

## 雪松烷二醇硼酸酯的合成及其不对称同系化反应

宋一麟 范育波 丁宗彪 王全瑞 陶凤岗\*

(复旦大学化学系 上海 200433)

**摘要** 报道了手性试剂雪松烷二醇硼酸酯(**3**)的合成及其和二氯甲基锂进行不对称同系化反应,生成  $\alpha$ -氯代硼酸酯 **4R** 和 **4S**, 其 *R/S* 的比率在 25:1 以上, 并且有手性助剂容易回收的特点. 通过对同系化产物 **4cR** 的单晶 X 衍射分析, 发现其分子中的 1,3-二氧杂-2-硼杂环戊烷为非平面结构, 文中就这一结构特点进行了初步讨论, 解释了雪松烷二醇硼酸酯容易水解的原因.

**关键词** 雪松烷二醇硼酸酯, 不对称同系化,  $\alpha$ -氯代硼酸酯

硼酸酯特别是源于  $\alpha$ -萜烯的萜烷二醇硼酸酯, 通过不对称同系化反应, 可以获得  $\alpha$ -卤代硼酸酯<sup>[1,2]</sup>.  $\alpha$ -卤代硼酸酯是不对称合成的重要中间体, 其  $\alpha$ -卤原子被多种亲核试剂立体选择地取代可以合成具有光学活性的醇、醛、酮、酸、胺等<sup>[2-4]</sup>. 用萜烷二醇作手性助剂, 硼酸酯的不对称同系化反应的立体选择性很高, 其 *R/S* 比率大于 95:5, 然而萜烷二醇硼酸酯很难水解, 回收手性助剂的难度很大<sup>[5]</sup>. 由于  $\alpha$ -雪松烯和  $\alpha$ -萜烯在结构上有一定的相似之处, 我们曾把  $\alpha$ -雪松烯用于不对称硼氢化反应<sup>[6,7]</sup>, 为了把雪松烯作为手性配体的工作提高到一个新的水平, 我们合成了雪松烷-8,9-二醇硼酸酯, 并进行不对称同系化反应. 结果表明: 它们是一类很好的不对称同系化试剂, 与萜烷二醇硼酸酯相比, 还具有手性配体容易回收的优点.

## 1 结果与讨论

## 1.1 雪松烷二醇硼酸酯的合成及其不对称同系化反应

手性配体雪松烷-8,9-二醇(**1**)是用(-)- $\alpha$ -雪松烯(**2**)为原料, 经 OsO<sub>4</sub> 催化顺式双羟基化反应制得<sup>[8]</sup>, 通过简单重结晶便可得到光学纯的手性配体.

表 1 **3** 的合成及其不对称同系化反应

编号	产率 (%) <sup>a)</sup>		<b>4R/4S</b> <sup>b)</sup>
	<b>3</b>	<b>4R+4S</b>	
<b>a</b>	76	82	25:1
<b>b</b>	84	87	100:1
<b>c</b>	78	85	50:1
<b>d</b>	88	88	100:1

a) 分离产率, b) 由 <sup>1</sup>H NMR 谱中 BCHCl 峰面积估计.

雪松烷二醇(**1**)与单取代烃基硼酸等摩尔反应就可以制得雪松烷二醇硼酸酯(**3**), 结果见表 1.3 相当稳定, 可以方便地进行后处理, 而在碱性条件下又迅速水解析出二醇 **2**, 回收手性助剂极其方便.

