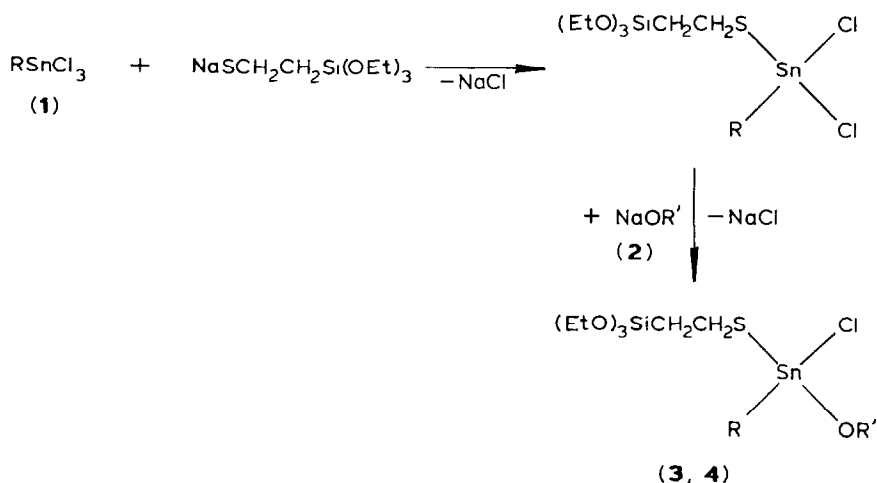


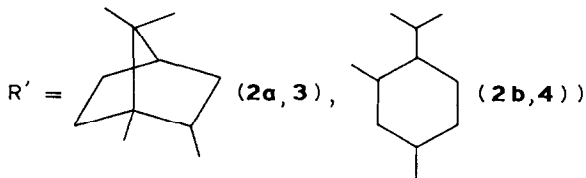
Vor kurzem gelang uns die Herstellung eines asymmetrischen, oberflächenaktiven Organozinnhydrids, in dem das Zinnatom einen optisch aktiven Alkoxysubstituenten trägt [12]. Hier soll nun über die Synthese weiterer Diorgano(alkoxy)zinnhydride und deren Verwendung zur asymmetrischen Reduktion racemischer Alkylhalogenide berichtet werden.

Darstellung und Reaktionen

Phenylzintrichlorid (**1a**) und *p*-Tolylzintrichlorid (**1b**) reagieren in Ether mit äquimolaren Mengen Natrium- β -(triethoxysilyl)ethylthiolat unter Bildung von Phenyl[(β -triethoxysilyl)ethylsulfido]zinndichlorid bzw. *p*-Tolyl[(β -triethoxysilyl)ethylsulfido]zinndichlorid, die mit Natrium-L(-)borneolat (**2a**) bzw. Natrium-(L(-)mentholat (**2b**) im gleichen Lösungsmittel die beiden oberflächenaktiven, asymmetrischen Organozinnhalogenide Phenyl[(β -triethoxysilyl)ethylsulfido]-[L(-)borneolato]zinnechlorid (**3**) bzw. *p*-Tolyl[(β -triethoxysilyl)ethylsulfido]-[L(-)mentholato]zinnechlorid (**4**) ergeben (Schema 1).

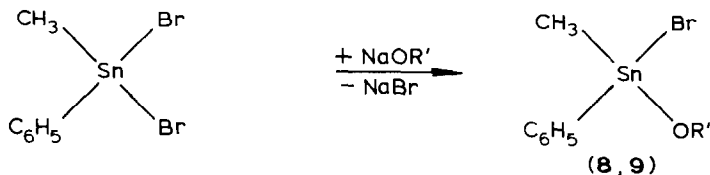
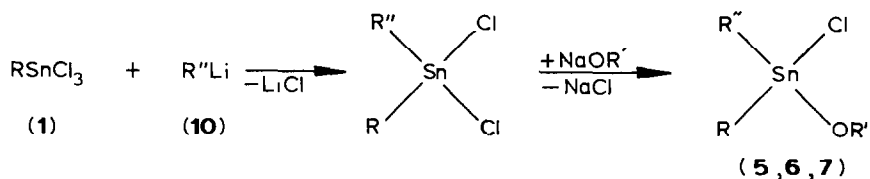


