



**Synthese chiraler Zinnverbindungen und deren Einsatz in  
enantioselektiven Radikalreaktionen**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
angenommene Dissertation

vorgelegt von

**Diplom-Chemiker Matthias Lemmler**

geb. am 02.01.1969 in Münster (Westf.)

Oldenburg, Dezember 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1997  
bis Dezember 2002 im Fachbereich Chemie der  
Universität Oldenburg erstellt.

Erstreferent: Prof. Dr. Jürgen O. Metzger  
Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Martens

Tag der Disputation 20. Februar 2003

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen O. Metzger für die Möglichkeit, diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können, für die herausfordernde Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und wissenschaftliche Anleitung. Herrn Prof. Dr. Jürgen Martens danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Des weiteren gilt mein Dank den Mitarbeitern der Zentralen Analytik der Universität Oldenburg für die Durchführung der analytischen Arbeiten: Frau Marlies Rundshagen und Herrn Dieter Neemeyer (NMR-Spektroskopie), Herrn Dipl.-Ing. Karl-Heinz Plate (Massenspektrometrie) und Frau Dipl.-Ing. Martina Ehmen (Elementaranalyse).

Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen danke ich Herrn Dipl.-Ing. Detlef Haase und Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Saak.

Herrn Dr. Jens Griep-Raming danke ich für die Durchführung von MS-Messungen auch „außer der Reihe“, Herrn Dr. Rainer Koch danke ich für die Unterstützung bei den semiempirischen Berechnungen und bei deren Auswertung und Herrn Dr. Arne Lützen danke ich für die Messung der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren.

Bei den Kollegen, Kolleginnen und Mitarbeitern im Arbeitskreis und im Fachbereich Organische Chemie möchte ich mich für die Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Der Schulenberg Stiftung danke ich für ein Reisestipendium.

*für Solveig*

---

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>20</b>
<b>4.1</b>	<b>Synthese der Zinnhydride</b>	<b>20</b>
4.1.1	Synthese der Zinnhydride mit Phenylethylamin als chiraler Einheit	21
4.1.2	Synthese der Zinnhydride mit 1-Aminoindan als chiraler Einheit	29
4.1.3	Synthese des Binaphthylzinnhydrides ( <i>R</i> )- <b>22</b>	41
<b>4.2</b>	<b>Reduktionen von 2-Brom-3,3-dimethylbutansäuremethylester (25) durch chirale Zinnhydride</b>	<b>47</b>
4.2.1	Reduktionen bei Raumtemperatur	49
4.2.2	Reduktionen durch 7-[( <i>S</i> )-Indan-1-yl-dimethylamino]-di- <i>tert</i> -butylzinnhydrid (( <i>S</i> )- <b>11</b> ) in Abhängigkeit von der Temperatur	50
4.2.3	Reduktionen durch ( <i>R</i> )-4-Neopentyl-4,5-dihydro-3 <i>H</i> -dinaphtho[2,1- <i>c</i> :1',2'- <i>e</i> ]stannepin ( <b>22</b> )	52
<b>4.3</b>	<b>Molekülberechnungen</b>	<b>53</b>
4.3.1	Geometrie des 7-[( <i>S</i> )-Indan-1-yl-dimethylamino]-di- <i>tert</i> -butylzinnhydrids ( <i>S</i> )- <b>11</b>	53
4.3.2	Geometrie des ( <i>R</i> )-4-Neopentyl-4,5-dihydro-3 <i>H</i> -dinaphtho[2,1- <i>c</i> :1',2'- <i>e</i> ]stannepins ( <i>R</i> )- <b>22</b>	57
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>58</b>
<b>5.1</b>	<b>Radikalische Wasserstoffübertragung durch Zinnhydride</b>	<b>59</b>

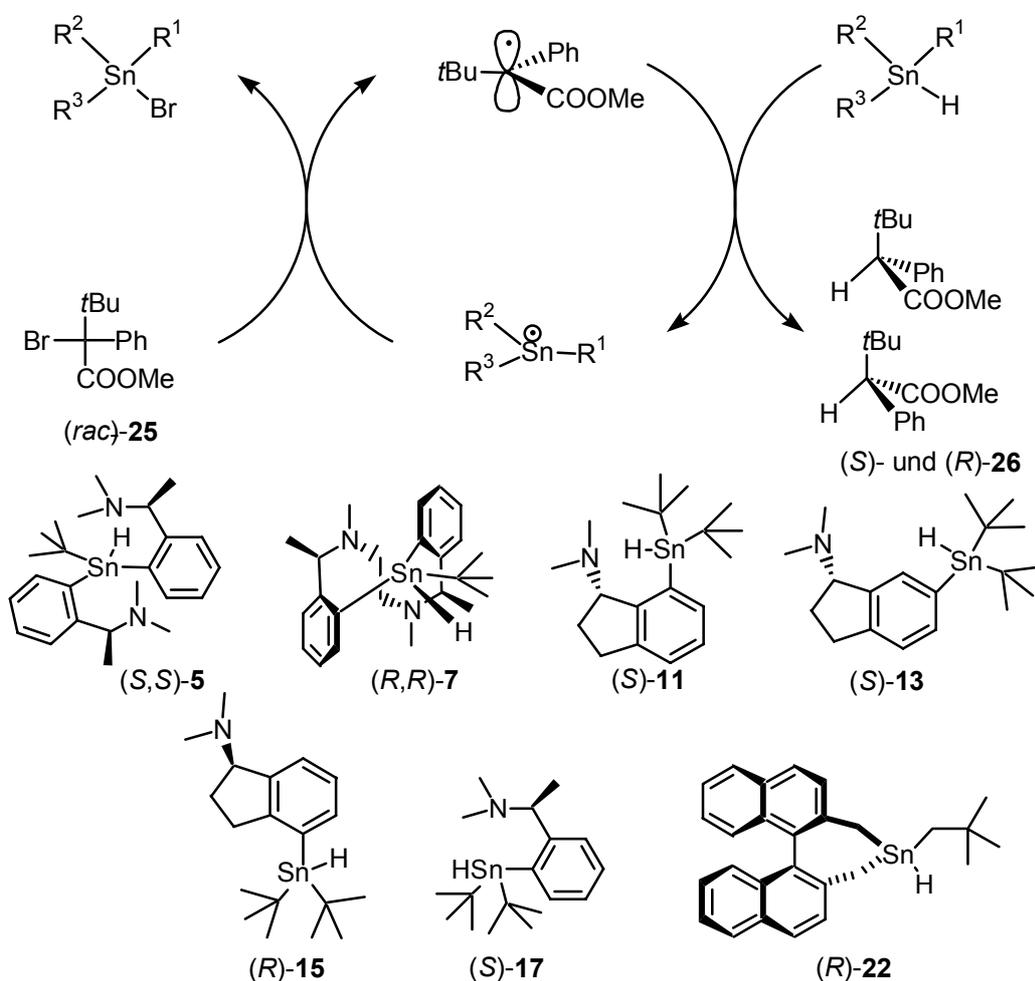
<b>5.2</b>	<b>Selektivität der radikalischen Wasserstoffübertragung durch 7-[(S)-Indan-1-yl-dimethylamino]-di-tert-butylzinnhydrid (S)-11</b>	<b>61</b>
<b>5.3</b>	<b>Selektivität der radikalischen Wasserstoffübertragung durch (R)-4-Neopentyl-4,5-dihydro-3H-dinaphtho[2,1-c:1',2'-e]stannepin (R)-22</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>71</b>
<b>7.1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>71</b>
<b>7.2</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschriften</b>	<b>74</b>
<b>7.3</b>	<b>Synthese der Zinnhydride</b>	<b>76</b>
7.3.1	Synthese von 7-Chlorindan-1-on (1)	76
7.3.2	7-Chlor-indan-1-ylamin (2)	80
7.3.3	Racematspaltung von 7-Chlor-indan-1-ylamin (2)	81
7.3.4	(S)-(7-Chlor-indan-1-yl)-dimethyl-amin (3)	83
7.3.5	(S,S)-tert-Butyl-bis-[2-(N,N-Dimethyl-1-aminoethyl)phenyl]-zinnchlorid (4)	83
7.3.6	(S,S)-tert-Butyl-bis-[2-(N,N-Dimethyl-1-aminoethyl)phenyl]-zinnhydrid (5)	84
7.3.7	4,9-(R,R)-1-tert-Butyl-1-chlor-dibenzo[b,j]-4,5,8,9-tetramethyl-diaza-1-stannacycloundecan (6)	85
7.3.8	4,9-(R,R)-1-tert-Butyl-dibenzo[b,j]-4,5,8,9-tetramethyl-diaza-1-stannacycloundecan (7)	86
7.3.9	(R,R)- und (S,S)-tert-Butyl-bis-[2-(N,N-Dimethyl-1-aminoethyl)-phenyl]-phenylzinn (8)	87
7.3.10	(R,R)-tert-Butyl-bis-[2-(N,N-Dimethyl-1-aminoethyl)phenyl]-methylzinn (9)	88

7.3.11	7-[( <i>S</i> )-Indan-1-yl]dimethylamino]-di- <i>tert</i> -butylzinnchlorid ( <b>10</b> )	89
7.3.12	7-[( <i>S</i> )-Indan-1-yl]dimethylamino]-di- <i>tert</i> -butylzinnhydrid ( <b>11</b> )	90
7.3.13	6-[( <i>S</i> )-Indan-1-yl]dimethylamino]-di- <i>tert</i> -butylzinnchlorid ( <b>12</b> )	91
7.3.14	6-[( <i>S</i> )-Indan-1-yl]dimethylamino]-di- <i>tert</i> -butylzinnhydrid ( <b>13</b> )	92
7.3.15	4-[( <i>R</i> )-Indan-1-yl]dimethylamino]-di- <i>tert</i> -butylzinnchlorid ( <b>14</b> )	93
7.3.16	4-[( <i>R</i> )-Indan-1-yl]dimethylamino]-di- <i>tert</i> -butylzinnhydrid ( <b>15</b> )	93
7.3.17	2-[(1-( <i>S</i> )-Dimethylaminoethyl)-phenyl]-di- <i>tert</i> -butylzinnchlorid ( <b>16</b> )	94
7.3.18	2-[(1-( <i>S</i> )-Dimethylaminoethyl)-phenyl]-di- <i>tert</i> -butyl-zinnhydrid ( <b>17</b> )	95
7.3.19	Neopentyllithium	96
7.3.20	Neopentyltriphenylzinn ( <b>18</b> )	97
7.3.21	Neopentylphenylzinndichlorid ( <b>19</b> )	97
7.3.22	( <i>R</i> )-4-Neopentyl-4,5-dihydro-4-phenyl-3 <i>H</i> -dinaphtho[2,1- <i>c</i> :1',2'- <i>e</i> ]-stannepin ( <b>20</b> )	98
7.3.23	( <i>R</i> )-4-Bromo-4-neopentyl-4,5-dihydro-3 <i>H</i> -dinaphtho[2,1- <i>c</i> :1',2'- <i>e</i> ]-stannepin ( <b>21</b> )	99
7.3.24	( <i>R</i> )-4-Neopentyl-4,5-dihydro-3 <i>H</i> -dinaphtho[2,1- <i>c</i> :1',2'- <i>e</i> ]stannepin ( <b>22</b> )	100
7.3.25	Tris-Diethylamino- <i>tert</i> -butylstannan ( <b>23</b> )	101
<b>7.4</b>	<b>Anwendungen der Zinnhydride in radikalischen Reduktionen</b>	<b>102</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>105</b>
<b>8.1</b>	<b>Bestimmung der Regio- und Stereochemie der Amine <b>3</b>, (<i>R</i>)-<b>24</b> und <b>25</b> durch Röntgenstrukturanalyse</b>	<b>105</b>
8.1.1	Kristallisierung der Amine <b>2</b> , ( <i>R</i> )- <b>24</b> und <b>25</b> mit Pikrinsäure und Röntgenstrukturen der gebildeten Kristalle	105
8.1.2	Röntgenkristallographische Daten der Verbindung ( <i>R</i> )- <b>24</b>	105
8.1.3	Röntgenkristallographische Daten der Verbindung <b>25</b>	110
8.1.4	Röntgenkristallographische Daten der Verbindung <b>2</b>	114
<b>8.2</b>	<b>Ausgewählte Chromatogramme</b>	<b>119</b>

<b>9</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>121</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>122</b>

# 1 Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit war die Synthese neuer chiraler Wasserstoffdonoren, deren Potential anhand einer Musterreaktion getestet wurde. Bei den synthetisierten Donoren handelte es sich um Zinnhydride, die die Stereoinformation in Form von ein oder zwei chiralen 1-Phenylethylamin-, 1-Aminoindan- oder Binaphthylsubstituenten tragen und deren Zinnatom selbst kein stereogenes Zentrum darstellt.



**Abb. 1.1:** Enantioselektive radikalische Reduktion des  $\alpha$ -Bromesters **25** durch die neuen chiralen Zinnreagenzien (S,S)-**5**, (R,R)-**7**, (S)-**11**, (S)-**13**, (R)-**15**, (S)-**17** und (R)-**22**.

In teilweise aufwendigen Synthesesequenzen konnten sieben neue Zinnhydride synthetisiert und charakterisiert werden. In Abbildung 1.1 sind diese Zinnhydride und die Musterreaktion dargestellt, mit deren Hilfe die Stereodifferenzierung der neuen Reagenzien getestet wurde. Auf ein aus  $\alpha$ -Brom-*tert*-butyl-phenylelessigsäuremethylester (**25**) erzeugtes  $\pi$ -Radikal wurde in einer Radikalkettenreaktion ein Wasserstoffatom durch die verschiedenen Zinnhydride übertragen. Die entscheidende, stereodifferenzierende Wechselwirkung zwischen Donor und Substrat erfolgt ausschließlich bei dieser Übertragung und ist nur von sterischen Faktoren beeinflusst.

Die Enantioselektivität der Reduktionen des Bromesters **25** durch die phenylethylaminsubstituierten Zinnhydride (*S*)-**17**, (*S,S*)-**5**, (*R,R*)-**7** und die in Position 6 bzw. 4 mit dem 1-Aminoindanliganden verknüpften Verbindungen (*S*)-**13** und (*R*)-**15** war sehr gering bis unselektiv. Die große konformative Freiheit der phenylethylaminsubstituierten Zinnhydride (*S*)-**17**, (*S,S*)-**5** und (*R,R*)-**7** führte zu nur geringen Enantiomerenüberschüssen.

Die Synthese des 7-[(*S*)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnhydrids (*S*)-**11** gelang über das erstmals als chiraler Ligand für Zinnhydride genutzte (*S*)-(7-Chlorindan-1-yl)-dimethylamin (**3**). Die Selektivität von (*S*)-**11** bei Raumtemperatur war nur gering. Allerdings konnte durch Durchführung der Reaktion bei 0 °C die vorher fast unselektive Reduktion auf einen Wert von fast 10% *ee* (*er* = 54.1 : 45.9) gebracht werden. Bei -20 °C wurden sogar 33% *ee* (*er* = 66.5 : 33.5) erreicht.

Durch die erstmalige Synthese von Neopentyltriphenylzinn (**18**) und Neopentylphenylzinndichlorid (**19**) wurde das (*R*)-4-Neopentyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin (*R*)-**22** zugänglich. Dieses Zinnhydrid zeigte bei der Wasserstoffübertragung auf den Bromester **25** Enantioselektivitäten zwischen 17% *ee* (*er* = 41.7 : 58.3) bei Raumtemperatur und 29% *ee* (*er* = 35.6 : 64.4) bei -30 °C.

Anhand eines Modells konnte erklärt werden, welches Enantiomer von **26** bevorzugt durch (*S*)-**11** bzw. (*R*)-**22** gebildet wird. Unter Zuhilfenahme berechneter Strukturen dieser Zinnverbindungen und des Esterradikals konnten die sterischen Wechselwirkungen im Übergangszustand der Wasserstoffübertragung beschrieben werden. Die beobachteten Enantioselektivitäten der Zinnhydride (*S*)-**11** und (*R*)-**22** konnten in Richtung, Größe und Temperaturabhängigkeit vom Modell bestätigt werden.

## 2 Einleitung

Freie kohlenstoffzentrierte Radikale wurden nach ihrer Entdeckung durch Moses Gomberg<sup>[1]</sup> vor gut 100 Jahren zunächst nur als ungewöhnliche Randerscheinung der organischen Chemie zur Kenntnis genommen. Mit zunehmendem Wissen über diese Spezies der reaktiven Zwischenstufen zeigte sich aber ihr großer Nutzen bei vielfältigen selektiven organischen Reaktionen, so daß neben ionischen und pericyclischen Reaktionen stereoselektive Radikalreaktionen<sup>[2]</sup> ein wichtiges Werkzeug für viele Chemiker geworden sind.

Während des letzten Vierteljahrhunderts lag der Schwerpunkt der Forschung auf diastereoselektiven Radikalreaktionen<sup>[3,4]</sup>, und erst in den letzten fünf Jahren wurden Beispiele für enantioselektive Radikalreaktionen mit hoher Selektivität bekannt.<sup>[5]</sup>

Überwiegend handelt es sich dabei um substrat- bzw. auxiliarkontrollierte Reaktionen, bei denen ein kovalent oder komplex am Radikal gebundenes, chirales Auxiliar in einer diastereoselektiven Elementarreaktion die Konfiguration des neu zu bildenden stereogenen Zentrums kontrolliert. In einem Folgeschritt wird diese chirale Hilfsgruppe wieder abgespalten, so daß letztendlich unter Freisetzung des chiralen Auxiliars das nicht-racemische Produkt entsteht. Diese Substratkontrolle des Reaktionsverlaufs läßt sich beispielsweise realisieren, indem das Substrat vor einer Radikalreaktion durch eine chirale Lewis-Säure komplexiert wird. Diese Reaktion zwischen einem achiralen Reagenz und einem chiralen Substrat ist dann insgesamt enantioselektiv, die zwischenzeitlich gebildeten diastereomeren Komplexe werden nicht isoliert.

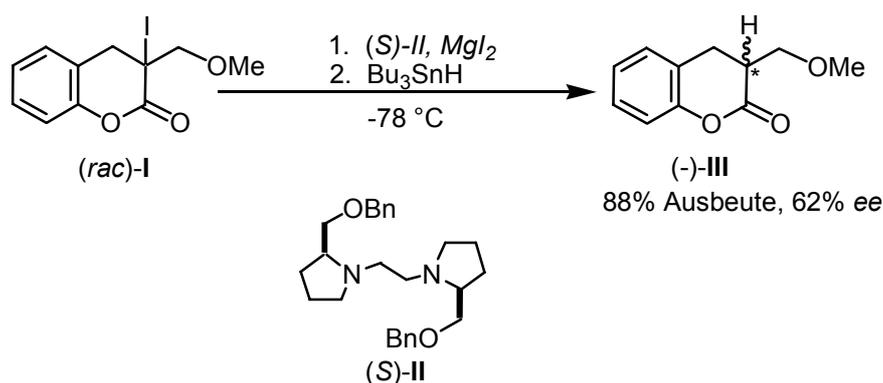
Häufig ist bei auxiliarkontrollierten Reaktionen aber ein separater chemischer Schritt zur Abspaltung der induzierenden, chiralen Gruppe erforderlich. Die Produkte werden zunächst auf der Stufe der diastereomeren Komplexe isoliert und dann weiter behandelt. Es handelt es sich somit insgesamt um diastereoselektive Prozesse.<sup>[6]</sup>

Weniger verbreitet sind Reaktionen, die ein chirales Reagenz nutzen, um direkt in einer bimolekularen enantioselektiven Elementarreaktion zu einem enantiomerenangereicherten oder besser enantiomerenreinen Produkt zu führen. Ein solches Reagenz unterscheidet direkt zwischen den beiden enantiotopen Seiten eines prochiralen

Radikals. Nur die verschiedenen möglichen Übergangszustände einer solchen Reaktion sind diastereomer, und die Stereoinduktion ist ausschließlich reagenzkontrolliert. Das Reagenz kann im Übergangszustand die Vorder- und Rückseite des Substrates unterscheiden. Bei diesem Reaktionstyp ist es wünschenswert, daß das aus dem Reagenz gebildete Folgeprodukt regeneriert werden kann, um wiederverwendet zu werden oder gar eine katalytische Reaktionsführung zu erlauben.

Trialkyl- und Triarylzinnhydride sind Träger vieler Radikalreaktionen und nehmen einen wichtigen Platz in der präparativen Radikalchemie ein.<sup>[7]</sup> Die im folgenden aufgeführten Beispiele enantioselektiver homolytischer Reaktionen zeigen, daß Zinnverbindungen die zentralen Reagenzien sind, obwohl es Bestrebungen gibt, die „Tyrannei des Zinns“<sup>[8]</sup> in der Radikalchemie zu vermeiden bzw. zu verringern und auf zinnfreie Reagenzien zurückzugreifen.

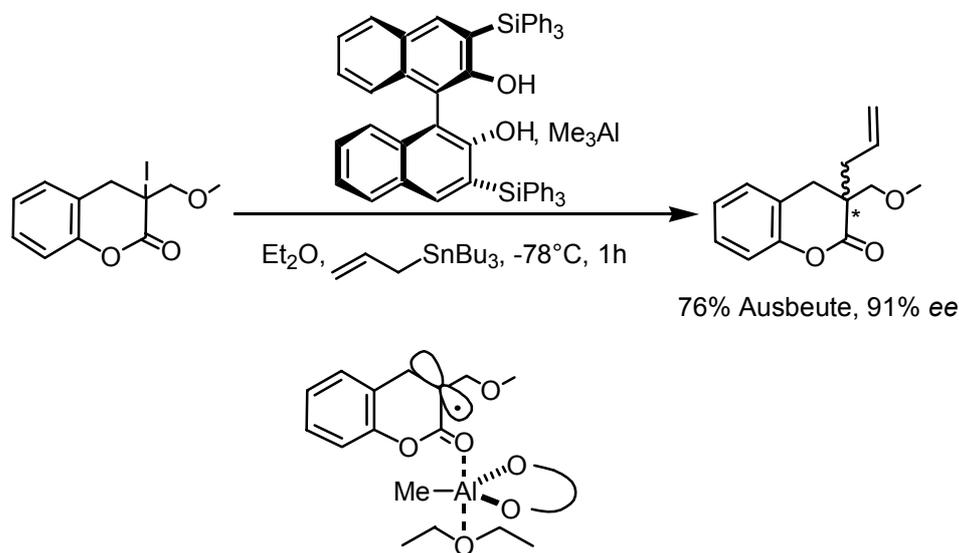
Ein Beispiel einer substratkontrollierten enantioselektiven Radikalreaktion ist in Abb. 2.1 dargestellt. *Hoshino*<sup>[9]</sup> gelang es, das kohlenstoffzentrierte Radikal, das sich in  $\alpha$ -Position zur Carbonylfunktion des Dihydrocumarinderivates **I** leicht erzeugen läßt, durch vorherige Komplexierung mit einer in situ erzeugten chiralen Lewis-Säure und nachfolgender Wasserstoffatomübertragung durch Tributylzinnhydrid enantioselektiv abzufangen. So konnten Enantiomerenüberschüsse bis zu 62% *ee* bei Ausbeuten bis 88% erzielt werden.



**Abb. 2.1:** Enantioselektive H-Übertragung unter Bildung eines Komplexes des Substrates mit einer in situ erzeugten chiralen Lewis-Säure.<sup>[9]</sup>

Neben dem  $C_2$ -symmetrischen Bisaminoether (*S*)-**II**, der sich von der natürlich vorkommenden Aminosäure (*S*)-Prolin ableitet, und Magnesiumiodid wurden systematisch noch weitere chirale Liganden (Amine, Imine) und Lewis-Säuren wie  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZnI_2$ ,  $AlCl_3$  und  $Eu(tfc)_3$  untersucht, aber keine selektivere Kombination gefunden. Eine Einschränkung dieser Methode ist die Notwendigkeit von mindestens zwei Koordinationsstellen für die chirale Lewis-Säure am Substrat. Wird bei dem Substrat **I** die Methoxymethylgruppe durch eine Methylgruppe ersetzt und mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs die zweite Koordinationsstelle entfernt, sinkt die Selektivität der Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen auf 30% *ee*.<sup>[10]</sup> Die Chelatisierung der Lewis-Säure von Seiten des Substrates ist in diesem Fall also für die Stereodifferenzierung essentiell, da nur so ausreichend rigide Komplexe für diese im produktbildenden Schritt diastereoselektive Reaktion gebildet werden können.

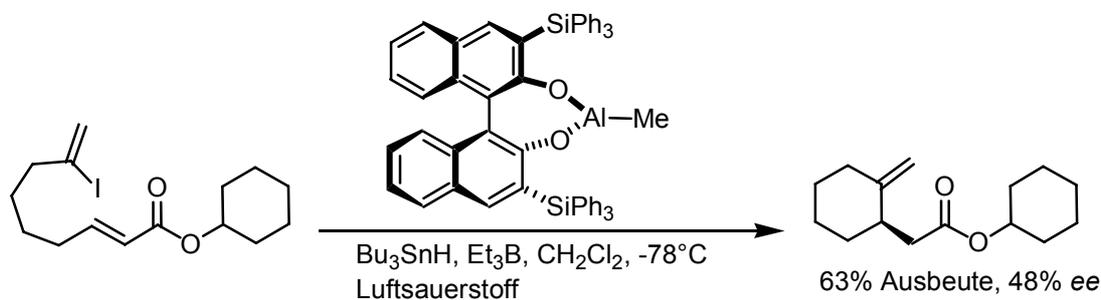
Eine interessante Variante dieser Reaktion, die zur Bildung eines quartären Kohlenstoffatoms führt, ist die auch von *Hoshino*<sup>[11]</sup> vorgestellte Allylierung des schon bei der Wasserstoffübertragung als Substrat genutzten Cumarinderivates (Abb. 2.2).



**Abb. 2.2:** Am Beispiel einer durch eine chirale Lewis-Säure katalysierten Allylübertragung auf ein Iodcumarin zeigt *Hoshino* die direkte Vergleichbarkeit des Reaktionsprinzips der Wasserstoff- und der Allylübertragung. Unten ist der für die Selektivität verantwortliche Komplex aus Substratradikal, Lewis-Säure und Diethylether dargestellt.<sup>[11]</sup>

Am Anfang dieser Reaktion steht die *in situ* Generierung einer chiralen Lewis-Säure aus Trimethylaluminium und 3,3'-Bis-Triphenylsilyl-[1,1']binaphthyl-2,2'-diol. Es wurde gezeigt, daß die asymmetrische Induktion auch mit nur einer Koordinationsstelle am Molekül möglich ist bzw. in diesem Fall nur hohe Selektivitäten erzielt werden können, wenn das Substrat die Lewis-Säure nicht chelatisiert. Erst der Zusatz von stöchiometrischen Mengen Diethylether führte zu einer Steigerung des Enantiomerenüberschusses im Produkt von 27% auf 91% *ee*. Die ausschließliche Koordination der Lewis-Säure an das Cumarinderivat über den Carbonylsauerstoff dieses Lactons, wie im Modell in Abb. 2.2 dargestellt, wurde durch Kontrollexperimente bewiesen.

