

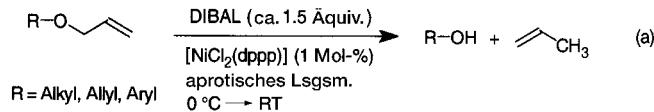
Stichwörter: Bor · Natrium · Röntgenpulverdiffraktometrie
· Strukturaufklärung

- [1] a) G. Mair, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Mater. Sci. Monogr. B (React. Solids, Part B)* **1985**, 28, 861–862; b) *J. Solid State Chem.* **1988**, 75, 30–40. c) Nesper und Wörle berichteten kürzlich über zwei weitere Lithiumboride: M. Wörle, Dissertation, ETH Zürich, **1995**.
- [2] R. Naslain, J. Étourneau, *C.R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1966**, 263(6), 484–487.
- [3] P. Hagenmüller, R. Naslain, *C.R. Séances Acad. Sci.* **1963**, 257, 1294–1296.
- [4] R. Naslain, J. S. Kasper, *J. Solid State Chem.* **1970**, 1, 150–151.
- [5] M. von Stackelberg, F. Neumann, *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 19, 314–320.
- [6] Elementaranalyse [%]: Na 24.6 (flammenphotometrisch), B 73.2 (titrimetrisch, Verluste treten beim Säureaufschluß auf); ber. Na 24.2, B 75.8. Die Kontrolle mittels EDX bewies die Abwesenheit von Elementen mit Ordnungszahlen >11. Der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der Proben ist <1% (Labor Pascher, Remagen).
- [7] In unseren Diffraktogrammen von Proben, die im Eisentiegel mit einem Innentiegel aus pyrolytischem Bornitrid hergestellt wurden, fehlt gegenüber dem Diffraktogramm von Hagenmüller und Naslain der Reflex bei $2\theta = \text{ca. } 44.1^\circ$. Es handelt sich bei diesem von uns nicht beobachteten Reflex vermutlich um den intensitätsstärksten Reflex von Fe_{23}B_6 (PDF 34-0991).
- [8] Huber-Pulverdiffraktometer-G645, Quarz-Monochromator, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), ebenes Pulverpräparat, Messung in Transmission bei $23.0(5)^\circ\text{C}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, Schrittweite $0.004^\circ\theta$, Meßbereich $3\text{--}50^\circ\theta$.
- [9] P. E. Werner, Programm TREOR90, Stockholm, Schweden, **1990**.
- [10] Grundsätzlich weisen Röntgenpulverdaten einen geringeren Informationsgehalt auf als Daten, die durch Beugungsexperimente an Einkristallen erhalten wurden. Moderne Röntgenpulvermethoden ermöglichen aber heute die Strukturbestimmung von Substanzen, deren Existenz und Aufbau früher nicht geklärt werden konnte. Im vorliegenden Fall ist es nicht möglich, auf Basis der Güte der Strukturverfeinerung einer Strukturbeschreibung im orthorhombischen oder im monoklinen Kristallsystem den Vorzug zu geben. Eine mögliche monokline Verzerrung der Struktur von Na_3B_{20} kann nicht verlässlich aufgelöst werden, weshalb es zwingend ist, die Struktur auf der Basis der vorliegenden Daten orthorhombisch mit einer verdoppelten Elementarzelle zu beschreiben. Die Gütefaktoren sind dann geringfügig schlechter, als dies bei der Verfeinerung der Struktur im monoklinen Kristallsystem der Fall ist. Die Zusammensetzung und der strukturelle Aufbau von Na_3B_{20} haben sich als unabhängig von der kristallographischen Beschreibung erwiesen und sind gesichert.
- [11] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Programm GSAS, Los Alamos, USA, **1985**.
- [12] Strukturverfeinerung von Na_3B_{20} : Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe $Cmcm$ (65), $a = 1869.45(6)$, $b = 570.09(2)$, $c = 415.06(1)$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.142 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, 135 Reflexe, 14 verfeinerte Orts- und Auslenkungsparameter (alle B-Atome wurden mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert), $R_{\text{wp}} = 0.0871$, $R_p = 0.0666$, $\chi^2 = 1.172$, $D_{\text{dw}} = 1.767$, max./min. Restelektronendichte $1.176\text{--}1.002 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlimm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407159 angefordert werden.
- [13] R. Hundt, Programm KPLOT, Bonn, **1979**.
- [14] Die Umgebung des einen Natriumatoms kann als verzerrt kuboktaedrisch beschrieben werden (Koordinationszahl 24), das zweite Natriumatom ist von einem Polyeder aus 20 Boratomen umgeben.
- [15] B. Albert, K. Hofmann, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