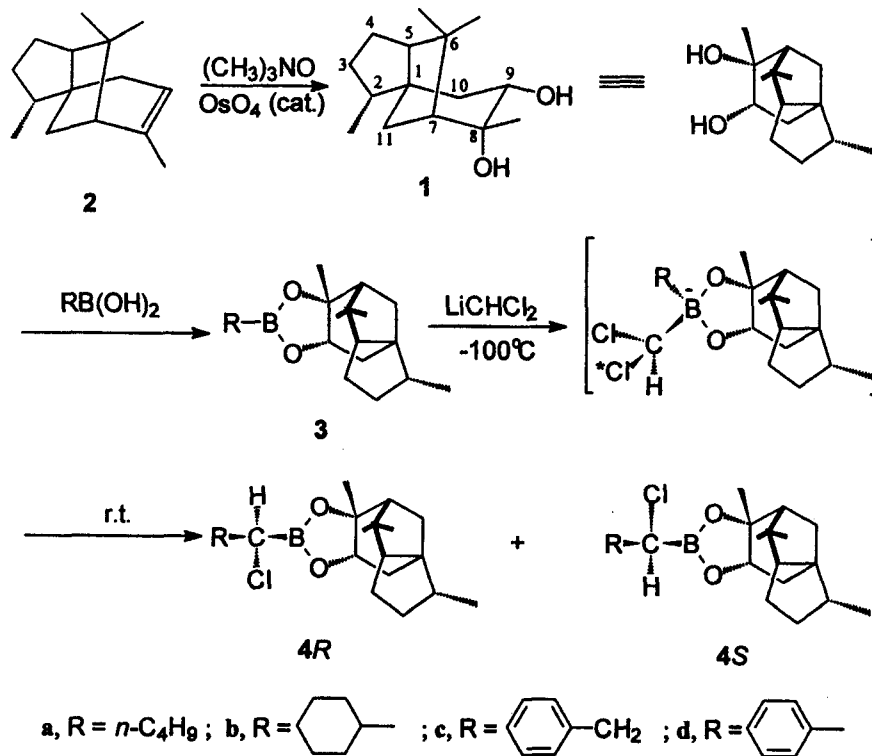
在低温下 **3** 与 LiCHCl<sub>2</sub> 反应, 可成功地实现不对称同系化反应, 不对称选择性很高,

\* 男, 57 岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1998-06-03, 修回日期: 1998-08-04, 自然科学基金(29672006)资助项目

$R/S$  比率在 25:1 以上(见表 1). 同系化反应的不对称选择性参照 Matteson 的方法<sup>[1]</sup>由产物 **4** 的  $^1\text{H}$  NMR 谱中的  $\text{BCHCl}$  峰面积确定.

在不对称同系化反应中, 与其它硼酸酯相比, 雪松烷二醇硼酸酯不仅具有手性配体方便易得、容易回收的优点, 而且反应不需要  $\text{ZnCl}_2$  的催化.



## 1.2 X 射线单晶结构分析

大多数硼酸酯在通常条件下为液体, Matteson 等<sup>[9]</sup>为了得到固体硼酸酯, 用大分子量的三

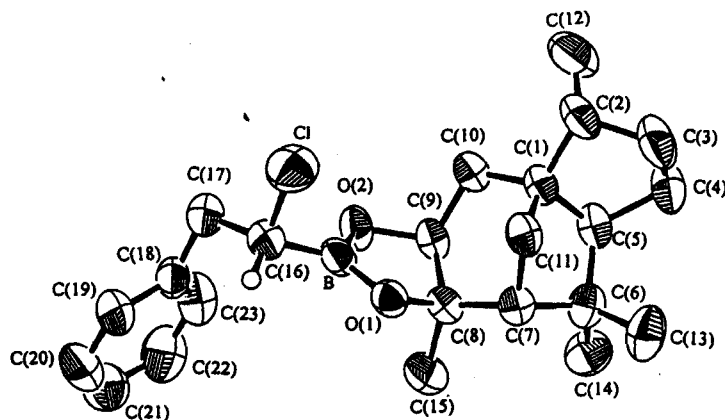


图 1  $\alpha$ -氯代硼酸酯 **4cR** 的单晶结构

苯甲醇钠与  $\alpha$ -卤代硼酸酯反应, 终于在 1995 年获得成功. 而我们方便地得到两个雪松烷二醇硼酸酯同系化的固体产物 **4c** 和 **4d**, 将其制成单晶并进行 X 射线四圆衍射测定, 其中 **4c** 的键

长、键角和两面角的选值分列于表 2, 表 3 和表 4, 结构如图 1 所示, 绝对构型参照柏木脑中几个碳原子的已知构型而确定. 测定结果表明, 同系化后增加的手性碳的构型为 *R* 型, 手性配体雪松烷-8,9-二醇诱导形成 (*R*)- $\alpha$ -氯代硼酸酯.