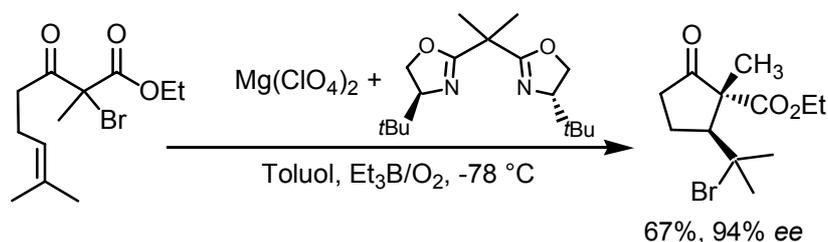
Das durch die Triphenylsilylgruppen sehr sperrige chirale Binol kann auch bei enantioselektiven Cyclisierungen genutzt werden.<sup>[12]</sup> Der sterische Einfluß des chiralen Lewis-Säurekomplexes (vgl. Abb. 2.3) erzwingt vom Radikalintermediat eine Vorzugskonformation, die zur selektiven Produktbildung führt. Es zeigt sich, daß ein großer Überschuß an Lewis-Säure (hier vierfach) nötig ist, um die maximale Stereoselektivität der Reaktion von 48% *ee* bei 63% Ausbeute zu erzielen.



**Abb. 2.3:** Radikalische enantioselektive Cyclisierung unter Verwendung einer sehr sperrigen chiralen Lewis-Säure.<sup>[12]</sup>

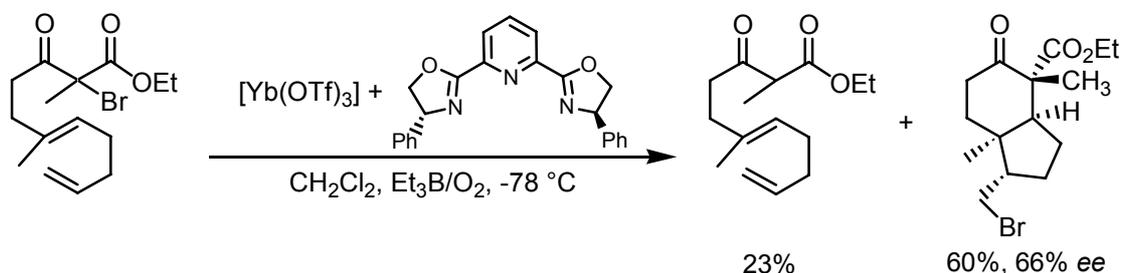
Generell sind Lewis-Säure katalysierte Radikalreaktionen sehr gut zur stereoselektiven C-C-Bindungsknüpfung beim Aufbau von Ringsystemen geeignet. Yang stellte Reaktionssysteme vor, bei denen einer enantioselektiven Cyclisierung noch eine Bromatomübertragung<sup>[13]</sup> folgt. In Abbildung 2.4 ist das Reaktionsschema einer solchen Cyclisierung dargestellt. Die Umsetzung eines ungesättigten  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -ketoesters in Anwesenheit von Magnesiumperchlorat und einem chiralen Bisoxazolin führt selektiv zu nur einem Enantiomer eines in 2,3-Stellung funktionalisierten Cyclopentanon-

derivats. Diese Verbindung wird mit 94% *ee* bei 67%iger Ausbeute erhalten. Im Verlauf der Reaktion wird zunächst die Brom-Kohlenstoffbindung des durch die chirale Lewis-Säure komplexierten Substrates homolytisch gespalten. Einer 5-*exo* Cyclisierung folgt dann die Übertragung eines Bromatoms durch ein weiteres Substratmolekül, wodurch das Produkt gebildet und die Radikalkettenreaktion weiter getragen wird. Diese Reaktion kommt ohne Zinnreagenzien als Träger der Kettenreaktion aus. Darüber hinaus steht das Bromatom noch für weitere Funktionalisierungen des Produktes zur Verfügung.



**Abb. 2.4:** Ein Beispiel einer zinnfreien enantioselektiven radikalischen Atomübertragungs-Cyclisierungsreaktion<sup>[13]</sup> in Anwesenheit einer chiralen Lewis-Säure.

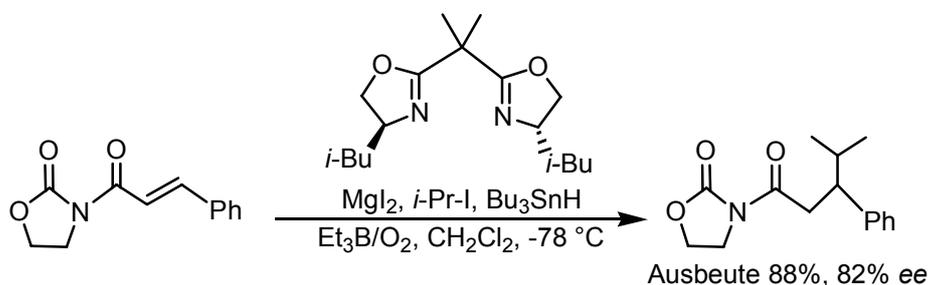
Aufbauend auf diesen Ergebnissen gelang es *Yang* jüngst, die erste enantioselektive radikalische Tandemcyclisierung<sup>[14]</sup> zu realisieren. Unter vergleichbaren Bedingungen (vgl. Abb. 2.5) wie zuvor bei der Monocyclisierung kann ein zweifach ungesättigter  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -ketoester in Gegenwart eines Lewis-sauren chiralen Ytterbiumtriflat/Bisoxazolin-Komplexes unter Knüpfung von zwei neuen C-C-Bindungen cyclisiert werden.



**Abb. 2.5:** Die erste enantioselektive radikalische Tandemcyclisierung. Bei der Lewis-Säure katalysierten Cyclisierung eines zweifach ungesättigten  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -ketoesters wird aber auch das Enthalogenerungsprodukt des Substrates gebildet.<sup>[14]</sup>

Nach der Bildung des Substratradikals durch Abstraktion des  $\alpha$ -Bromatoms, einer 6-*endo*- und einer 5-*exo*-Cyclisierung erfolgt auch bei diesem System die Produktbildung durch Übertragung eines Bromatoms durch ein weiteres Substratmolekül. Neben dem Tandemcyclisierungsprodukt entsteht noch das Enthalogenerungsprodukt des Substrates in erheblichem Maße. Beim Einsatz anderer Lewis-Säuren können auch Monocyclisierungsprodukte isoliert werden.

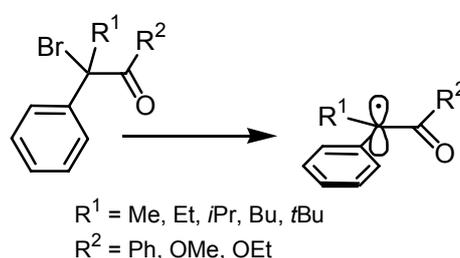
Die Erfahrungen bei diastereoselektiven Lewis-Säure-unterstützten radikalischen Additionen führten *Sibi* und *Porter* zu Reaktionssystemen aus zweizähligen Lewis-Säuren in Kombination mit einem achiralen Oxazolidinon (vgl. Abb. 2.6) und einem chiralen Liganden.<sup>[15]</sup> Durch ein einfaches C<sub>2</sub>-symmetrisches Bisoxazolin und die Lewis-Säure Magnesiumiodid wird ein Oxazolidinon so komplexiert, daß die folgende Isopropylradikaladdition selektiv verläuft. Allerdings sinken die chemische Ausbeute und die Selektivität der Reaktion von 88% und 82% *ee* auf 57% und 40% *ee* ab, wenn unterstöchiometrische Mengen der chiralen Lewis-Säure genutzt werden.



**Abb. 2.6:** Beispiel einer radikalischen Addition von *Sibi* und *Porter*<sup>[15]</sup>, die unter Kontrolle einer Lewis-Säure in Kombination mit einem chiralen Amin zur enantioselektiven Produktbildung führt.

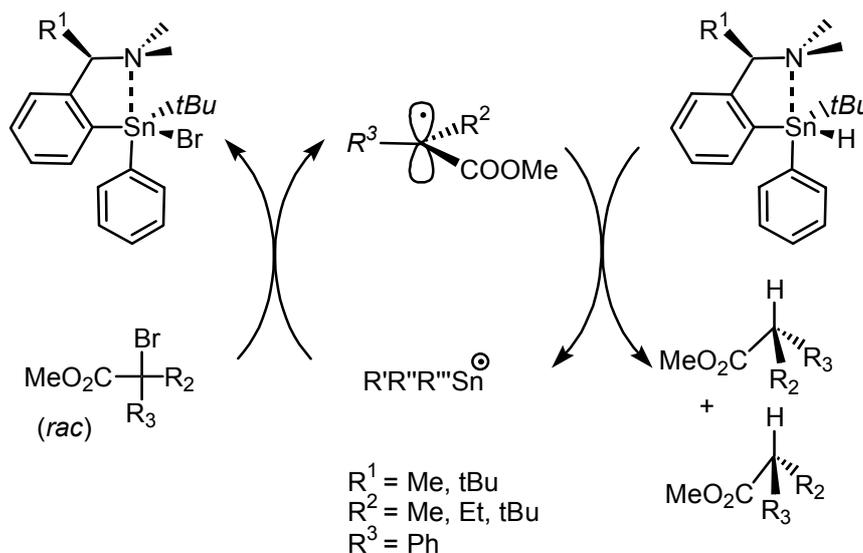
Dieses Reaktionsprinzip wurde von *Sibi* durch geringe strukturelle Variation des chiralen Liganden<sup>[16]</sup> weiter verbessert, so daß sich diese Addition auch mit katalytischen Mengen chiraler Lewis-Säure in höherer Ausbeute (bis 93%) und Selektivität (bis 97% *ee*) durchführen läßt.

Viele Beispiele der reagenzkontrollierten enantioselektiven Reaktionen haben sehr ähnliche Substrate (vgl. Abb. 2.7), wenn die enantioselektive Wasserstoffübertragung durch chirale Zinnhydride im Mittelpunkt des Interesses steht. Aus racemischen  $\alpha$ -halogenierten Acylderivaten werden zunächst trigonal-planare  $\pi$ -Radikale erzeugt, die dann von einem chiralen Donormolekül abgefangen werden. *Curran* nutzte 2-Brom-1,2-diphenylpropan-1-on<sup>[17]</sup> als Radikalvorläufer. *Schwarzkopf*, der erstmals<sup>[18]</sup> über enantioselektive radikalische Wasserstoffübertragungen von chiralen Zinnhydriden auf prochirale Radikale berichtete, nutzte wie auch *Schiesser*  $\alpha$ -Bromphenylelessigsäureester.



**Abb. 2.7:** Typische Substrate bei reagenzkontrollierten enantioselektiven Wasserstoffübertragungen. Aus  $\alpha$ -halogenierten Carbonylverbindungen werden im Verlauf der Reaktion prochirale planare  $\pi$ -Radikale gebildet.

*Schwarzkopfs* Arbeit<sup>[19]</sup> zeigte, daß die Wasserstoffübertragung von chiralen Donoren auch dann enantioselektiv verlaufen kann, wenn die stereochemische Kontrolle der Reaktion ausschließlich im Übergangszustand der Wasserstoffübertragung erfolgt. Die Umsetzung verläuft auch hier nach einem Radikalkettenmechanismus, der in Abbildung 2.8 dargestellt ist.

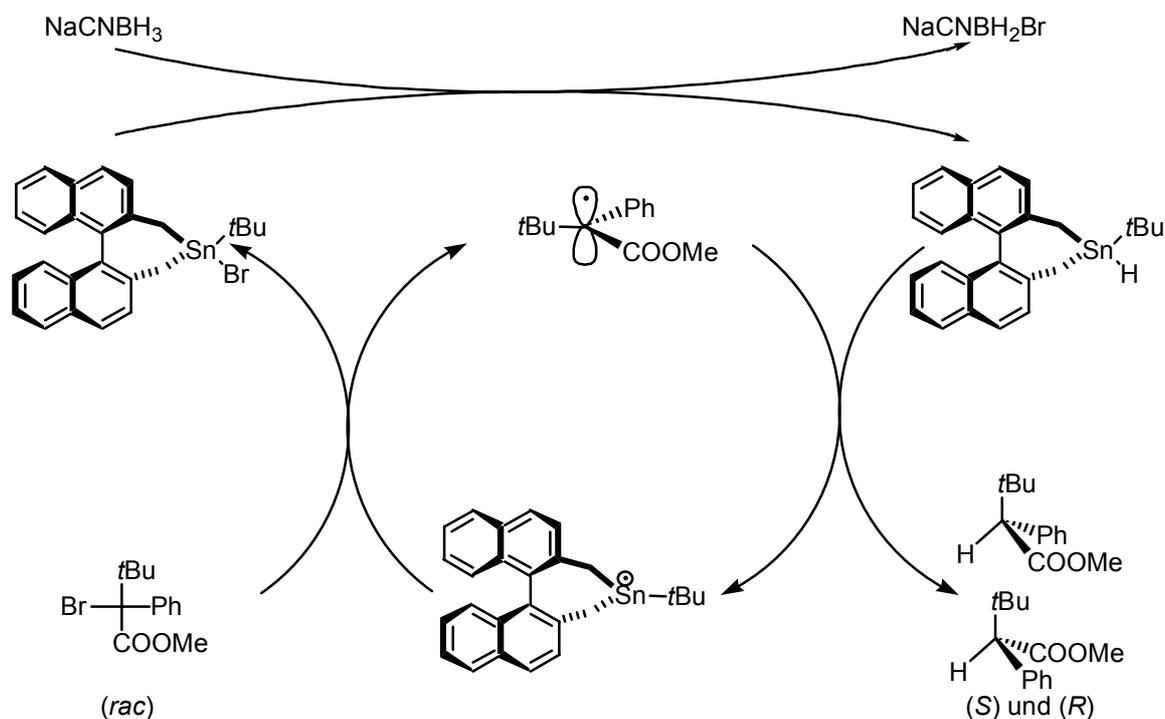


**Abb. 2.8:** Radikalkettenmechanismus der Reduktion von  $\alpha$ -Bromestern durch chirale Zinnhydride.<sup>[19]</sup>

Allerdings konnte *Schwarzkopf* keine stereochemisch einheitlichen Donoren einsetzen. Im Verlauf der Synthesesequenz der Zinnhydride werden durch den Aufbau eines zweiten stereogenen Zentrums am Zinn Diastereomergemische gebildet, die sich nicht trennen lassen. Daher wurden bei den Reduktionen der Halogenester immer Gemische von Wasserstoffdonoren eingesetzt, die sich hinsichtlich der Konfiguration am Zinn unterschieden. In Abb. 2.8 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Diastereomer des Donors dargestellt.

Durch den Einsatz dieser Diastereomergemische wird die Selektivität der Reaktion begrenzt, denn es ist davon auszugehen, daß die Stereodifferenzierung der Wasserstoffatomdonoren gegenläufig ist oder nur ein Diastereomer selektiv reduziert. Der seitendifferenzierende Effekt der Zinnreagenzien ist offensichtlich, doch mit maximal  $er = 63 : 37$  nicht befriedigend. Doch ergab eine detaillierte Analyse der Ergebnisse, daß eines der Diastereomere völlig unselektiv wirkt, während für das andere Enantiomerenüberschüsse von bis zu 90%  $ee$  berechnet wurden.

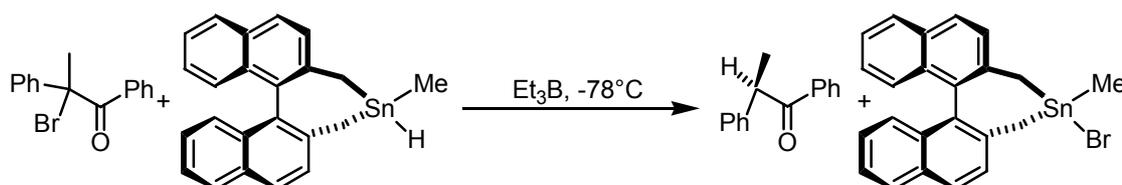
Das Potential enantiomerenreiner konformativ fixierter Zinnhydride zeigte kürzlich *Blumenstein*<sup>[20]</sup>, der erstmals ein Zinnhydrid mit einer  $C_2$ -symmetrischen Binaphthyl-einheit synthetisierte und zur radikalischen Reduktion prochiraler Radikale einsetzte (vgl. Abb. 2.9).



**Abb. 2.9:** Mit diesem (*R*)-konfigurierten Zinnhydrid konnte *Blumenstein* sowohl bei stöchiometrischer als auch katalytischer Reaktionsführung Enantioselektivitäten bis  $er = 76 : 24$  erzielen.<sup>[20]</sup>

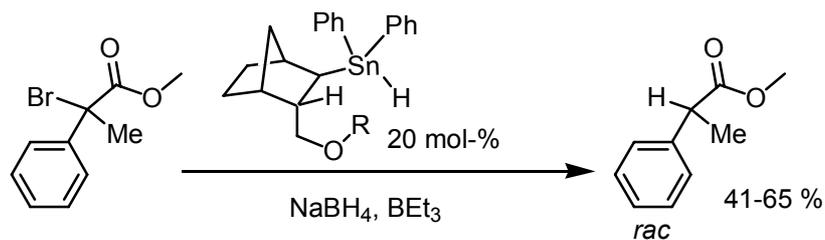
In exzellenter chemischer Ausbeute (93%) konnte bei der Reduktion von  $\alpha$ -Brom-*tert*-butyl-phenyllessigsäuremethylester mit dem (*R*)-Enantiomer des (2,2'-Dimethyl-1,1'-Binaphthyl)-*tert*-butylzinnhydrides ein deutlicher Überschuss des (*S*)-konfigurierten Carbonsäureesters von  $er = 76 : 24$  erzielt werden. Beim Einsatz des (*S*)-konfigurierten Zinnhydrides kehrten sich die Verhältnisse um. Bemerkenswert an dieser Reaktion ist weiterhin, daß das Zinnhydrid auch in katalytischen Mengen (1 mol-%) ohne nennenswerten Selektivitätsverlust einsetzbar ist. Zur „*in situ*“-Regeneration des Wasserstoffdonors wird  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  zugesetzt.

*Curran*<sup>[17]</sup> stellte zeitgleich eine Variante dieses Systems (Abb. 2.10) vor, wobei sich das eingesetzte Zinnhydrid nur durch den Alkylsubstituenten am Zinn unterscheidet. Die geringere sterische Wechselwirkung der kleineren Methylgruppe im Gegensatz zu *Blumensteins tert*-Butylgruppe äußert sich dann auch in geringerer Selektivität (41% *ee*). Die chemischen Ausbeuten bei dem von *Curran* ausgewählten Substrat waren unter 50%. Eine katalytische Variante dieser Reaktion wurde nicht vorgestellt.



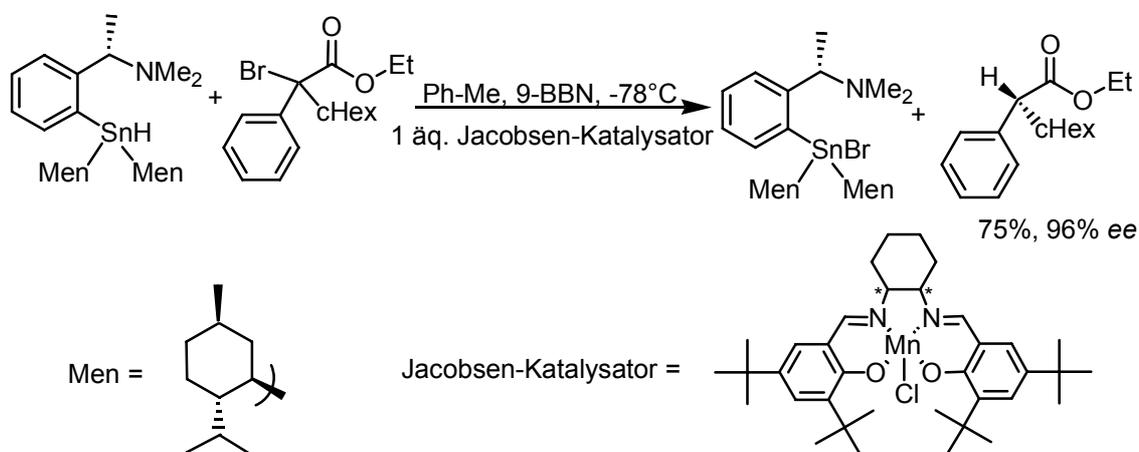
**Abb. 2.10:** *Curran*<sup>[17]</sup> stellte zeitgleich mit *Blumenstein* ein Zinnhydrid mit helicaler  $C_2$ -symmetrischer Einheit vor, das aber unter vergleichbaren Bedingungen schlechtere Selektivität zeigte.

Schon früher ist die katalytische Reaktionsführung radikalischer Reduktionen und Additionen von Alkylhalogeniden<sup>[21,22]</sup> untersucht worden. Wie zuvor beschrieben (vgl. Abb. 2.9) ist dies erstmals von *Blumenstein* auf enantioselektive radikalische Atomübertragungsreaktionen übertragen worden. Der Einsatz von katalytischen Mengen eines Zinnhydrids und Natriumcyanoborhydrid zur Regeneration des Zinnreagenzes scheint ein allgemeines und leicht auf viele Reaktionen zu übertragenes Prinzip zu sein. Doch weder *Schwarzkopf*<sup>[23]</sup> noch *Thomas*<sup>[24]</sup> gelang es, ihre Zinnhydride unter Erhalt der Selektivität katalytisch einzusetzen. *Thomas* fand durch seine Diels-Alder-Addukte zwar einen interessanten Weg zu chiralen Zinnhydriden, konnte aber in Reduktionsexperimenten von 2-Brom-2-phenylpropionsäuremethylester keine Enantiomerenüberschüsse beobachten (Abb. 2.11). Es ist allerdings anzumerken, daß Natriumborhydrid zur Regeneration des Donors genutzt wurde. Die guten Ergebnisse *Blumensteins*<sup>[28]</sup> bei katalytischer Wasserstoffübertragung durch ein Zinnhydrid wurden mit Natriumcyanoborhydrid erzielt. Beide Borverbindungen vermögen gleichermaßen Zinnhalogenide zu reduzieren.<sup>[21,22]</sup>



**Abb. 2.11:** Versuch einer katalytischen enantioselektiven Wasserstoffübertragung. Bei der gewählten Reaktionsführung war keine Selektivität zu beobachten.<sup>[24]</sup>

Unter Verwendung von Zinnhydriden, die von Menthol abgeleitete Substituenten als chirale Liganden tragen, und dem äquimolaren Zusatz sehr sperriger Lewis-Säuren wie Zirconocendichlorid oder *Jacobsens* Mangan-Salenkomplex<sup>[25]</sup> konnten auf verschiedene alkylierte  $\alpha$ -Bromphenyllessigsäureethylester in guten Ausbeuten (75%) und exzellenten Selektivitäten (bis 96% *ee*) Wasserstoffatome übertragen werden.<sup>[26]</sup>



**Abb. 2.12:** Eine Variante<sup>[26]</sup> der enantioselektiven Wasserstoffübertragung, bei der die geringe Wechselwirkung und damit die Selektivität zwischen Zinnreagenz und Substrat durch eine extrem sperrige Lewis-Säure (*Jacobsens* Katalysator<sup>[25]</sup>) erhöht wird.

*Schiesser* (Abb. 2.12) nutzte das von ihm für radikalische Tieftemperaturreaktionen entwickelte 9-BBN-Initiatorsystem<sup>[27]</sup> in Kombination mit äquimolaren Lewis-

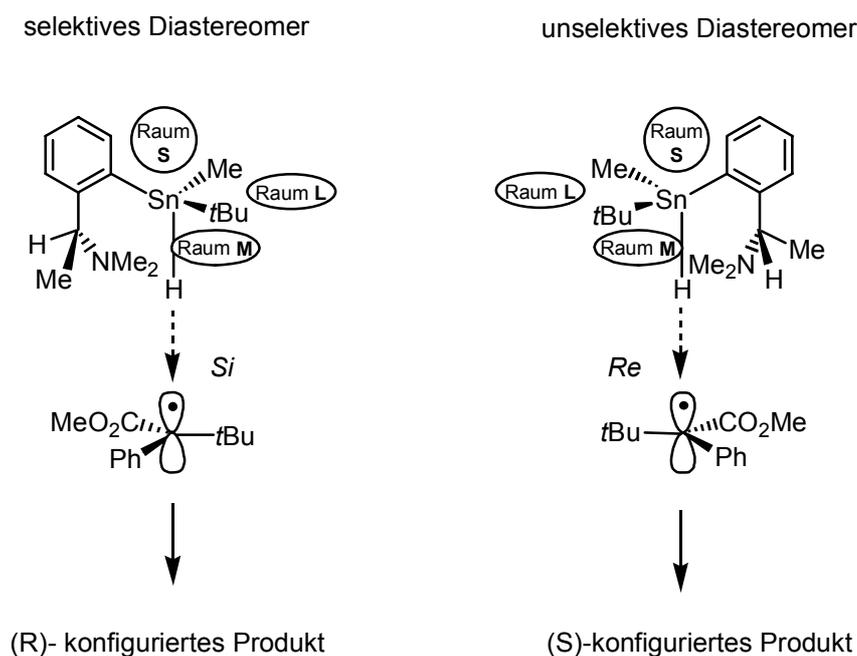
Säuremengen, um die seitendifferenzierende Wirkung dieser sonst wenig selektiven Zinnhydride zu erhöhen. Bei unterstöchiometrischer Komplexbildung des Substrates sinkt die Selektivität auf die auch von *Blumenstein*<sup>[28]</sup> für analoge Menthylverbindungen gefundenen Werte von 5-10% *ee*. Die Höhe der Selektivität ist ausschließlich vom Raumanpruch der Lewis-Säure abhängig. Etwaig vorhandene Stereoinformation, wie bei dem Mangan-Salenkomplex, hat keinen Einfluß auf die Richtung der Selektivität. Dies wurde durch den Einsatz beider Enantiomere des Reagenzes überprüft und stets nur das (*S*)-konfigurierte Produkt erhalten.

Die Wirkungsweise von Zinnhydriden als selektive Reduktionsmittel beschreibt *Hayen*<sup>[19,29]</sup> mit einem anschaulichen Modell für den Übergangszustand der Wasserstoffübertragung. Anhand von diastereomeren Zinnhydriden, die zur Reduktion genutzt wurden, wird sowohl ein allgemeines Modell für die Wasserstoffübertragung eines Zinnhydrides auf ein prochirales Radikal aufgestellt, als auch in diesem speziellen Fall die unterschiedliche Selektivität der sich in der Konfiguration am Zinn unterscheidenden Reagenzien erklärt. Es verdeutlicht, warum das hier im Überschuß vorliegende Diastereomer unselektiv wirkt und erklärt die Situation anhand des von *Hayen* synthetisierten 2-[(1-(*S*)-Dimethylaminoethyl)-phenyl]-*tert*-butyl-methylzinnhydrids bei der Reduktion von  $\alpha$ -Bromcarbonsäureestern.

Grundlage dieses Modells ist die Annahme, daß der Aminoligand allenfalls schwach koordinierend auf das Zinnatom wirkt und somit eine tetragonale Geometrie des Zinnhydrides zu erwarten ist. Diese Ausrichtung der Substituenten wird durch die einzige Röntgenstruktur eines solchen Zinnhydrides<sup>[30]</sup> belegt.

Abbildung 2.13 illustriert die räumlichen Verhältnisse im Übergangszustand: In diesem Modell werden nicht die Liganden des Zinns, sondern die Räume dazwischen nach ihrer sterischen Beanspruchung eingeteilt. Raum  $\textcircled{S}$  erfährt die stärkste Beanspruchung, da jeweils die Dimethylaminogruppe in diese Richtung orientiert ist und befindet sich bei beiden Diastereomeren zwischen Methyl- und Phenylgruppe. Der Raum  $\textcircled{L}$  mit der niedrigsten sterischen Beanspruchung liegt zwischen *tert*-Butyl- und Methylgruppe. Der  $\textcircled{M}$ -Raum zwischen *tert*-Butyl- und Phenylligand des in Abbildung 2.13 links dargestellten Diastereomers ist stärker beansprucht als der des rechts abgebildeten

Wasserstoffdonors. Dieser Effekt entsteht durch die in diesen Raum weisende benzyliche Methylgruppe, die im anderen Diastereomer vom Zentrum des Moleküls weg in die Ebene des Phenylringes weist. Dies ist auch die Ursache für die größere Selektivität des links abgebildeten Diastereomers, das durch die Ausrichtung der betreffenden Methylgruppe in den  $\textcircled{M}$ -Raum hinein eine Vergrößerung des sterischen Unterschiedes zwischen  $\textcircled{M}$ - und  $\textcircled{S}$ -Raum erfährt.