(R = C₆H₅ (**1a**, **3**), *p*-CH₃C₆H₄ (**1b**, **4**)) ;

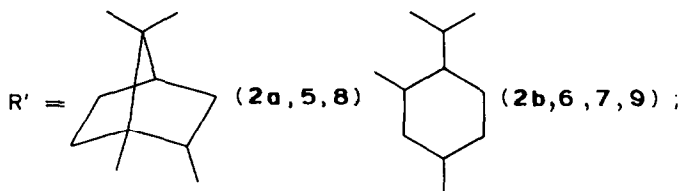


SCHEMA 1

n-Butyl(phenyl)zinndichlorid und *t*-Butyl(*p*-tolyl)zinndichlorid bilden analog *n*-Butyl(phenyl)[L(-)borneolato]zinnechlorid (**5**), *n*-Butyl(phenyl)[L(-)mentholato]zinnechlorid (**6**) und *t*-Butyl(*p*-tolyl)[L(-)mentholato]zinnechlorid (**7**), und aus Methyl(phenyl)zinndibromid und **2a** bzw. **2b** werden die asymmetrischen Organozinnbromide Methyl(phenyl)[L(-)borneolato]zinnebromid (**8**) bzw. Methyl(phe-



(R = C₆H₅ (1a, 5, 6), p-CH₃C₆H₄ (1b, 7) ;

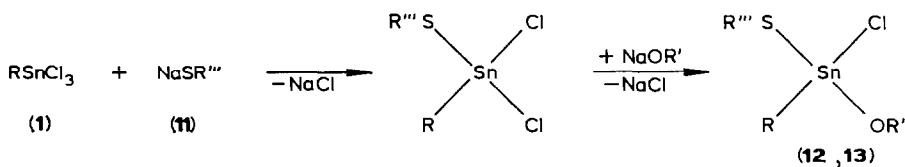


R'' = n-C₄H₉ (10a, 5, 6), t-C₄H₉ (10b, 7))

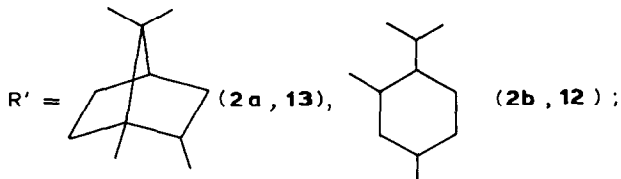
SCHEMA 2

nyl)[L(-)mentolato]zinnbromid (9) in guten Ausbeuten erhalten (Schema 2).

Weiterhin reagieren Phenylzinntrichlorid (1a) mit Natriumthiophenolat und p-Tolylzinntrichlorid (1b) mit Natrium-t-butylthiolat unter Bildung von Phenyl(thiophenolato)zinndichlorid bzw. p-Tolyl(t-butylsulfido)zinndichlorid, die mit Natrium-L(-)mentolat (2b) bzw. Natrium-L(-)borneolat (2a) die beiden asymmetrischen Organozinnchloride Phenyl(thiophenolato)[L(-)mentolato]zinnchlorid (12) bzw. p-Tolyl(t-butylsulfido)[L(-)borneolato]zinnchlorid (13) bilden:



(R = C₆H₅ (1a, 12), p-CH₃C₆H₄ (1b, 13) ;



R''' = C₆H₅ (11a, 12), t-C₄H₉ (11b, 13))

Die neuen asymmetrischen Diorgano(alkoxy)zinnhalogenide 5, 6, 7, 8 und 9 sind

TABELLE 1

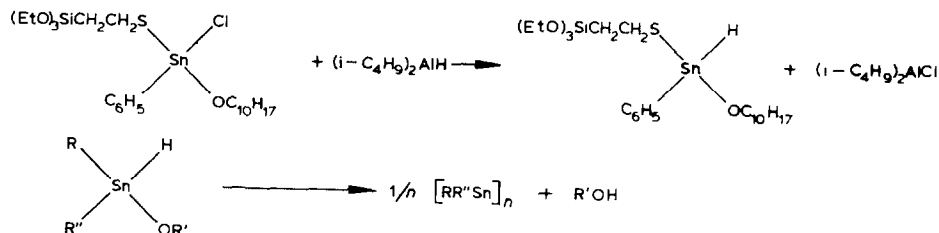
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN DEN ^{119}Sn NMR SPEKTREN VON DIORGANO(ALKOXY)ZINNHALOGENIDEN