该化合物的晶体结构的最大特征是它的非平面 1,3,2-二氧化硼杂环, 其中 B—O 键长为 0.1370(5) 和 0.1349(6) nm, B—C 键长为 0.1564(6) nm, 这与已知的硼酸酯中的键长一致<sup>[9]</sup>, 硼键键角之和  $114.2(4)^\circ + 122.6(4)^\circ + 123.0(4)^\circ$  几乎为  $360^\circ$ , 说明硼原子是平面型的, 也即  $sp^2$  杂化, 而其中 O—C—C—O 的两面角为  $29.5^\circ$ , 2 个碳原子上的取代基的两面角 [即 C(7)—C(8)—C(9)—C(10) 的两面角] 为  $27.5^\circ$ . 文献报道硼原子取  $sp^2$  杂化的 1,3,2-二氧化硼杂五元环接近平面型<sup>[9]</sup>, 作为比较  $\alpha$ -氯代蒎烷二醇硼酸酯中的 O—C—C—O 的两面角为  $2.0^\circ$ , 两个取代基的两面角也仅为  $4.9^\circ$ .

这一差异可以从手性配体雪松烷二醇与蒎烷二醇的结构中寻找原因, 在蒎烷二醇中, 四元环的张力使其六元环的椅式构象发生扭曲, 结果是它的 2 个羟基接近重叠, 与单取代硼酸酯化后生成了稳定的平面型 1,3,2-二氧化硼杂环戊烷, 所以不容易水解. 而在雪松烷二醇中, 五元环的作用使它的六元环椅式构象更加稳定, 即使形成 1,3,2-二氧化硼杂环戊烷以后, 仍不足以使 O—C—C—O 的两面角发生大的变化, 因此它的二氧化硼杂五元环有很大的张力, 这是雪松烷二醇硼酸酯容易水解的原因所在.

表 2  $\alpha$ -氯代硼酸酯 4cR 的选值键长 ( $\times 10^{-1}$  nm)

C(16)—C(17)	1.530(5)	Cl—C(16)	1.831(4)
C(16)—B	1.564(6)	O(1)—C(8)	1.472(4)
C(8)—C(9)	1.530(5)	O(1)—B	1.370(5)
C(8)—C(15)	1.526(5)	O(2)—C(9)	1.460(4)
C(9)—C(10)	1.534(4)	O(2)—B	1.349(6)

表 3  $\alpha$ -氯代硼酸酯 4cR 的选值键角 ( $^\circ$ )

O(1)—B—O(2)	114.2(4)	O(1)—C(8)—C(9)	102.4(2)
O(1)—B—C(16)	123.0(4)	O(1)—C(8)—C(15)	103.9(3)
O(2)—B—C(16)	122.6(4)	C(7)—C(8)—C(9)	114.5(3)
B—C(16)—H(25)	112.2	C(7)—C(8)—C(15)	114.7(3)
C(17)—C(16)—H(25)	113.5	C(9)—C(8)—C(15)	112.8(3)
Cl—C(16)—C(17)	109.5(2)	O(2)—C(9)—C(8)	102.6(3)
Cl—C(16)—B	102.8(2)	O(2)—C(9)—C(10)	107.8(3)
C(17)—C(16)—B	115.8(4)	C(8)—C(9)—C(10)	116.3(3)
C(16)—C(17)—C(18)	111.0(3)	C(8)—O(1)—B	105.6(3)
O(1)—C(8)—C(7)	107.0(3)	C(9)—O(2)—B	106.1(3)

表 4  $\alpha$ -氯代硼酸酯 4cR 的选值两面角 ( $^\circ$ )

