nach 1 h am Rückfluss wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand bei 0.1 Torr umkondensiert: 1.6 g (80%) VI. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.0 (d, J

7 Hz, 3H), 1.13 (s, 12H), 1.84 (m, 1H), 4.34 (m, 2H), 5.45 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 14.12q, 24.7q, 83.13s, 111.88t, 140.52d.

Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. Gef.: C, 66.11; H, 10.51. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BO}_2$ (182.1) ber.: C, 65.96; H, 10.51%.

(3) 5-Hydroxy-7-methyl-oct-2-en (VIId and VIId)

0.80 g (4.3 mmol) VI in 20 ml wasserfreiem Ether wurden bei -70°C unter Rühren mit 0.37 g (4.3 mmol) iso-Valeraldehyd versetzt. Nach Auftauen über Nacht setzte man 0.64 g (4.3 mmol) Triethanolamin zu. Nach 3 h Rühren wurde i.Vak. vom Lösungsmittel befreit und über eine 20 cm-Kolonnen fraktioniert: 0.45 g (75%) des Alkoholgemisches vom Sdp. $74-76^\circ\text{C}/15$ Torr. Das Isomeren-Verhältnis wurde durch analytische Gaschromatographie an einer 100 Fuss-Kapillarsäule mit Ukon, 130°C , 30 ml He/min. bestimmt. Zur Analyse wurde eine Probe an einer 2 m-Säule mit 5% Apiezon M auf Chromosorb G-AW DMCS/60-80 mesh, 100°C , 150 ml He/min. abgetrennt. Gef.: C, 75.72; H, 12.62. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (142.2) ber.: C, 75.99; H, 12.75%.

(4) Buta-1,2-dienyl-3-bis(dimethylamino)boran (IX)

73.8 mmol einer 1.69 M-Lösung von n-Butyllithium in Hexan wurden bei 0.1 Torr vom Lösungsmittel befreit und in 30 ml Ether aufgenommen. Dan wurden 2.12 g (18 mmol) Tetramethylethylendiamin zugetropft und die Lösung langsam unter Rühren auf -30°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 4.0 g (78 mmol) Butin-2 zugetropft. Man liess auf Raumtemperatur kommen und tropfte die Reaktionslösung zu einer auf -78°C gekühlten Lösung 9.90 g (73.8 mmol) Bis(dimethylamino)chlorboran in 50 ml Ether. Nach Auftauen über Nacht wurde i.Vak. vom Lösungsmittel befreit und das Reaktionsgut umkondensiert. Bei der Fraktionierung über eine 20 cm-Kolonnen gewann man 8.9 g (80%) IX vom Sdp. $63-65^\circ\text{C}/15$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.63 (t, J 3 Hz, 3H), 2.67 (s, 12H), 4.21 (q, J 3 Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 16.96q, 40.4q, 66.93t, 208.8s. Gef.: C, 63.39; H, 11.11; N, 18.69. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{BN}_2$ (152.0) ber.: C, 63.19; H, 11.27; N, 18.42%.

(5) 2-(Buta-1,2-dienyl-3)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (X)

5.33 g (35 mmol) IX in 40 ml wasserfreiem Ether wurden zu einer Lösung von 4.13 g (35 mmol) Pinakol in 50 ml Ether getropft. Nach 1 h unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und das Reaktionsgut bei 0.1 Torr umkondensiert: 6.04 g (96%) X als farblose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.26 (s, 12H), 1.71 (t, J 3 Hz, 3H), 4.57 (q, J 3 Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 15.26q, 24.71q, 70.04t, 83.66s, 215.35s. $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): 31.66 ppm ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$). Gef.: C, 66.78; H, 9.41. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BO}_2$ (180.1) ber.: C, 66.70; H, 9.51%.

(6) 5-Hydroxy-7-methyl-octin-2 (XI)

Zu 5.58 g (31 mmol) X in 50 ml wasserfreiem Ether tropfte man bei -70°C unter Rühren 2.67 g (31 mmol) iso-Valeraldehyd. Nach Auftauen über Nacht gab man 4.62 g (31 mmol) Triethanolamin zu und zog nach 3 h das Lösungsmittel i.Vak. ab. Der Rückstand wurde einmal i.Vak. umkondensiert, das Destillat wurde mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und erneut des-

tilliert: 2.43 g (56%) XI als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 73° C/15 Torr. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.92 (d, *J* 6.4 Hz, 6H), 1.36 (m, 3H), 1.80 (t, *J* 2.4 Hz, 3H), 2.29 (m, 3H), 3.75 (m, 1H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 22.12q, 23.34q, 24.70q, 28.25d, 45.47t, 68.23d, 75.38s, 78.15s.

