

3.10. Reduktion von Acetophenon in Gegenwart von **1** und (*S*)-*ip*-Pybox **6**

Eine Lösung von 0.544 g (1.8 mmol, 1 eq) (*S*)-*ip*-Pybox **6**, 0.217 g (1.8 mmol, 1 eq) Acetophenon und 0.565 g (1.987 mmol, 1.1 eq) Titan-tetraisopropoxid **1** in 5 ml Toluol wurde 1 h bei Rt gerührt. Anschließend wurde 1 g (3.6 mmol, 2 eq) Ph₂SbH injiziert und die Reaktionsmischung nach Zugabe von 60 mg (10 mol%) AIBN 16 h bei 90°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen, mit 25 ml 1 N HCl hydrolysiert und 2 × mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und über Silicagel 60 (Diethylether) chromatographiert. Kugelrohrdestillation des Rohprodukts bei 90°C und 1×10^{-3} Torr ergab 0.21 g eines Gemisches bestehend aus 17 mol% nicht umgesetztes Acetophenon und 83 mol% (*S*)-(–)-Phenylethanol (79.4% d. Th.), ee = 97.8%.

3.11. PdCl₂-katalysierte Reduktion von Benzotrichlorid mit Diphenylstiban

Zu einer Lösung von 2.79 g (10 mmol) Diphenylstiban in 15 ml Hexan wurden 0.985 g (5 mmol) Benzotrichlorid injiziert. Nach Zugabe von 0.17 g (10 mol%) PdCl₂ wurde die Reaktionsmischung unter Gasentwicklung 10 min bei RT und anschließend 12 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen, filtriert und über Silicagel 60 (Diethylether/Hexan 1:1) chromatographiert. Kugelrohrdestillation des Rohprodukts bei 90°C und 7×10^{-2} Torr ergab 0.77 g (95% d. Th.) Benzyliden-chlorid.

3.12. Standardvorschrift für die Reduktion von Organohalogenverbindungen mit Ph₂SbH

Zu einer Lösung von 0.9–8.6 mmol des zu reduzierenden Substrats und 10 mol% AIBN in 2–10 ml Toluol

wurden bei RT 2 eq Ph₂SbH injiziert (im Fall von Eingang 7, Tabelle 2 wurden 4 eq Ph₂SbH eingesetzt) und die Reaktionsmischung 16–20 h bei 90°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen und über Silicagel 60 (Petrolether/Diethylether 3:1) chromatographiert. Kugelrohrdestillation oder Umkristallisation der Rohprodukte ergab die reduzierten Produkte.

Anerkennung

Wir danken der Volkswagen-Stiftung für die finanzielle Unterstützung.

Bibliographie

- [1] L.D. Freedman, G.O. Doak, in: F.R. Hartley Hrsg, The Chemistry of the Metal Carbon Bond, vol. 5, J. Wiley & Sons, 1989, pp. 397.
- [2] Y.Z. Huang, Y. Sheng, C.Chen, Tetrahedron Lett. 26 (1985) 5171.
- [3] K. Issleib, A. Balszuweit, Z. Anorg. Allg. Chem. 419 (1976) 87.
- [4] A.N. Nesmayanov, A.E. Borisov, N.V. Novikova, Izv. Akad. Nauk. Ser. Chim. (1967) 815.
- [5] K. Issleib, B.Hamann, Z. Anorg. Allg. Chem. 343 (1966) 196.
- [6] M. Braun, Angew. Chem. 108 (1996) 565; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 519.
- [7] S. Wallbaum, J. Martens, Tetrahedron: Asymmetry 3 (1992) 1475.
- [8] H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, Organometallics 10 (1991) 846.
- [9] R.R. Fraser, J. Magn. Reson. 10 (1973) 95.
- [10] H. Beyer, W. Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1988.
- [11] M. Ates, H.J. Breunig, S. Gülec, Phosphorus, Sulfur, and Silicon 44 (1989) 129.
- [12] H.J. Breunig, K.H. Ebert, S. Gülec, J. Probst, Chem. Ber. 128 (1995) 599.
- [13] G. Giffels, C. Dreisbach, U. Kragl, M. Weigerding, H. Waldmann, C. Wandrey, Angew. Chem. 107 (1995) 2165; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34 (1995) 34.
- [14] D.J. Mathre, A.S. Thompson, A.W. Douglas, K. Hoogsteen, J.D. Carrol, E.G. Corley, E.J.J. Grabowski, J. Org. Chem. 58 (1993) 2880.