O(1)—B—O(2)—C(9)	12.4(4)	C(10)—C(9)—C(8)—C(15)	161.0(3)
O(1)—C(8)—C(9)—C(10)	-87.9(3)	C(7)—C(8)—C(9)—C(10)	27.5(4)
O(1)—C(8)—C(9)—O(2)	29.5(3)	C(8)—C(9)—O(2)—B	-25.9(3)
O(2)—B—O(1)—C(8)	7.5(4)	C(8)—O(1)—B—C(16)	-176.5(3)
O(2)—C(9)—C(8)—C(15)	-81.6(3)	C(9)—C(8)—O(1)—B	-22.9(3)
O(2)—C(9)—C(8)—C(7)	144.9(3)	C(9)—O(2)—B—C(16)	-163.6(3)

## 2 实验

### 2.1 仪器与试剂

温度计未经校正. 比旋光值由 WZZ-1 型自动指示旋光仪测定. 元素分析由 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定. IR 由 Shimadzu IR-408 型红外分光光度仪测定.  $^1\text{H}$  NMR 由 Bruker MSL-300 型(300MHz)核磁共振仪测定. MS 由 Finnigan Mat-4510 型质谱仪测定. X 射线四圆衍射在 Rigaku AFC7R 衍射仪上完成.

THF 经  $\text{CaH}_2$  干燥处理.  $n\text{-BuLi}$  己烷溶液(Fluka 公司)  $2.7\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . 单取代硼酸按文献[10]制备.  $(-)-\alpha$ -雪松烯按文献[6]制备,  $[\alpha]_{\text{D}} - 90.7^\circ$ .

### 2.2 雪松烷二醇的制备

110mL(0.5mol)  $(-)-\alpha$ -雪松烯, 65g 二水氧化三甲胺, 200mg 四氧化锇, 350mL 叔丁醇, 37mL 吡啶和 70mL 水混合, 搅拌下回流 3 天, 倒入 1.0L 水中, 得白色沉淀, 经  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  重结晶, 得 115 g 无色针状晶体雪松烷二醇(1), 产率 96%, m. p.  $162 \sim 163^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} - 27.6^\circ$  ( $c$  1.8,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (计算值: C, 75.58; H, 11.00. 实测值: C, 75.47; H, 11.26).  $\nu_{\text{max}}$ : 3550,  $3230\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.85(3H, d,  $J = 7\text{Hz}$ ,  $2-\text{CH}_3$ ), 1.02(3H, s,  $6-\text{CH}_3$ ), 1.13(3H, s,  $6-\text{CH}_3$ ), 1.39(3H, s,  $8-\text{CH}_3$ ), 1.21 ~ 1.94(11H, m,  $3 \times \text{CH}$ ,  $4 \times \text{CH}_2$ ), 1.99(2H, s,  $2 \times \text{OH}$ ), 3.68(1H, dd,  $J_1 = 6\text{Hz}$ ,  $J_2 = 8\text{Hz}$ ,  $\text{CHOH}$ ). 谱图与文献[11]相符.

### 2.3 雪松二醇硼酸酯的合成

12g  $(-)-$ 雪松烷二醇(50 mmol)和 50 mmol 单取代硼酸溶于 100mL 石油醚( $30 \sim 60^\circ\text{C}$ ), 在室温下搅拌 2 ~ 3h. 分去水层后, 有机层用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥, 蒸去溶剂, 经层析(用石油醚冲淋)后得雪松烷二醇硼酸酯(3).

雪松烷二醇丁基硼酸酯(3a): 产率 76%, 无色油状物,  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} - 57.6^\circ$  ( $c$  1.6,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).  $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BO}_2$  (计算值: C, 75.00; H, 10.93. 实测值: C, 75.28; H, 10.70).  $\nu_{\text{max}}$ : 1448, 1274,  $1240\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.77(3H, d,  $J = 7\text{Hz}$ ,  $2-\text{CH}_3$ ), 0.88(3H, t,  $J = 7\text{Hz}$ ,  $3'-\text{CH}_3$ ), 0.98(3H, s,  $6-\text{CH}_3$ ), 1.06(3H, s,  $6-\text{CH}_3$ ), 1.27(3H, s,  $8-\text{CH}_3$ ), 1.11 ~ 2.01(17H, m,  $3 \times \text{CH}$ ,  $7 \times \text{CH}_2$ ), 3.85(1H, dd,  $J_1 = 7\text{Hz}$ ,  $J_2 = 8\text{Hz}$ ,  $\text{OCH}$ ).  $m/z$ : 304 ( $\text{M}^+$ , 19%).

