

Journal of Organometallic Chemistry, 398 (1990) 53–57
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21035

Optisch aktive Vinylboronate

Ibrahim Mikhail und Dieter Kaufmann *

*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. April 1990)

Abstract

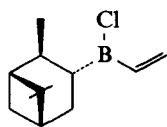
The comparative synthesis of optical active vinylboronates starting with (–)-2,3-pinandiol (**5**) or (+)-diethyltartrate (**7**) and dichlorovinylborane (**4a**), vinylboronic acid (**4c**), and dibutyl vinylboronate (**4d**) is described. A new method for the synthesis of dihalovinylboranes **4a**, **4b** is presented.

Zusammenfassung

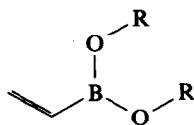
Die vergleichende Darstellung optisch aktiver Vinylboronate, ausgehend von (–)-2,3-Pinandiol (**5**) oder (+)-Weinsäurediethylester (**7**), mit Dichlorvinylboran (**4a**), Vinylboronsäure (**4c**) und Vinylboronsäuredibutylester (**4d**) wird beschrieben. Eine neue Synthesemethode für die Dihalogenvinylborane **4a**, **4b** wird vorgestellt.

Einleitung

Optisch aktive Halogenorganovinylborane wie **1** sind schwer selektiv darstellbar und thermisch so empfindlich, daß ihr Einsatz als Cycloaddenden problematisch ist [1].



(1)



(2)

Aus diesem Grund wurde systematisch nach einer einfachen und selektiven Synthesemethode für stabile, optisch aktive Vinylboronate **2** gesucht. Als chirale,

wiedergewinnbare Induktoren waren drei völlig unterschiedlich strukturierte, käufliche [2], optisch aktive Diole vorgesehen: (1*R*,2*R*,3*S*,5*R*)-(–)-2,3-Pinandiol (5), (2*R*,3*R*)-(+)-Weinsäurediethylester (7) und (*R*)-(+)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl.

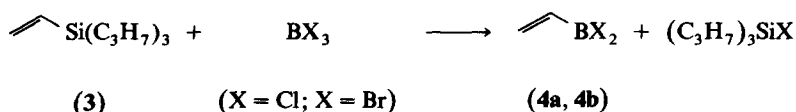
Ergebnisse und Diskussion

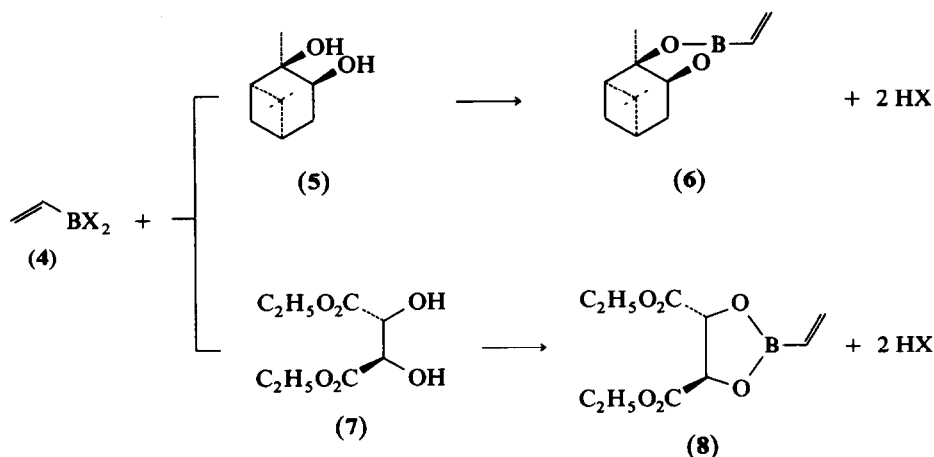
Zur Darstellung der optisch aktiven Vinylboronate war geplant, die Diole mit den folgenden Vinylboranen umzusetzen: Dichlorvinylboran (4a), Vinylboronsäure (4c) und Vinylboronsäuredibutylester (4d).

1. Darstellung von Dihalogenvinylboranen

Die Darstellung von Dichlor- (4a) und Dibromvinylboran (4b) ist in der Literatur umfassend beschrieben [3–5]. Sie gelingt durch Umsetzung von Metallorganyleen wie Divinylquecksilber, Divinylzink oder Tetravinylstannan mit den entsprechenden Trihalogenboranen. Diese metallorganischen Verbindungen sind *hochgiftig* und nicht einfach zugänglich; die bei den Reaktionen mit Halogenboranen entstehenden Nebenprodukte können problematisch sein bei der Reinigung der Dihalogenvinylborane.