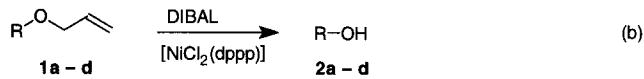
Einfache und selektive Nickel-katalysierte Allyletherspaltung

Takahiko Taniguchi und Kunio Ogasawara*

Einem häufigeren Einsatz der Allylether-Funktionalität als säure- und basestabile Schutzgruppe für Alkohole und Phenole stand bislang der Mangel an effizienten Verfahren zur Abspaltung des Allylrests entgegen.^[1, 2] Generell gibt es bisher zwei Strategien zur Entfernung der Allylgruppe, die aber in der praktischen Anwendung nicht zufriedenstellend sind: einen zweistufigen Prozeß mit Isomerisierung der Doppelbindung der Allylgruppe und mehrere einstufige Verfahren bei unterschiedlichen Bedingungen.^[1] Wir berichten hier über eine einfache und effiziente Einstufenreaktion zur chemoselektiven Entfernung der Allylgruppe sowohl aliphatischer als auch aromatischer Allylether durch Umsetzung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in geringfügigem Überschuß in einem aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart katalytischer Mengen Dichloro[propan-1,3-diyl-bis(diphenylphosphinan)]nickel(II) $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$.^[3] Die Bindungsspaltung findet chemoselektiv ausschließlich an der Allylether-Schutzgruppe unter Freisetzung von Propen statt, selbst wenn im selben Molekül zusätzlich eine substituierte Allylethergruppe vorhanden ist [Gl. (a)].



Als Beispiele für phenolische, primäre, sekundäre und tertiäre Allyloxyverbindungen wurde zunächst die Spaltung der Allylether von 4-Methoxyphenol **2a**, 2-Phenylethanol **2b**, (L)-Menthol **2c**, Cholesterin **2d** und 1-Adamantanol **2e** untersucht [Gl. (b); Tabelle 1]. Die Behandlung eiskalter



Lösungen der Substrate **1a – e** und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (1 Mol-%) in aprotischen Lösungsmitteln (z.B. Diethylether) mit DIBAL in Toluol (1.5M, 1.5 Äquiv.) lieferte glatt die Desallylierungsprodukte **2a – e** in exzellenten Ausbeuten. In anderen Lösungsmitteln wurde **2a** in ähnlichen Ausbeuten gebildet (Tabelle 1, Nr. 2–4). Statt DIBAL kann auch NaBH_4 in THF/Ethanol eingesetzt werden (Tabelle 1, Nr. 5). Ohne Nickelkatalysator trat keine Desallylierung ein,^[4, 5] und Enolether als Zwischenstufen konnten in keinem Fall isoliert werden.

Um den Reaktionsverlauf aufzuklären, wurde **1a** in CDCl_3 gelöst und das Fortschreiten der Desallylierung mit $^1\text{H-NMR}$ -

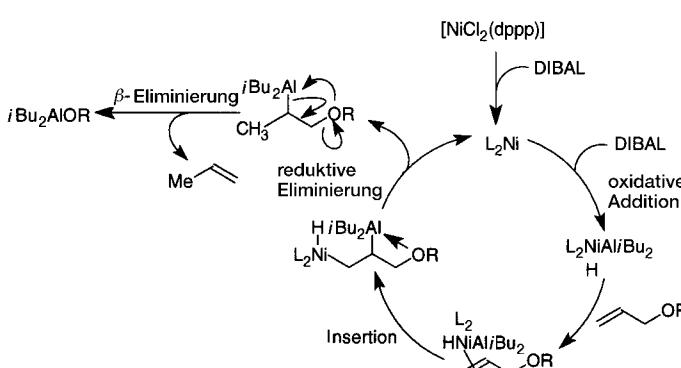
[*] Prof. Dr. K. Ogasawara, Dr. T. Taniguchi
Pharmaceutical Institute
Tohoku University
Aobayama, Sendai 980-8578 (Japan)
Fax: (+81) 22-217-6845
E-mail: konol@mail.cc.tohoku.ac.jp

Tabelle 1. $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ -katalysierte Desallylierung einfacher Monoallyl-ether.