雪松烷二醇环己基硼酸酯(3b): 产率 84%, 无色油状物,  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} - 52.0^\circ$  ( $c$  1.6,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).  $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{BO}_2$  (计算值: C, 76.36; H, 10.68. 实测值: C, 76.09; H, 10.48).  $\nu_{\text{max}}$ : 1468, 1437, 1400, 1280,  $1250\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.80(3H, d,  $J = 7\text{Hz}$ ,  $2-\text{CH}_3$ ), 1.07(3H, s,  $6-\text{CH}_3$ ), 1.16(3H, s,  $6-\text{CH}_3$ ), 1.25(3H, s,  $8-\text{CH}_3$ ), 1.09 ~ 2.02(22H, m,  $4 \times \text{CH}$ ,  $9 \times \text{CH}_2$ ), 3.83(1H, dd,  $J_1 = 7\text{Hz}$ ,  $J_2 = 7\text{Hz}$ ,  $\text{OCH}$ ).  $m/z$ : 330 ( $\text{M}^+$ , 15%).

雪松烷二醇苄基硼酸酯(3c): 产率 78%, 无色油状,  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} - 45.8^\circ$  ( $c$  1.8,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{BO}_2$  (计算值: C, 78.10; H, 9.24. 实测值: C, 77.82; H, 8.99).  $\nu_{\text{max}}$ : 3063, 3027, 1600, 1495,  $1369\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.70(3H, d,  $J = 7\text{Hz}$ ,  $2-\text{CH}_3$ ), 0.91(3H, s,  $6-\text{CH}_3$ ), 1.03(3H, s,  $6-\text{CH}_3$ ), 1.17(3H, s,  $8-\text{CH}_3$ ), 1.08 ~ 2.01(11H, m,  $3 \times \text{CH}$ ,  $4 \times \text{CH}_2$ ), 2.15(2H, s,  $\text{BCH}_2$ ), 3.83(1H, dd,  $J_1 = 7\text{Hz}$ ,  $J_2 = 8\text{Hz}$ ,  $\text{OCH}$ ), 7.02(5H, s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $m/z$ : 338 ( $\text{M}^+$ , 12%).

雪松烷二醇苯基硼酸酯(3d): 产率 88%, 无色油状物,  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} - 20.2^\circ$  ( $c$  1.6,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{BO}_2$  (计算值: C, 77.78; H, 9.01. 实测值: C, 78.09; H, 9.26).  $\nu_{\text{max}}$ : 3030, 1600, 1490,

1468 $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.77(3H, d,  $J = 7\text{Hz}$ , 2-CH<sub>3</sub>), 0.99(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.08(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.37(3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 1.12~2.01(11H, m, 3 $\times$ CH, 4 $\times$ CH<sub>2</sub>), 4.05(1H, dd,  $J_1 = 7\text{Hz}$ ,  $J_2 = 8\text{Hz}$ , OCH), 7.12~7.70(5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).  $m/z$ : 324 ( $\text{M}^+$ , 24%).

#### 2.4 手性配体雪松二醇的回收

3.2g(10 mmol) 雪松烷二醇硼酸酯加到 100mL 2% 的 NaOH 水溶液中, 室温下搅拌 2h, 有大量白色固体生成, 经 IR,  $^1\text{H}$  NMR 鉴定为雪松烷二醇, 过滤得 2.2g, 回收率 92%, 经旋光分析, 雪松烷二醇的光学纯度没有变化.