Organosilane haben gegenüber den bisher genannten Metallorganyleen den Vorteil, daß sie leicht darstellbar und weitgehend ungiftig sind und häufig hochselektiv boryliert werden können. Kaufmann [6] und später Haubold [7] gelang so die Darstellung von Aryldihalogenvinylboranen in guten Ausbeuten. Die Vinylsilane sind den Arylsilanen chemisch verwandt: auch hier sollte damit wegen der Stabilisierung eines β -ständigen Carbeniumions durch die Silylgruppe (β -Effekt) eine elektrophile Desilylierung [8] erleichtert sein. Die Umsetzung des Trimethylvinylsilans mit Tribromboran in Dichlormethan verlief bereits zwischen –78 und 0°C, bei der Umsetzung mit dem weniger reaktiven Trichlorboran mußte dagegen bereits in einer abgeschmolzenen Glasampulle auf 70°C erhitzt werden. Die Produkte 4a und 4b konnten jedoch nicht sauber destillativ abgetrennt werden, da die Siedepunkte der Produktpaare ähnlich sind. Zur Optimierung dieser Synthesemethode wurde als höher siedendes Alkylvinylsilan das Tripropylvinylsilan (3) verwendet, das durch Umsetzung von Trichlorvinylsilan mit dem entsprechenden Grignard-Reagenz in Diethylether dargestellt werden kann (71%). Die Umsetzung von 3 mit Trichlorboran in Methylenchlorid bei –78°C führte mit einer Ausbeute von 65% zu einer Lösung von 4a in Methylenchlorid, die direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden konnte. Wurde die Umsetzung nicht in Gegenwart des offenbar aktivierenden [6] Methylenchlorids durchgeführt, sank die isolierte Ausbeute auf 32%. Durch Umsetzung mit Tribromboran in Methylenchlorid ist ebenfalls das Dibromvinylboran (4b) in Reinsubstanz (63%) zugänglich. Das Trichlorvinylsilan ließ sich durch Tribromboran nicht einmal bei 130°C *ipso*-borylieren.





(4a X = Cl; 4c X = OH; 4d X = OC₄H₉)

2. Synthese der optisch aktiven Vinylboronate

Jedes der 3 Dirole wurde mit den angegebenen Vinylboranen umgesetzt. Bei Einsatz des Dichlorvinylborans (4a) wurde der entstehende Chlorwasserstoff mit Poly(4-vinylpyridin) als polymerer Base abgefangen, was die Aufarbeitung einfach machte. Die Vinylboronsäure (4c) wurde in Benzol umgesetzt und das Reaktionswasser azeotrop abgetrennt. Der Boronsäureester (4d) konnte in Hexan umgeestert und das Butanol azeotrop entfernt werden. Bei Einsatz des 2,3-Pinandiols (5) war im letzten Fall die Ausbeute mit 96% am besten, die optische Reinheit war dagegen bei Verwendung von 4a am höchsten.

Ein ähnlicher Gang konnte auch bei der Umsetzung des Weinsäureesters 7 mit den Vinylboranen beobachtet werden: auch in diesem Fall führte die schonende Umsetzung mit 4a bei tiefen Temperaturen zu einem Produkt mit der höchsten optischen Reinheit, während bei Einsatz von 4c mit 76% die beste Ausbeute erreicht wurde.

Während Borane wie BH₂Br · SMe₂ mit 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl bereits bei -20 °C unter Bildung eines stabilen, tetradecacyclischen Diborats reagieren [9], konnten beim Umsetzen der Vinylborane keine neuen, cyclischen Verbindungen isoliert werden.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WH 270 und WM 400; Chemische Verschiebungen bezogen auf δ = 7.26 für CHCl₃ bzw. δ = 7.15 für C₆HD₅. ¹¹B-NMR: Bruker WH 90; Chemische Verschiebungen bezogen auf δ = 0 für (C₂H₅)₂O · BF₃. MS: Varian MAT CH 7. Polarimeter: Perkin-Elmer 243.

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinststickstoff durchgeführt.