Verbindung		$\delta(^{119}\text{Sn})$ (ppm)
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})\text{SnCl}$	(3)	61.7
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})\text{SnCl}$	(4)	68.0
$n\text{-C}_4\text{H}_9(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})\text{SnCl}$	(5)	147.7
$n\text{-C}_4\text{H}_9(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})\text{SnCl}$	(6)	156.45
$t\text{-C}_4\text{H}_9(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})\text{SnCl}$	(7)	24.88
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})\text{SnBr}$	(8)	-4.92
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})\text{SnBr}$	(9)	-5.74
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})\text{SnCl}$	(12)	30.34
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})\text{SnCl}$	(13)	-21.50

farblose Feststoffe, die Verbindungen **3**, **4**, **12** und **13**, die den oberflächenaktiven Triethoxysilyl- β -mercapto-ethylrest oder den Organosulfidrest tragen, sind gelbliche Öle, die nicht zur Kristallisation zu bringen sind.

Alle Derivate lösen sich gut in den gängigen organischen Lösungsmitteln. Sie sind nicht luftempfindlich und werden auch von Wasser nur langsam angegriffen. Ihre Zusammensetzung und Struktur wird durch die Elementaranalysen und die ^{119}Sn -NMR-Spektren belegt (Tab. 1).

Di-isobutylaluminiumhydrid reduziert die neuen Organozinnhalogenide zu den entsprechenden Diorgano(alkoxy)zinnhydriden. Dabei gelingt es allerdings nur Phenyl[(β -triethoxysilyl)ethylsulfido]-[1(-)bornoxy]zinnhydrid als tiefrotes, sehr luftempfindliches Öl zu isolieren. Alle anderen Organozinnhydride zerfallen beim Entfernen des Lösungsmittels nach der Synthese auch unter Luftausschluss unter Eliminierung von Borneol bzw. Menthol und Bildung der entsprechenden polymeren Diorganozinnverbindungen [12]:



Sowohl das in Substanz isolierte **3a** als auch die in etherischer Lösung vorliegenden Organozinnhydride, die durch Reduktion der asymmetrischen Diorgano(alkoxy)zinnhalogenide **4** bis **9**, **12** und **13** mit Di-isobutylaluminiumhydrid gebildet werden, reagieren mit den racemischen Alkylhalogeniden 2-Chlor-2-phenylpentan (**14**) und 2-Chlor-3,3-dimethyl-2-phenylbutan (**15**) unter Bildung von Gemischen der enantiomeren Alkane, in denen ein Enantiomer im Überschuss vorhanden ist, so dass die Produkte optisch aktiv sind. Das Asymmetriezentrum Sn-O-C* kontrolliert also die Bildung des asymmetrischen Alkans und lässt ein Isomeres bevorzugt entstehen.

Tabelle 2 zeigt die Ausbeute und Drehwinkel der gefundenen Reaktionsprodukte. Die optischen Ausbeuten liegen für (-)-2-Phenylpentan, das in optisch reiner Form einen Drehwinkel $[\alpha]_D^{23} - 15.0^\circ$ besitzt [13], zwischen 3 und 32%. (+)-2-Phenylpentan ($[\alpha]_D^{20} + 16.0^\circ$ [14]) entsteht in 14% optischer Ausbeute. (+)-2,2-Dimethyl-3-phenylbutan, das in optisch reiner Form einen Drehwinkel $[\alpha]_D^{25} + 25.7$ [15] bzw. $+ 23.3^\circ$ [16] besitzt, wird in 7 bis 10% optischer Ausbeute erhalten und (-)-2,2-Dimethyl-3-phenylbutan ($[\alpha]_D^{25} - 23.3^\circ$ [16]) in 10 bis 15% optischer Ausbeute.