Nr.	Edukt	R	Solvans	t [h]	Produkt	Ausb. [%] ^[a]
1	1a	4-MeOC ₆ H ₄	Toluol ^[b]	2	2a	90
2	1a	4-MeOC ₆ H ₄	CH ₂ Cl ₂ ^[b]	2	2a	86
3	1a	4-MeOC ₆ H ₄	THF ^[b]	2	2a	88
4	1a	4-MeOC ₆ H ₄	Et ₂ O ^[b]	2	2a	90
5	1a	4-MeOC ₆ H ₄	THF/EtOH (4:1) ^[c]	2	2a	82
6	1b	PhCH ₂ CH ₂	Et ₂ O ^[b]	2	2b	85
7	1c	(L)-Menthyl	Et ₂ O ^[b]	3	2c	97
8	1d	Cholesteryl	Et ₂ O ^[b]	2	2d	95
9	1e	1-Adamantyl	Et ₂ O ^[b]	3	2e	80

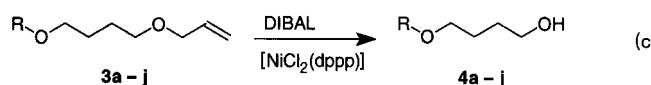
[a] Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel. [b] Mit DIBAL (1.5 Äquiv.) und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (1 Mol-%) bei $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$. [c] Mit NaBH₄ (3.0 Äquiv.) und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (4 Mol-%) bei $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

Spektroskopie (300 MHz) verfolgt. Die Signale der allylischen Methylgruppe überlappten zwar mit anderen, aber die Signale dreier olefinischer Protonen, die Propen zugeordnet werden können,^[6] waren klar bei 5.81 (m, 1 H), 5.02 (br d, 1 H, $J=17.3$ Hz) und 4.93 ppm (br d, 1 H, $J=10.2$ Hz) zu unterscheiden, was auf einen Nickel-katalysierten Hydroaluminierungs-Eliminierungs-Mechanismus^[7] hinweist (Schema 1).



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die Nickel-katalysierte Spaltung von Allylethern mit DIBAL.

Die Spaltung der Diether **3a–j** mit einer Allylgruppe an der einen und einer anderen Schutzgruppe an der anderen OH-Gruppe erfolgte ebenfalls chemoselektiv am allylischen Ende, in einigen Fällen mußten die Reaktionsbedingungen jedoch verändert werden [Gl. (c); Tabelle 2]. Die Umsetzung



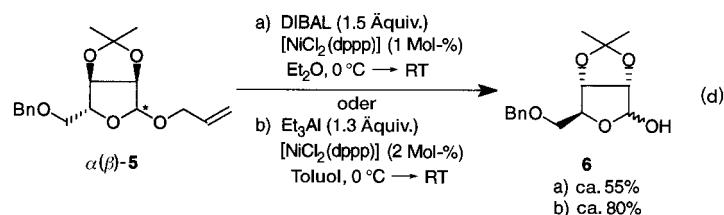
von **3a–g** lieferte in exzellenten Ausbeuten **4a–g** mit Ausnahme der Diallylverbindung **3d**, bei der eine doppelte Desallylierung stattfand. **3e** reagierte trotz des Prenylrestes am anderen Ende selektiv an der Allylgruppe. Obwohl Acetale sonst empfindlich gegen DIBAL sind,^[8, 9] wurden auch die Methoxymethyl(MOM)- und Tetrahydropyranyl(THP)-Ether (**3f** bzw. **3g**) selektiv am allylischen Ende gespalten. Die Reaktion der diastereomeren Furanoseallylacetale α -**5** und β -**5** führte nach selektiver Desallylierung und

Tabelle 2. $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ -katalysierte Desallylierung von Diethern.

Nr.	Edukt	R	Solvans	Produkt	Ausb. [%] ^[a]
1	3a	<i>t</i> BuMe ₂ Si	Et ₂ O ^[b]	4a	92
2	3b	4-MeOC ₆ H ₄	Et ₂ O ^[b]	4b	95
3	3c	Benzyl	Et ₂ O ^[b]	4c	95
4	3d	Allyl	Et ₂ O ^[b]	4d	51
5	3e	Prenyl	Et ₂ O ^[b]	4e	80
6	3f	MOM	Et ₂ O ^[b]	4f	90
7	3g	THP	Et ₂ O ^[b]	4g	89
8	3h	Acetyl	THF/EtOH (4:1) ^[c]	4h	73
9	3i	Pivaloyl	THF/EtOH (4:1) ^[c]	4i	85
10	3j	Benzoyl	THF/EtOH (4:1) ^[c]	4j	80