**Abb. 2.13:** Übergangszustand bei radikalischen enantioselektiven Wasserstoffübertragungen nach *Hayen*.<sup>[29]</sup> Bei der Annäherung des planaren kohlenstoffzentrierten Radikals orientieren sich die verschiedenen großen Substituenten in die entsprechend passenden Räume des Zinnhydrides. Die sterische Beanspruchung dieser Räume wird durch die Reste am Zinn und deren Orientierung im Raum bestimmt.

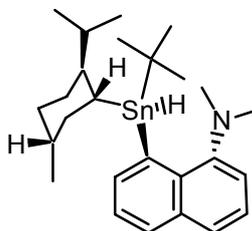
Daß es sich bei dem linken Diastereomer um das selektivere Reduktionsmittel handelt, welches das (*R*)-konfiguriertes Produkt bildet, wird von *Hayen* mit Hilfe der Umsatzabhängigkeit der Reaktionen gezeigt und bestätigt damit die größere Fähigkeit dieses Reagenzes zur seitendifferenzierenden Wechselwirkung mit dem Substrat. Das andere im Überschuß vorliegende Diastereomer hat relativ gesehen eine deutlich geringere Selektivität zu Gunsten des (*S*)-konfiguriertes Produktes.

Die Entwicklung und Verbesserung chiraler Zinnhydride als selektive Wasserstoffdonoren ist sinnvoll, da diese ausschließlich im Übergangszustand der Atomübertragung ohne kovalente oder koordinative Bindung zum Substrat stereodifferenzierend wirken. Reaktionen, die durch die Kombination von Lewis-Säure und chiraalem Auxiliar kontrolliert werden, zeigen zwar sehr hohe Enantioselektivitäten, erfordern aber mindestens einen komplexierbaren Substituenten im Substrat. Dennoch ist diese Art der Reaktionsführung bislang der am stärksten untersuchte Typ von enantioselektiven Radikalreaktionen.

Es ist wünschenswert, wenn die Wirksamkeit von chiralen Zinnhydriden als selektive Donoren untersucht werden soll, enantiomerenreine Reagenzien einzusetzen, die kein stereogenes Zentrum am Zinnatom aufweisen, um die zuvor beschriebene Problematik zu vermeiden.

Zur Synthese chiraler Zinnhydride können verschiedene Arten von chiralen Liganden genutzt werden. *Schwarzkopf*<sup>[23]</sup> und *Hayen*<sup>[29]</sup> bedienten sich der schon erwähnten Dimethylaminoorganylreste, wobei ihre Reagenzien sowohl am Zinnatom als auch in der Ligandensphäre ein stereogenes Zentrum besitzen. Die ersten Verbindungen dieser Art wurden von *Wassermann* und *Schumann*<sup>[31]</sup> dargestellt, um den Einfluß eines optisch aktiven Liganden auf ein von vier verschiedenen Substituenten umgebenes Zinnatom zu untersuchen. Bei diesen Verbindungen wurden die Terpene (-)-Menthyl und (-)-Bornyl als enantiomerenreine Liganden am stereogenen Zinnzentrum angebracht (Abb. 2.14). In diesem Zusammenhang gelang auch die bisher einzige röntgenkristallographische Vermessung eines Zinnhydrids, die des *tert*-Butyl-8-(dimethylamino)-naphthyl(-)-menthylzinnhydrids.<sup>[31]</sup> Die Geometrie des Moleküls erwies sich als verzerrt tetraedrisch, wobei das Stickstoffatom die von Menthylrest, Naphthylrest und Wasserstoff aufgespannte Fläche in *trans*-Position zur *tert*-Butylgruppe überdacht. Zwar liegt der Abstand zwischen Zinn und Stickstoff in der Größenordnung einer koordinativen Bindung (2.9 Å), was aber auf die Rigidität des 1,8-Naphthylsubstituenten zurückzuführen ist. Eine Analyse der Struktur zeigte, daß der Naphthylsubstituent nicht planar ist, sondern die Kohlenstoffatome 1 und 8 des Ringsystems ober- bzw. unterhalb der Ebene des Ringsystems liegen. Das Stickstoff-

und Zinnatom werden durch diesen Substituenten enger zusammengeklammert als es die Van-der-Waals-Radien<sup>[32]</sup> eigentlich zulassen.

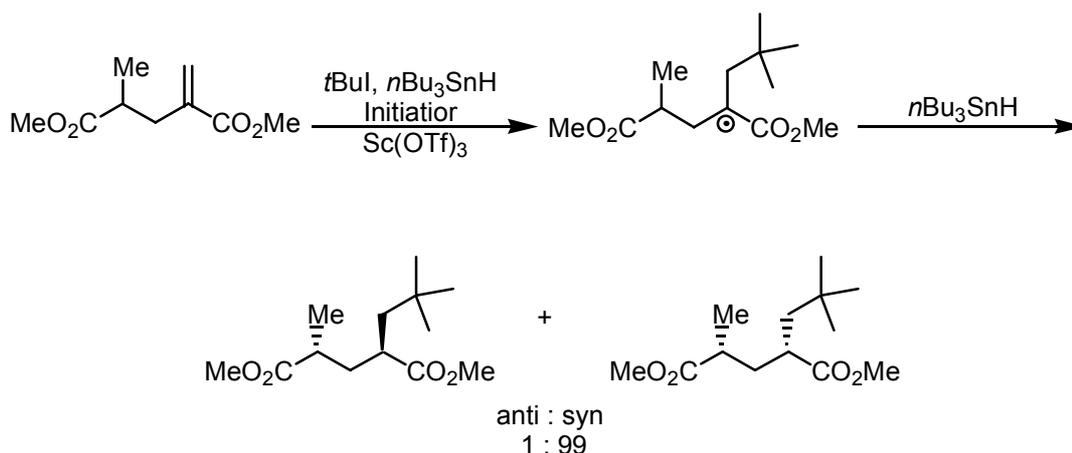


**Abb. 2.14:** Von *Schumann* und *Wassermann*<sup>[30,31]</sup> röntgenkristallographisch untersuchtes Zinnhydrid, dessen Naphthylsystem nicht planar ist. Diese Verbindung zeigte keine Enantioselektivität in Radikalreaktionen.

Diese Zinnhydride erwiesen sich jedoch bei einem Einsatz chiralen in radikalischen Reduktionen racemischer Alkylhalogenide als unselektiv.

Schwache Selektivität zeigten Zinnhydride, die ausschließlich chirale Terpene als Liganden tragen, wenn sie ohne weitere Auxiliare<sup>[26]</sup> eingesetzt werden. Sowohl *Schiesser*<sup>[33]</sup>, als auch *Blumenstein*<sup>[28]</sup> und *Schwarzkopf*<sup>[23]</sup> synthetisierten Menthylzinnverbindungen, die einen oder zwei chirale Terpenreste und Alkyl- oder Arylgruppen neben dem Wasserstoff tragen. Keine dieser Verbindungen zeigte bei Untersuchungen an den gängigen Mustersystemen der  $\alpha$ -Bromphenyllessigsäureester größere Enantioselektivitäten.

Besonders hohe Selektivität zeigten bisher cyclische Systeme mit Binaphthyleinheiten. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Entwicklung neuer chiraler Zinnhydride ist daher die Gestaltung der unmittelbaren Umgebung des Zinnatoms. Dies kann durch die Auswahl geeigneter Alkyl- oder Arylreste geschehen, die im Verlauf der Atomübertragung mit dem Substrat sterisch wechselwirken. *Hayen*<sup>[34,35]</sup> hat systematisch die Wirkung sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Alkylreste in radikalischen Additionsreaktionen untersucht.

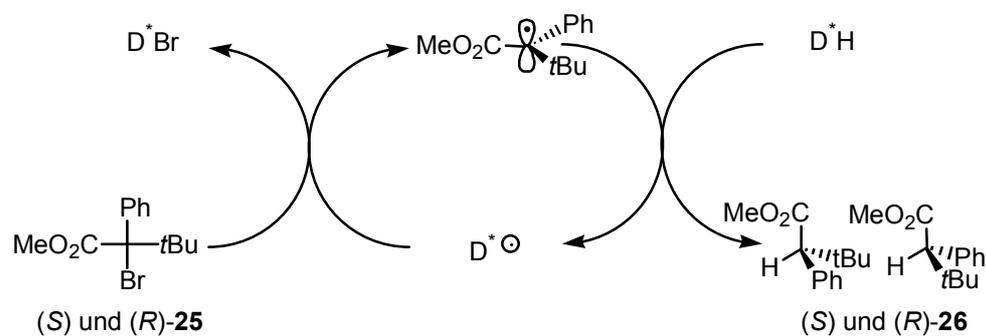


**Abb. 2.15:** 1,3-Diastereoselektive Addition<sup>[34]</sup> von Alkylhalogeniden an 2-Methyl-4-methylglutarsäuredimethylester. Auf das Adduktradikal wird selektiv ein Wasserstoffatom vom achiralen Donor übertragen. Die größte Selektivität wurde bei der Addition von *tert*-Butyliodid erzielt, bei der eine Neopentylfunktion vor der Wasserstoffübertragung gebildet wird. Es werden Racemate der jeweiligen *syn*- und *anti*-Produkte gebildet. Zur Vereinfachung ist jeweils nur ein Enantiomer dargestellt.

Bei der Additions-Übertragungsreaktion verschiedener Alkylhalogenide und 2-Methyl-4-methylglutarsäuredimethylester wurden die intermediär entstehenden Adduktradikale 1,3-diastereoselektiv durch Wasserstofftransfer von Tributylzinnhydrid abgefangen. Bei dieser 1,3-Induktion handelt es sich im Sinne der Einleitung dieser Arbeit um eine substratkontrollierte stereoselektive Wasserstoffübertragung. Diese Situation ist in Grundzügen vergleichbar mit der in dieser Arbeit untersuchten Wasserstoffübertragung durch chirale Donoren. Die stärkste Selektivität der Wasserstoffübertragung wurde bei der Addition von *tert*-Butyliodid an die Methylengruppe des Glutarates zu einer Neopentylfunktion beobachtet. Die Stereoinformation wird bei der 1,3-Induktion allerdings vom Substrat getragen, das mit einem achiralen Donor reagiert. *Hayen* konnte so Diastereomerenverhältnisse von 1 : 99 erreichen, wobei der Glutarester zusätzlich noch durch eine Lewis-Säure wie zum Beispiel Scandiumtriflat komplexiert wurde (vgl. Abb. 2.15).

### 3 Aufgabenstellung

Basierend auf den ersten richtungsweisenden Publikationen zum Thema der enantioselektiven Wasserstoffübertragung durch Trialkylzinnhydride, bestand die Aufgabe der im folgenden dargestellten Arbeiten darin, neue chirale Wasserstoffdonoren zu synthetisieren und deren Potential als radikalische H-Donoren anhand der Reduktion des 2-Brom-2,3,3-trimethylbutansäuremethylesters (**25**) zu prüfen.



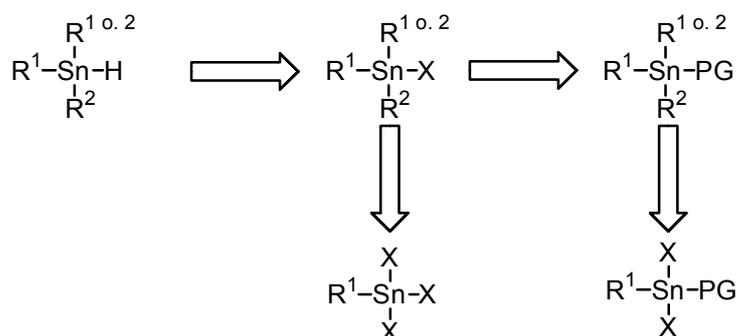
**Abb. 3.1:** Allgemeines Schema der zu untersuchenden radikalischen Wasserstoffübertragungsreaktion.

Auf der Basis von Dimethyl-(1-phenyl-ethyl)-amin, Indan-1-yl-dimethylamin und 2,2'-Dimethyl-[1,1']-binaphthyl sollten Zinnhydride synthetisiert werden, die neben diesen chiralen Resten noch sperrige Alkylsubstituenten wie *tert*-Butyl- oder Neopentylgruppen tragen. Auf ein weiteres stereogenes Zentrum am Zinnatom der Hydride, also Verbindungen, die potentiell Diastereomere bilden können, sollte verzichtet werden.

## 4 Ergebnisse

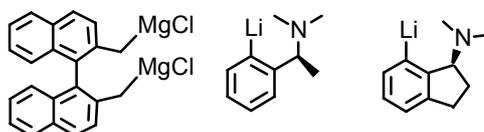
### 4.1 Synthese der Zinnhydride

Chirale Organozinnverbindungen wurden bislang nicht in erster Linie als Reagenzien für stereoselektive Synthesen untersucht, sondern häufig aus Interesse an der Stereochemie dieses Verbindungstyps hergestellt.<sup>[36]</sup> Die Eigenschaften chiraler Zinnverbindungen sind intensiv untersucht worden, wobei sie entweder chirale Liganden oder stereogene Zinnzentren aufwiesen.<sup>[37]</sup> Solche Verbindungen können aber auch unter radikalischen Bedingungen prochirale Radikale enantioselektiv abfangen.<sup>[20]</sup> Aus diesem Grund wurden die im folgenden beschriebenen Verbindungen synthetisiert.



$R^1$  = sterisch anspruchsvoller Rest, wie *t*Bu, Neopentyl

$R^2$  = chirale ein- oder zweizählige Reste, eingeführt durch Metallorganyle, z.B.:



X = Cl, Br

PG = "Schutzgruppe", bei Zinnorganylen läßt sich in der Regel ein Phenyl- oder Methylrest durch ein Halogen substituieren

**Abb. 4.1:** Retrosynthetisches Schema der Synthese verschiedener Zinnhydride ausgehend von Zinnalkyl- oder Zinnalkylarylhalogeniden.

Die Knüpfung von Zinnkohlenstoffbindungen erfolgt hauptsächlich auf drei Wegen<sup>[38]</sup>: Zinnhydride können an Olefine addiert (Hydrostannylierung) oder Alkylsulfonate mit Zinnanionen umgesetzt werden. Die dritte gängige Methode ist die Umsetzung von Metallorganyleten mit Zinnalkyl- oder Zinnarylhalogeniden, welche auch bei der Synthese der im folgenden beschriebenen Verbindungen ausschließlich Verwendung fand.

Abbildung 4.1 zeigt eine retrosynthetische Analyse der Synthese von Zinnhydriden. Vorläufer der Hydride sind Zinnhalogenide, die mit  $\text{LiAlH}_4$  zum gewünschten Zielprodukt umgesetzt werden. Die chiralen Liganden können über die schon erwähnte Metallorganyl-Zinnhalogenid-Kupplung eingeführt werden, wobei entweder ein Halogenatom zur späteren Reduktion am Zinn verbleibt, also schon im Ausgangsmaterial vorhanden ist, oder aber nach der Alkylierung eine Schutzgruppe (in der Regel eine Methyl- oder Phenylgruppe) gegen Brom oder Chlor ausgetauscht wird.

#### 4.1.1 Synthese der Zinnhydride mit Phenylethylamin als chiraler Einheit

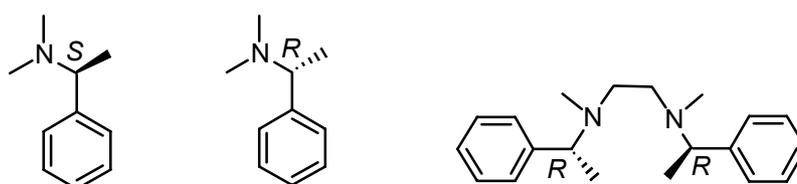
$\alpha$ -Phenylethylamin und seine Derivate<sup>[39]</sup> sind in vielfältigen<sup>[40]</sup> stereoselektiven Reaktionen eingesetzt worden, da es sich um einen einfachen Synthesebaustein mit vielen Einsatzmöglichkeiten handelt. Darüber hinaus sind beide Enantiomere dieses Amins industrielle Massenprodukte mit einem daraus resultierenden niedrigen Preis, so daß die Rückgewinnung des Liganden aus einem synthetisierten chiralen Reagenz zunächst vernachlässigt werden kann.

Für Übergangsmetallkatalysierte enantioselektive Hydrierungen von Olefinen und Ketonen beispielsweise sind zahlreiche Aminophosphine<sup>[41]</sup> basierend auf  $\alpha$ -Phenylethylamin synthetisiert und erfolgreich angewendet worden. Zinnhydride, die chirale, konfigurationsreine N,N-Dimethylphenylethylaminoliganden<sup>a</sup> besitzen, sind eine relativ neue Substanzklasse, die kürzlich erstmals hergestellt<sup>[42]</sup> wurde, um die Möglichkeit ihres Einsatzes in reagenzkontrollierten enantioselektiven radikalischen

---

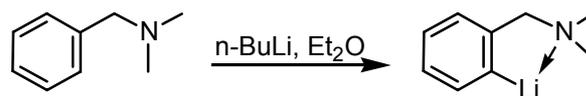
a Die verwendeten N,N-Dimethylphenylethylaminoliganden werden im folgenden als „Aminoliganden“ bezeichnet

Wasserstoffübertragungsreaktionen zu untersuchen. Um die bei diesen früheren Untersuchungen auftretende Diastereomerenbildung der Zinnreagenzien zu umgehen, wurden ausschließlich Verbindungen synthetisiert, bei denen kein weiteres stereogenes Zentrum am Zinn aufgebaut wird. Als Aminoliganden (vgl. Abb. 4.2) wurden (*R*)- und (*S*)-Dimethyl-(1-phenyl-ethyl)-amin und N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(1-phenyl-ethyl)-ethane-1,2-diamin genutzt, die leicht zugänglich sind. Die Methylierung dieser wie auch aller anderen im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Amine erfolgte nach *Leuckart-Wallach*<sup>[43]</sup> von kommerziell erhältlichem (*R*)- bzw. (*S*)- $\alpha$ -Phenylethylamin. Auch die Verbrückung zweier Aminoliganden mit 1,2-Dibromethan<sup>[44]</sup> oder 1,2-Dichlorethan<sup>[45]</sup> ist so wie das (*R,R*)-N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(1-phenyl-ethyl)-ethan-1,2-diamin ausführlich beschrieben.<sup>[45, 46]</sup>



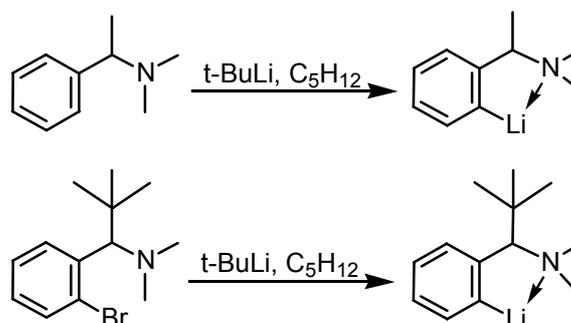
**Abb. 4.2:** Von  $\alpha$ -Phenylethylamin abgeleitete Aminoliganden zur Synthese neuer Zinnhydride. Aus kommerziellem  $\alpha$ -Phenylethylamin lassen sich diese Verbindungen nach Standardprozeduren<sup>[44,45,46]</sup> einfach herstellen.

Die Lithiierung von Dimethylbenzylaminen und deren Derivaten ist intensiv untersucht worden. *Hauser*<sup>[47]</sup> entdeckte, daß die Dimethylaminofunktion bei Aromaten stark aktivierend wirkt und dadurch die sonst unreaktiven orthoständigen Wasserstoffatome mit Hilfe von n-Butyllithium gegen Lithium ausgetauscht werden können, wobei die Triebkraft der Reaktion die Bildung eines Chelatkomplexes ist. Dieser Entdeckung (vgl. Abb. 4.3) folgten zahlreiche Arbeiten, die das synthetische Potential und die Strukturen<sup>[48]</sup> der so gewonnenen Lithiumorganyle systematisch untersuchten.



**Abb. 4.3:** Die ersten untersuchten Lithierungen von benzyllischen tertiären Aminen.<sup>[47]</sup>

Insbesondere *van Koten*<sup>[49]</sup> verbesserte die Reaktionsführung durch den Einsatz der stärkeren Base *tert*-Butyllithium und stellte als weiteres fest, daß sich in  $\alpha$ -Position methylierte oder ethylierte N,N-Dimethylbenzylamine nur mit dieser Base in befriedigenden Ausbeuten synthetisieren lassen (Abb. 4.4).

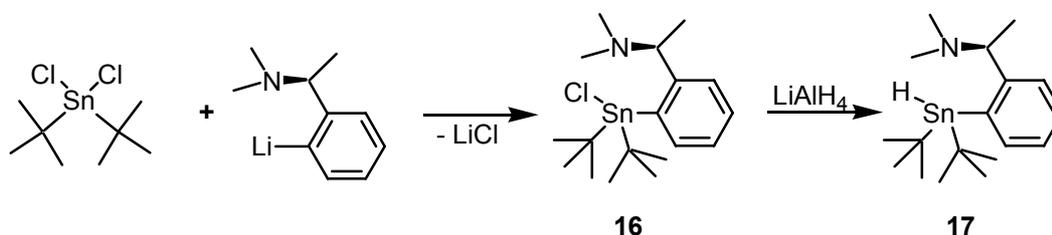


**Abb. 4.4:** Von *van Koten*<sup>[49]</sup> mit *tert*-Butyllithium metallierte benzyllische Amine.

Ein weiterer günstiger Effekt ist, daß die Reaktionen mit *tert*-Butyllithium sehr viel schneller verlaufen (1 h im Gegensatz zu bis zu 100 h im ersten Fall) und sich in Pentan durchführen lassen. Die entsprechenden lithiierten Verbindungen der *iso*-Propyl- und *tert*-Butyl-substituierten Amine ließen sich so nicht darstellen. Die Metallierung solcher Verbindungen kann nur durch Halogen-Lithiumaustausch<sup>[50,51]</sup> mit *n*-Butyllithium erfolgen.

Abbildung 4.5 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Synthese des 2-[(1-(*S*)-Dimethylaminoethyl)-phenyl]-di-*tert*-butylzinnhydrids (**17**). Die dargestellte Umsetzung eines Lithiumorganyls mit einem Zinnhalogenid mit anschließender Reduktion durch Lithiumaluminiumhydrid kann als Prototyp der Synthesesequenzen zu acyclischen chiralen Zinnhydriden angesehen werden.

Zur Synthese von **17** wurde 2-(1-(*S*)-Dimethylaminoethyl)-phenyllithium in Diethylether aufgenommen und bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  sehr langsam zu einer Lösung von Di-*tert*-butylzinndichlorid getropft. Nach dem Abtrennen des Lithiumchlorides wurde so das Chlorid (**16**) in 67%iger Ausbeute erhalten.



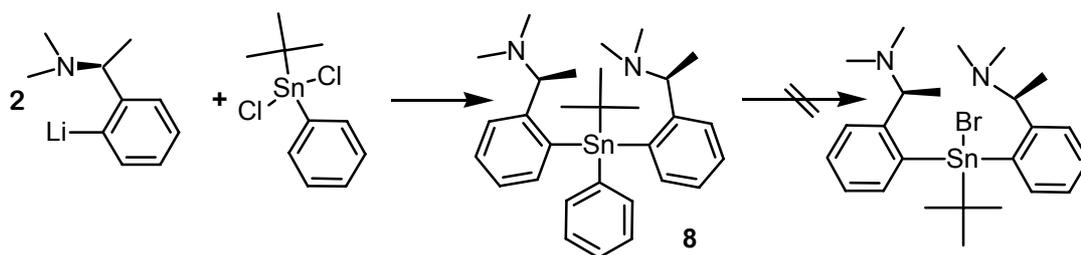
**Abb. 4.5:** Synthesesequenz zum 2-[(1-(*S*)-Dimethylaminoethyl)-phenyl]-di-*tert*-butylzinnhydrid (**17**).

Die Reduktion zum Zinnhydrid **17**, die ebenfalls in Diethylether durchgeführt wurde, verlief glatt und lieferte diesen Wasserstoffdonor in 92%iger Ausbeute.

Die Synthese eines weiteren neuen Zinnhydrids, welches einen sperrigen Alkylrest in Form einer *tert*-Butylgruppe und zwei  $\alpha$ -Phenylethylaminreste trägt, sollte auf dem schon für Verbindung **17** beschriebenen Weg möglich sein.

In der Annahme, daß sich der Phenylrest des als Ausgangsverbindung gewählten *tert*-Butylphenylzinndichlorids nach der Substitution der beiden Halogenatome durch chirale Liganden in Diethylether oder Methanol durch Brom substituieren<sup>[52,53]</sup> läßt, wurde die Verbindung **8** durch Alkylierung des von *Blumenstein*<sup>[28]</sup> vorgestellten *tert*-Butylphenylzinndichlorids mit zwei Äquivalenten 2-[1-(*S*)-Dimethylaminoethyl]-phenyllithium hergestellt.

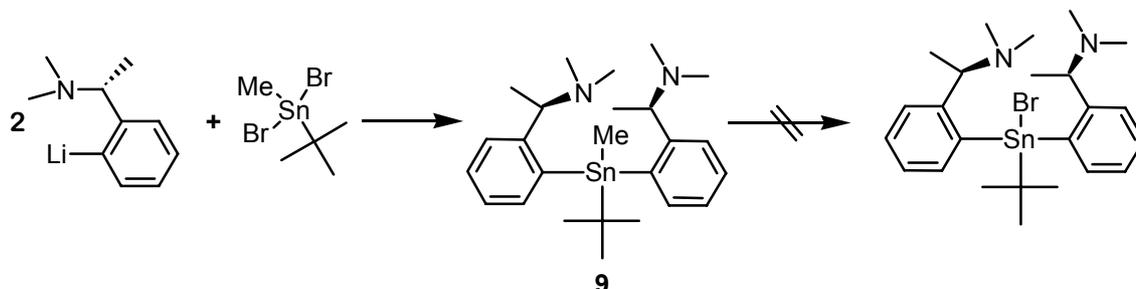
Durch die gute Verfügbarkeit beider Enantiomere des Aminoliganden und den einfachen Zugang zum Zinnhalogenid durch Umsetzen von *tert*-Butyltriphenylzinn<sup>[54]</sup> in heißer Salzsäure, wurden beide Enantiomere des *tert*-Butyl-bis-[2-(*N,N*-Dimethyl-1-aminoethyl)phenyl]-phenylzinn (**8**) in 90%iger Ausbeute synthetisiert. In Abbildung 4.6 ist die Synthese von (*S,S*)-**8** dargestellt.



**Abb. 4.6:** Syntheseversuch eines Zinnhydrides mit zwei Phenylethylamineinheiten. Der Phenylrest der Verbindung **8** ließ sich nicht abspalten, und somit war der Weg über den halogenierten Vorläufer verwehrt.

Der Versuch, den Phenylrest durch Brom zu substituieren, schlug fehl. Sowohl in Diethylether als auch in Methanol konnte nach der Reaktion das Produkt nur in Spuren neben einer Vielzahl anderer zinnhaltiger Reaktionsprodukte massenspektrometrisch nachgewiesen aber nicht isoliert werden.