#### 2.5 $\alpha$ -氯代雪松烷二醇硼酸酯的合成

氮气保护下, 反应瓶中加入 0.8mL(12 mmol)  $\text{CHCl}_3$  及 20mL THF, 冷至  $-100^\circ\text{C}$  后, 搅拌下滴加 4mL  $n\text{-BuLi}$  ( $\sim 2.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  己烷溶液), 继续维持  $-100^\circ\text{C}$  低温搅拌 0.5h, 有白色  $\text{LiCHCl}_2$  沉淀生成, 而后滴加 10mmol 雪松烷二醇硼酸酯(溶于 10mL THF 中), 反应继续保持  $-100^\circ\text{C}$ . 加毕, 缓慢升至室温, 搅拌 15~20h. 蒸去 THF 溶剂, 加 50mL 环己烷后, 过滤除去 LiCl 沉淀, 滤液蒸去环己烷, 经层析得到  $\alpha$ -氯代硼酸酯, 用  $^1\text{H}$  NMR 测定反应的不对称选择率.

雪松烷二醇-1-氯戊基硼酸酯(**4a**): 无色油状物, 产率 82%.  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{BClO}_2$  (计算值: C, 68.09; H, 9.72. 实测值: C, 68.33; H, 9.44).  $\nu_{\text{max}}$ : 1458, 1370, 1280 $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.82(3H, d,  $J = 7\text{Hz}$ , 2-CH<sub>3</sub>), 0.91(3H, t,  $J = 7\text{Hz}$ , 4'-CH<sub>3</sub>), 1.04(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.14(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.42(3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 1.21~1.94(17H, m, 3 $\times$ CH, 7 $\times$ CH<sub>2</sub>), 3.48(1H, dd,  $J_1 = 7\text{Hz}$ ,  $J_2 = 8\text{Hz}$ , BCHCl), 4.18(1H, dd,  $J_1 = 7\text{Hz}$ ,  $J_2 = 8\text{Hz}$ , BOCH).

雪松烷二醇-1-氯-1-环己基甲基硼酸酯(**4b**): 产率 87%, 无色油状物,  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{BClO}_2$  (计算值: C, 69.76; H, 9.58. 实测值: C, 69.49; H, 9.86).  $\nu_{\text{max}}$ : 1465, 1438, 1370, 1280  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.83(3H, d,  $J = 7\text{Hz}$ , 2-CH<sub>3</sub>), 1.04(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.14(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.41(3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 1.15~2.27(22H, m, 4 $\times$ CH, 9 $\times$ CH<sub>2</sub>), 3.29(1H, d,  $J = 7\text{Hz}$ , BCHCl), 4.19(1H, dd,  $J_1 = 7\text{Hz}$ ,  $J_2 = 8\text{Hz}$ , BOCH).

雪松烷二醇-1-氯-2-苯基乙基硼酸酯(**4c**): 产率 85%, 无色针状晶体, m.p. 94.1~94.8 $^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{BClO}_2$  (计算值: C, 71.42; H, 8.34. 实测值: C, 71.14; H, 8.04).  $\nu_{\text{max}}$ : 3060, 3030, 1365, 1245 $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.76(3H, d,  $J = 7\text{Hz}$ , 2-CH<sub>3</sub>), 1.02(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.11(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.36(3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 1.17~2.15(11H, m, 3 $\times$ CH, 4 $\times$ CH<sub>2</sub>), 3.15(2H, m, CH<sub>2</sub>Ph), 3.86(1H, t,  $J = 8\text{Hz}$ , BCHCl), 4.12(1H, dd,  $J_1 = 7\text{Hz}$ ,  $J_2 = 8\text{Hz}$ , BOCH), 7.2~7.3(5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

雪松烷二醇-1-氯-1-苯基甲基硼酸酯(**4d**): 产率 88%, 无色针状晶体, m.p. 149.2~150.0 $^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{BClO}_2$  (计算值: C, 70.89; H, 8.11. 实测值: C, 71.10; H, 8.01).  $\nu_{\text{max}}$ : 3030, 1602, 1370 $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.74(3H, d,  $J = 7\text{Hz}$ , 2-CH<sub>3</sub>), 0.99(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.10(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.36(3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 1.10~2.21(11H, m, 3 $\times$ CH, 4 $\times$ CH<sub>2</sub>), 4.13(1H, dd,  $J_1 = 7\text{Hz}$ ,  $J_2 = 8\text{Hz}$ , BOCH), 4.45(1H, s, BCHCl), 7.26~7.35(5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