Obwohl die asymmetrische Reduktion im Hinblick auf die optische Ausbeute noch optimiert werden muss, zeigen sich jedoch bereits bedeutende Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese optisch aktiver Moleküle.

Experimentelles

Alle Versuche wurden in gut getrockneten Apparaturen unter Argon und unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. Die ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker SXP 100-15 bei 33.55 MHz aufgenommen. Die Zinnanalysen wurden mit einem Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer 2380 unter Verwendung methanolischer Lösungen und einer Acetylen-Lachgas-Flamme vorgenommen.

TABELLE 2

ASYMMETRISCHE HYDRIERUNG VON 2-CHLOR-2-PHENYLPENTAN (14) UND 2-CHLOR-3,3-DIMETHYL-2-PHENYLBUTAN (15) MIT ASYMMETRISCHEN DIORGANO(ALKOXY)ZINNHYDRIDEN

Diorgano(alkoxy)-zinnhalogenid g (mmol)	1,2 n (i-C ₄ H ₉) ₂ AlH in Toluol ml (mmol)	Alkylhalogenid g (mmol)	Alkan g (%)	$[\alpha]_D^{20}$ (°) (Xylol)
8.00 (12.8) 4	10.6 (12.8)	2.14 (12) 14	0.56 (32)	+ 2.29 (c = 2.8)
8.00 (12.8) 4	10.6 (12.8)	2.31 (12) 15	0.60 (32)	+ 1.63 (c = 3.4)
11.1 (25) 9	20.7 (25)	4.5 (23) 15	2.0 (53)	+ 2.42 (c = 11.4)
6.78 (15.3) 8	12.7 (15.3)	2.57 (14) 14	1.08 (52)	- 4.82 (c = 3.6)
6.78 (15.3) 8	12.7 (15.3)	2.76 (14) 15	0.48 (21)	- 2.99 (c = 2.9)
2.80 (6.1) 7	5.1 (6.1)	1.09 (6) 14	0.55 (62)	- 0.39 (c = 5.2)
2.64 (5.8) 7	4.8 (5.8)	1.12 (5.7) 15	0.39 (42)	- 3.51 (c = 1.4)
4.31 (9.7) 6	8.1 (9.7)	1.60 (8.7) 14	0.98 (76)	- 3.61 (c = 2.3)
4.31 (9.7) 6	8.1 (9.7)	1.72 (8.7) 15	1.05 (74)	- 2.44 (c = 6.1)
4.96 (10) 12	8.3 (10)	1.38 (7) 15	0.86 (75)	- 3.47 (c = 5.4)
3.41 (7) 13	5.8 (7)	0.90 (4) 14	0.61 (84)	- 1.32 (c = 3.8)

Phenyl[(β-triethoxysilyl)ethylsulfido]-[L(-)borneolato]zinnchlorid (3)

39.3 g (130 mmol) Phenylzintrichlorid werden in 100 ml Ether tropfenweise mit einer aus 3.0 g (130 mmol) Natrium und 29.2 g (130 mmol) HSCH₂CH₂Si(OEt)₃ bereiteten Lösung von NaSCH₂CH₂Si(OEt)₃ in 50 ml Ether versetzt und dann 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird eine aus 3.0 g (130 mmol) Natrium und 20.0 g (130 mmol) L(-)-Borneol in 50 ml Ether hergestellte Lösung zugetropft und erneut 24 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird mit Pentan extrahiert. Nach Abdestillieren des Pentans verbleiben 43.5 g (55% d.Th.) **3** in Form einer gelben öligen Substanz. Gef.: C, 48.50; H, 6.90; C₂₄H₄₁ClO₄SSiSn ber.: C, 47.42; H, 6.80%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 7.35^{\circ}$ ($c = 6$, CHCl₃).

p-Tolyl[(β-triethoxysilyl)ethylsulfido]-[L(-)mentholato]zinnchlorid (4)