Es lag nahe zu prüfen, ob diese Bromierungsreaktion bei der Substitution einer Methylgruppe selektiver verläuft. Ausgehend von *tert*-Butylmethylzinndibromid<sup>[104]</sup> wurde daher analog zu *Hayens*<sup>[29]</sup> (*S,S*)-konfigurierter Verbindung das (*R,R*)-*tert*-Butylbis-[2-(*N,N*-Dimethyl-1-aminoethyl)phenyl]-methylzinn (**9**) synthetisiert (Abb. 4.7).

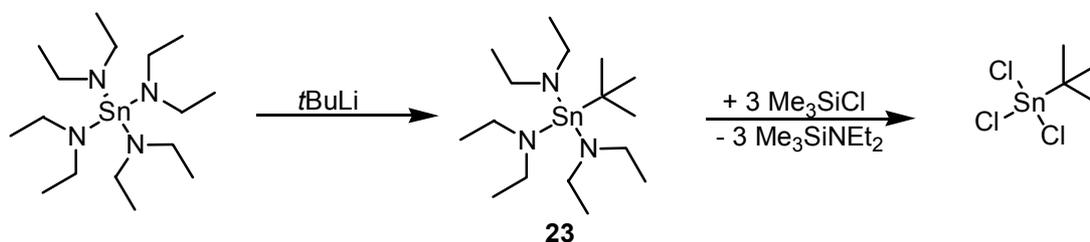


**Abb. 4.7:** Weiterer Versuch, das Zinnhydrid **5** zu synthetisieren. Die Methylgruppe der Verbindung **9** ließ sich nicht abspalten und damit kein Zinnbromid als Vorläufer von **5** darstellen.

Zwar konnte das Stannan **9** in einer Ausbeute von 85% problemlos erhalten werden, aber die Abspaltung der Methylgruppe gelang auch hier weder in Methanol noch in Diethylether. Die Zielverbindung wurde in nur geringen Mengen als Nebenprodukt gebildet.

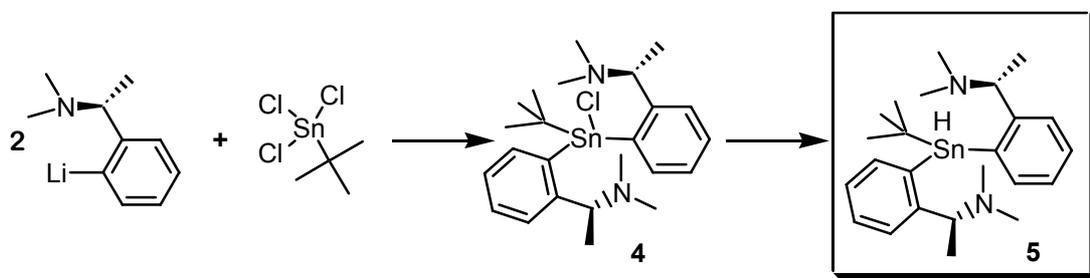
Die verbleibende Alternative nach dem Retrosyntheschema in Abbildung 4.1 wäre also der Einsatz eines *tert*-Butylzintrichlorides. Diese Verbindung galt lange als nicht existent<sup>[55]</sup> bzw. ließ sich nicht ausreichend rein isolieren.<sup>[56]</sup> Allerdings war unberücksichtigt geblieben, daß die Trihalogenverbindung thermisch instabil sein könnte. Die früheren<sup>[56]</sup> Versuche, *tert*-Butylzintrichlorid durch Alkylierung von Zinntetrachlorid zu synthetisieren, scheiterten, da sich die monoalkylierte Verbindung bei der destillativen Trennung von den mehrfachalkylierten Nebenprodukten zersetzt. Die Halbwertszeit des Zerfalls des Trihalogenids in *tert*-Butylchlorid und Zinndichlorid bei 20 °C beträgt 28 h in 0.15 molarer benzolischer Lösung.<sup>[58]</sup> Die Reinsubstanz zerfällt schon in wenigen Minuten vollständig bei dieser Temperatur. Dies erklärt natürlich, daß nicht schon früher Trihalogenzinnverbindungen in der Synthese genutzt wurden. Bei Temperaturen von 0 °C und tiefer ist die Verbindung aber langlebig.

Der Zugang zu dieser Verbindung erfordert also Syntheseschritte, die ohne die Bildung von Nebenprodukten verlaufen und schnell bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden können. Hänssgen<sup>[58]</sup> entwickelte eine Synthese, die diese Anforderungen erfüllt. Abbildung 4.8 zeigt die Darstellung von Trisdiethylamino-*tert*-butylzinn (**23**) ausgehend vom Tetrakisdiethylaminozinn, welches kommerziell erhältlich, aber auch aus Zinntetrachlorid und Lithiumdiethylamid leicht zugänglich<sup>[57]</sup> ist. Diese Verbindung läßt sich destillieren und sehr gut lagern. Im Gegensatz zu Hänssgens Annahme ist es, hohe Reinheit vorausgesetzt, auch möglich, EI-Massenspektren dieser Zinnverbindung aufzunehmen.



**Abb. 4.8:** Darstellung von Trisdiethylamino-*tert*-butylzinn (**23**) ausgehend vom Tetrakisdiethylaminozinn. Die Verbindung **23** ist eine sehr gut lagerfähige Quelle für *tert*-Butylzintrichlorid.

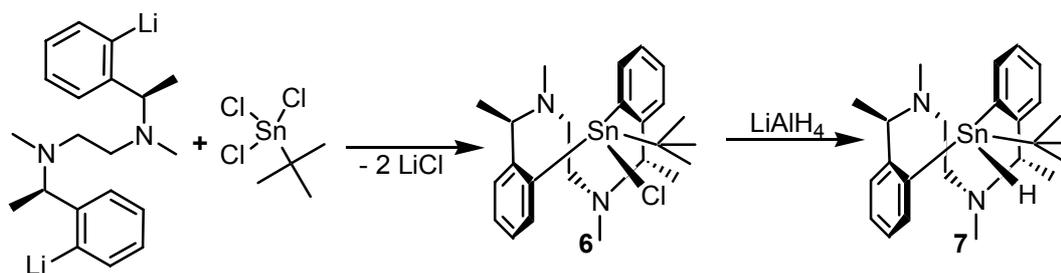
Wird für eine Synthese das *tert*-Butylzintrichlorid benötigt, kann es unmittelbar vor der weiteren Umsetzung durch Reaktion mit Trimethylchlorsilan erzeugt<sup>[58]</sup> werden. Das Trihalogenid kann bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert, mit Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden.



**Abb. 4.9:** Erfolgreiche Synthese des (*S,S*)-*tert*-Butyl-bis-[2-(*N,N*-Dimethyl-1-aminoethyl)-phenyl]-zinnhydrids (**5**).

Dieses Trihalogenid ist die optimale Ausgangsverbindung für die Synthese des Zinnchlorids **4** nach der oben beschriebenen Alkylierungsmethode mit dem Lithiumsalz des Aminoliganden (Ausbeute 58%), aus dem sich durch Umsetzen mit Lithiumaluminiumhydrid das (*S,S*)-*tert*-Butyl-bis-[2-(*N,N*-Dimethyl-1-aminoethyl)-phenyl]-zinnhydrid (**5**) in 68%iger Ausbeute erhalten ließ (Abb. 4.9).

Unkompliziert gelang nach diesen Erfahrungen die in Abbildung 4.10 dargestellte Synthese des (*R,R*)-2-*tert*-Butyl-9,10,13,14-tetramethyl-10,13-diaza-2-stanna-tricyclo-[13.4.0.03,8]nonadeca-1(15),3(8),4,6,16,18-hexaens (**7**). Anschaulicher als dieser nach den IUPAC-Regeln<sup>[59]</sup> für Polycyclen durch Computerprogramme<sup>[60]</sup> generierte Name ist die Benennung analog zur Verbindung (*R*)-**22** bzw. der beispielsweise für Kronenether vorgeschlagenen Nomenklatur.<sup>[61]</sup> Dieses Vorgehen führt zu 4,9-(*R,R*)-1-*tert*-Butyl-dibenzo[b,j]-4,5,8,9-tetramethyl-diaza-1-stannacycloundecan für die Verbindung **7**.



**Abb. 4.10:** Synthese des 4,9-(*R,R*)-1-*tert*-Butyl-dibenzo[b,j]-4,5,8,9-tetramethyl-diaza-1-stannacycloundecan (**7**).

Aus (*R,R*)-*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis-(1-phenyl-ethyl)-ethan-1,2-diamin ließ sich analog den bisher beschriebenen Lithierungen die Dilithiumverbindung herstellen. Die Alkylierung des *tert*-Butylzinntrichlorids mit diesem Reagenz zum Cyclus **6** verlief glatt mit nur geringen Anteilen an Nebenprodukten, die sich in einem Reinigungsschritt abtrennen ließen (Ausbeute 82%). Allerdings wurde noch langsamer zugetropft und in höherer Verdünnung gearbeitet. Die Reduktion zum Zinnhydrid **7** konnte in 67%iger Ausbeute durchgeführt werden.

#### 4.1.2 Synthese der Zinnhydride mit 1-Aminoindan als chiraler Einheit

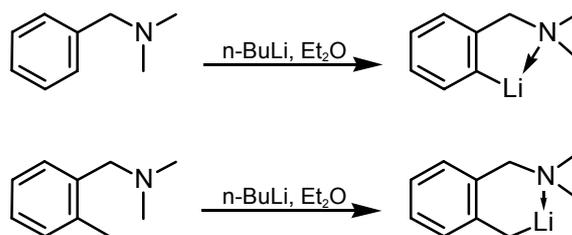
Die mäßige Enantioselektivität, die Zinnhydride wie (*S*)-**17** in der untersuchten Musterreaktion zeigten und im Gegensatz dazu die guten Ergebnisse mit konformativ fixierten Zinnhydriden wie dem 4-*tert*-Butyl-4,5-dihydro-3H-dinaphtho[3,1-c:1', 2'-e]stannepin<sup>[20]</sup>, legten es nahe, auch Zinnhydride mit rigideren Aminoliganden zu synthetisieren.



**Abb. 4.11:** Das Zinnhydrid (*S*)-**17** besitzt konformative Freiheit um die benzyliche C-C-Bindung. (*S*)-**11** sollte auf Basis der bisher erzielten Ergebnisse ein exzellenter enantioselektiver Wasserstoffdonor sein.

Ein Aminoligand mit deutlich geringerer konformativer Freiheit als  $\alpha$ -Phenylethylamin ist das 1-Aminoindan (vgl. Abb. 4.11). Wie schon in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, kann die Reaktion von benzylichen Aminen mit Lithiumorganyle bei bestimmten Substitutionsmustern zu anderen als den erwarteten Ortholithiierungsprodukten führen. Die Synthese des Zinnhydrides (*S*)-**11** erfordert ein Aminoindanderivat, daß sich selektiv in Position 7 lithieren läßt.

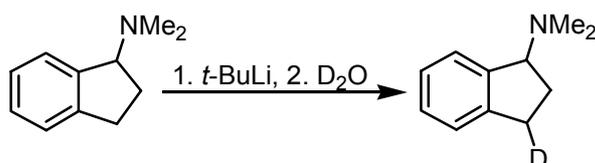
Nicht nur sperrige Substituenten am Benzylkohlenstoff (vgl. Abb. 4.4), sondern auch die Anwesenheit von weiteren Alkylketten in ortho-Stellung am Aromaten verhindern die Lithiierung am aromatischen Kern und führen zur Abstraktion eines Protons der Seitenkette. Dieses Verhalten illustriert die Abbildung 4.12, in der schematisch die Ergebnisse von Hauser<sup>[47]</sup> über die ersten Metallierungen von benzylichen tertiären Aminen dargestellt sind.



**Abb. 4.12:** Die ersten untersuchten Lithierungen von benzyliischen tertiären Aminen.<sup>[47]</sup>

Benzyl dimethylamin läßt sich vollständig in *ortho*-Stellung am Aromaten substituieren, wogegen bei Dimethyl-(2-methyl-benzyl)-amin ausschließlich Seitenkettenlithiierung beobachtet wird. In beiden Fällen geht man davon aus, daß die Produkte als fünf- beziehungsweise sechsgliedrige Ringe gebildet werden, in denen das Lithium vom freien Elektronenpaar der Aminofunktion koordiniert wird.

Wie in diesem zweiten Fall verlief auch die Lithiierung von Indan-1-yl-dimethylamin (vgl. Abb. 4.13), die in früheren Arbeiten<sup>[62]</sup> Untersuchungsgegenstand war. Statt des aromatischen Protons wurde ein Proton im aliphatischen Teil des Moleküls abstrahiert. Diese Reaktion führt in 89%iger Ausbeute ausschließlich zum in Position 3 des Indansystems deuterierten Produkt.



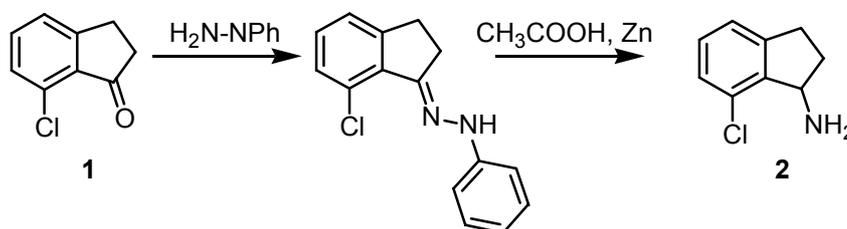
**Abb. 4.13:** Lithiierung von Indan-1-yl-dimethylamin mit *tert*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit D<sub>2</sub>O führt ausschließlich zum in Position 3 deuterierten Produkt.

Um zu einem regioselektiv *ortho*-metallierten Indanylaminoliganden für die Synthese entsprechender Zinnverbindungen zu gelangen, ist es daher nötig, den schon erwähnten Halogen-Lithiumaustausch zu nutzen.

Da die direkte Bromierung<sup>[62]</sup> des kommerziell erhältlichen 1-Aminoindans nicht zu einer Halogenverbindung führt, wie sie für die Synthese von **11** nötig wäre, muß ein Syntheseweg zu diesem Liganden gewählt werden, bei dem das Halogenatom schon vor dem Aufbau des Indangerüsts eingeführt wird.

### Synthese der Indanylaminoliganden

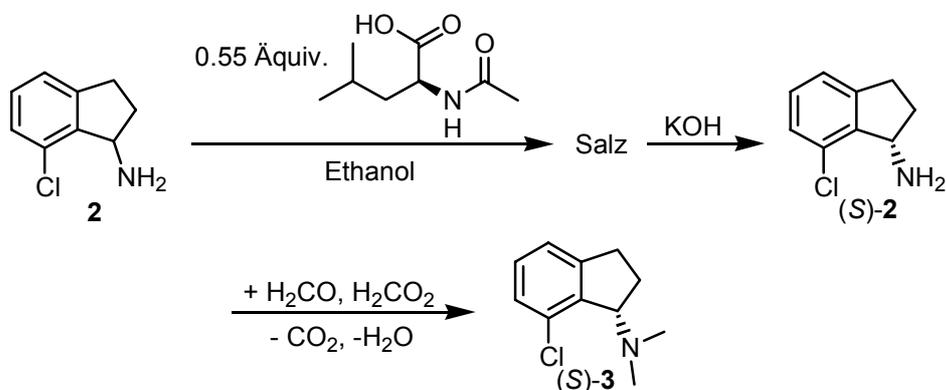
Die Schlüsselkomponente auf dem Weg zum geeigneten Indanylaminoliganden ist das 7-Chlorindan-1-on (**1**). Dieses Keton läßt sich quantitativ zum Phenylhydrazon umsetzen (vgl. Abb. 4.14), welches dann zum 7-Chlorindan-1-ylamin (**2**) durch aktivierten Zinkstaub<sup>[63]</sup> in Eisessig reduziert werden kann, wobei sich zeigte, daß auf ausreichende Aktivität des Zinkstaubs und Wasserfreiheit der Essigsäure größte Sorgfalt gelegt werden muß. Dennoch betrug die Ausbeute dieser reductiven Aminierung des Ketons **1** nur 60%.



**Abb. 4.14:** Das Keton **1** ist die Schlüsselkomponente bei der Synthese eines Indan-1-ylaminoliganden, der sich in Position 7 des Indangerüsts durch Halogen-Lithiumaustausch metallieren läßt.

Die Spaltung des Racemates des Amins **2** wurde in Anlehnung an die Enantiomerentrennung von Indan-1-ylamin durch *Smith* und *Willis*<sup>[64]</sup> entwickelt. N-Acetyl-(*L*)-Leucin<sup>[65]</sup> wird zur Bildung von diastereomeren Salzen genutzt und diese aus methanolischer Lösung kristallisiert. Es zeigte sich aber, daß für die fraktionierende Kristallisation des halogenierten Amins **2** Ethanol als Lösungsmittel besser geeignet war. In Ethanol wurden kürzere, dickere Nadeln gebildet, die sich besser von der Mutterlauge trennen ließen. Vorteilhaft war weiterhin der Einsatz eines Molverhältnisses Racemat zu acetylierter Aminosäure von 1 : 0.55. Das Salz wurde aus Ethanol so oft umkristallisiert bis kleine aufgearbeitete Proben im Gaschromatogramm an einer chiralen Phase nur noch ein Enantiomer zeigten. Die Retentionszeiten der Enantiomere von **2** lagen so dicht zusammen, daß die Signale nicht basisliniengetrennt wurden und sich nur ein Trennfaktor  $\alpha$  von 1.015 ergab. Das hatte zur Folge, daß bei sehr großen Enantiomerenüberschüssen das kleinere Detektorsignal des zweiteluierten

Enantiomers vom Signal des ersten überlagert wurde. Es ist aber von einer Enantiomerenreinheit größer als 95 : 5 auszugehen. Die Ausbeute betrug 43% bezogen auf die eingesetzte Menge des abzutrennenden Enantiomers.



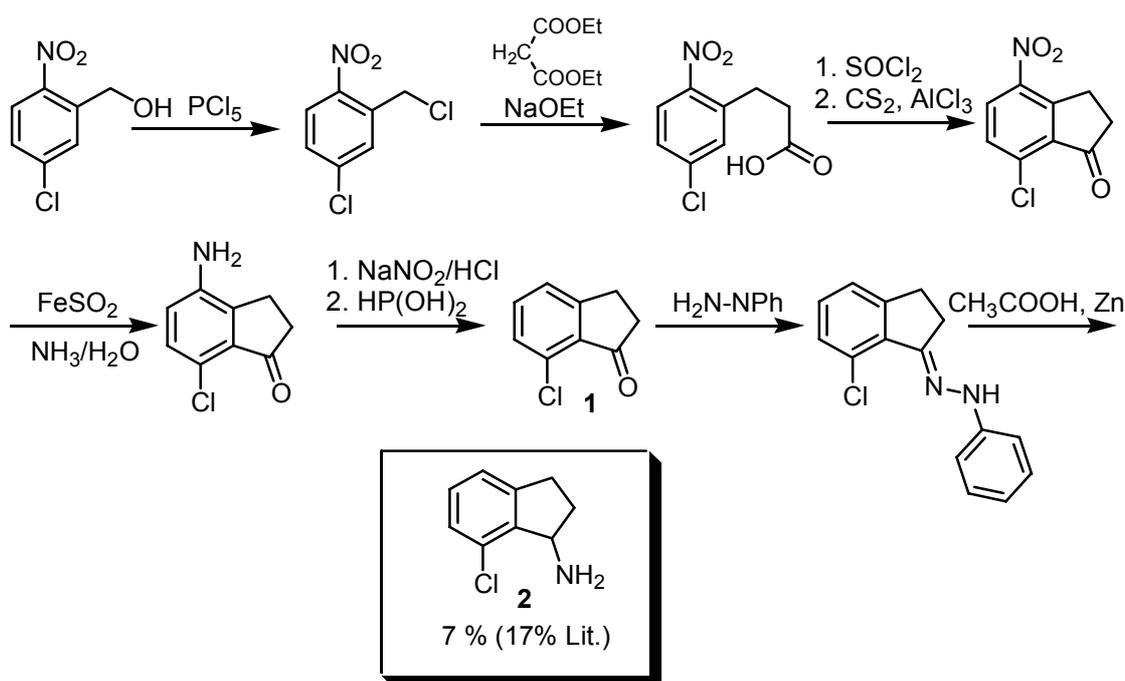
**Abb. 4.15:** Racematspaltung und Methylierung des Aminoindans **2** zum Liganden (**S**)-**3**.

Das restliche Amin verblieb in der Mutterlauge. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der mit dem (*R*)-Enantiomer angereicherte Rückstand nicht weiter verwendet. Es sollte leicht möglich sein, dieses Enantiomer daraus durch Behandlung mit N-Acetyl-(*D*)-leucin<sup>[65]</sup> zu isolieren.

Die Methylierung des Amins (**(S)-2**) wurde analog zu den Phenylethylaminoliganden durchgeführt. In Abb. 4.15 ist die Gewinnung des einsatzfähigen Liganden (**(S)-3**) durch die Racematspaltung und Methylierung schematisch dargestellt.

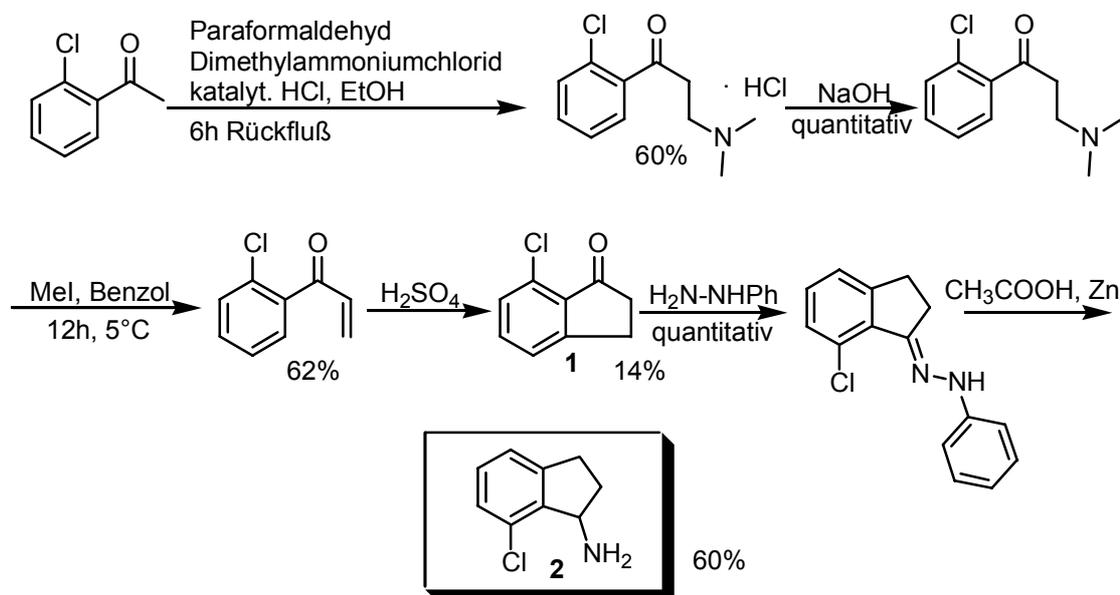
Die Suche nach einer Synthesesequenz zum 7-Chlorindan-1-on (**1**) führte zunächst zu einem von *Fieser* und *Berliner*<sup>[97]</sup> und im Patent der Firma *Pfizer*<sup>[100]</sup> beschriebenen Weg (Abb. 4.16): Zunächst mußte dazu 2-Nitro-5-chlorbenzylchlorid aus dem entsprechenden käuflichen Benzylalkohol durch Chlorierung mit Phosphor(V)chlorid synthetisiert werden. Dieses in 91%iger Ausbeute (80.5% Lit.<sup>[97]</sup>) erhaltene Chlorid wurde dann in einer Malonestersynthese zur 2-Nitro-5-chlordihydrozimtsäure umgesetzt. Diese Reaktion verlief wie beschrieben mit einer nur mäßigen Ausbeute von 49%.<sup>[97]</sup> Die intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung gelang über das in situ durch Thionylchlorid hergestellte Säurechlorid und dessen Umsetzung in Schwefelkohlenstoff

mit Aluminium(III)chlorid. Versuche, andere Lösungsmittel als Schwefelkohlenstoff wie zum Beispiel 1,2-Dichlorethan zu nutzen, führten zu deutlich schlechteren Ausbeuten als den erzielten 49%. Nach *Fieser* sollten 69% des Cyclisierungsproduktes gebildet werden. Um zur Zielstruktur zu gelangen, wurde die Nitrogruppe durch Eisen(II)sulfat in wäßriger Ammoniaklösung zum Amin reduziert (Ausbeute 67%, 75% Lit. <sup>[97]</sup>), dieses diazotiert und mit phosphoriger Säure reduziert. Das so in 55%iger Ausbeute (85% Lit. <sup>[97]</sup>) bezogen auf die letzte Stufe bzw. 11%iger Ausbeute bezogen auf den Ausgangsalkohol gewonnene Keton konnte, wie schon Eingangs beschrieben (vgl. Abb. 4.14), mit Phenylhydrazin zum Hydrazone umgesetzt und mit Zinkpulver in Eisessig zum 7-Chlor-indan-1-yl-amin reduziert werden, was die Gesamtausbeute des racemischenamins auf 7% reduzierte. Bei Erreichen aller Literaturausbeuten wären 17% zu erwarten gewesen.



**Abb. 4.16:** Syntheseweg zum 7-Chlor-indan-yl-amin (**2**) ausgehend von 2-Nitro-5-Chlor-Benzylchlorid. Das racemische Amin fällt so in 7%iger Ausbeute bezogen auf den eingesetzten Alkohol an. Die theoretische Ausbeute von 17%<sup>[97]</sup> konnte nicht erreicht werden.

Dieser Syntheseweg ist sehr aufwendig und hat teilweise nur mäßige Ausbeuten. Zudem erlaubte die schlechte Verfügbarkeit des 2-Nitro-5-chlorbenzylchlorids nur die Synthese kleinster Mengen des Amins **2**. Diese Gründe führten zu einer moderneren Synthese des 7-Chlorindan-1-ons (**1**). Während diese Arbeit angefertigt wurde, publizierte *Deady*<sup>[66]</sup> einen alternativen Syntheseweg. Das Reaktionsschema in Abb. 4.17 zeigt die Umsetzung des 2'-Chloracetophenons mit Paraformaldehyd und Dimethylammoniumchlorid in einer *Mannich*-Reaktion.<sup>[67]</sup> Das in 60%iger Ausbeute (60% Lit.<sup>[67]</sup>) erhaltene Amin wurde erschöpfend methyliert und das daraus durch *Hofmann*-Eliminierung gewonnene 1-(2-Chlorphenyl)-2-propen-1-on (erzielte und erwartete<sup>[66]</sup> Ausbeute 60%) schließlich durch Schwefelsäure katalysiert zum Keton **1** cyclisiert.<sup>[68]</sup>



**Abb. 4.17:** Syntheseweg zum 7-Chlor-indan-yl-amin nach *Deady*.<sup>[66]</sup> Die Ausbeute an 7-Chlorindan-1-on **1** beträgt 5%, die an 7-Chlorindan-1-ylamin **2** bezogen auf das Ausgangsmaterial 3%.

