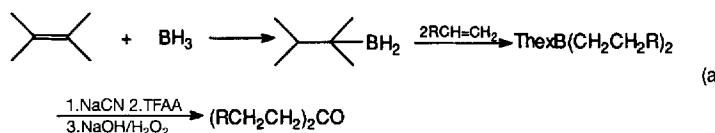


Synthese und Eigenschaften von 2,4,6-Trimethylphenylboran (Mesylboran), einer stabilen Alternativverbindung zu Thexylboran**

Keith Smith*, Andrew Pelter* und Zhao Jin

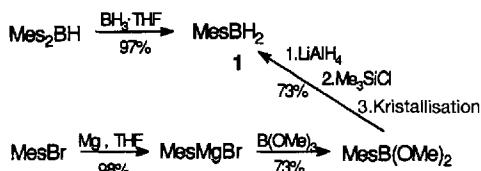
Thexylboran^[1, 2] (1,1,2-Trimethylpropylboran)^[***] ist eine präparativ sehr nützliche Verbindung. Das beruht auf ihrer Fähigkeit, zwei Alkene mit geringer oder mäßiger sterischer Hinderung zu addieren, sowie auf der geringen Migrationsneigung der Thexylgruppe bei wichtigen Reaktionen wie der Cyanoboratreaktion^[3] und der Carbonylierung^[4] von Organoboranen [Gl. (a), TFAA = Trifluoressigsäureanhydrid]. Thexylboran hat jedoch



auch erhebliche Nachteile: Es muß bei niedriger Temperatur hergestellt und sofort weiterverwendet werden, weil die Borgruppe sonst durch Retrohydroborierung und Hydroborierung an die primären Kohlenstoffatome wandert; zwei verschiedene Alkene können nur dann sequentiell addiert werden, wenn das erste leicht gehindert ist; andererseits können zwei leicht gehinderte Alkene nicht ohne erhebliche Abspaltung von Tetramethyläthylen addiert werden. Dadurch wird die Palette der mit Thexylboran erhältlichen Produkte beträchtlich eingeschränkt.

Monoarylborane können nicht retrohydroboriert werden, und außerdem kann man sie unter Umständen durch 2,6-Disubstitution stabilisieren^[5]. Dadurch ergeben sich interessante präparative Möglichkeiten. Nachdem wir bereits über 2,4,6-Triisopropylphenylboran (Triylboran) berichtet haben^[6], zeigen wir nun, daß 2,4,6-Trimethylphenylboran, d. h. Mesylboran **1**, ein gut zugängliches, kristallines, stabiles Boran ist, das Thexylboran in den meisten Anwendungszwecken ersetzen kann. Darüber hinaus hat **1** im Vergleich zu Thexylboran ungewöhnliche Fähigkeiten und bietet erhebliche Vorteile gegenüber Triylboran.

Mesylboran **1** mit einem Schmelzpunkt von 46 °C wird auf einem der beiden im Schema 1 skizzierten Wege hergestellt. Käuf-



Schema 1. Synthese von Mesylboran **1**.

liches Dimesitylboran^[7] komproportioniert mit Boran-THF leicht, wobei **1** entsteht. Alternativ kann Mesyldimethoxyboran zu **1** umgesetzt werden^[6]. Kristallines **1** zeigte nach 24 h bei Raumtemperatur keine Anzeichen von Zersetzung, Isomerisie-

zung oder Disproportionierung, und auch nach zehn Tagen besaß es noch 93 % seiner ursprünglichen Hydridaktivität. In THF verlor es innerhalb von sieben Tagen bei Raumtemperatur 16 % seiner Hydridaktivität, disproportionierte oder isomerisierte aber nicht. Aus einer zwei Wochen alten Lösung von **1** in THF kann reines, kristallines **1** ohne weiteres in 75 % Ausbeute gewonnen werden. Damit steht es in krassem Gegensatz zu Methylboran^[8] und Thexylboran^[1, 2], die beide in Lösung hergestellt und sofort weiterverwendet werden müssen.

In präparativer Hinsicht bemerkenswert ist, daß mit **1** 1-Alkene sequentiell hydroboriert werden können [Gl. (b), Tabelle 1, Experiment 6; auch die Experimente 1, 2 und 7 wurden sequentiell durchgeführt]. Dabei hat jede einzelne Hydroborierung eine Regioselektivität von etwa 99 %. Außerdem wird der aromatische Substituent, auch bei der Addition zweier sekundärer Alkylgruppen nicht verdrängt (Experimente 3–5, 8); dagegen verdrängt Cyclohexen im ersten Schritt hydroboriertes α -Pinen (Experiment 9).

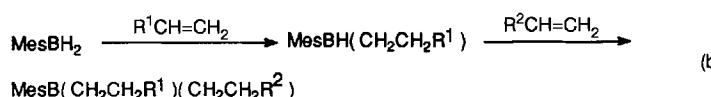


Tabelle 1. Hydroborierung von Alkenen mit MesBH₂ **1**.