#### 2.6 化合物 **4cR** 的晶体结构测定

晶体学数据: 化学式  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{BClO}_2$ , 分子量 386.77, 基本晶系, 空间群为  $P2_1$  (#4), 晶胞参数:  $a = 0.8396(3)\text{nm}$ ,  $b = 0.5783(4)\text{nm}$ ,  $c = 2.2480(5)\text{nm}$ ,  $\beta = 98.97(4)^\circ$ ,  $V = 1.0781(8)\text{nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.191\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.91\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 416.00$ , 最终偏离因子  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.053$ .

取  $0.20\text{mm} \times 0.20\text{mm} \times 0.30\text{mm}$  大小的单晶, 在 Rigaku AFC7R 衍射仪上收集数据, 在

( $20 \pm 1$ ) $^{\circ}\text{C}$ 下采用石墨单色化 Mo -  $K\alpha$  辐射( $\lambda = 7.1069\text{nm}$ ),以  $\omega - 2\theta$  扫描方式在  $18.43 < 2\theta < 26.10^{\circ}$  范围内收集独立衍射点 2728( $R_{\text{int}} = 0.016$ ),其中 1891 个为可观测衍射点 [ $I > 2.00\sigma(I)$ ],衍射强度经 Lorentz 极化和经验吸收校正,其结构由 SHELXS 86 和 DIRDIF 92 法解出.所有计算在 Molecular Structure 公司的 teXsan 结晶学软件包上完成.

## References

- 1 D. S. Matteson, K. M. Sadhu, M. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 810.
- 2 H. C. Brown, P. V. Ramachandran, *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 201.
- 3 D. S. Matteson, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1535.
- 4 M. V. Rangaishenvi, B. Singaram, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3286.
- 5 H. C. Brown and M. C. Rangaishenvi, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *358*, 15.
- 6 DING Zong-Biao, YAO Dan-Zhu, XU Lin-Xiao, TAO Feng-Gang, LIU Jie, CHEN Ming-Qin, *Youji Huaxue*, **1994**, *14*, 185.
- 7 XU Wei, DING Zong-Biao, HUANG Yue, TAO Feng-Gang, *Youji Huaxue*, **1995**, *15*, 415.
- 8 R. Ray, D. S. Matteson, *J. Indian Chem. Soc.*, **1982**, *59*, 119.
- 9 O. C. Ho, R. Soundararajan, J. Lu, D. S. Matteson, Z. Wang, X. Chen, M. Wei, R. D. Willett, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2855.
- 10 HU Hui, SONG Yi-Lin, FANG Yi, ZHOU Chun-Er, TAO Feng-Gang, CUI Jie, *Youji Huaxue*, **1997**, *17*, 478.
- 11 A. S. Narula, E. Trifileff, B. Luu, G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *45*, 3959.

## Preparation and Homologation of Cedranediol Boronic Esters

SONG Yi-Lin      FAN Yu-Bo

DING Zong-Biao      WANG Quan-Rui      TAO Feng-Gang\*

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

**Abstract** (–)-Cedranediol boronic esters **3**, a series of asymmetric homologation reagents were prepared from a new chiral director (–)-cedranediol **1** and boronic acids. **1** was easily synthesized by the dihydroxylation of (–)- $\alpha$ -cedrene **2** with  $\text{OsO}_4$ . Homologation of cedranediol boronic esters **3** with (dichloromethyl) lithium resulted in (*R*)- $\alpha$ -chloro boronic esters **4**, with *R/S*-ratios over 25:1. It is easy to recover cedranediol for its boronic esters prone to rapid hydrolysis. The absolute configuration of cedranediol (*R*)-1-chloro-2-phenylethylboronate **4cR** was determined by X-ray diffraction. The distortion of the five-membered 1,3,2-dioxaborolane ring of **4cR** was found and discussed.

**Keywords** cedranediol boronic esters, asymmetric homologation,  $\alpha$ -chloro boronic esters

(Ed. WANG Zhi-Bei    SHEN Hong)