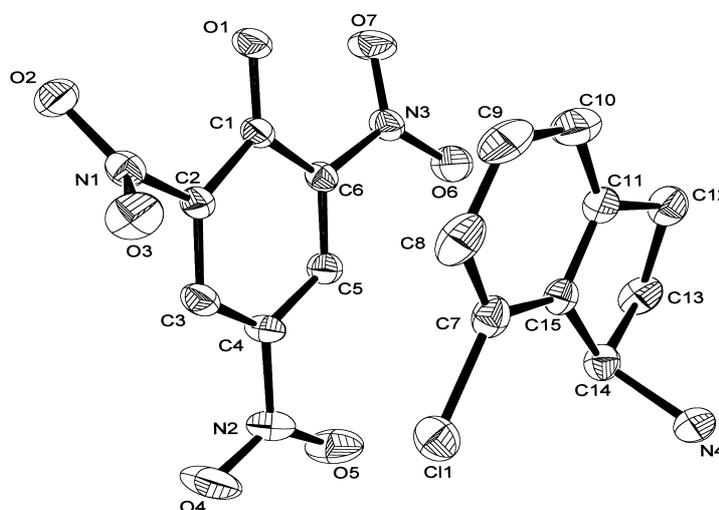
In Konkurrenz zu dieser Cyclisierung steht die Polymerisation des chlorierten Phenylpropenons. Damit das Produkt **1** überhaupt gebildet werden kann, wurde das Alken in stark verdünnter Pentanlösung so langsam zu heißer Schwefelsäure getropft, daß das Pentan immer direkt verdampfen und mit einem Stickstoffstrom ausgetragen werden konnte. Dennoch war die beschriebene und erreichte Ausbeute dieses Schrittes

mit 14% gering. Die gleiche Reaktionsführung mit einem Alken, das statt des Chloratoms eine Methylgruppe am aromatischen Ring trägt, verläuft fast quantitativ.<sup>[68]</sup> Die Ausbeute bezogen auf das 2'-Chloracetophenon betrug zwar nur 5%, aber dank der guten Verfügbarkeit und der Durchführbarkeit aller Reaktionsschritte auch in größeren Chargen sowie der leichten Abtrennbarkeit der Nebenprodukte, ist dieser zweite Weg zu Verbindung **1** der Weg der Wahl<sup>a</sup>.

---

<sup>a</sup> Es entsteht während der Durchführung der Reaktion subjektiv das Gefühl eines saubereren Verlaufes, da alle Zwischenprodukte weiß oder hellgelb sind. Bei der zuerst vorgestellten Synthesesequenz werden vor allem durch die stickstoffhaltigen Verbindungen und den Einsatz von Eisensalzen stark braungefärbte bis schwarze Lösungen erhalten.

Die absolute Konfiguration des Amins **2** wurde über die Enthalo-genierung dieser Verbindung und den Vergleich mit dem bekannten Drehwert<sup>[102]</sup> des Indan-1-ylamins bestimmt. Eine Nickel(II)chlorid katalysierte Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, die von *Ashby* und *Lin*<sup>[101]</sup> entwickelt worden war, um zahlreiche Halogenalkane und Halogenbenzole in die Kohlenwasserstoffe zu überführen, war sehr gut zum quantitativen Halogen-Wasserstoffaustausch bei diesem Amin geeignet. Dabei zeigte sich, daß das (*S*)-Enantiomer mit N-Acetyl-L-leucin kristallisierte und isoliert worden war. Eine nur leicht mit dem (*S*)-Enantiomer angereicherte Probe von **2** (*er* = 68 : 32) wurde zum Pikrat derivatisiert. Die Pikrate solcher Amine kristallisieren exzellent aus 1,4-Dioxan und sind sehr gut zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Abbildungen 4.18-4.20 zeigen die Thermalelipsoiddarstellungen der ermittelten Kristallstrukturdaten durch das Computerprogramm ORTEP<sup>[69]</sup> der Pikrate von **2** und der früher<sup>[62]</sup> synthetisierten bromierten Amine (*R*)-**24** und **25**.



**Abb. 4.18:** Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des Pikrates der Verbindung **2**.

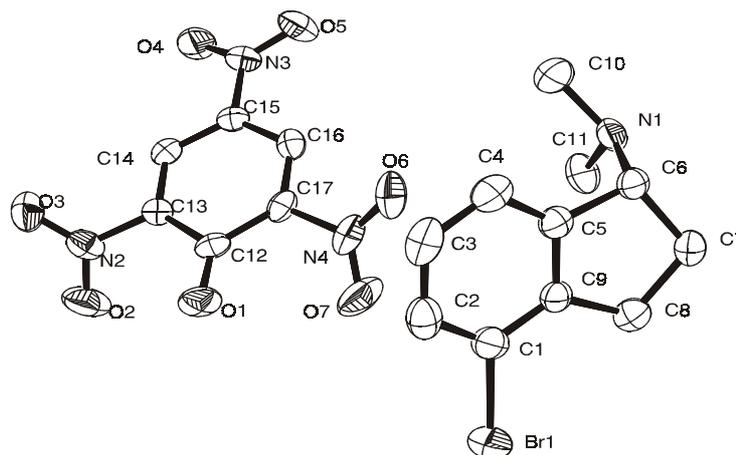


Abb. 4.19: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des Pikrates der Verbindung (*R*)-**24**.

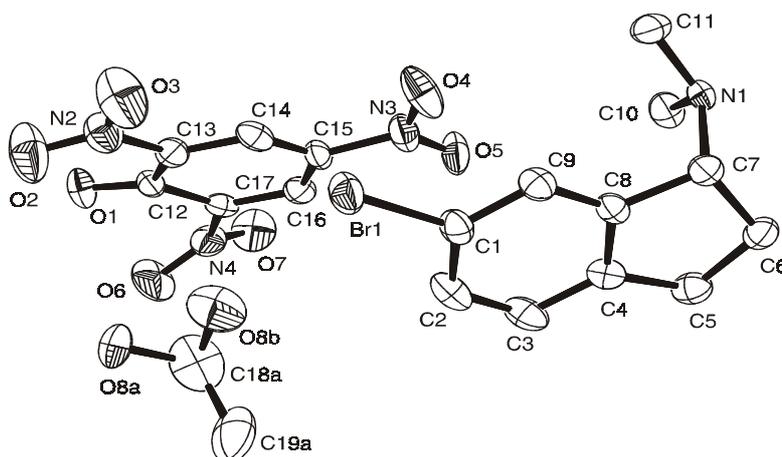
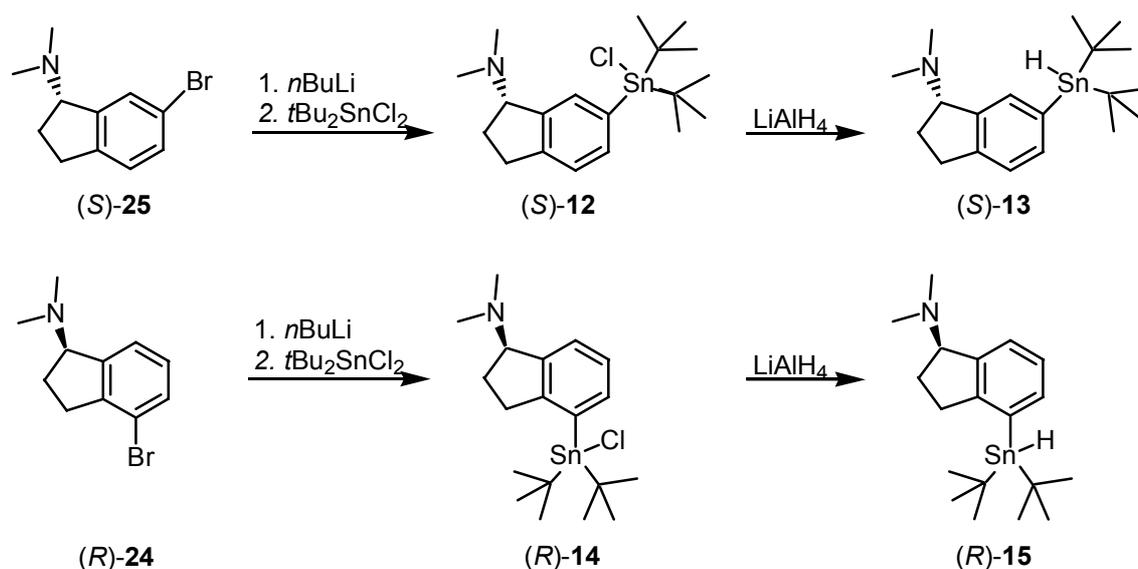


Abb. 4.20: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des Pikrates der Verbindung **25**.

Ein interessantes Ergebnis war, daß aus der Lösung von **2** nur das Racemat auskristallisierte und vermessen werden konnte. Als weiteres zeigte sich, daß diese Kristallisationsmethode gleichermaßen für methylierte und nichtmethylierte Amine geeignet war und somit die Regiochemie der Verbindungen (*S*)-**24** und **25** abgesichert werden konnte. Einzig bei der Verbindung **25** wurde noch 1,4-Dioxan mit in das Kristallgitter eingebaut.

### Synthese der Zinnhydride (*S*)-11, (*S*)-13 und (*R*)-15

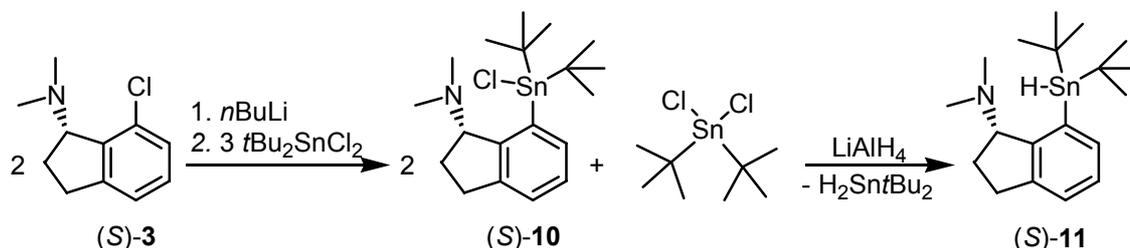
Die Synthese der indanylaminbasierenden Zinnhydride selber gestaltete sich deutlich einfacher als die Gewinnung der geeigneten halogenierten Liganden (vgl. Abb 4.21) und verlief prinzipiell analog der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Synthesen der Zinnhydride mit  $\alpha$ -Phenylethylamin als chiraler Einheit. Die Umsetzung der chiralen Amine (*R*)-24 und (*S*)-25 mit *n*-Butyllithium und die Alkylierungen von Di-*tert*-butylzinndichlorid zu den Zinnchloriden (*S*)-12 und (*R*)-14 verliefen in guten Ausbeuten zwischen 82 und 85%. Auch die anschließenden Reduktionen mit Lithiumaluminiumchlorid lieferten die Zinnhydride (*S*)-13 und (*R*)-15 in über 90%igen Ausbeuten. Genaue Untersuchungen der Kernresonanz- und Massenspektren der Zinnhydride (*S*)-13 und (*R*)-15 zeigten geringe Spuren der Kupplungsprodukte des Di-*tert*-butylzinndichlorids mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Liganden.



**Abb. 4.21:** Die Zinnhydride (*S*)-13 und (*R*)-15 sind leicht durch die in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Methoden zugänglich.

Diese Nebenreaktion konnte bei der Synthese des Zinnchlorides (*S*)-10 durch Änderung des Molverhältnisses von Di-*tert*-butylzinndichlorid zu (*S*)-(7-Lithium-indan-1-yl)-

dimethyl-amin auf 3 : 2 vollständig zurückgedrängt werden. Dies hatte zur Folge, daß noch unreactiertes Di-*tert*-butylzinndichlorid nach der Reaktion vorlag (vgl. Abb. 4.22).



**Abb. 4.22:** Synthese des Zinnhydrids (S)-11. Der Überschuß an Di-*tert*-butylzinndichlorid wird im nachfolgenden Reduktionsschritt zu Di-*tert*-butylstannan reduziert und läßt sich dann leicht abtrennen.

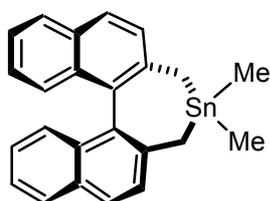
Da das chirale Zinnchlorid nicht Gegenstand weiterer Untersuchungen sein sollte, konnte das unreactierte Di-*tert*-butylzinndichlorid beim Reaktionsprodukt verbleiben und durch im Überschuß eingesetztes Lithiumaluminiumhydrid bei der Reduktion zum chiralen Wasserstoffdonor zu Di-*tert*-butylstannan reduziert werden (vgl. Abb. 4.22). Glücklicherweise ist die Flüchtigkeit des Di-*tert*-butylstannans relativ hoch (Siedepunkt: 38 °C bei 14 mbar<sup>[70]</sup>), so daß es mit den Lösungsmitteln von der Zielverbindung abgezogen werden kann und im Endprodukt (S)-11 genauso wenig nachzuweisen ist wie das Dialkylierungsprodukt.

Voraussetzung aller Reaktionen von Zinnhalogeniden mit Lithiumorganen ist eine exakte Einhaltung der Stöchiometrie. Daher wurden die Gehalte der *n*- bzw. *tert*-Butyllithiumlösungen immer unmittelbar vor den Reaktionen titrimetrisch<sup>[96]</sup> mit *N*-Pivaloyl-*o*-toluidin bestimmt.

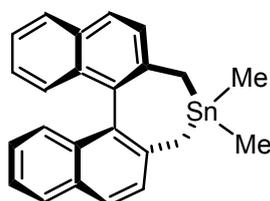
### 4.1.3 Synthese des Binaphthylzinnhydrides (*R*)-22

Die Binaphthyleinheit hat eine enorme Bedeutung<sup>[71]</sup> in der stereoselektiven Synthese erlangt und ist in vielfältigen Reaktionen als Träger chiraler Information genutzt worden. So konnten stereoselektive Hydrogenierungen<sup>[72]</sup>, Protonierungen<sup>[73]</sup>, Reduktionen<sup>[74]</sup>, Allylierungen von Aldehyden<sup>[75]</sup> und viele weitere Reaktionen mit großer Selektivität durchgeführt werden. Es lag daher nahe, diese C<sub>2</sub>-symmetrische Einheit zur Synthese chiraler Zinnverbindungen zu nutzen, die dann in enantioselektiven Radikalreaktionen Verwendung finden können.

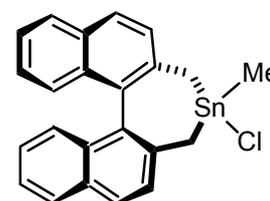
Bislang wurden nur zwei chirale Zinnhydride mit Binaphthylresten synthetisiert – jene, die von *Blumenstein* und *Curran* in Radikalreaktionen eingesetzt wurden. Ohnehin sind nur wenige Zinnverbindungen mit dieser Struktureinheit beschrieben. Die weiteren Substituenten am Zinn der übrigen bekannten Verbindungen dieses Typs waren bisher nur Halogene oder Methylgruppen. *Blumensteins* *tert*-butylsubstituierte Stannepine waren bisher die einzigen Vertreter dieser Klasse mit einer größeren Alkylgruppe.



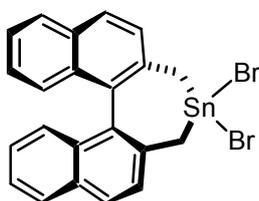
(*S*)-4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-stannepin<sup>[76]</sup>



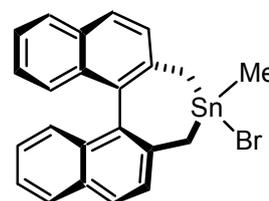
(*R*)-4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-stannepin<sup>[77]</sup>



(*S*)-4-Chlor-4,5-Dihydro-4-methyl-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-stannepin<sup>[76]</sup>



(*S*)-4,4-Dibrom-4,5-Dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin<sup>[78]</sup>



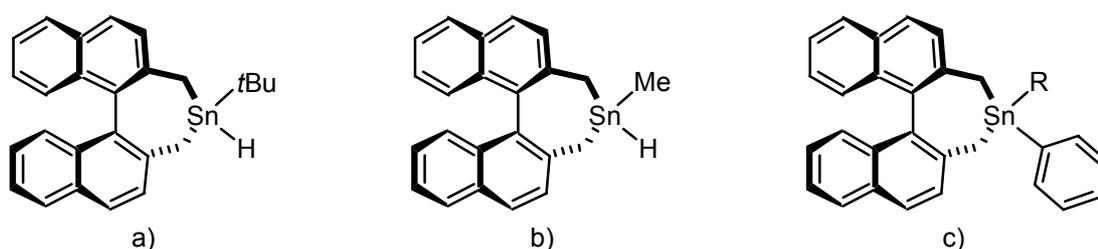
(*S*)-4-Brom-4,5-Dihydro-4-methyl-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin<sup>[79]</sup>

**Abb. 4.23:** Strukturen bisher beschriebener Binaphthylzinnverbindungen.

In Abbildung 4.23 sind die bisher vorgestellten Verbindungen dargestellt: Es handelt sich um das (*S*)- und das (*R*)-4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin<sup>[76,77]</sup>, das (*S*)-4-Chlor-4,5-dihydro-4-methyl-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin<sup>[76]</sup>, das (*S*)-4,4-Dibrom-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin<sup>[78]</sup> und das Vorläuferhalogenid von *Currans* Zinnhydrid, das (*S*)-4-Brom-4,5-dihydro-4-methyl-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*a*]stannepin.<sup>[17,79]</sup>

Die komplexe Nomenklatur dieser Verbindungen beruht auf der IUPAC-Regel Nr. B-1.1<sup>[59]</sup>, dem erweiterten Hantzsch-Widman System, wonach heterocyclischen drei- bis zehngliedrigen Ringen je nach Größe spezielle Suffixe zugeordnet werden. Für siebengliedrige ungesättigte Ringe muß danach „-epin“ verwendet werden. Für die weiteren Regeln zur Atom- und Bindungsnummerierung sei auf das „Blue Book“<sup>[59]</sup> verwiesen.

*Blumensteins* Syntheseweg zu Binaphthylzinnhydriden erlaubt die Einführung jedes beliebigen Alkylsubstituenten am Zinnatom. Grundvoraussetzung der Synthese einer Binaphthylverbindung mit einem anderen Alkylrest über diesen Weg ist der synthetische Zugang zum entsprechenden Alkylphenylzinndichlorid. Über ein Dihalogenid vom Typ RPhSnCl<sub>2</sub> läßt sich zunächst ein phenylsubstituierter Zinnsiebenring (Abb. 4.23, Struktur c)) bilden, dessen Phenylgruppe gegen Brom ausgetauscht und anschließend zum Hydrid reduziert werden kann.

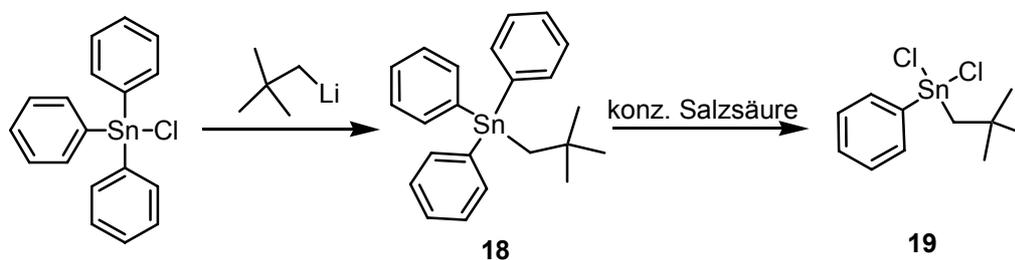


**Abb. 4.24:** Die Strukturen a) und b) zeigen die bisher in enantioselektiven Wasserstoffübertragungsreaktionen eingesetzten Binaphthylzinnhydride. Schlüsselmolekül der variablen Synthesesequenz zu solchen Zinnverbindungen nach *Blumenstein*<sup>[28]</sup> ist c).

Um die Stereinduktion bei der enantioselektiven Wasserstoffübertragung, die *Blumenstein*<sup>[28]</sup> und *Curran*<sup>[17]</sup> bei alkylsubstituierten Binaphthylzinnhydriden (vgl. Abb. 4.24 Struktur a) und b)) beobachteten, zu verstärken, ist es sinnvoll, einen noch sperrigeren Rest am Zinnatom einzuführen. Eine Gruppe mit größerem räumlichen Anspruch kann stärker als die bisher verwandten Methyl- oder *tert*-Butylgruppen in Wechselwirkung mit den Substituenten eines prochiralen kohlenstoffzentrierten Radikals treten und sollte damit die Stereodifferenzierung der Elementarreaktion verstärken.

Die Wahl für den einzuführenden Alkylsubstituenten fiel auf die Neopentylfunktion, da *Hayen*<sup>[34,35]</sup> bei der Untersuchung der 1,3-Induktion von diastereoselektiven radikalischen Additionen von Alkylhalogeniden an terminale C-C-Doppelbindungen besonders starke Selektivität durch den Einfluß eben dieser Gruppe beobachtet hatte (vgl. Abb. 2.15). Die Synthese des neuen, eine Neopentylfunktion tragenden Zinnhydrides erfolgte über den schon eingangs (Abb. 4.1) grob umrissenen Weg von *Blumenstein*<sup>[28]</sup>, da dieser bezüglich der Einführung verschiedener Alkylreste am Zinn besonders flexibel ist.

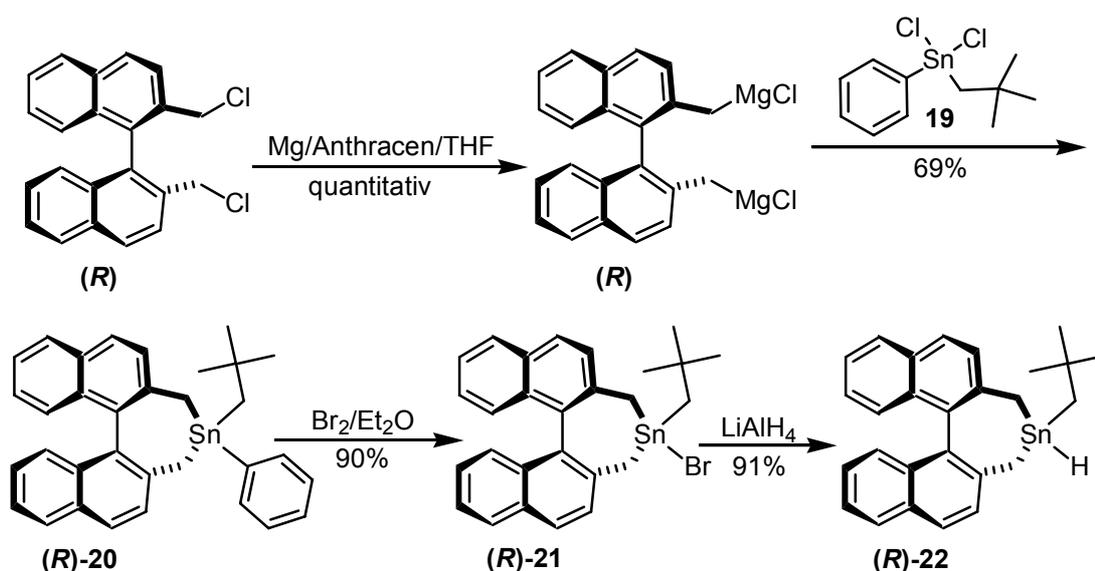
Der erste Schritt bestand, wie in Abbildung 4.25 gezeigt, in der Synthese des Triphenylneopentylzinnns (**18**). Analog zur Alkylierung von Triphenylzinnchlorid mit *tert*-Butyllithium<sup>[54]</sup> konnte die neue Verbindung **18** in 70%iger Ausbeute gewonnen werden. Da Neopentyllithium nicht kommerziell erhältlich ist, wurde dieses zunächst aus Neopentylchlorid und Lithium (dispergiert in Mineralöl) dargestellt.<sup>[105]</sup> Der Gehalt der benzolischen Lösung des Lithiumreagenzes wurde durch Titration bestimmt.



**Abb. 4.25:** Synthese der Zinnausgangsverbindung zur Einführung einer Neopentylfunktion in ein cyclisches Binaphthylzinnhydrid.

Durch kurzes Erhitzen in konzentrierter Salzsäure, anschließende Extraktion und Destillation wurde das Zinndichlorid **19** dargestellt. Diese ebenfalls neue Verbindung, ein farbloses Öl, konnte in 70%iger Ausbeute isoliert werden.

Der chirale Ligand wurde als (*R*)-2,2'-Bis-(chlormethyl)-1,1'-binaphthyl<sup>a</sup> zur Synthese der neuen Zinnverbindungen genutzt. Diese Verbindung wurde nach aufwendigen literaturbekannten Vorschriften<sup>[77,80]</sup> synthetisiert<sup>b</sup>. Die Enantiomere wurden durch fraktionierende Kristallisation mit (-)-Ephedrin getrennt. Dieser Weg ist zwar präparativ sehr aufwendig, aber es müssen keine teuren Katalysatoren<sup>[81]</sup> genutzt werden. Zwei weitere in jüngster Zeit vorgestellte Synthesewege<sup>[82,83]</sup> zum (*R*)-2,2'-Bis-(chlormethyl)-1,1'-binaphthyl bzw. seinem Vorläufer (*R*)-2,2'-Bis-(brommethyl)-1,1'-binaphthyl fanden keine Anwendung.



**Abb. 4.26:** Synthesesequenz zum binaphthylfunktionalisierten Wasserstoffdonor (*R*)-**22**. Die Gesamtausbeute über diese vier Reaktionsstufen beträgt 56% bezogen auf den eingesetzten chiralen Liganden.

<sup>a</sup> Die Nomenklatur helicaler Verbindungen sieht für die Angabe der absoluten Konfiguration der Enantiomere die Diskriptoren (*M*)/(*P*) bzw. (-)/(+) vor. Da Letzteres aber leicht mit der oft genutzten Angabe der optischen Drehung verwechselt werden kann, wird in der Regel auf (*M*)/(*P*) und (*S*)/(*R*) zurückgegriffen.

<sup>b</sup> Mein Dank gilt Herrn F. Bangert, der diese Verbindung bereitgestellt hat.

Die in Abbildung 4.26 dargestellte *Grignard*-Reaktion mit der Verbindung **19** erfordert sehr aktives Magnesium, wie es durch (9,10-Dihydro-9,10-anthracendiyl)-tris-(tetrahydrofuran)-magnesium bereitgestellt wird. Dieser Anthracen-Magnesium-Komplex wird vielfältig eingesetzt<sup>[84,85]</sup> und erlaubt es, sehr selektiv und in hohen Ausbeuten *Grignard*-Reagenzien zu bilden.

Das *Grignard*-Reagenz aus dem Dichlorid des Liganden wurde wie in Abbildung 4.27 dargestellt, mit dem Zinndichlorid **19** zum Phenylstannepin (*R*)-**20** in 69%iger Ausbeute umgesetzt. Dabei ist der Verlauf der Reaktion von einem Farbwechsel der Suspension von orange über grün zu gelb begleitet. Ein Mißlingen der Reaktion, beispielsweise durch qualitativ unzureichenden Magnesium-Anthracen-Komplex, kann schon an diesem Punkt durch Ausbleiben des Farbspiels erkannt werden.

Die Bromierung des Stannacyclus (*R*)-**20** unter Abspaltung des Phenylrestes als Brombenzol wurde nicht in Methanol<sup>[53]</sup>, welches bei vergleichbaren Reaktionen häufig verwendet wird, sondern in Diethylether durchgeführt. In diesem Ether verläuft die Reaktion spezifisch nur zu Gunsten der Substitution am Zinn und nicht zu Gunsten der Ringöffnung.<sup>[28]</sup> Wegen der geringen Löslichkeit des Broms in Ether wurde die Reaktion in hoher Verdünnung durchgeführt (143 mg Brom wurden in 10 ml Diethylether gelöst). Um Nebenreaktionen auszuschließen, muß die Stöchiometrie exakt stimmen und die Reaktion unbedingt unter Lichtausschluß bei niedrigen Temperaturen ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) durchgeführt werden. Bei Berücksichtigung all dieser Punkte konnte (*R*)-**21** in einer Ausbeute von 90% erhalten werden.