Exp.	Alken A	Alken B	Ausbeute [%] [a]		
			MesOH	R ^a OH	R ^b OH
1	1-Octen	1-Octen	88	91	
2	1-Hexen	1-Hexen	94	91	
3	Cyclohexen	Cyclohexen	92	90	
4	2-Methyl-1-penten	2-Methyl-1-penten	94	87	
5	1-Methylcyclopenten	1-Methylcyclopenten	91	73	
6	1-Octen	1-Hexen	92	93	91
7	1-Octen	Cyclohexen	93	89	91
8	α -Pinen	1-Hexen	93	88	93
9	α -Pinen	Cyclohexen	91	[b]	43

[a] Gaschromatographisch nach Oxidation der Trialkylborane bestimmt. [b] 81 % α -Pinen.

Um den präparativen Nutzen der Organoborane MesBR¹R² zu bestätigen, wurden einige auf dem Cyanoboratweg^[3] in Ketone überführt [Gl. (c), Tabelle 2]. Dabei wurden die Ketone in

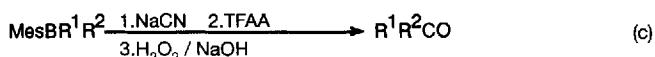


Tabelle 2. Überführung von MesBR¹R² in Ketone nach Gleichung (c).

Exp.	Alken A	Alken B	Ausbeute [%] [a]	
			R ^a COR ^b	MesOH
1	1-Hexen	1-Hexen	81	84
2	Cyclohexen	Cyclohexen	87	93
3	Cyclohexen	1-Octen	77	91
4	1-Octen	1-Hexen	86	92

[a] Gaschromatographisch bestimmt und auf MesBH₂ bezogen.

mindestens der gleichen Ausbeute und wegen der höheren Regiospezifität des Mesylborans in besserer Reinheit erhalten als mit Thexylboran^[3]. Ein Alkylgruppenaustausch oder die Bildung von Ketonderivaten, die aus einer Mesylgruppenwanderung resultieren, wurden nicht beobachtet. Der damit eröffnete Zugang zu unsymmetrischen linearen Ketonen (bisher nur auf Um-

[*] Prof. K. Smith, Prof. A. Pelter, Z. Jin

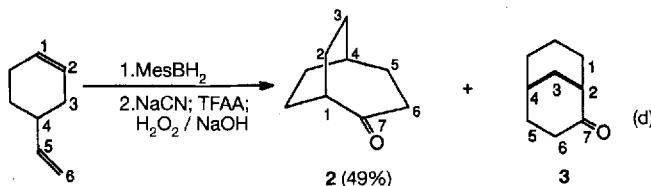
University College of Swansea
Singleton Park, GB-Swansea SA2 8PP (Großbritannien)
Telefax: Int. +792/295747

[**] Hindered Organoboranes in Organic Chemistry, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung: A. Pelter, K. Smith, S. Elgendi, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7119.

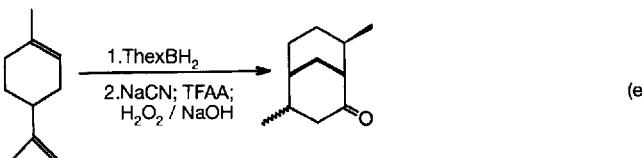
[***] Die Monoorganoborane werden der Einfachheit halber als Monomere formuliert, obwohl es sich in Wirklichkeit ausnahmslos um Dimere handelt.

wegen zugänglich^[9, 10]) erweitert den präparativen Wert der Cyanoboratreaktion und ähnlicher Umsetzungen erheblich.

Die Cyclohydroborierung und nachfolgende Verdrängung des Boratoms durch eine Carbonylgruppe ist eine wichtige Reaktion^[3]. Sie läßt sich einfach durch Hydroborierung mit Mesitylboran und nachfolgende Cyanoboratreaktion erreichen, wie die Umsetzung von Vinylcyclohexen zum bicyclischen Keton 2 zeigt. Dabei tritt das ebenfalls mögliche Produkt 3 lediglich in Spuren auf [Gl. (d)]. Die entsprechende Reaktion mit Thexylboran ergab



etwa die gleiche Ausbeute an Keton, allerdings zu etwa gleichen Teilen aus **2** und **3** bestehend. Ausgehend von Limonen gelang die Cyanoboratreaktion mit Thexylboran^[3] [Gl. (e)], nicht dagegen mit Mesitylboran. Das mag daran liegen, daß sich Thexyl-

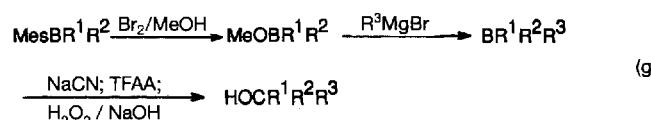


boran für die Hydroborierung stärker gehinderter Alkene besser eignet als Mesitylboran. Thexylboran bietet also zumindest in dieser Hinsicht einen gewissen Vorteil gegenüber Mesitylboran.