Da die Probe noch geringe Anteile an 4-Hydroxy-3,6-dimethyl-hepta-1,2-dien enthielt, wurde XI noch an einer 2 m-Säule mit Carbowax 20M auf Chromosorb G-AW DMCS, 110° C, 150 ml He/min. gereinigt. Gef.: C, 76.97; H, 11.28. C₉H₁₆O (140.2) ber.: C, 77.08; H, 11.50%.

(7) *Z*-5-Hydroxy-7-methyl-octen-2 (VIId)

88 mg (0.35 mmol) Nickelacetat · 4 H₂O wurden in 10 ml Ether unter Wasserstoff gerührt und mit 0.35 ml einer 1 M ethanolischen Natriumborhydrid-Lösung versetzt. Nach 10 min wurden 42 mg (0.7 mmol) Ethylendiamin und dann 0.40 g (2.8 mmol) XI zugefügt. Nach 2 h war die Wasserstoffaufnahme beendet, worauf der Katalysator abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Befreien vom Ether blieben 0.38 g (95%) VIId zurück. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.9 (d, *J* 6 Hz, 6H), 1.31 (m, 4H), 1.6 (d, *J* 6 Hz, 3H), 2.2 (t, *J* 6 Hz, 2H), 3.65 (m, 1H), 5.8–5.2 (m, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 12.62q, 21.92q, 23.14q, 24.56d, 35.47t, 46.14t, 69.43d, 126.16d, 126.30d.

(8) *E*-5-Hydroxy-7-methyl-octen-2 (VIIIId)

0.30 g (2.1 mmol) XI wurden bei –30° C mit 2.13 mmol n-Butyllithium in Hexan versetzt. Anschliessend wurden 6.4 mmol Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol zugegeben. Nach langsamen Auftauen wurde 48 h bei 35° C gerührt. Nunmehr wurde bei 0° C mit 0.5 g Essigester versetzt und anschliessend die Reaktionslösung auf Eis gegossen. Nach Sättigen der wässrigen Phase mit Kochsalz wurde mehrfach mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit: 0.2 g (66%) VIIIId. Die gaschromatographische Untersuchung wie unter (3) zeigte, dass VIIIId und VIId im Verhältnis 93/7 vorlagen. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.91 (d, *J* 6.5 Hz, 6H), 1.29 (m, 3H), 1.69 (d, *J* 4.2 Hz, 4H), 2.15 (m, 2H), 3.66 (m, 1H), 5.5 (m, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 18.09q, 22.12q, 23.43q, 24.7d, 41.32t, 46.05t, 69.0d, 127.18d, 128.84d.

(9) 5-Hydroxy-hexen-2 (VIIa, VIIIa)

1.07 g (5.7 mmol) VI und 0.25 g (5.7 mmol) Acetaldehyd wurden wie unter (3) beschrieben umgesetzt und aufgearbeit: 0.4 g (71%) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60–63° C/15 Torr. Das Isomeren-Verhältnis wurde wie unter (3) gaschromatographisch bestimmt. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch wie unter (6) beschrieben gereinigt: ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.2 (d, *J* 7 Hz, 3H), 1.67 (d, *J* 6 Hz, 3H), 1.98 (s, 1H), 2.25 (t, *J* 7 Hz, 2H), 3.8 (m, *J* 7 Hz, 1H), 5.5 (m, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃): VII: δ 13.1q, 22.81q, 36.8t, 67.7d, 128.54d, 126.8d. VIIIa: δ 18.1q, 22.69q, 42.5t, 67.2d, 126.2d, 125.9d. Gef.: C, 71.90; H, 12.02. C₆H₁₂O (100.2) ber.: C, 71.95; H, 12.07%.

(10) 5-Hydroxy-6-methyl-hepten-2 (VIIb, VIIIb)

0.8 g (4.3 mmol) VI und 0.31 g (4.3 mmol) iso-Butyraldehyd wurden wie

unter (3) umgesetzt: 0.39 g (72%) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 64°C/15 Torr. Das Isomeren-Verhältnis wurde wie unter (3) gaschromatographisch bestimmt. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.9 (d, *J* 7 Hz, 6H), 1.5–1.85 (m, 4H), 2.21 (t, 2H), 3.3 (m, 1H), 5.56 (m, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃): VIIb: δ 13.1q, 18.9q, 33.1t, 76.1d, 126.8d, 126.5d. VIIIb: δ 17.6q, 18.86q, 37.6t, 75.6d, 127.5d, 128.4d. Gef. C, 75.05; H, 12.42. C₈H₁₆O (128.2) ber. C, 74.94; H, 12.59%.