Die abschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether ließ sich wie alle schon früher in dieser Arbeit beschriebenen Reduktionen gut durchführen und führte zur Zielverbindung (*R*)-**22** in 91%iger Ausbeute. Das (*R*)-4-Neopentyl-4,5-Dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin ((*R*)-**22**) konnte daher bezogen auf die Menge an eingesetztem chiralen Liganden in 56%iger Ausbeute gewonnen werden.

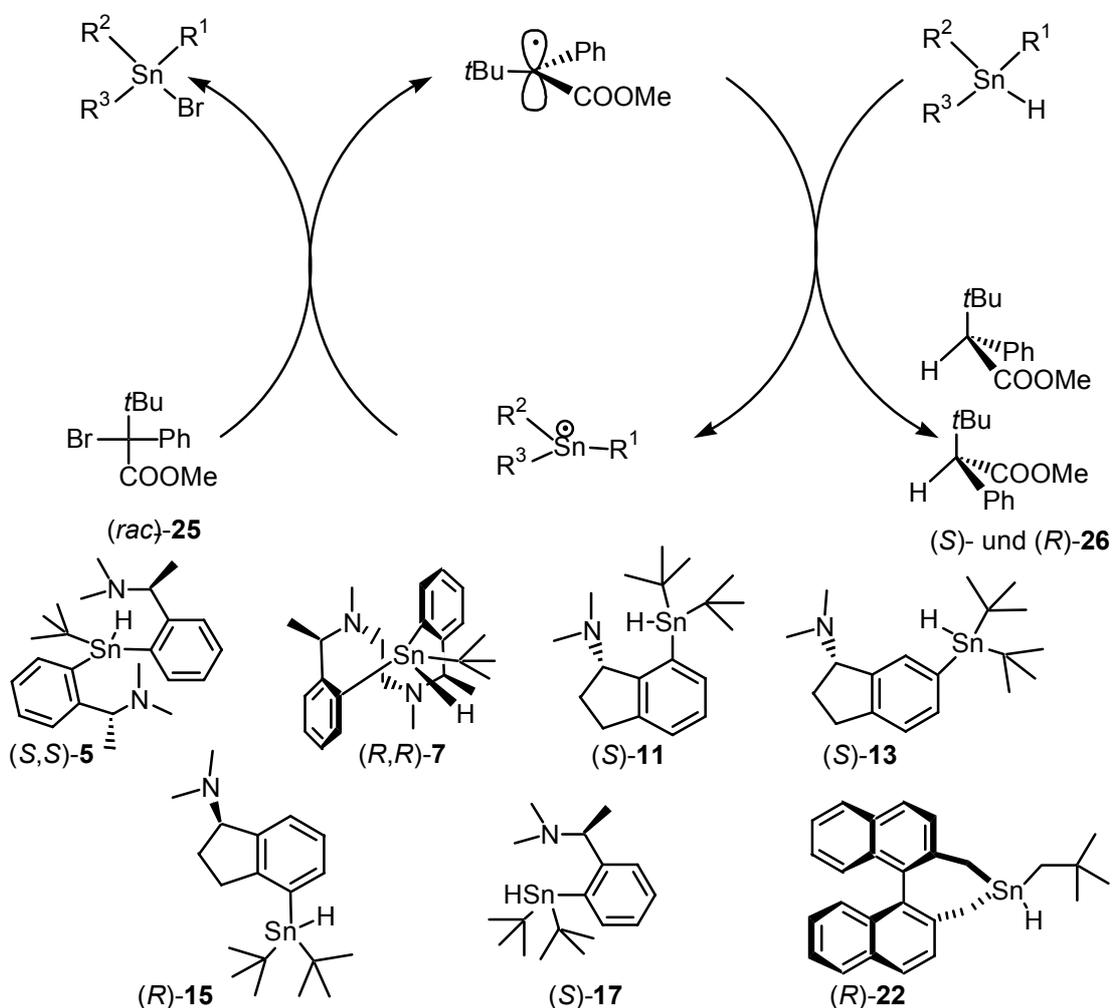
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von ((*R*)-**22**) zeigt bei 5.94 ppm ein Dublett mit der Kopplungskonstante  $J = 4.4$ . Diese Besonderheit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zeigt auch die von *Blumenstein*<sup>[28]</sup> untersuchte homologe *tert*-Butylverbindung. *Blumenstein* konnte durch Erhöhung der Meßtemperatur von 300 K auf 349 K zeigen, daß es sich bei diesem

Dublett nicht um ein Koaleszenzphänomen handelt. Ein Einstrahlexperiment bewies die  $^3J$ -Kopplung dieses Protons mit den Methylenprotonen des Stannepinringes.

Es wurde auf eine Untersuchung von ((*R*)-**22**) durch Einstrahlexperimente verzichtet, doch ist davon auszugehen, daß es sich auch hier um die Kopplung mit den benachbarten Methylenprotonen handelt. Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum zeigt keine unerwarteten Effekte.

## 4.2 Reduktionen von 2-Brom-3,3-dimethylbutansäuremethylester (25) durch chirale Zinnhydride

Zur Prüfung des Potentials der synthetisierten Zinnhydride als enantioselektive Wasserstoffdonoren wurde der 2-Brom-3,3-dimethyl-2-phenyl-butansäuremethylester (25) genutzt. Auf das aus diesem Ester leicht zu erzeugende Radikal kann durch die chiralen Wasserstoffdonoren in einer Radikalreaktion ein Wasserstoffatom übertragen und so der Ester 26 gebildet werden.



**Abb. 4.27:** Reaktionsschema der radikalischen Wasserstoffübertragung auf kohlenstoffzentrierte Radikale. Untersucht wurde die Selektivität der Bildung des Esters 26 durch die Zinnreagenzien (S,S)-5, (R,R)-7, (S)-11, (S)-13, (R)-15, (S)-17 und (R)-22.

Die synthetisierten und in Wasserstoffübertragungsreaktionen eingesetzten Zinnhydride stellen chirale Analoga von Tributylzinn- bzw. Triphenylzinnhydrid dar. Die neuen Reagenzien sind wie die beiden „klassischen“ achiralen Donoren exzellente Träger von Radikalreaktionen und können teilweise auch bei tiefen Temperaturen verwendet werden. Unterhalb von 0 °C ist allerdings eine Initiierung der Reaktionen nötig, um extrem lange Reaktionszeiten zu vermeiden. Abbildung 4.27 zeigt den Radikalkettenmechanismus der Wasserstoffübertragung, der von allen eingesetzten Zinnhydriden durchlaufen wurde. Die planaren Radikale, die aus dem Ester **25** gebildet werden, werden von den verschiedenen Zinnhydriden mit unterschiedlicher Selektivität unter Übertragung eines Wasserstoffatoms abgefangen. Die Selektivität der Produktbildung von (*S*)- bzw. (*R*)-**26** wird durch sterische Effekte der Substituenten am Kohlenstoffradikalzentrum und in der Umgebung des Zinns beeinflusst.

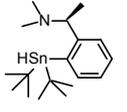
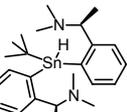
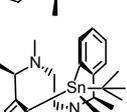
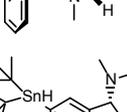
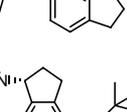
Alle Reaktionen wurden in den nicht koordinierenden Lösungsmitteln Toluol oder Dichlormethan durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den in Kapitel 6 beschriebenen Verfahren unmittelbar vor dem Einsatz getrocknet und die Radikalreaktion unter Argonatmosphäre durchgeführt. Als Molverhältnis Wasserstoffdonor zu Substrat wurde 1 : 2 gewählt. Der Fortgang der Reaktion wurde gaschromatographisch an einer achiralen Phase verfolgt. Der Umsatz des Zinnhydrides kann dabei indirekt über die gebildete Menge an Ester **26** in Relation zu einem zugesetzten Standard (Dodekan) bestimmt werden. Sobald der Umsatz des jeweiligen Zinnhydrides vollständig war, wurde aufgearbeitet. Dazu wurde zur Abtrennung der zinnorganischen Verbindungen eine einfache Filtration der Reaktionslösungen über eine kurze Chromatographiesäule, schichtweise befüllt mit Seesand, Kieselgel, Magnesiumsulfat, Ammoniumchlorid und wieder Seesand, durchgeführt. Die Säule wurde mit wenigen ml Diethylether nachgespült und die Eluate direkt gaschromatographisch analysiert. Die Zuordnung des (*S*)- und (*R*)-Enantiomers von **26** ist für die anfänglich genutzte Heptakis-(2,6-di-*O*-pentyl)- $\beta$ -cyclodextrin Kapillare beschrieben.<sup>[23]</sup> Hiernach wird das (*S*)-Enantiomer zuerst eluiert. Die für die Analyse der überwiegenden Mehrheit der Anwendungen der Zinnhydride genutzte Cyclodextrinphase (Chrompak CP-Cyclodex B 236M) zeigte das gleiche Elutionsverhalten. Der sich aus der Abweichung vom Verhältnis 50 : 50 ergebende

Meßfehler beträgt 0.2% (50.1 : 49.9) zu Gunsten des ersteluierten (*S*)-konfigurierten Reaktionsproduktes (**S**)-**26**. Dieser Fehler wurde durch mehrfache Messungen ermittelt und in den Ergebnistabellen nicht korrigiert. Durch die gute Trennleistung dieser Phase ist das Signal des zweiteluierten Enantiomers nicht verbreitert (vgl. Anhang 8.2, Abb. 8.4). Der Fehler ist daher auf das Integratorsystem zurückzuführen.

#### 4.2.1 Reduktionen bei Raumtemperatur

Ohne Initiierung konnten die Zinnhydride (*S*)-**17**, (*S,S*)-**5**, (*R,R*)-**7**, (*S*)-**13**, (*R*)-**15** und (*S*)-**11** in der Radikalkettenreaktion (vgl. Abb. 4.27) mit dem Bromester **25** bei Raumtemperatur (20 °C) umgesetzt werden. Der Umsatz war in allen Fällen nach der in Tabelle 4.1 angegebenen Zeit bezogen auf das eingesetzte Zinhydrid vollständig.

**Tabelle 4.1:** Ergebnisse der Reduktionen von 2-Brom-3,3-dimethyl-2-phenyl-butan-säuremethylester **25** zu **26** bei Raumtemperatur durch die Zinnhydride (*S*)-**17**, (*S,S*)-**5**, (*R,R*)-**7**, (*S*)-**13**, (*R*)-**15** und (*S*)-**11** (Die Werte sind nicht korrigiert).

Zinnhydrid	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	<i>er</i> ( <i>S</i> )- <b>26</b> : ( <i>R</i> )- <b>26</b>	
	( <i>S</i> )- <b>17</b>	20	2	51.2 : 48.8 <sup>(a)</sup>
	( <i>S,S</i> )- <b>5</b>	20	2	51.8 : 48.2 <sup>(a)</sup>
	( <i>R,R</i> )- <b>7</b>	20	10	49.7 : 50.3 <sup>(a)</sup>
	( <i>S</i> )- <b>13</b>	20	2	47.2 : 52.8 <sup>(b,d)</sup>
	( <i>R</i> )- <b>15</b>	20	2	45.1 : 54.9 <sup>(b,c)</sup>

Verhältnis Zinnhydrid : Substrat 1 : 2; Durchführung in Toluol (Index (a)) oder Dichlormethan (Index (b)); vermessen auf einer 25 m Heptakis-(2,6-di-*O*-pentyl)- $\beta$ -cyclodextrin Kapillare verdünnt mit OV1701 (Index (c)). Index (d): Die Verbindung (*S*)-**13** konnte nur enantiomerenangereichert (*er* = 15 : 85) eingesetzt werden. Daraus läßt sich eine Selektivität dieser Verbindung bei enantiomerenreinem Einsatz von 44.4 : 55.6 zugunsten von (*R*)-**26** errechnen.

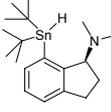
Die Wasserstoffdonoren mit Aminoliganden zeigten im Experiment nur geringe Induktion bis maximal  $er = 45.1 : 54.9$ . Es ist zwar ein Effekt der Stereodifferenzierung zu erkennen, der größer als der systematischen Fehler bei der Analyse der Reaktionen ist, die erwarteten hohen Selektivitäten bei Raumtemperatur blieben aber aus. Intensivere Untersuchungen der Abhängigkeit von Selektivität und Umsatz und des Einflusses des Substrat-Donorverhältnisses wurden nicht durchgeführt, da diese für vergleichbare Verbindungen bereits sehr gründlich untersucht wurden.<sup>[23,28,29]</sup>

#### 4.2.2 Reduktionen durch 7-[(*S*)-Indan-1-yl-dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnhydrid ((*S*)-11) in Abhängigkeit von der Temperatur

Ein besonderes Augenmerk lag auf der Untersuchung der Selektivität des Wasserstofftransfers durch den Donor (*S*)-11, da erheblicher Aufwand zur Synthese dieser Verbindung betrieben wurde. Die konformative Fixierung der Aminofunktion durch das Indangerüst ließ deutlich höhere Enantioselektivitäten in der zur Beurteilung der Zinnreagenzien herangezogenen Musterreaktion erwarten.

Erstaunlicherweise war das Reaktionsergebnis der Reduktion des Bromesters durch dieses Zinnhydrid von sehr geringer Selektivität gekennzeichnet. Daher wurden auch Umsetzungen der Verbindung (*S*)-11 bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Zur Initiierung der Radikalreaktion wurde Triphenylboran/Sauerstoff genutzt. Dieses System ist in der Lage, die Reaktion auch bei  $-20\text{ °C}$  in gleichem Maße zu tragen, wie das von *Schiesser*<sup>[27]</sup> genutzte 9-BBN. Das weiterverbreitete System Triethylboran/Sauerstoff<sup>[86]</sup> versagt bei Radikalreaktionen, an denen Verbindungen mit Aminofunktionen beteiligt sind, da durch eine Koordination des Triethylborans an den Stickstoff dieses für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht.

**Tabelle 4.2:** Ergebnisse der Reduktionen von 2-Brom-3,3-dimethyl-2-phenylbutansäuremethylester (**25**) zu **26** bei verschiedenen Temperaturen durch (*S*)-**11**. Zu Beginn, nach 1 h, dann alle 4 h wurde mit 10  $\mu$ l einer 15%igen etherischen Triphenylboranlösung initiiert. Am Ende der Reaktionszeit war das Zinnhydrid vollständig umgesetzt (Die Werte sind nicht korrigiert).

Zinnhydrid		Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	<i>er</i> ( <i>S</i> )- <b>26</b> : ( <i>R</i> )- <b>26</b>
	( <i>S</i> )- <b>11</b>	20	5	50.5 : 49.5
	( <i>S</i> )- <b>11</b>	0	22	52.4 : 47.6
	( <i>S</i> )- <b>11</b>	0	48	54.1 : 45.9
	( <i>S</i> )- <b>11</b>	-20	24	56.7 : 43.3
	( <i>S</i> )- <b>11</b>	-20	96	61.7 : 38.3
	( <i>S</i> )- <b>11</b>	-20	114	63.6 : 36.4
	( <i>S</i> )- <b>11</b>	-20	164	65.1 : 34.9
	( <i>S</i> )- <b>11</b>	-20	186	66.5 : 33.5
	( <i>S</i> )- <b>11</b>	-60	168	50.1 : 49.9 <sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup>Nach 168 h waren weniger als 2% **25** umgesetzt, die Signale von **26** waren gerade noch im Chromatogramm zu erkennen.

Es konnte durch Blindversuche gezeigt werden, daß sich Triethylboran auch direkt am Reduktionsprozeß beteiligt.<sup>[23]</sup> Mit Triphenylboran traten diese Probleme nicht auf, allerdings war eine Reaktionsführung bei sehr tiefen Temperaturen wie z. B.  $-60$  °C nicht möglich, da nach 168 h (einer Woche) trotz regelmäßiger Zudosierung des Initiators praktisch kein Umsatz des Substrates beobachtet werden konnte.

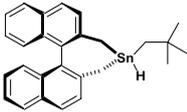
Eine starke Temperaturabhängigkeit der Selektivität der Wasserstoffübertragung konnte beobachtet werden. Das Enantiomerenverhältnis des Reaktionsproduktes wuchs von *er* = 50.5 : 49.5 bei 20 °C über *er* = 52.4 : 47.6 bei 0 °C bis auf *er* = 66.5 : 33.5 bei  $-20$  °C. Auffällig war auch die schon früher bei diesen Reaktionen beobachtete Umsatzabhängigkeit: Mit steigendem Umsatz bzw. länger werdender Reaktionszeit verbesserte sich die Enantioselektivität.

### 4.2.3 Reduktionen durch (*R*)-4-Neopentyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin (**22**)

Um eine gute Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der enantioselektiven Reduktionen des Esters **25** durch *Blumensteins tert*-Butylstannepin zu erzielen, wurden die Reaktionen des Zinnhydrides (*R*)-**22** bei niedrigeren Temperaturen nicht mit Triphenylboran (vgl. Abschnitt 4.2.2), sondern mit Triethylboran initiiert.

Schon bei Raumtemperatur war eine deutliche Enantioselektivität von *er* = 58.3 : 41.7 meßbar. Bei tieferen Temperaturen reagierte dieses Reagenz deutlich schneller als das zuvor untersuchte (*S*)-**11**. Bei -30 °C war bereits nach 18 h der Umsatz vollständig und ein Enantiomerenverhältnis des Produktes von *er* = 64.4 : 35.6 erreicht. Bei -60 °C verlief die radikalische Wasserstoffübertragung zunächst zögerlich, nach 24 h war dann das Zinnhydrid verbraucht und mit *er* = 64.4 : 35.6 ein ähnlicher Wert wie bei -30 °C erzielt. Nach 50 h kann man an dem sinkenden Enantiomerenverhältnis den reduzierenden Anteil des Triethylborans erkennen, da kein chiraler Donor mehr vorhanden sein sollte, aber dennoch weiter Produkt, allerdings mit sinkender Selektivität, gebildet wurde.

**Tabelle 4.3:** Ergebnisse der Reduktionen von 2-Brom-3,3-dimethyl-2-phenylbutansäuremethylester (**25**) zu **26** bei verschiedenen Temperaturen durch (*R*)-**22**. Die Reaktionen unterhalb von 20 °C wurden zu Beginn, nach 1 h, dann alle 4 h mit 10 µl einer 15%igen Triethylboran/Etherlösung initiiert (Die Werte sind nicht korrigiert).

Zinnhydrid	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	<i>er</i> ( <i>S</i> )- <b>26</b> : ( <i>R</i> )- <b>26</b>	
	( <i>R</i> )- <b>22</b>	20	5	58.3 : 41.7
	( <i>R</i> )- <b>22</b>	-30	18	64.4 : 35.6
	( <i>R</i> )- <b>22</b>	-60	16	59.7 : 40.3
	( <i>R</i> )- <b>22</b>	-60	24	63.7 : 36.4
	( <i>R</i> )- <b>22</b>	-60	50	61.1 : 38.9

### 4.3 Molekülberechnungen

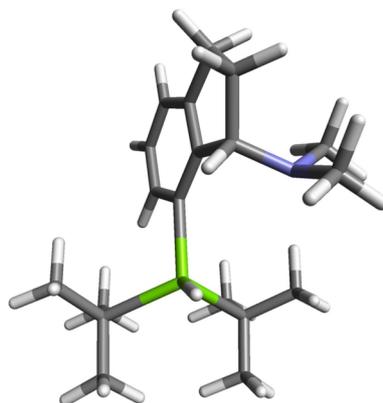
Da es sich bei den synthetisierten Zinnhydriden um öl- oder wachsartige Verbindungen handelte bzw. die Züchtung von Kristallen der Verbindung (*R*)-**22** nicht gelang, können Berechnungen der Molekülgeometrie wichtige Hinweise zu den Abläufen auf molekularer Ebene während der untersuchten Wasserstoffübertragungen geben.

Die quantenmechanischen Berechnungen zur Geometrie der Zinnverbindungen (*S*)-**11** und (*R*)-**22** wurden unter Zuhilfenahme der semiempirischen PM3-Methode<sup>[87]</sup> durchgeführt, wobei alle Elektronen als gepaart angenommen wurden (RHF – restricted Hartree-Fock-Näherung). Die Größe der untersuchten Systeme ließen leider keine *ab initio* Rechnungen zu. Alle Energien der Strukturen wurden mit den Standardvorgaben, die das Programmpaket MOPAC 93<sup>[88]</sup> bietet, minimiert.

#### 4.3.1 Geometrie des 7-[(*S*)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnhydrids (*S*)-**11**

Um die Verhältnisse bei der Wasserstoffübertragung durch das Zinnhydrid (*S*)-**11** besser zu verstehen, wurde mit der eingangs erläuterten semiempirischen Methode zunächst die Vorzugskonformation dieser Verbindung im Grundzustand berechnet. Diese Struktur ist in Abbildung 4.28 dargestellt.

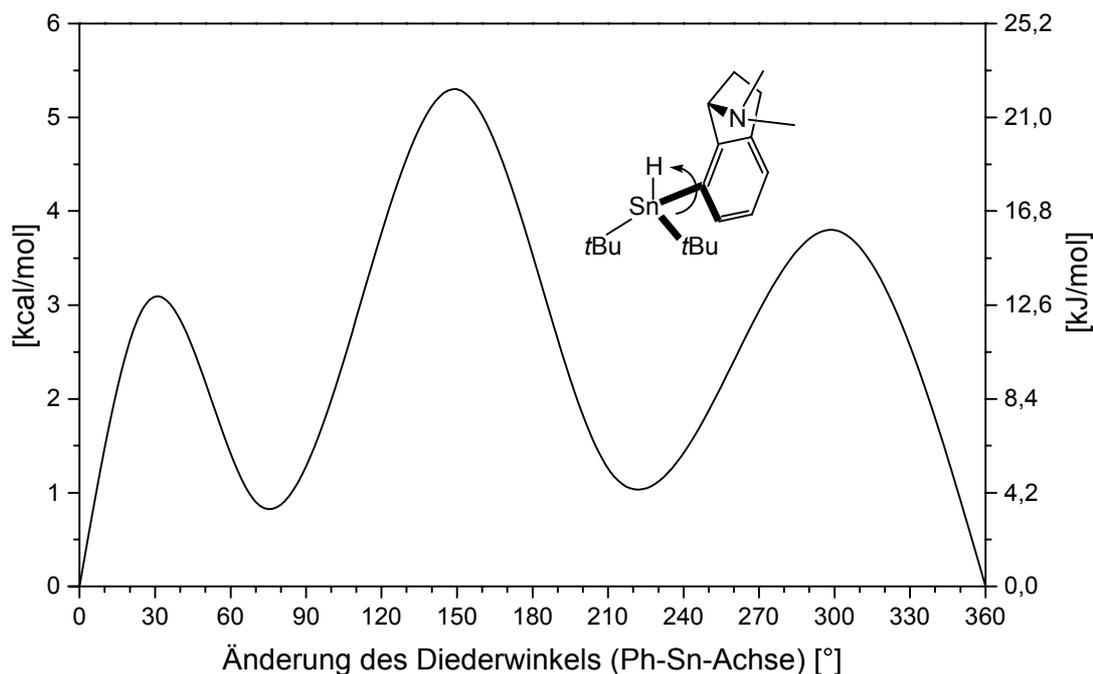
Der Stickstoff-Zinnabstand entspricht mit 3.8 Å etwa der Summe der Van-der-Waals-Radien beider Atome von 3.75 Å.<sup>[32]</sup> Er liegt nicht in der Größenordnung einer auch nur schwachen Bindung, wie sie für das einzige röntgenkristallographisch untersuchte durch einen Aminoliganden koordinierte Zinnhydrid<sup>[30b]</sup> mit 2.885 Å bzw. 2.929 Å beschrieben ist. Die Sn-N-Abstände, wie sie bei intramolekular pentagonal durch Aminofunktionen koordinierten Zinnbromiden ermittelt wurden, sind noch kürzer (zwischen 2.4 und 2.55 Å).<sup>[89]</sup>



**Abb. 4.28:** Durch die semiempirische Methode PM3 geometrieoptimierte Struktur des 7-[(S)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnhydrids ((S)-11).

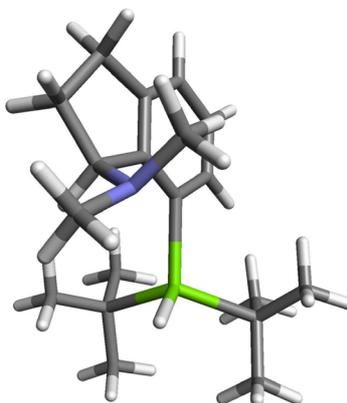
Als nächster Schritt wurde die Rotationsbarriere der Zinn-Phenylbindung berechnet. Die im Diagramm (Abb. 4.29) dargestellte Molekülenergie wurde in Abhängigkeit vom Diederwinkel über die Sn-C-Bindung (in der Molekülstruktur von (S)-11 durch verstärkte Linien hervorgehoben) ausgehend von einer geometrieoptimierten Vorzugskonformation wie folgt berechnet: Der Diederwinkel wurde in 20°- und in 30°-Schritten jeweils im und gegen den Uhrzeigersinn verdreht, die jeweiligen Strukturen optimiert und die Energie bestimmt. Die vier resultierenden Kurven wurden dann zur dargestellten Kurve gemittelt. Zur Vereinfachung wurden in der Darstellung dieser Rotation die Energie und der Anfangswinkel der Vorzugskonformation jeweils auf Null normiert.

Die Rechnungen zeigten, daß neben der in Abbildung 4.28 dargestellten Konformation noch zwei weitere Konformere möglich sind, die 0.9 (70°) bzw. 1.3 (209°) kcal/mol höher liegen als das Minimum der auf 0° gesetzten Ausgangskonformation. Die zu überwindenden Barrieren (vgl. Diagramm in Abbildung 4.29) betragen 3.0, 5.3 und 3.8 kcal/mol bei einer Änderung des Diederwinkels um 26°, 150° und 300°. Die aufzuwendende Aktivierungsenergie, um von einem Zustand in den nächsten zu gelangen, beträgt also 3.0 bzw. 3.8 kcal/mol. Sie liegt damit in der Größenordnung einer *n*-Alkyl-C-C-Rotation. Das bedeutet, daß über einen weiten Temperaturbereich Rotation um diese Bindung erfolgen kann und der Übergangszustand der H-Übertragung nicht zwingend die geforderte Konformation zeigt.

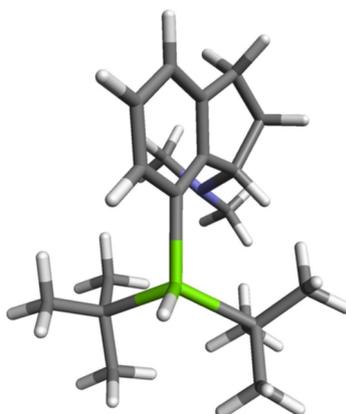


**Abb. 4.29:** PM3 berechnetes Energieprofil des 7-[(*S*)-Indan-1-yl-dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnhydrids ((*S*)-**11**). Dargestellt ist die relative Bindungsenthalpie in Abhängigkeit von der Änderung des in der Molekülstruktur hervorgehobenen Diederwinkels.

Im weiteren wurden die Strukturen der beiden anderen Rotamere genauer untersucht. Bei der Analyse der nächst günstigeren Struktur zeigte sich, daß die für die Selektivität verantwortliche Dimethylamin-Funktion in einen anderen Raum taucht und damit die Selektivität umkehrt (Abb. 4.30). Abbildung 4.31 zeigt den dritten Fall, bei dem die chirale Information vom Wasserstoff weg zeigt und somit keinen Einfluß auf die Selektivität der Reaktion hat.