Die Darstellung erfolgt analog **3** aus 41.1 g (130 mmol) *p*-Tolylzintrichlorid und 20.3 g (130 mmol) L(-)-Menthol. Es verbleiben 51.0 g (63% d.Th.) **4** in Form einer gelben öligen Substanz. Gef.: C, 47.91; H, 6.94; Sn, 19.11; C₂₅H₄₅ClO₄SSiSn ber.: C, 48.13; H, 7.27; Sn, 19.02%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 10.7^{\circ}$ ($c = 3$, CHCl₃).

n-Butyl(phenyl)-[L(-)borneolato]zinnchlorid (5)

Die Darstellung erfolgt analog **3** aus 15.1 g (50 mmol) Phenylzintrichlorid, 50 ml 1 *N* *n*-Butyllithium in Hexan und 8.8 g (50 mmol) Natrium-L(-)borneolat. Es verbleiben 8.8 g (40% d.Th.) **5** in Form eines farblosen Feststoffs. Gef.: C, 54.70; H, 7.60; C₂₀H₃₁ClOSn ber.: C, 54.39; H, 7.08%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 18.8^{\circ}$ ($c = 5$, CHCl₃).

n-Butyl(phenyl)-[L(-)mentholato]zinnchlorid (6)

Die Darstellung erfolgt analog **3** aus 10.0 g (33 mmol) Phenylzintrichlorid, 20.7 ml 1.6 *N* *n*-Butyllithium in Hexan und 5.9 g (33 mmol) Natrium-L(-)mentholat. Es verbleiben 10.1 g (69% d. Th.) **6** als farbloser Feststoff. Gef.: C, 54.15; H, 7.28; Sn, 26.53; C₂₀H₃₃ClOSn ber.: C, 54.15; H, 7.50; Sn, 26.76%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 12.45^{\circ}$ ($c = 5$, CHCl₃).

t-Butyl(p-tolyl)-[L(-)mentholato]zinnchlorid (7)

Die Darstellung erfolgt analog **3** aus 7.59 g (24 mmol) *p*-Tolylzintrichlorid, 15 ml 1.6 *N* *t*-Butyllithium in Hexan und 4.28 g (24 mmol) Natrium-L(-)mentholat. Es verbleiben 6.37 g (58% d.Th.) **7** als farbloser Feststoff. Gef.: C, 54.55; H, 6.87; Sn, 26.03; C₂₁H₃₅ClOSn ber.: C, 55.11; H, 7.71; Sn, 25.94. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 15.75^{\circ}$ ($c = 2$, CHCl₃).

Methyl(phenyl)-[L(-)borneolato]zinnbromid (8)

18.5 g (50 mmol) Methyl(phenyl)zinndibromid werden in 100 ml Ether mit einer aus 1.15 g (50 mmol) Natrium und 7.7 g (50 mmol) L(-)Borneol in 100 ml Ether zubereiteten Lösung versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird mit Pentan extrahiert. Es verbleiben 19.1 g (86% d.Th.) **8** in Form eines farblosen Feststoffes. Gef.: C, 45.04; H, 6.07; Sn, 25.68; C₁₇H₂₅BrOSn ber.: C, 45.99; H, 5.68; Sn, 26.73%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 12.38^{\circ}$ ($c = 3$, CHCl₃).

Methyl(phenyl)-[L(-)mentholato]zinnbromid (9)

Die Darstellung erfolgt analog **8** aus 18.5 g (50 mmol) Methyl(phenyl)zinndibromid und 8.95 g (50 mmol) Natrium-L(-)mentholat. Es verbleiben 19.4 g (87%

d.Th.) **9** als farbloses Pulver. Gef.: C, 44.87; H, 5.87; Sn, 26.41; C₁₇H₂₇BrOSn ber.: C, 45.78; H, 6.10; Sn, 26.61%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 22.30^{\circ}$ ($c = 1$, CHCl₃).