(11) *5-Hydroxy-5-phenyl-penten-2* (VIIc, VIIIc)

0.8 g (4.3 mmol) VI und 0.45 g (4.3 mmol) Benzaldehyd wurden wie unter (3) umgesetzt: 0.51 g (73%) als Öl vom Sdp. 78°C/15 Torr. Das Isomeren-Verhältnis wurde gaschromatographisch wie unter (3) bestimmt. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch wie unter (6) gereinigt. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.58 (d, *J* 5.7 Hz, 3H), 2.13 (s, 1H), 2.51 (m, 2H), 4.64 (m, *J* 5.7 Hz, 1H), 5.51 (m, 2H), 7.32 (s, 5H). ¹³C-NMR (CDCl₃): VIIc: δ 12.92q, 36.49t; VIIIc: δ 17.70q, 42.33t, sonst 73.52d, 128.4d, 144.0d, 125.67, 126.6, 127.0, 127.9. Gef.: C, 80.72; H, 8.50. C₁₁H₁₄O (162.2) ber.: C, 81.43; H, 8.69%.

(12) *2,3-(O-(1-buten-3-yl)borandiyl)-2-exo, 3-exo-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan*

1.1 g (6.4 mmol) (–)-2-exo-3-exo-Dihydroxy-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]-heptan [31] und 1.0 g (6.4 mmol) V wurden wie unter (2) umgesetzt. Das quantitativ anfallende Rohprodukt war unmittelbar analysenrein. Gef.: C, 71.52; H, 9.74. C₁₄H₂₃BO₂ (234.2) ber.: C, 71.81; H, 9.90%. ¹H-NMR (CCl₄): δ 0.7–1.2 (t, 12H), 1.3–2.1 (m, 5H), 3.5–3.8 (m, 1H), 3.95–4.4 (q, 2H), 4.69–5.1 (m, 2H), 5.6–6.3 (m, 1H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 10.62, 13.70, 19.81, 23.36, 31.87, 46.38, 47.73, 48.64, 67.83, 85.15, 89.35, 111.75, 140.55.

0.75 g (3.2 mmol) des Boronesters wurden mit iso-Valeraldehyd wie unter (3) umgesetzt. Das Isomeren-Verhältnis von VIIId/VIIIId wurde wie unter (3) gaschromatographisch bestimmt.

(13) *2-(But-1-enyl-3)-1,3,2-dioxaborolan*

Ein 2/1-Gemisch [24] aus 2-(But-1-enyl)-1,3,2-dioxaborolan und 2-(But-2-enyl-1)-1,3,2-dioxaborolan wurde wie unter (3) umgesetzt. Es fielen 80% eines Gemisches aus 5-Hydroxy-7-methyl-octen-2 und 4-Hydroxy-3,6-dimethyl-octen-1 an. Das Isomeren-Verhältnis von VIIId und VIIIId wurde wie unter (3) gaschromatographisch bestimmt.

(14) *But-1-enyl-3-dimethoxy-boran*

1.0 g (6.4 mmol) V wurden mit 0.41 g (13 mmol) wasserfreiem Methanol wie unter (2) umgesetzt: 7.4 g (89%) als farblose Flüssigkeit, die noch etwas Ether und Diethylamin enthält. ¹H-NMR (CCl₄): δ 1.0 (d, *J* 7 Hz, 3H), 1.7 (m, 1H), 3.5 (s, 6H), 4.6–5.1 (m, 2H), 5.3–6.5 (m, 1H).