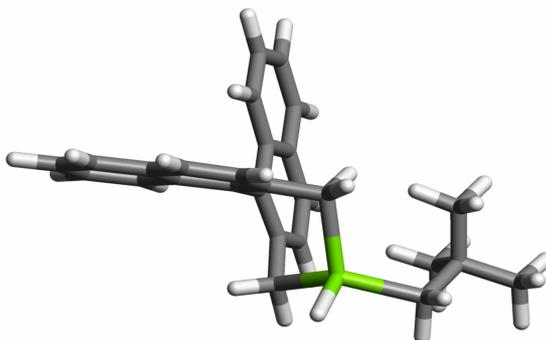
**Abb. 4.30:** PM3 berechnete Konformation des 2. Rotamers von (*S*)-**11**. Seine Bindungsenthalpie liegt nur 0.9 kcal/mol oberhalb der Konformation, die nach dem Modell für die Wasserstoffübertragung die maximale Selektivität liefern sollte. Durch die Drehung des Indanylsubstituenten um 70° taucht die Dimethylaminofunktion in einen anderen Raum ein und kehrt somit die Selektivität des Zinnhydrides um.



**Abb. 4.31:** PM3 berechnete Konformation des dritten Rotamers von (*S*)-**11**. Bei einem Sn-C-Diederwinkel von 209° relativ zur Ausgangsstruktur ist dieses Konformer nur etwa 1.3 kcal/mol ungünstiger. In dieser Konformation zeigt die Dimethylaminofunktion nach hinten – das Zinnhydrid wirkt unselektiv.

### 4.3.2 Geometrie des (*R*)-4-Neopentyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepins (*R*)-22

Das am Anfang dieses Abschnittes beschriebene Verfahren der Molekülberechnung wurde auch auf die Verbindung (*R*)-22 angewandt.

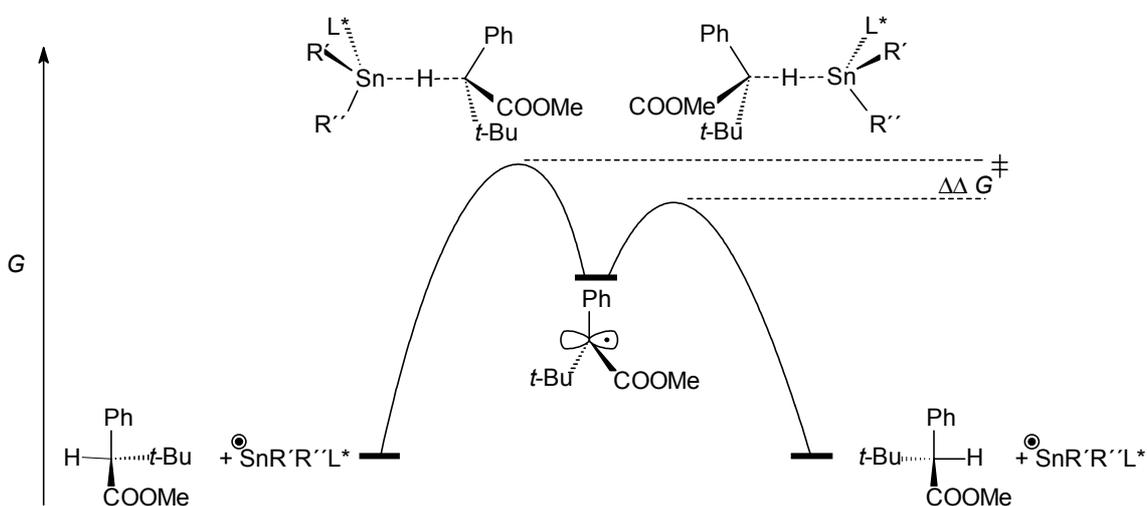


**Abb. 4.32:** Vorzugskonformation des neopentylsubstituierten Stannepins (*R*)-22. Die Neopentylfunktion dreht sich so, daß die Methylgruppen nach „hinten“, also nicht in die zu erwartende Richtung der Annäherung eines Radikals, zeigen.

Abbildung 4.32 zeigt die Molekülgeometrie niedrigster Energie an. In dieser Konformation stehen die C-C-Bindung der Methylengruppe der Neopentylfunktion und die Sn-H-Bindung fast antiparallel.

## 5 Diskussion der Ergebnisse

Die gefundenen Selektivitäten bei der Wasserstoffatomübertragung stehen im Einklang mit den bereits in der Einleitung dieser Arbeit beschriebenen Modellvorstellungen. Die Differenzierung der *re*- und *si*-Seite des planaren Esterradikals wird von der Wechselwirkung der jeweils drei unterschiedlich großen Substituenten am Radikalzentrum des Esters mit den Substituenten am Zinnatom des Donors bestimmt. Bei der Annäherung des planaren kohlenstoffzentrierten  $\pi$ -Radikals an das Zinnzentrum orientieren sich die Substituenten des Radikals entsprechend ihres sterischen Anspruches in drei Räume, die von den Substituenten am Zinn aufgespannt werden. Ein wissenschaftliches Maß zur Gewichtung des sterischen Anspruchs der Substituenten sind die *A-Faktoren*.<sup>[90]</sup> Sie stellen Energiewerte dar und haben im betrachteten Fall die Größen 4.9, 2.87 und 1.27 kcal/mol für *tert*-Butyl als größtem, Phenyl als mittlerem und der Methylesterfunktion als kleinstem Rest.



**Abb. 5.1:** Reaktionskoordinate des Wasserstofftransfers eines chiralen Zinnhydrids auf ein prochirales Radikal: Ein Beispiel für eine enantioselektive Elementarreaktion.

In Abbildung 5.1 ist das Energiediagramm eines Reaktionsverlaufes des Esters **25** mit den Zinnhydriden dargestellt. Je unterschiedlicher die Räume um das Reaktionszentrum am Zinnatom sind, desto größer ist die zu erwartende Selektivität der Reaktion. Die energetisch günstigste Konformation des Übergangszustandes ist dem Modell nach nur vom sterischen Anspruch der sich gegenüberstehenden Substituenten abhängig. Die Stereodifferenzierung, ausgedrückt durch die Differenz der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta\Delta G^\ddagger$  der Übergangszustände, ist also für die Zinnhydride (*S*)-**17**, (*S,S*)-**5**, (*R,R*)-**7**, (*S*)-**13** und (*R*)-**15** sehr klein, nimmt für (*S*)-**11** sehr stark mit sinkender Temperatur zu und ist bei Zinnhydrid (*R*)-**22** am größten.

## 5.1 Radikalische Wasserstoffübertragung durch Zinnhydride

Die Enantioselektivität der Reduktionen des Bromesters **25** durch die phenylethylaminsubstituierten Zinnhydride (*S*)-**17**, (*S,S*)-**5**, (*R,R*)-**7** und die in Position 6 bzw. 4 mit dem 1-Aminoindanliganden verknüpften Verbindungen (*S*)-**13** und (*R*)-**15** war sehr gering bis unselektiv. Die große konformative Freiheit der phenylethylaminsubstituierten Zinnhydride (*S*)-**17**, (*S,S*)-**5** und (*R,R*)-**7** führte nur zu geringen Enantiomerenüberschüssen. Die hier gemessenen Effekte sind für (*S*)-**17** analog dem Modell für den Übergangszustand der Wasserstoffübertragung, wie es in Abschnitt 5.2 anhand der strukturell verwandten Verbindung (*S*)-**11** beschrieben wird, zu erklären.

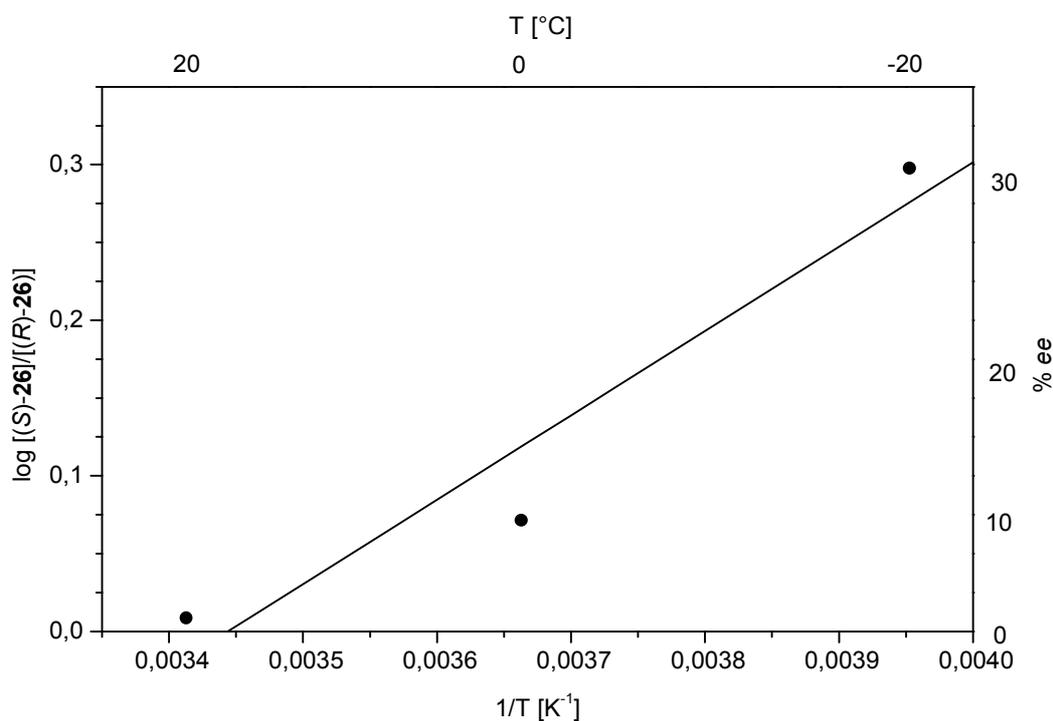
Die Anwendungen der mit zwei Phenylethylaminresten und einem *tert*-Butylrest substituierten Zinnverbindungen (*S,S*)-**5** und (*R,R*)-**7** zeigten praktisch keine Enantioselektivität der Wasserstoffübertragung auf das Mustersubstrat **25**. Die Einführung der zweiten Phenylethylamineinheit ((*S,S*)-**5**) verbesserte die Selektivität relativ zu (*S*)-**17** ebensowenig, wie die Ethylenverbrückung der Stickstoffatome bei der Verbindung ((*R,R*)-**7**). Die hohe Flexibilität dieser beiden Verbindungen machten systematische Analysen der möglichen Konformationen und der daraus bei der Übertragung des Wasserstoffatoms resultierenden Übergangszustände zu den jeweiligen Produkten schwierig. Da die Selektivität der Wasserstoffübertragung durch (*S,S*)-**5** und

(*R,R*)-**7** sehr niedrig war, wurde auf eine Erklärung der gefundenen Enantioselektivitäten anhand von Modellen verzichtet.

Tendenziell zeigen die aminoindansubstituierten Verbindungen (*S*)-**13** und (*R*)-**15** bei ihrem Einsatz, daß die Annäherung des Chiralitätszentrums an das Reaktionsgeschehen zu höheren Selektivitäten führt. Allerdings wurden die Reaktionsgemische der Umsetzungen von (*S*)-**13** und (*R*)-**15** mit dem Bromester **25** auf verschiedenen Gaschromatographie-Systemen vermessen. Die unterschiedlichen Trennleistungen der verwendeten chiralen Chromatographiesäulen und Abstimmungen der Auswertesysteme erschweren einen direkten Vergleich der Ergebnisse.

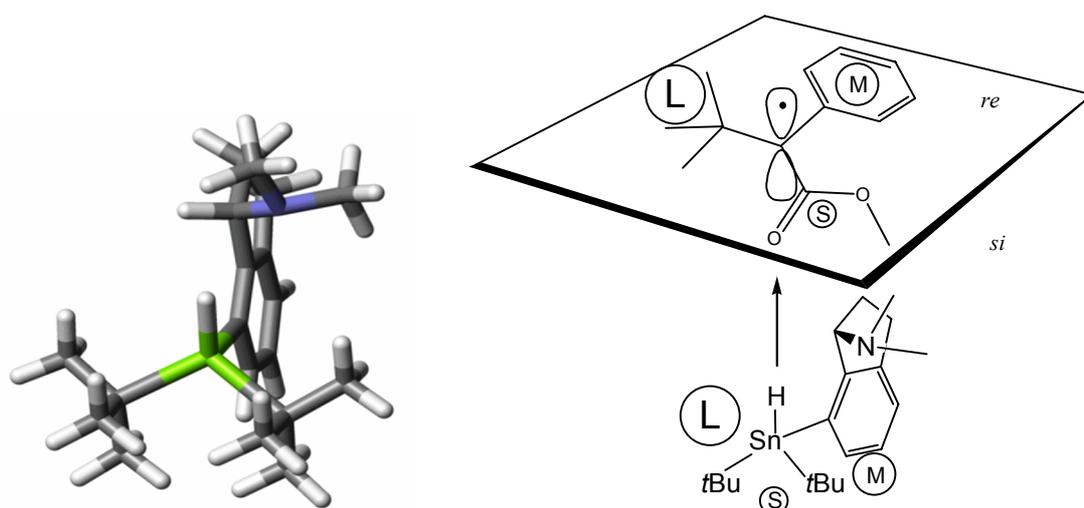
## 5.2 Selektivität der radikalischen Wasserstoffübertragung durch 7-[(S)-Indan-1-yl-dimethylamino]-di-tert-butylzinnhydrid (S)-11

Die Enantioselektivität des Zinnhydrids (S)-11 bei Raumtemperatur war nur gering. Die Durchführung der Reaktion bei 0 °C brachte die Enantioselektivität der bei 20 °C fast unselektiven Reduktion auf einen Wert von annähernd 10% *ee* (*er* = 54.1 : 45.9). Bei -20 °C werden sogar 33% *ee* (*er* = 66.5 : 33.5) erreicht. Abbildung 5.2 zeigt die Auftragung der gemessenen Selektivität gegen die reziproke Temperatur. Durch die Regressionsanalyse der Meßpunkte lassen sich  $\Delta\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta\Delta S^\ddagger$  für die Reaktion von (S)-11 mit dem Bromester 25 berechnen.  $\Delta\Delta H^\ddagger$  beträgt 0.5 kJmol<sup>-1</sup> und  $\Delta\Delta S^\ddagger$  2 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Damit ist der Differenzwert der freien Aktivierungsentropie dieser Reaktion doppelt so groß wie der, den *Blumenstein* bei der Umsetzung dieses Bromesters mit dem *tert*-Butylbinaphthylzinnhydrid gefunden hat.



**Abb. 5.2:** Temperaturabhängigkeit der Reduktion des Bromesters 25 durch das Zinnhydrid (S)-11.

Durch semiempirische Berechnungen der Molekülgeometrie konnte die Vorzugskonformation des Zinnhydrids (*S*)-**11** bestimmt werden. Wird die Übertragung des Wasserstoffatoms auf das Radikal des Esters **25** betrachtet, wird deutlich (vgl. Abb. 5.3), daß nur bei Annäherung des Donors an die „*si*“-Seite des Substratradikals die verschieden großen Substituenten optimal in die um das Reaktionszentrum am Zinn aufgespannten Räume passen. Der kleinste Raum liegt zwischen den beiden *tert*-Butylgruppen. In diesen wird sich die Methylesterfunktion orientieren. Die anderen beiden Räume wären gleich groß, wenn die Dimethylaminofunktion des Indanfünfrings nicht in einen dieser Räume eintauchen würde. Ihre Lage ist damit ausschlaggebend für die Konfiguration des Reaktionsproduktes. Findet die Wasserstoffübertragung wie in der rechten Hälfte der Abbildung 5.3 dargestellt statt, führt dies zur Bildung von (*S*)-**26**.



**Abb. 5.3:** Darstellung der berechneten Vorzugskonformation von (*S*)-**11** und die Übertragung des Wasserstoffatoms in dieser Konformation auf die „*si*“-Seite des Radikal des Esters **25** zur Bildung von (*S*)-**26**.

Rotiert der Indanring beispielsweise im Uhrzeigersinn um die Sn-C-Achse weiter, verliert der mit <sup>(M)</sup> gekennzeichnete Raum den Einfluß des Dimethylaminorestes. Das Zinnhydrid wird unselektiv. Bewegt sich der Rest noch weiter, taucht die Dimethylaminofunktion sogar in den ehemaligen <sup>(L)</sup>-Raum ein, womit sich die Selektivität umkehrt.

Mit sinkender Temperatur wird die Reaktion durch Einfrieren der Rotation immer häufiger in der selektiven Konformation stattfinden, was die starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion erklärt.

Die Qualität der Strukturdaten der Berechnungen läßt sich durch den Vergleich mit Röntgenstrukturdaten beurteilen. Stellt man die für die verschiedenen Konformere berechneten Bindungslängen denen des ähnlich aufgebauten *tert*-Butyl-8-(dimethylamino)naphthyl(-)-menthylzinnhydrides<sup>[30]</sup> (vgl. Abb. 2.14) wie in Tabelle 5.1 gegenüber, so erkennt man, daß bis auf den Zinn-Stickstoffabstand alle Bindungslängen gut wiedergegeben werden. Die Differenzen befinden sich im einstelligen Prozentbereich.

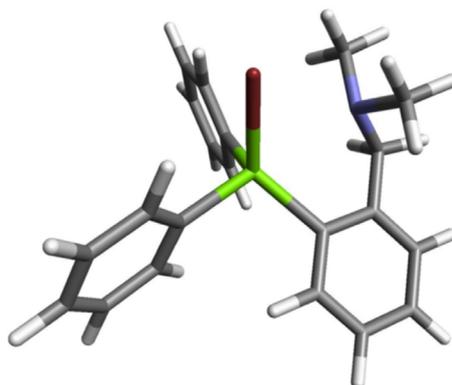
**Tabelle 5.1:** Strukturdaten aus den MOPAC 93/PM3 Berechnungen der Verbindung (*S*)-**11** und Strukturdaten der Röntgenstruktur des *tert*-Butyl-8-(dimethylamino)naphthyl(-)-menthylzinnhydrides.<sup>[30b]</sup>

Verbindung (Torsionswinkel)	Sn-N- Abstand [Å]	Sn-H- Bindung [Å]	Sn-Ph- Bindung [Å]	Sn- <i>t</i> Bu [Å]	Sn- <i>t</i> Bu [Å]
( <i>S</i> )- <b>11</b> (0°)	3.794	1.695	2.152	2.237	2.234
( <i>S</i> )- <b>11</b> (70°)	3.840	1.695	2.141	2.228	2.223
( <i>S</i> )- <b>11</b> (210°)	4.016	1.698	2.148	2.228	2.231
<i>tert</i> -Butyl-8-(dimethylamino)naphthyl(-)-menthylzinnhydrid					Sn-Menthyl
( <i>S</i> )-Sn	2.929	1.528	2.161	2.214	2.184
( <i>R</i> )-Sn	2.885	1.618	2.150	2.212	2.180

Die von *Schwarzkopf*<sup>[23]</sup> angenommene Koordination des Zinns durch die Aminofunktion wird durch die Rechnungen nicht bestätigt. Diese fehlende Fixierung spiegelt sich auch in der niedrigen Rotationsbarriere des Moleküls um die Sn-C-Achse wieder (vgl. Abb. 4.29).

Bei allen Datenvergleichen muß berücksichtigt werden, daß die Bindungslängen der Röntgendaten naturgemäß die Verhältnisse im Festkörper beschreiben, die Rechnungen aber Moleküle im Vakuum beschreiben und daher beispielsweise Packungseffekte unberücksichtigt bleiben.

Als „Gegenprobe“ wurde die Geometrie des 2-(N,N-Dimethylbenzylamino)-diphenylzinnbromids<sup>[89b]</sup> mit gleicher Methode berechnet (vgl. Abb. 5.4). Zinnbromide zeigen verzerrt pentagonale Geometrien, da das Zinnatom durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs koordiniert wird. Für diese Verbindung wird der Sn-N-Abstand im Kristall mit 2.51 Å angegeben.<sup>[89b]</sup> Die MO-Rechnung liefert hier einen Wert von 2.69 Å. Die Rechnung stellt die Verhältnisse im Molekül also richtig da, denn die Summe der Kovalenzradien<sup>[32]</sup> beträgt 2.15 Å, die der Van-der-Waals-Radien<sup>[32]</sup> 3.75 Å. Es wird ein Abstand in der Größenordnung einer koordinativen Bindung durch die verwendete Methode ermittelt.



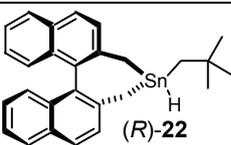
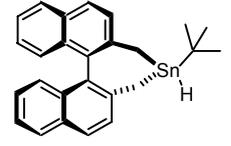
**Abb 5.4:** Durch semiempirische Rechnungen wurde die Geometrie des 2-(N,N-Dimethylbenzylamino)-diphenylzinnbromids<sup>[89b]</sup> bestimmt, um zu überprüfen, ob koordinative Wechselwirkungen durch die Rechenmethode berücksichtigt werden. Der Sn-N-Abstand wurde mit 2.69 Å in der Größenordnung einer koordinativen Bindung bestimmt.

Diese Kontrollrechnung zeigt, daß die durch semiempirische Rechnungen bestimmten Vorzugsgeometrien von Zinnverbindungen sehr gute Beiträge zum Verständnis der Abläufe auf molekularer Ebene leisten können.

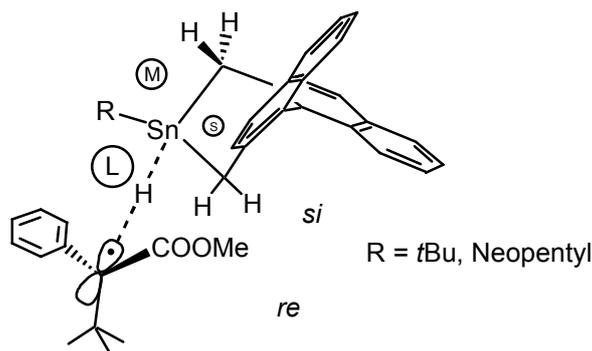
### 5.3 Selektivität der radikalischen Wasserstoffübertragung durch (*R*)-4-Neopentyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-stannepin (*R*)-22

Die beobachteten Enantioselektivitäten der Wasserstoffübertragung durch (*R*)-22 auf den  $\alpha$ -Bromester 25 bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt und den Werten, die mit der homologen *tert*-Butylverbindung *Blumensteins* erzielt wurden, gegenübergestellt. Trotz des sterisch anspruchsvolleren Substituenten ist die Enantioselektivität von (*R*)-22 unter vergleichbaren Bedingungen geringer als die des *tert*-Butylstannepins. Die Annahme, daß ein Substituent mit größerem Raumanspruch auch zu höherer Selektivität führen muß, scheint zunächst widerlegt.

**Tabelle 5.2:** Vergleich der Enantioselektivität der Bildung des Esters 26 durch das Zinnhydrid (*R*)-22 und die homologe *tert*-Butylverbindung von *Blumenstein*.

Zinnhydrid	Erzielter er ( <i>S</i> ) : ( <i>R</i> )		
 ( <i>R</i> )-22	41.7 : 58.3 RT, 5 h	35.6 : 64.4 -30 °C, 18 h	36.3 : 63.7 -60 °C, 16 h
	33.3 : 67.7 RT, 5 h	28.2 : 71.8 -15 °C 48 h	23.8 : 76.2 -78 °C, 27 h

Das Studium der Darstellung in Abbildung 5.5 führt zu dem Schluß, daß durch einen sperrigeren Rest am Zinn die Wechselwirkung mit dem Substratradikal verstärkt und damit die Selektivität gesteigert wird.

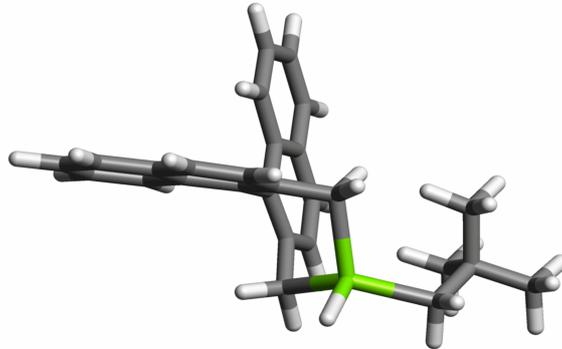


**Abb. 5.5:** Schematische Darstellung der Wasserstoffatomübertragung auf die *si*-Seite des Esterradikals. Durch die helikale Struktur des Liganden des Zinnhydrids werden um das Reaktionszentrum am Zinn drei unterschiedlich große Räume realisiert, in die sich die Substituenten des kohlenstoffzentrierten Radikals entsprechend ihrer Größe orientieren.

Der Bereich zwischen der oberen Methylengruppe, der in der Darstellung hinteren Naphthyleinheit und dem Naphthylrest der vorderen Einheit stellt den  $\textcircled{S}$ -Raum dar. Die unten dargestellte Methylengruppe der vorderen Naphthyleinheit und der Alkylrest am Zinn bilden den  $\textcircled{M}$ -Raum. Die untere Methylengruppe schließlich bildet mit diesem Alkylrest den  $\textcircled{L}$ -Raum. Wenn sich in diese Räume die Substituenten des Substratradikals, wie schon für das Zinnhydrid (*S*)-**11** beschrieben, orientieren, wird (*S*)-**26** gebildet. Dies erklärt hervorragend die Richtung der beobachteten Selektivität der Atomübertragungsreaktion. Das schlechtere Stereodifferenzierungsvermögen von (*S*)-**11** relativ zur homologen *tert*-Butylverbindung erklärt dies allerdings nicht.

Hier hilft jedoch die Berechnung der Molekülgeometrie. In der energetisch günstigsten Konformation (vgl. Abb. 5.6) orientiert sich der nicht rotationssymmetrische Neopentylrest so, daß die Methylgruppen vom Reaktionszentrum am Zinn wegweisen und zur Wechselwirkung mit einem Substratradikal nur die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe dieses Substituenten zur Verfügung stehen. Auch wenn die Rotation dieses Restes über einen weiten Temperaturbereich angenommen wird, sollte sein Einfluß zwischen dem einer *tert*-Butyl- und einer Methylfunktion liegen. Dies steht in Einklang mit den etwas niedrigeren Enantioselektivitäten, die mit *Curran*s methylsubstituierter Verbindung bei einem vergleichbaren Substrat erzielt wurden. Der

mit (*R*)-**22** erzielte Enantiomerenüberschuß von (*S*)-**26** liegt zwischen den Werten, die mit *Currans* Methyl- bzw. *Blumensteins tert*-Butylverbindung erzielt wurden.



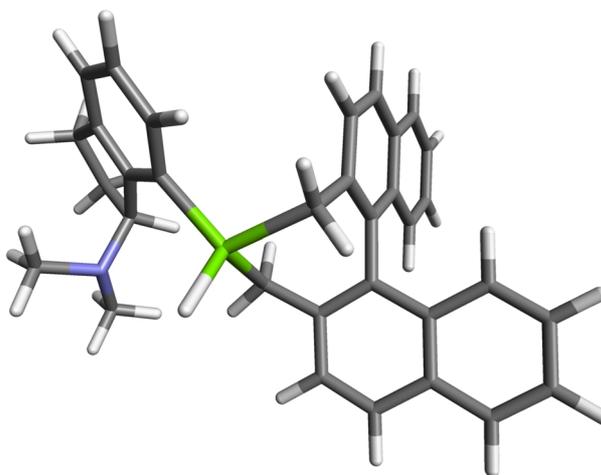
**Abb. 5.6:** Durch semiempirische Berechnungen (PM3/MOPAC93) bestimmte Vorzugskonformation des Zinnhydrides (*R*)-**22**. Wird in diesem Zustand das Wasserstoffatom auf ein Substratradikal übertragen, wirkt die Neopentylfunktion am Zinn weniger stark als eine *tert*-Butylgruppe, da nur die Wasserstoffatome in Annäherungsrichtung des Radikals sterisch wechselwirken.