Dichlorvinylboran (4a) in Lösung

Zu einer Lösung von 14 ml (159 mmol) Trichlorboran in 50 ml Dichlormethan wurden bei -78 °C innerhalb von 15 min 30 ml (136 mmol) Tripropylvinylsilan

getropft. Es wurde noch 1 d bei -78°C nachgerührt, dann ließ man auf Raumtemp. erwärmen. Man ließ die Reaktionsmischung noch 1 h nachrühren und dabei das nicht umgesetzte Trichlorboran über eine 25 cm-Vigreux-Kolonne abdampfen. Anschließend wurde das Produkt zusammen mit dem Lösungsmittel destilliert. Zur Konzentrationsbestimmung wurde ein Teil der Lösung nach Hydrolyse titriert. Ausb. 88.4 mmol (65%) einer Lösung von **4a** in 65 ml Methylenchlorid (Umsatz 88%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.32\text{--}6.52$ (br. m). $^{11}\text{B-NMR}$ (30% CDCl_3 , 70% CHCl_3): $\delta = 51.5$.

Dichlorvinylboran (**4a**)

Zu 4 ml (45.4 mmol) Trichlorboran wurden bei -78°C 7.5 ml (34 mmol) Tripropylvinylsilan innerhalb von 15 min getropft. Es wurde 1 d bei -78°C nachgerührt, dann langsam auf Raumtemp. erwärmt. Man ließ noch 1 h nachrühren, damit das nicht umgesetzte Trichlorboran langsam über eine Vigreux-Kolonne abdampfen konnte. Anschließend wurde das Produkt destilliert, Sdp. 44°C . Ausb. 1.2 g (32%) **4a** (Umsatz 41%).

Dibromvinylboran (**4b**)

Zu einer Lösung von 10.9 ml (48.8 mmol) Tripropylvinylsilan in 30 ml Dichlormethan wurden bei -78°C 4.7 ml (49 mmol) Tribromboran innerhalb von 15 min getropft. Es wurde weitere 20 h nachgerührt, dann langsam auf Raumtemp. erwärmt. Man ließ weitere 7 h bei dieser Temp. nachrühren. Das Lösungsmittel wurde dann abgezogen und das Produkt destilliert, Sdp. 92°C . Ausb. 6.1 g (63%) **4b**. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.3\text{--}6.78$ (br. m). $^{11}\text{B-NMR}$ (30% CDCl_3 , 70% CHCl_3): $\delta = 54.7$.

(1*S*,2*S*,6*R*,8*R*)-(−)-2,9,9-Trimethyl-4-vinyl-3,5-dioxa-4-boratricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan (**6**) durch Umsetzung von (−)-2,3-Pinandiol (**5**) mit

(a) Dichlorvinylboran (**4a**). 1.0 g (5.9 mmol) **5**, 1.2 g Poly(4-vinylpyridin) und 20 mg Phenothiazin wurden in 80 ml n-Pentan bei -78°C vorgelegt. Dann wurden innerhalb von 15 min 641 mg (5.9 mmol) **4a** zugetropft. Nach 36 h bei dieser Temp. wurde weitere 12 h bei Raumtemp. gerührt, die Reaktionslösung dann filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde bei $66^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr destilliert. Ausb. 0.69 g (57%) **6**. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.82\text{--}6.22$ (ABX-System, 12 Linien, 3H), 4.32 (dd, 1H), 2.38 (mc, 2H), 2.08 (t, 1H), 1.92 (t, 1H), 1.88 (dd, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.3 (s, 3H), 1.18 (d, 1H), 0.88 (s, 3H). $^{11}\text{B-NMR}$ (30% CDCl_3 , 70% CHCl_3): $\delta = 16.8$. MS (70 eV): m/z (%) = 206 (15, M^+), 191 (41), 163 (10), 150 (16), 137 (100), 136 (38), 69 (10). $[\alpha]_D^{20} = -35^{\circ}$ (*c* 1, Dioxan). Gef.: C, 69.25; H, 9.41. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{B}$ (206.09) ber.: C, 69.93; H, 9.29%.

(b) Vinylboronsäure (**4c**). 1.60 g (22.4 mmol) **4c** und 3.80 g (22.4 mmol) **5** wurden in 100 ml Benzol vorgelegt und am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach 6 h war zuerst das Wasser azeotrop entfernt, anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus n-Pentan bei -130°C mehrfach umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert. Ausb. 3.45 g (75%) **6**. $[\alpha]_D^{20} = -30.9^{\circ}$ (*c* 1, Dioxan).