0.83 g (6.5 mmol) des Rohproduktes wurden wie unter (3) mit iso-Valeraldehyd umgesetzt. Das Isomeren-Verhältnis im entstandenen Produkt wurde wie unter (3) gaschromatographisch bestimmt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung. Unser Dank gilt ebenso der

BASF Aktiengesellschaft, der Ruhrchemie GmbH und den Chemischen Werken
Hüls für Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 H. Felkin, C. Frajerman und Y. Gault, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1966) 75.
- 2 B. Gross und C. Prevost, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3610.
- 3 R.A. Benkeser, W.G. Young, W.E. Broxterman, D.A. Jones, Jr. und S.J. Piaseczynski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 132.
- 4 W.H. Glaze und C.R. McDaniel, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 23.
- 5 R.A. Benkeser und W.E. Broxterman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5162; R.A. Benkeser, M.P. Siklosi und E.C. Mozdzen, *ibid.*, 100 (1978) 2134.
- 6 T. Holm, *Acta. Chem. Scand. B*, 30 (1976) 985.
- 7 P.v.R. Schleyer, J.D. Dill, J.A. Pople und W.J. Hehre, *Tetrahedron*, 33 (1977) 2497; dort weitere Literatur.
- 8 D.A. Hutchison, K.R. Beck, R.A. Benkeser und J.B. Grutzner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7075.
- 9 L.P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, S. 121, Verlag Chemie, Weinheim 1973. Siehe auch L. Velluz, J. Valls und J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 778.
- 10 W.G. Young und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 649.
- 11 G. Courtois und L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 1.
- 12 H. Felkin und C. Frajerman, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1045; N. Chérest, H. Felkin und C. Frajerman, *ibid.*, (1971) 379; H. Felkin, Y. Gault und G. Roussi, *Tetrahedron*, 26 (1970) 376; vgl. auch Lit. [6].
- 13 E. Toromanoff, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1190.
- 14 J.E. Dubois und M. Dubois, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968) 1567 und weitere Arbeiten.
- 15 H.E. Zimmerman und M.D. Traxler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1920; für neue Formulierungen siehe: W.A. Kleschik, C.T. Buse und C.H. Heathcock, *ibid.*, 99 (1977) 247; J. Mulzer, J. Segner und G. Brüntrup, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 4651.
- 16 R.A. Benkeser und D.A. Jones, Jr., *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 1625.
- 17 H.-J. Hansen und H. Schmid, *Tetrahedron*, 30 (1974) 1959; G.B. Bennett, *Synthesis*, (1977) 589.
- 18 K.G. Hancock und J.D. Kramer, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) C29.
- 19 T. Herold und R.W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 768.
- 20 J. Blais, J. Soulié und M.P. Cadiot, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 271 (1970) 589; E. Favre und M.M. Gaude-
mar, *ibid.*, 272 (1971) 111; *idem.*, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 297.
- 21 D.A. Evans, E. Vogel und J.V. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.* 101 (1979) 6120.
- 22 R.W. Hoffmann und H.-J. Zeiss, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 306; R.W. Hoffmann und W. Ladner, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 4653; R.W. Hoffmann und H.-J. Zeiss, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 218.
- 23 Vgl. auch die hohen Diastereoselektivitäten bei der analogen Addition von Enolborinaten: W. Fenzl, R. Köster und H.-J. Zimmermann, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 2201 und Lit. [21]; S. Masamune, S. Mori, D. van Horn und D.W. Brooks, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 1665; M. Hirama und S. Masamune, *ibid.*, (1979) 2225; D.E. van Horn und S. Masamune, *ibid.*, (1979) 2229; M. Hirama, D.S. Garvey, L.D.L. Lu und S. Masamune, *ibid.*, (1979) 3937.
- 24 R.W. Hoffmann, G. Feussner, H.-J. Zeiss und S. Schulz, *J. Organometal. Chem.*, 187 (1980) 321.
- 25 Lösungsmittelgetrennte Ionenpaare von Crotylanionen reagieren nicht regioselektiv: vgl. A. Hosomi, A. Shirahata und H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3043.
- 26 H. Felkin und C. Frajerman, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1045.
- 27 J. Blais, A. L'Honore, J. Soulie und P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) 323; H.C. Brown, R. Liotta und G.W. Kramer, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 1059; H.C. Brown, M. Ravindranathan und C. Gundo Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1218; vgl. auch G. Zweifel, S.J. Backlund und T. Leung, *ibid.*, 100 (1978) 5561.
- 28 A. Hosomi und H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1295; B.-W. Au-Yeung und I. Fleming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 81; A. Hosomi und H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2589; A. Hosomi, H. Hashimoto und H. Sakurai, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2551; S.R. Wilson, L.R. Phillips und K.J. Natalie, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3340.
- 29 G. Stucky und R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4824; L.J. Guggenberger und R.E. Rundle, *ibid.*, 86 (1964) 5344; L.J. Guggenberger und R.E. Rundle, *ibid.*, 90 (1968) 5375.
- 30 H. Nöth und P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 322 (1963) 297.
- 31 S.J. Angyal und R.J. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5467.