Anschließend untersuchten wir die Verdrängung der Mesitylgruppe aus Dialkylmesitylboranen und entdeckten dabei zwei ungewöhnliche und hochselektive Synthesewege, die Mesitylboran in präparativer Hinsicht noch interessanter machen. Durch Zugabe von Brom in Methanol zum Dialkylmesitylboran [Gl. (f)] wurde die Mesitylgruppe abgespalten, und es entstanden Brommesitylen und Dialkylmethoxyborane, deren Oxidation wiederum zu den entsprechenden Alkoholen in Gesamtausbeuten von 82 bis 87 % führte. Noch wichtiger ist jedoch die Tatsache, daß

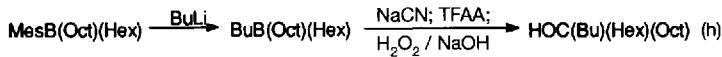


man die als Zwischenstufen auftretenden Dialkylmethoxyborane direkt mit einem Grignard-Reagens umsetzen und dabei zu Organoboranen mit drei verschiedenen, auch ausschließlich primären Alkylgruppen gelangen kann. Diese wiederum können leicht zu den entsprechenden tertiären Alkoholen^[11] umgesetzt werden [Gl. (g)]. Für R¹ = n-Octyl, R² = n-Hexyl, R³ = n-Butyl



beträgt die Gesamtausbeute an Carbinol 69 %, bezogen auf MesBH₂. Damit ist dieser Syntheseweg für seine sieben Reaktionsschritte sehr effizient.

Die Mesitylgruppe kann aber auch durch direkte Reaktion mit Alkyl- oder Aryllithium abstrahiert werden [Gl. (h)]. Das dabei entstandene Butylhexyloctylboran wurde auf dem Cyanoboratweg in 78 % Ausbeute zum entsprechenden tertiären Alkohol umgesetzt, was zeigt, daß die Alkylgruppen kaum, wenn über-



haupt, ausgetauscht werden. Die Mesitylgruppe, die wahrscheinlich als Mesyllithium abgespalten wird, konnte in 88 % Ausbeute als Mesitylen wiedergewonnen werden.

Nach unseren Untersuchungen ist Mesitylboran also leicht zugänglich, und sein Verhalten in der Hydroborierung sowie die Eigenschaften der daraus gewonnenen Organoborane sollten es zu einem nützlichen Reagens in der Organischen Chemie machen.

Eingegangen am 13. November 1993 [Z 6500]

- [1] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, 1988.
- [2] E. Negishi, H. C. Brown, *Synthesis* **1980**, 153.
- [3] A. Pelter, K. Smith, M. G. Hutchings, K. Rowe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 129.
- [4] H. C. Brown, E. Negishi, *Synthesis* **1972**, 196.
- [5] A. Pelter, B. Singaram, L. Warren, J. W. Wilson, *Tetrahedron* **1993**, 49, 2965.
- [6] A. Pelter, K. Smith, D. Buss, Zhao Jin, *Heteroat. Chem.* **1992**, 3, 275.
- [7] A. Pelter, S. Singaram, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1433.
- [8] M. Srebrik, T. E. Cole, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5051.
- [9] S. U. Kulkarni, H. D. Lee, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4542.
- [10] G. Zweifel, N. R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5919.
- [11] A. Pelter, M. G. Hutchings, K. Rowe, K. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 138.

Ein gemischtvalenter, unsymmetrischer Fe^{II}Fe^{III}-Komplex mit einem terminalen Phenolatoliganden als Modell für das aktive Zentrum violetter saurer Phosphatasen**

Elisabeth Bernard, William Moneta, Jean Laugier, Sylvie Chardon-Noblat, Alain Deronzier, Jean-Pierre Tuchagues und Jean-Marc Latour*

Violette saure Phosphatasen (PAP) sind Nicht-Häm-Proteine, deren aktiviertes Zentrum zwei Eisenatome enthält; sie katalysieren die Hydrolyse von aktivierten Phosphorsäureestern^[1]. Zwei Zustände der Dicisen-Einheit sind bereits charakterisiert worden, und zwar das oxidierte inaktive Fe^{III}Fe^{III}-Zentrum sowie die reduzierte aktive Fe^{II}Fe^{III}-Einheit. Die Dicisen(II)-Einheit

[*] Dr. J.-M. Latour, E. Bernard, Dr. W. Moneta
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
Laboratoire de Chimie de Coordination, C.E.N.G.
F-38 X 38041 Grenoble Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 76885090

J. Laugier
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
Laboratoire Structures, C.E.N.G., Grenoble
Dr. S. Chardon-Noblat, Dr. A. Deronzier
Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox
Université Joseph Fourier, Grenoble

Prof J.-P. Tuchagues
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (URA 1194 und GDR Métalloprotéines) gefördert.