(c) Vinylboronsäuredibutylester (**4d**). Eine Mischung aus 3.26 g (3.96 ml, 17.7 mmol) **4d** und 3.0 g (17.7 mmol) **5** in 100 ml n-Hexan wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Butanol über eine 25 cm Vigreuxkolonne mit Kolonnenkopf

azeotrop entfernt. Danach wurde das restliche Lösungsmittel und anschließend das Rohprodukt destilliert. Ausb. 3.51 g (96%) **6**. $[\alpha]_D^{20} = -30.8^\circ$ (c 1, Dioxan).

(4S-trans)-(-)-2-Vinyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarbonsäurediethylester (8) durch Umsetzung von (+)-Weinsäurediethylester (7) mit

(a) *Dichlorvinylboran (4a)*. Zu einer Mischung von 2.98 ml (17.68 mmol) **7**, 1.1 g Poly(4-vinylpyridin), 20 mg Phenothiazin und 100 ml Dichlormethan wurden bei -78°C innerhalb von 15 min 17.68 mmol **4a** getropft. Nach 36 h bei dieser Temp. wurde weitere 12 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde bei -78°C aus n-Pentan mehrfach umkristallisiert. Das Produkt wurde darauf fraktioniert destilliert. Ausb. 1.93 g (45%) **8**. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.81\text{--}6.32$ (ABX-System, 12 Linien, 3H), 4.88 (s, 2H), 4.22 (q, 4H), 1.28 (t, 6H). $^{11}\text{B-NMR}$ (30% CDCl_3 , 70% CHCl_3): $\delta = 28.7$. MS (70 eV): m/z (%) = 242 (2, M^+), 169 (65), 141 (31), 133 (10), 97 (100). $[\alpha]_D^{20} = -44^\circ$ (c 1, Dioxan). Gef.: C, 50.16; H, 6.32. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{B}$ (242.04) ber.: C, 49.62; H, 6.24%.

(b) *Vinylboronsäure (4c)*. Zu einer Lösung von 380 mg (5.2 mmol) **4c** in 80 ml Benzol wurden 1.03 g (5.2 mmol, 855 μl) **7** getropft. Nach 8 h Erhitzen unter Rückfluß am Wasserabscheider wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde bei -78°C aus Pentan mehrmals umkristallisiert und das Produkt anschließend bei $80^\circ\text{C}/0.05$ Torr destilliert. Ausb. 950 mg (76%) **8**. $[\alpha]_D^{20} = -42^\circ$ (c 1, Dioxan).

(c) *Dibutoxyvinylboran (4d)*. Eine Lösung von 4.6 g (25 mmol, 5.6 ml) **4d** und 5.15 g (25 mmol, 4.3 ml) **7** in 100 ml n-Hexan wurde unter Rückfluß erhitzt. Über eine 25 cm Vigreux-Kolonnen mit Kolonnenkopf destillierte das Butanol/Hexan-Gemisch azeotrop über. Nach 3 h wurde das restliche Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei -78°C aus n-Pentan mehrmals umkristallisiert. Das Produkt wurde fraktioniert destilliert, Sdp. $110^\circ\text{C}/0.2$ Torr. Ausb. 3.96 g (66%) **8**. $[\alpha]_D^{20} = -42^\circ$ (c 1, Dioxan).

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G. Bir und D. Kaufmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 2 Fa. Aldrich.
- 3 B. Bartocha, C.M. Douglas und M.Y. Gray, Z. Naturforsch. B, 14 (1959) 809.
- 4 G.C. Brown, B.E. Deuters, W. Gerrard und D.B. Green, Chem. Ind., (1965) 1634.
- 5 L. Gmelin, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8th Ed., Bd. 34, Borverbindungen Teil G, Springer, Berlin 1976, S. 176, 235.
- 6 D. Kaufmann, Chem. Ber., 120 (1987) 853.
- 7 W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger und W. Einholz, J. Organomet. Chem., 315 (1986) 1.
- 8 W.P. Weber, Silicon Reagents for Organic Synthesis, Springer, Berlin, 1983.
- 9 D. Kaufmann und R. Boese, Angew. Chem., 102 (1990) 568; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 29 (1990) 545.