[a] Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel. [b] Mit DIBAL (1.5 Äquiv.) und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (1 Mol-%) bei $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 2 h. [c] Mit NaBH₄ (4.0 Äquiv.) und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (4 Mol-%) bei $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

spontaner Epimerisierung zum gleichen Halbacetalgemisch **6**, ebenfalls ohne Beeinträchtigung der zweiten Acetalfunktion [Gl. (d)]. Bei Verwendung von Triethylaluminium anstelle



von DIBAL verlief die Umsetzung jedoch mit wesentlich besserer Ausbeute, weil die Halbacetal-Funktionalität von **6** gegen Et₃Al stabiler ist. Auch die Acetyl-, Pivaloyl- und Benzoylester **3h–j** sind nicht kompatibel mit DIBAL, mit NaBH₄ in THF/Ethanol konnte aber in guten Ausbeuten eine selektive Abspaltung der Allylgruppe unter Bildung der Hydroxyester **4h–j** erreicht werden (Tabelle 2, Nr. 8–10).

Auch in Allylethern substituierter Allylalkohole wird die Allylether-Schutzgruppe chemoselektiv gespalten [Gl. (e);

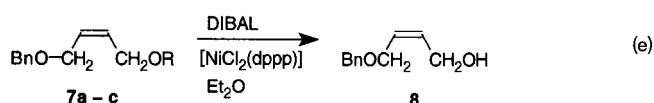


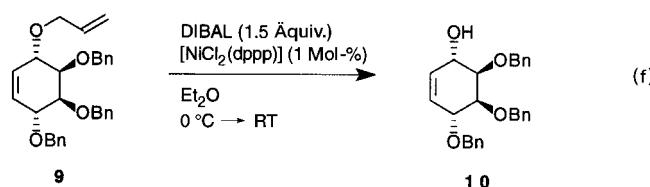
Tabelle 3]. So erfolgte die Reaktion bei (Z)-Allyl(4-benzyl-oxy-2-butenyl)ether **7a** selektiv nur an der unsubstituierten Allylgruppe und lieferte in guter Ausbeute den entsprechenden Allylalkohol **8a**. Aus dem Ether **9** wurde die unsubstituierte Allylgruppe ebenfalls glatt unter Bildung des sekun-

Tabelle 3. $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ -katalysierte Desallylierung von Diallylethern.

Nr.	Edukt	R	t [h]	Produkt	Ausb. [%] ^[a]
1	7a	Allyl	2 ^[b]	8a	71
2	7b	Prenyl	12 ^[b]	8b	0 ^[c]
3	7c	Benzyl	12 ^[b]	8c	0 ^[c]

[a] Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel. [b] In Et₂O mit DIBAL (1.5 Äquiv.) und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (1 Mol-%) bei $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$. [c] Es wurde unverändertes Edukt erhalten.

dären Allylalkohols **10** in 93 % Ausbeute abgespalten [Gl. (f)]. Dagegen trat bei den (*Z*)-4-Benzylxy-2-butynyl-



prenyl- und -benzylethern **7b** bzw. **7c** unter diesen Bedingungen keine Reaktion ein (Tabelle 3).

Das beschriebene Verfahren, das auf einer Nickel-katalysierten Hydroaluminierungs-Eliminierungs-Reaktion beruht, ermöglicht also die selektive Desallylierung unterschiedlicher Allylether. Wegen seiner einfachen Durchführbarkeit und Chemoselektivität kann es die Möglichkeiten für den Einsatz der Allylethergruppe zum Schutz vieler Hydroxyverbindungen erweitern.

Experimentelles

Zu einer gerührten Lösung von **1a** (100 mg, 0.6 mmol) und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (3 mg, 6 μmol) in $\text{Et}_2\text{O}^{[10]}$ (2 mL) wurde bei 0°C unter Argon tropfenweise DIBAL (1.5M in Toluol, 600 μL , 0.9 mmol) gegeben. Nach 5 min Rühren wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Dann wurde mit 3 mL Et_2O verdünnt, die Reaktion durch Zugabe von 600 μL H_2O gestoppt, 1 h gerührt, anschließend über MgSO_4 getrocknet und durch Kieselgur (Celite) filtriert. Entfernen des Lösungsmittels bei verminderter Druck und Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel (3 g, $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 1/4 [v/v]) lieferte reines **2a** (68 mg, 90%).

