

Preliminary communication

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON L(–)BORNOXY-PHENYL- β -(TRIETHOXYSILYL)ETHYLSULFIDO-ZINNHYDRID

HERBERT SCHUMANN* and BERND PACHALY

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. November 1982)

Summary

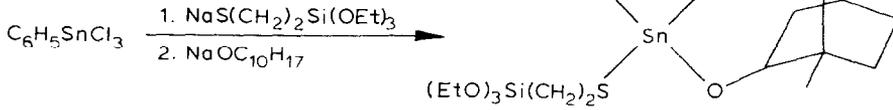
Phenyltin trichloride reacts with $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ and sodium-L(–)borneolate with formation of chloro- β -(triethoxysilyl)ethylsulfidophenylstannyl-L(–)borneolate, which is reduced by diisobutylaluminum hydride to the corresponding chiral organotin hydride.

Trägerfixierte Organozinnhydride können als Reduktionsmittel in der organischen Synthese eingesetzt werden [1,2]. Verfügt dieses Organozinnhydrid darüberhinaus über ein asymmetrisches Zinnatom, das neben dem Wasserstoff und dem oberflächenaktiven Substituenten zwei weitere ungleiche Substituenten trägt, von denen einer optisch aktiv ist, so sollte mit seiner Hilfe eine stereospezifische Reduktion organischer Halogenverbindungen möglich sein.

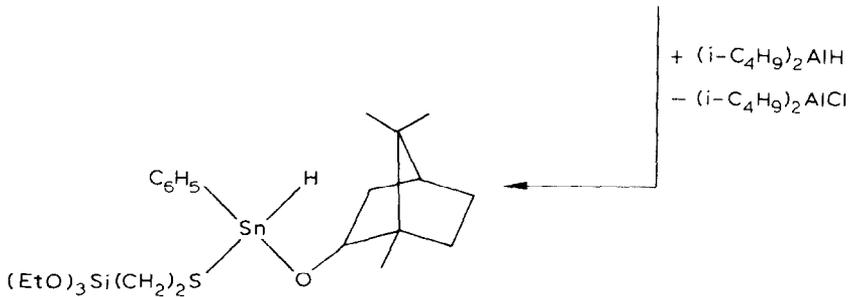
Durch Reduktion von Chloro- β -(triethoxysilyl)ethylsulfido-phenylstannyl-L(–)borneolat mit Di-isobutylaluminiumhydrid [3] gelang uns die Herstellung des oberflächenaktiven asymmetrischen Organozinnhydrids **1**, in dem Zinn von vier unterschiedlichen Elementen umgeben ist. Es wird durch Umsetzung von Phenylzinntrichlorid mit Natrium- β -(triethoxysilyl)ethylthiolat und Natrium-L(–)borneolat in Toluol [4] und nachfolgende Reduktion des entstehenden asymmetrischen, oberflächenaktiven Organozinnchlorids in Toluol erhalten (Schema 1).

Das Hydrid **1** entsteht in Form eines tiefroten, sehr luftempfindlichen und feuchtigkeitsempfindlichen Öls, welches aber gut in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Bei Zimmertemperatur ist **1** nicht lange stabil. Die Verbindung zerfällt unter Eliminierung von L(–)Borneol (Schema 2).

SCHEMA 1

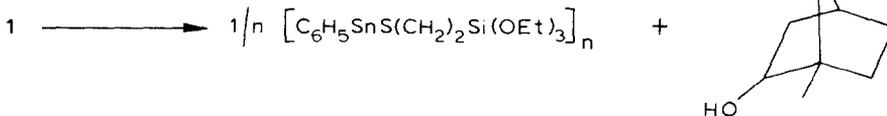


$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7.35^\circ (c = 6, \text{CHCl}_3)$$



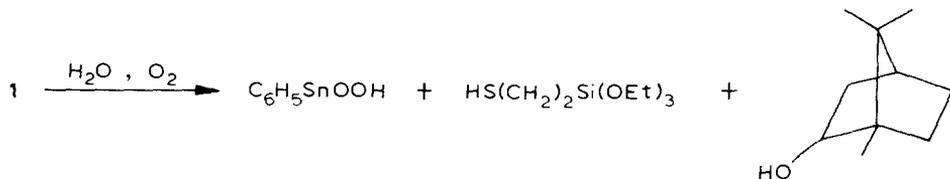
$$1 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -8.0^\circ (c = 2.5, \text{Toluol})$$

SCHEMA 2



Die Zersetzung zeigt sich an durch Verfärbung der Substanz nach gelborange, durch das Verschwinden der Sn—H-Bande bei 1750 cm^{-1} und durch das Neuaufreten der OH-Schwingung des L(–)Borneols bei 3520 cm^{-1} im Infrarot Spektrum. Im ^{119}Sn -NMR Spektrum verschwindet das Signal bei 83.3 ppm, stattdessen erscheinen neue Signale bei 12.4, 21.5 und 67.7 ppm.

Bei der Zersetzung an Luft entsteht rasch Phenylstannonsäure:



Untersuchungen zur Fixierung des asymmetrischen Organozinnhydrids auf anorganischen Trägern und zum Einsatz des chiralen Reduktionsmittels in der organischen Synthese sind im Gange.

Arbeitsvorschrift

6.1 g (10 mmol) Chloro- β -(triethoxysilyl)ethylsulfido-phenylstannyl-L(-)-borneolat werden in 20 ml Toluol bei 0°C tropfenweise mit 8.3 ml einer 1.2 molaren Lösung von Di-isobutylaluminiumhydrid in Toluol versetzt. Die Lösung färbt sich dabei tiefrot. Nach 4 h Rühren werden 0.18 ml Wasser in 1 ml Dioxan zur Zerstörung des gebildeten Di-isobutylaluminiumchlorids zugesetzt, wobei sich auch ein Teil des Produktes zu Phenylstannonsäure zersetzt. Anschliessend wird die Lösung abgetrennt und das Lösungsmittel im Vacuum entfernt. Es verbleiben 2.3 g (40% d.Th.) **1** in Form eines roten Öls. Analysen: Gef.: C, 50.80; H, 7.50; $C_{24}H_{42}O_4SSiSn$; ber.: C, 51.15; H, 5.73%. ^{119}Sn -NMR-Spektrum in C_6D_6 : 83.3 ppm gegen $Sn(CH_3)_4$.

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie 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 N.M. Weinshenker, G.A. Crosby und J.Y. Wong, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 1966.
- 2 H. Schumann und B. Pachaly, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1092.
- 3 W.P. Neumann und H. Nierman, *Liebigs Ann. Chem.*, 653 (1962) 164.
- 4 H. Schumann und B. Pachaly, *J. Organometal. Chem.*, 233 (1982) 281.