Phenyl(thiophenolato)-[L(-)mentholato]zinnchlorid (12)

17.22 g (57 mmol) Phenylzintrichlorid werden in 100 ml Toluol tropfenweise mit einer aus 1.31 g (57 mmol) Natrium und 6.3 g (57 mmol) Thiophenol hergestellten Lösung in 60 ml Toluol versetzt. Nach 24 h Rühren wird eine Lösung aus 1.31 g (57 mmol) Natrium und 8.96 g (57 mmol) L(-)Menthol in 60 ml Toluol zugetropft. Nach weiteren 24 h Rühren wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Abdestillieren des Pentans verbleiben 24.0 g (85% d.Th.) **12** in Form eines gelblichen Öles. Gef.: C, 52.93; H, 6.03; Sn, 23.05; C₂₂H₂₉ClOSSn ber.: C, 53.31; H, 5.90; Sn, 23.95%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 12.75^{\circ}$ ($c = 4$, CHCl₃).

p-Tolyl(t-butylsulfido)-[L(-)borneolato]zinnchlorid (13)

Die Darstellung erfolgt analog **12** aus 8.53 g (27 mmol) *p*-Tolylzintrichlorid, 3.0 g (27 mmol) Natrium-*t*-butylthiolat und 4.76 g (27 mmol) Natrium-L(-)borneolat. Es verbleiben 9.88 g (75% d.Th.) **13** in Form eines gelblichen Öles. Gef.: C, 51.13; H, 7.27; Sn, 23.37; C₂₁H₃₃ClOSSn ber.: C, 51.72; H, 6.82; Sn, 24.34%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 7.00^{\circ}$, ($c = 4.0$, CHCl₃).

Hydrierung von 14 und 15 mit Diorgano(alkoxy)zinnhydriden

Die Diorgano(alkoxy)zinnhalogenide **4**, **6**, **7**, **8**, **9**, **12** und **13** werden in 2 ml/mmol Ether unter Eiskühlung mit der äquimolaren Menge 1.2 *N* Di-isobutylaluminiumhydrid in Toluol versetzt und 30 min gerührt. Anschliessend wird mit der doppelt molaren Menge Wasser in Dioxan (1/1) zersetzt, vom ausgefallenen Al(OH)₂Cl abgetrennt und die Hälfte des Lösungsmittels unter Vakuum entfernt. Die verbleibenden Lösungen zeigen im IR-Spektrum $\nu(\text{SnH})$ zwischen 1790 und 1850 cm⁻¹. Zu diesen nicht in Substanz isolierten Diorgano(alkoxy)zinnhydriden werden die Alkylhalogenide **14** bzw. **15** gegeben und nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur im Vakuum destilliert. Ansätze, Ausbeuten und optische Drehwinkel der erhaltenen Alkane sind aus Tab. 2 zu ersehen.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin (ERP Sondervermögen) danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit ebenso wie der Hoechst AG, Werk Gendorf, der Paul Rauschert KG und der Schering AG für wertvolle Ausgangsmaterialien.

Literatur

- 1 H.G. Kuivila, *Synthesis*, 10 (1970) 499.
- 2 N.M. Weinshenker, G.A. Crosby und J.Y. Wong, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 1966.
- 3 H. Schumann und B. Pachaly, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1092.
- 4 Y. Ueno, K. Chino, M. Watanabe, O. Moriya und M. Okawara, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5564.
- 5 H. Schumann und B. Pachaly, *Ger. Offen.* 3 119 643 [1981]; *C.A.* 98 (1983) 143654.
- 6 M. Gielen, *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980) 657.
- 7 M. Gielen und I. Vanden Eynde, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 315.
- 8 A. Rahm, M. Pereyre, J. Valade und R. Calas, *Compt. Rend.*, 273 (1971) 518.

- 9 J. SanFillipo und J. Silberman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5588.
- 10 H.G. Kuivila und M.S. Alnajjar, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6146.
- 11 K.W. Lee und J. San Fillipo, *Organometallics*, 1 (1982) 1496.
- 12 H. Schumann und B. Pachaly, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C75.
- 13 D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2152.
- 14 K. Kawazu, T. Fujita und T. Mitsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 932.
- 15 R. Menicagli und L. Lardicci, *Chem. Ind. (London)*, (1974) 576.
- 16 G. Giacomelli, L. Bertero und L. Lardicci, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 883.