Eingegangen am 26. September 1997 [Z10975]

Stichwörter: Allylether • Aluminium • Nickel • Schutzgruppen • Spaltungsreaktionen

- [1] Neuere Übersicht: F. Guibe, *Tetrahedron* **1997**, 53, 13509–13556.
- [2] Monographien: a) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1991**; b) P. J. Kocienski, *Protective Groups*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [3] H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *New Pathways for Organic Synthesis*, Plenum, New York, **1988**.
- [4] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1002–1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 943–1026.
- [5] Über die Nickel-katalysierte reduktive Spaltung cyclischer Allylether mit DIBAL wurde bereits berichtet: M. Lautens, P. Chin, S. Ma, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 532–533.
- [6] $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Propen (60 MHz, CCl_4): $\delta = 5.73$ (m, 1 H), 4.97 (m, 1 H), 4.88 (m, 1 H), 1.72 (dt, 3 H); A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 231–236.
- [7] J. Eisch in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 733–761.
- [8] Übersicht: E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617–630.
- [9] Beispiele unserer Arbeiten: a) S. Takano, M. Akiyama, S. Sato, K. Ogasawara, *Chem. Lett.* **1983**, 1593–1596; b) S. Takano, M. Akiyama, K. Ogasawara, *Heterocycles* **1983**, 20, 2237–2238; c) S. Takano, M. Akiyama, K. Ogasawara, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, 32, 791–794; d) S. Takano, A. Kurotaki, Y. Sekiguchi, S. Satoh, M. Hirama, K. Ogasawara, *Synthesis* **1986**, 811–817; e) S. Takano, S. Satoh, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 59–60.
- [10] Toluol kann statt Et_2O verwendet werden. Allerdings verliert eine Lösung von DIBAL und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ in Toluol auch bei -20°C innerhalb einer Woche ihre Wirksamkeit.

Das erste delokalisierte Phosphol mit planar dreifach koordiniertem Phosphoratom: 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphol

F. Geoffrey N. Cloke, Peter B. Hitchcock, Philip Hunnable, John F. Nixon,* László Nyulászi,* Edgar Niecke* und Vera Thelen

Die allgemein akzeptierte Ansicht, Phosphole seien nicht aromatisch,^[1, 2] muß nun im Lichte des ersten, im folgenden vorgestellten vollständig delokalisierten 1,2,4-Triphosphols mit planar dreifach koordiniertem Phosphoratom revidiert werden. Theoretische Betrachtungen sagen für ein planares Phosphol eine starke Aromatizität voraus^[3, 4] und daß die Planarität durch teilweisen^[5, 6] oder vollständigen Ersatz^[6–8] von CH-Gruppen durch zweifach koordinierte Phosphoratome im fünfgliedrigen Phospholring erreicht werden kann. Sowohl die Winkelsumme (342°)^[9] als auch das komplexchemische Verhalten^[10, 11] des kürzlich beschriebenen 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-di-*tert*-butyl-1,2,4-triphosphols **1** zeigen tatsächlich die erwartete Zunahme der Planarität am dreifach koordinierten Phosphoratom und die größere Aromatizität des Ringsystems. Ebenso hat die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten^[12–15] am dreifach koordinierten Phosphoratom charakteristische Veränderungen im Photoelektronenspektrum^[16] und in der chemischen Reaktivität^[15] zur Folge, was sich darin zeigte, daß **1** das erste Phosphol ist, das eine elektrophile Substitution eingeht. Die von Schmidpeter et al. beschriebenen Phosphole mit einer elektronenziehenden Gruppe^[17, 18] wiesen NMR-spektroskopische Eigenschaften^[17] oder Strukturmerkmale (Winkelsumme am dreifach koordinierten Phosphoratom: 338°),^[18] die mit einer Abflachung der Phosphorpyramide übereinstimmen. Allerdings wurde bislang keine zur vollständigen Aromatizität führende völlige Einebnung des Phosphols erreicht.

Durch Umsetzung des kürzlich beschriebenen^[19] 3,5-Bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphospholid-Anions **2** mit $(\text{SiMe}_3)_2\text{CHBr}$ in 1,2-Dimethoxyethan (DME) ist das gelbe 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphol **3** leicht zu erhalten [Gl. (a)]. Wie anzunehmen war, zeigt **3** im Massenspektrum bei m/z 422 den Molekülpeak, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die erwarteten vier Signale und im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum drei Signale im Verhältnis 2:1:1. Allerdings unter-

[*] J. F. Nixon, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, P. Hunnable
School of Chemistry, Physics and Environmental Sciences
University of Sussex
Brighton, Sussex, BN1 9QJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1273-677196
E-mail: j.nixon@sussex.ac.uk

L. Nyulászi
Department of Inorganic Chemistry
Technical University of Budapest
H-1521 Budapest, Gellert ter 4 (Ungarn)
E. Niecke, V. Thelen
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49) 228-73-5327

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC, vom British Council und vom DAAD, von der Royal Society sowie von OTKA (T014555) gefördert.