Anhand der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Zinnhydride wird deutlich, daß die Modellvorstellung des Übergangszustandes der radikalischen enantioselektiven Wasserstoffübertragung weiterhin Bestand hat. Unter Berücksichtigung der jeweiligen strukturellen Besonderheiten der verschiedenen Donoren läßt sich ausschließlich über Analyse der sterischen Wechselwirkungen der Reaktionspartner (Wasserstoffdonor / trigonal-planares kohlenstoffzentriertes Radikal) die Stereochemie des gebildeten Produktes erklären.

## 6 Ausblick

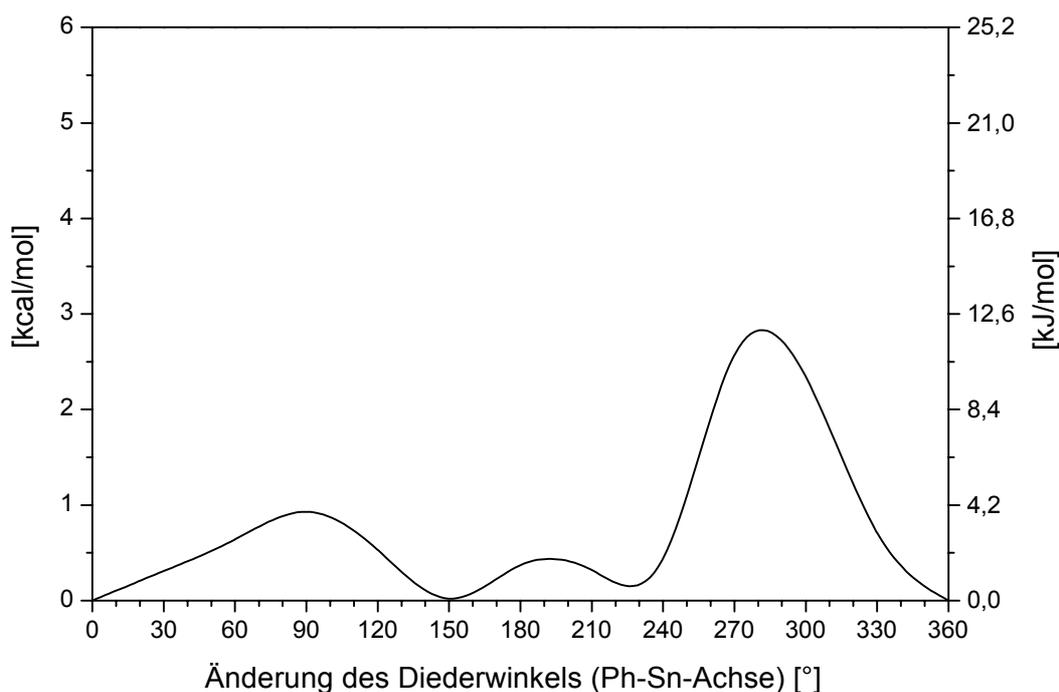
Das Ziel der Weiter- und Neuentwicklung chiraler Zinnhydride für enantioselective Wasserstoffübertragungen auf prochirale Radikale ist es, hohe Enantiomerenüberschüsse bei einfacher Reaktionsführung schon bei Raumtemperatur zu realisieren. Die durchgeführten Experimente zeigen, daß chirale Zinnhydride immer dann besonders gut als enantioselective Wasserstoffdonoren wirken, wenn sie konformativ geringe Flexibilität zeigen. Es erscheint vielversprechend, weitere Zinnhydride zu untersuchen, die neben der Binaphthyleinheit wie (*R*)-**22**, noch sehr sperrige aber auch rotationssymmetrische Substituenten tragen. Diese Reste könnten aber nicht nur am Zinn, sondern auch am chiralen Liganden lokalisiert sein, sodaß die Erfahrungen sperrigerer chiraler Binaphthole, die in Kombination mit Lewis-Säuren schon eingesetzt wurden, genutzt werden könnten (vgl. Abb 1.2 und 1.3).

Das größte Potential zeigen nach den bisherigen Erfahrungen Zinnreagenzien, bei denen das Zinnatom in einen Ring eingebaut oder auf andere Weise konformativ fixiert wird. Denkbar wäre auch die Kombination von Binaphthyleinheit und Indanylrest, also die Zusammenführung der in dieser Arbeit untersuchten chiralen Substituenten.



**Abb. 6.1:** Vorzugskonformation eines (*S,S*)-konfigurierten Zinnhydrides, welches den Binaphthyl- und Indanylaminliganden kombiniert. Bei ausreichender konformativer Stabilität sollten sich die stereodifferenzierenden Einflüsse der Liganden gegenseitig verstärken.

In Abb. 6.1 ist die Vorzugskonformation der (*S,S*)-konfigurierten Verbindung dargestellt, wie sie durch semiempirische Geometrieoptimierung (MOPAC/PM3)<sup>[88]</sup> ermittelt wurde. Wird diese Struktur anhand eines Molekülmodells genauer betrachtet, ist zu erkennen, daß hier die Rotation des Indanylrestes um die Zinn-Kohlenstoffbindung durch die Binaphthyleinheit behindert wird. Diese Rotation ist bei den in dieser Arbeit untersuchten enantioselektiven Reaktionen für einen großen Selektivitätsverlust bei Temperaturen oberhalb von  $-20\text{ °C}$  verantwortlich. Bei der vorgeschlagenen Verbindung sollte die Rotation des Aminoliganden durch den Binaphthylsubstituenten verhindert werden bzw. sollte sie viel Energie erfordern, da sich in ihrem Verlauf die Dimethylaminofunktion „durch“ eine der Bindungen der Binaphthyleinheit bewegen muß.



**Abb. 6.2:** Mit MOPAC semiempirisch (PM3) berechnete Molekülenergien in Abhängigkeit vom Torsionswinkel der Zinn-Indanylbindung des vorgeschlagenen Zinnhydrides.

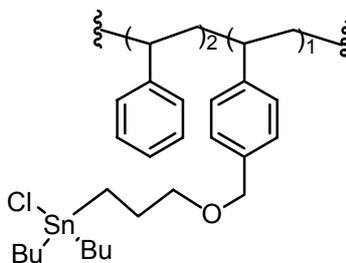
Berechnungen des Rotationsprofils dieser Drehung um die Zinn-Kohlenstoffachse (dargestellt in Abb. 6.2) zeigen allerdings, daß sich die Bindungswinkel am Zinn nur wenig vergrößern bzw. aufweiten müssen, um die annähernd freie Rotation des

Liganden bei diesem chiralen Donor zu erlauben. Dennoch handelt es sich um eine interessante Verbindung, denn die Kombination von Binaphthyl- und einem weiteren chiralen Liganden ist ein neues Konzept für chirale Zinnendonoren.

Wird ein Zinnreagenz gefunden, daß schon bei Raumtemperatur Enantioselektivitäten von über 95 : 5 zeigt, bleibt immer noch das Problem der nicht unerheblichen Toxizität von Organozinnverbindungen.<sup>[91]</sup> Schon im Labormaßstab ist es oft schwierig, Zinnverbindungen vollständig abzutrennen.<sup>[92]</sup> Eine neue Variante, Zinnreste zu beseitigen, basiert auf dem Einsatz fluorierter Reagenzien und anschließender Extraktion der hochfluorierten Verbindungen.<sup>[93]</sup>

Seit längerem sind an hochvernetzte Polystyrolträger gebundene Zinnhydride bekannt und bei Enthaloxygenierungsreaktionen sperriger oder multifunktionaler Alkylhalogenide, Dehydroxylierungen sekundärer Alkohole und Deaminierungen sekundärer oder tertiärer Amine genutzt worden. Allerdings sind diese Zinnhydride unlöslich und müssen im Überschuß eingesetzt werden. Sie zeigen aber sonst die gleichen Reaktionseigenschaften wie Tributylzinnhydrid.<sup>[94]</sup>

Möglicherweise kann eine enantioselektive Variante einer jüngst vorgestellten polymergebundenen Tributylzinnverbindung<sup>[95]</sup> (vgl. Abb. 6.3) diese Nachteile beseitigen und der Schlüssel zu einem weit verbreiteten, chiralen Zinnhydrid sein.



**Abb. 6.3:** Dieses polymergebundene Organozinnreagenz kann in katalytischen Mengen (1 Mol-%) in Kombination mit NaBH<sub>4</sub> in Enthaloxygenierungsreaktionen eingesetzt werden. Da das Polymer nicht quervernetzt ist, ist es in vielen Lösungsmitteln löslich.<sup>[95]</sup>

Der polymere Träger ist nicht quervernetzt und damit das Reagenz in zahlreichen Lösungsmitteln löslich. Die Verwendung von Zinnhydrid und NaBH<sub>4</sub> erlaubt eine katalytische Reaktionsführung in homogener Lösung. Ein weiterer Vorzug dieses Polymers ist, daß nur 1 Mol-% eingesetzt werden muß, um beispielsweise Enthaloxygenierungen in hohen Ausbeuten durchzuführen.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeines

#### **<sup>1</sup>H-, und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie**

Die Kernresonanzspektren wurden an einem AM 300- oder an einem ARX 500-Spektrometer der Firma Bruker, Karlsruhe, aufgenommen. Die Meßfrequenzen betragen 300.133 bzw. 500.135 MHz (<sup>1</sup>H-NMR), 75.469 bzw. 125.776 MHz (<sup>13</sup>C-NMR) und 186.501 MHz (<sup>119</sup>Sn), sie sind bei den jeweiligen Spektren angegeben. Es dienten dabei Tetramethylsilan als interner Standard bei den <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-Messungen und Tetramethylstannan als externer Standard bei den <sup>119</sup>Sn-Messungen. Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) werden relativ hierzu in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

#### **Massenspektrometrie**

Die EI- und CI-Massenspektren wurden entweder mit einem Finnigan MAT 212- oder einem Finnigan Mat 95 aufgenommen. Für ESI und APCI-Messungen wurde ein Thermoquest LCQ Massenspektrometer genutzt. GC-MS Messungen (DB-5 Kapillarsäule) und Massenfeinbestimmungen erfolgten mit einem Finnigan MAT 95 Massenspektrometer.

#### **IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker FT-IR Vector 22 angefertigt und mit dem mitgelieferten Software Paket Opus 3.1 auf einem PC ausgewertet. Die Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Platten, die Feststoffe als KBr-Preßlinge vermessen.

#### **Schmelzpunktbestimmung**

Zur Schmelzpunktbestimmung diente ein Melt-Temp-Gerät der Firma Laboratory Devices. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

### **Polarimetrie**

Zur Bestimmung der Drehwerte wurde ein Perkin-Elmer-Polarimeter 343 verwendet.

### **Elementaranalyse**

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Beller, Göttingen durchgeführt.

### **Brechungsindices**

Ein Zeiss-Abbé-Refraktometer diente zur Bestimmung der Brechungsindices.

### **Gaschromatographie**

Gaschromatogramme wurden mit einem HRGC Fraktovap 4160 der Firma Carlo Erba mit Flammenionisationsdetektor (260 °C Detektortemperatur) und einer 30 m DB-1 Quarzkapillarsäule der Firma J & W Scientific mit 0.25 mm Innendurchmesser aufgenommen. Als Trägergas diente Wasserstoff mit einem Trägergasstrom von 3 ml/min. Die Auswertung erfolgte mit einem Spectra-Physics Data Jet CH-1 Integrator. Zur Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse kam ein Gaschromatograph GC 6000 (Vega Series 2) der Firma Carlo Erba mit Flammenionisationsdetektor (260 °C Detektortemperatur) und einer 50 m Säule mit nicht kovalent gebundener Cyclodextrinphase (Chrompak CP-Cyclodex B 236M), 0.25 mm Innendurchmesser und 0.25 µm Filmdicke zum Einsatz. Eine 5 m Vorsäule (Lieferant Hewlett & Packard, Type: Retention Gap 5 m x 0.25 mm uncoated, deactivated) gleichen Durchmessers wurde zum Schutz der chiralen Säule verwendet. Die ersten Bestimmungen der Enantioselektivität der Reaktionen erfolgten auf einer 25 m Heptakis-(2,6-di-*O*-pentyl)- $\beta$ -cyclodextrin Kapillare verdünnt mit OV1701 mit 0.32 mm Innendurchmesser. Zum Schutz dieser Säule wurde eine 5 m 'Fused Silica deactivated Guard Column' der Firma J & W Scientific mit 0.53 mm Innendurchmesser verwendet. Als Trägergas diente Wasserstoff mit einem Trägergasstrom von 4 ml/min. Die Integration erfolgte mit Hilfe eines Personal Computers mit A/D-Wandler und der Chromatographiesoftware ChromCard 1.07 von Carlo Erba. Der systematische Meßfehler der gaschromatographischen Analyse,

der sich aus einer Abweichung des Racemats des halogenierten Esters **25** vom Verhältnis 50 : 50 ergibt, beträgt 0.2% (50.1 : 49.9) zu Gunsten des ersteluierten (*S*)-konfigurierten Reduktionsprodukts (**S-26**). Dieser Fehler wurde durch die wiederholte Messung des Racemats bestimmt. Der sich aus der Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen Bestimmung ergebende systematische Gerätefehler lag bei  $\pm 0.1\%$ .

### **Lösungsmittel, Reagenzien und Schutzgastechnik**

Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurden in der üblichen Schlenktechnik unter gereinigtem Argon durchgeführt. Das handelsübliche „Schweißargon“ 4.6 wurde über den BASF-Katalysator R3-11 vom Restsauerstoff befreit und über Phosphorpentoxid getrocknet. Durch Anlegen eines Vakuums von weniger als 0.01 mbar und gleichzeitigem Erhitzen mit einem Heißluftfön wurden die verwendeten Schlenkapparaturen von Restfeuchtigkeit und Sauerstoff befreit und mit Argon geflutet.

Die bei den Reaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden nach folgenden Methoden vorbehandelt:

*Diethylether* und *Tetrahydrofuran* wurden durch mehrtägiges Stehen über Natriumdraht vorgetrocknet, anschließend einige Stunden über frisch eingepreßtem Natriumdraht und etwas Benzophenon bis zum Erreichen einer tiefblauen Färbung zum Sieden erhitzt und schließlich unter Schutzgasatmosphäre destilliert. *Pentan*, *Hexan*, *Heptan*, *Benzol*, und *Toluol* wurden über Natriumdraht unter Rückfluß erhitzt und unter Schutzgasatmosphäre abdestilliert. *Dichlormethan* wurde über  $\text{CaCl}_2$ , *Methanol* durch Magnesium getrocknet. Phosphorpentoxid kam bei der Trocknung von *Schwefelkohlenstoff* und *Tetrachlorkohlenstoff* zum Einsatz.

Alle nicht selbst synthetisierten Verbindungen wurden in der handelsüblichen Qualität eingesetzt oder durch Destillation vorgereinigt.

## 7.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### AAV I – Methylierung der Aminoliganden<sup>[43]</sup>

0.2 mol des betreffenden Amins werden unter Eiskühlung langsam mit 92.05 g (2 mol) Ameisensäure versetzt, 40 ml 35%ige Formalinlösung zugegeben und die Mischung vorsichtig so erwärmt, daß sich eine gleichmäßige Kohlendioxidentwicklung einstellt. Es wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit 40 ml konz. Salzsäure versetzt. Die Lösung wird bis auf einen öligen Rückstand eingeeengt, der in 80 ml Wasser aufgenommen und zweimal mit je 50 ml Pentan extrahiert wird. Mit 60%iger Kalilauge wird die Lösung stark alkalisch gemacht (pH > 12) und das sich abscheidende Amin abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert, die Extrakte mit dem abgetrennten Amin vereinigt und über  $K_2CO_3$  getrocknet. Bei 20 mbar wird der Rückstand über eine 20 cm Vigreuxkolonne destilliert.

Im Falle der halogenierten Amine erfolgt eine Kugelrohrdestillation bei 1 mbar.

Ausbeute 72 - 75%.

### AAV II – Lithiierung der halogenfreien Aminoliganden in $\alpha$ -Position

0.03 mol des zu lithiierenden Amins (0.015 mol bei N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(1-phenyl-ethyl)-ethan-1,2-diamin) werden in 50 ml Pentan gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit 20 ml *tert*-Butyllithiumlösung (1.5 M in Pentan), deren Gehalt vor der Reaktion durch Titration<sup>[96]</sup> mit N-Pivaloyl-o-toluidin zu prüfen ist, versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die entstandene Suspension auf -30 °C abgekühlt und die über dem Niederschlag stehende Lösung abpipettiert. Nach dem Waschen des Lithiumsalzes mit 30 ml Pentan und abermaligem Abpipettieren der überstehenden Lösung werden die verbleibenden blasrosa bis farblosen Kristalle bei -30 °C gefriergetrocknet und können ohne weitere Charakterisierung in der Synthese eingesetzt werden.

Ausbeute 95 - 98%.

AAV III – Lithiierung der Aminoliganden durch Lithium-Halogen austausch

Analog zur Synthese von *Schwarzkopf*<sup>[23]</sup> werden 1.5 mmol des jeweiligen halogenierten Liganden in 5 ml Pentan gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit 1 ml (1.5 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (1.5 M in Pentan, unmittelbar vor Einsatz zu bestimmen<sup>[96]</sup>) versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die entstandene Suspension auf –30 °C abgekühlt und die über dem Niederschlag stehende Lösung abpipettiert. Der Niederschlag wird bei –30 °C mit wenigen ml Pentan gewaschen und die Waschlösung abermals abpipettiert. Die verbleibenden, farblosen Kristalle werden gefriergetrocknet und ohne weitere Charakterisierung und ohne die Lithiumsalze abzutrennen zur Synthese eingesetzt.

Ausbeute: 95-96%.

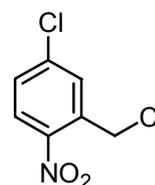
## 7.3 Synthese der Zinnhydride

### 7.3.1 Synthese von 7-Chlorindan-1-on (1)

#### Methode A:

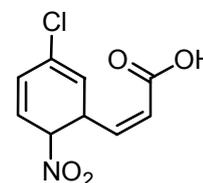
##### a) 5-Chlor-2-nitro-benzylchlorid

10 g (54.2 mmol) 5-Chlor-2-nitrobenzylalkohol wurden in 62.5 ml trockenem Chloroform gelöst und mit 11.28 g (54.2 mmol) Phosphor(V)chlorid in kleinen Portionen versetzt. Nach dem Ende der HCl-Entwicklung wurde das Chloroform mit Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Als Rückstand blieben 10 g (49.3 mmol, 91%; Lit.: 80.5%<sup>[97]</sup>) gelbliche Kristalle zurück, die ohne weitere Charakterisierung im nächsten Schritt eingesetzt wurden.



##### b) 2-Nitro-5-chlordihydrozimtsäure<sup>[97]</sup>

2.8 g (122 mmol) Natrium wurden in 50 ml absolutem Ethanol gelöst und mit 24 ml (158 mmol) Malonsäurediethylester versetzt. Der eisgekühlten Lösung wurden 10 g (49.3 mmol) 2-Nitro-5-chlorbenzylchlorid gelöst in 70 ml Ethanol zugegeben und über 4 h bei 0 °C gehalten. Nach Neutralisation mit verd. Salzsäure und Filtration wurde das Filtrat durch Wasserdampfdestillation vom Ethanol und überschüssigen Malonester befreit. Der Blasenrückstand wurde mit Diethylether extrahiert und zur Trockene eingedampft. Das gelbe zähflüssige Öl wurde in 70 ml konz. Salzsäure aufgenommen, mit 7 ml Wasser versetzt und für 12 h unter Rückfluß gehalten.



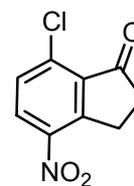
Die Mischung wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Die Carbonsäure wurde mit verd. Ammoniaklösung wieder aus der organischen Phase extrahiert und der alkalische Extrakt in eiskalte konz. Salzsäure getropft, wobei die Dihydrozimtsäure als hellgelber Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.46 g (23.77 mmol, 49%; Lit.: 49%<sup>[97]</sup>).

Schmelzpunkt: 95 °C (95.8-96.4 °C<sup>[97]</sup>).

**c) 4-Nitro-7-chlorindan-1-on<sup>[97]</sup>**

3.48 g (28.422 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid wurden zu 5.46 g (23.77 mmol) 2-Nitro-5-chlordihydrozimtsäure gefügt und die Reaktionsmischung für 30 min bei 100 °C gehalten. Danach wurde auf 0 °C abgekühlt und die Kristallisation des Säurechlorides abgewartet.



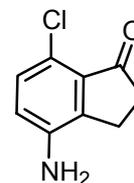
Dann wurden 30 ml trockener Schwefelkohlenstoff und 3.17 g (23.8 mmol) Aluminiumchlorid zugesetzt und 8 h unter Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand in verd. Schwefelsäure aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde mit Benzol extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockene am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.74 g (8.22 mmol, 35%; Lit.: 69%<sup>[97]</sup>).

Schmelzpunkt: 108 °C (108.4-109.4 °C<sup>[97]</sup>).

**d) 4-Amino-7-chlorindan-1-on<sup>[97]</sup>**

27.84 g (183.3 mmol) FeSO<sub>4</sub> wurden in 87 ml Wasser gelöst und mit 87 ml konz. Ammoniaklösung versetzt. 1.74 g (8.22 mmol) 4-Nitro-7-chlorindan-1-on in 130 ml Ethanol wurden zugegeben und für 30 min unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abfiltrieren der Eisensalze wurde das Filtrat bis auf eine kleine Menge eingengt, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

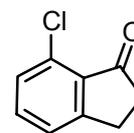


Ausbeute: 1.0 g (5.5 mmol, 67%; Lit.: 75%<sup>[97]</sup>)

Schmelzpunkt: 158 °C (157.8-158.2 °C<sup>[97]</sup>)

**e) 7-Chlorindan-1-on (1)<sup>[98]</sup>**

1 g (5.5 mmol) 4-Amino-7-chlorindan-1-on wurden in 2.2 ml konz. Salzsäure gelöst, auf 3 °C gebracht und durch 404 mg (27 mmol) NaNO<sub>2</sub> gelöst in 2 ml Wasser diazotiert. Bei 0 °C wurden 18 ml 50%iger Lösung von Unterphosphoriger Säure (Phosphoniger Säure) zugegeben. Nach 2 h bei 0 °C wurden die Kristalle abgesaugt, das Filtrat mit Diethylether extrahiert und die Extrakte mit den Kristallen vereinigt. Die Etherphase wurde mit 10%iger Natriumhydroxidlösung gewaschen, über NaSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

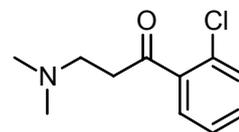


Ausbeute: 502 mg (3.0 mmol, 55%; Lit.: 85%<sup>[98]</sup>)

Schmelzpunkt: 94 °C (94.8-95.8 °C<sup>[97]</sup>; 98 °C<sup>[99]</sup>)

**Methode B<sup>[66]</sup>****a) 3-(Dimethylamino)-1-(2-chlorphenyl)propan-1-on<sup>[67]</sup>**

Eine Mischung aus 100 g (0.65 mol) 2'-Chloracetophenon, 53 g (0.65 mol) Dimethylammoniumchlorid (welches zuvor im Vakuumexsikkator über Phosphor(V)oxid getrocknet wurde),



30 g (1 mol) Paraformaldehyd, 130 ml Ethanol und 2 ml konz. Salzsäure wurden für 6 h unter Rückfluß gehalten, wobei eine klare Lösung entstand. Das Ethanol wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand mit 100 ml Aceton ausgekocht. Nach Abkühlung im Kühlschrank wurde der Niederschlag mit 65 ml kaltem Aceton gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Das Amin wurde aus dem Hydrochlorid mit 350 ml 30%iger Kaliumhydroxidlösung freigesetzt und das sich abscheidende Öl dreimal mit je 300 ml Diethylether extrahiert. Die Etherphasen wurden vereinigt, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

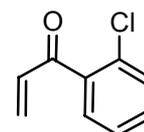
Ausbeute: 81.75 g, (0.39 mol, 60%, gelbes Öl).

$$n_D^{22} = 1.5295.$$

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz):  $\delta$  = 2.18 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.65 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.06 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.25-7.45 (m, 4H, arom. H).

**b) 1-(2-Chlorphenyl)-2-propen-1-on<sup>[68]</sup>**

20 g (94.5 mmol) 3-(Dimethylamino)-1-(2-chlorphenyl)propan-1-on wurden in 200 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit 30 ml (480 mmol) Methyljodid versetzt, wobei sich die Lösung stark



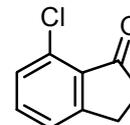
trübte. Die sich bildende Suspension wurde 16 h bei 4-5 °C gehalten, wobei gelegentlich umgeschüttelt wurde. Der Feststoff wurde über einen großen Büchnertrichter abfiltriert und mit 300 ml Benzol in kleinen Portionen gewaschen.

Vom Filtrat wurde im Vakuum das Benzol abgezogen. Als Rückstand blieb das 1-(2-Chlorphenyl)-2-propen-1-on als goldenes Öl (9.7 g, 58.6 mmol, 62%) zurück.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 6.07$  (dd, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $6.72$  (dd, 1H, CH),  $7.25-7.4$  (m, 4H, arom. H).

### c) 7-Chlorindan-1-on (**1**)

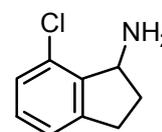
5 g (30 mmol) 1-(2-Chlorphenyl)-2-propen-1-on wurden in 500 ml n-Pentan, welches zuvor mit konz. Schwefelsäure extrahiert und destilliert wurde, gelöst und über einen Zeitraum von 6-7 h zu 50 ml Schwefelsäure getropft. Die in einem 250 ml Dreihalskolben mit Liebigkühler und Tropftrichter vorgelegte Schwefelsäure wurde dazu auf  $65-70\text{ }^\circ\text{C}$  temperiert, stark gerührt und das verdampfende Lösungsmittel mit einem Stickstoffstrom ausgetragen. Nach vollständiger Zugabe des Alkens wurde noch 30 min weitergerührt. Die bernsteinfarbene Lösung wurde zu 500 ml Wasser gegeben und so lange gerührt, bis ein feiner Niederschlag entstand, anschließend filtriert, das Filtrat dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert und der Filtrerrückstand gründlich mit 200 - 300 ml Diethylether gewaschen. Die Etherphasen wurden vereinigt, mit 10%iger Sodalösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt, bis ein gelber Feststoff zurückblieb. Dieser wurde aus Petrolether 60/90 umkristallisiert. Dies lieferte 700 mg 7-Chlor-1-indanon (4.2 mmol, 14%).



Schmelzpunkt:  $95-96\text{ }^\circ\text{C}$  ( $94.8-95.8\text{ }^\circ\text{C}^{[97]}$ ;  $98\text{ }^\circ\text{C}^{[99]}$ )

### 7.3.2 7-Chlor-indan-1-ylamin (**2**)<sup>[100]</sup>

Eine Lösung von 502 mg (3.0 mmol) 7-Chlorindan-1-on (**1**) in 15 ml Ethanol wurde mit 500 mg Phenylhydrazin in 2 ml Eisessig versetzt



und auf 100 °C erhitzt. Dieses Gemisch wurde auf –5 °C abgekühlt und die ausgefallenen Kristalle abgesogen.

So wurden 900 mg des Hydrazons erhalten, das sofort weiter reduziert wurde. Dazu wurde das Hydrazon in 44 ml Eisessig suspendiert und 2.5 g Zinkstaub über 10 min in kleinen Portionen zugegeben, für 3 h auf 70 °C erwärmt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Feststoffe wurden abfiltriert, das Filtrat einrotiert und der Rückstand mit 6 n Salzsäure auf pH 4.5 gebracht. Nach Extraktion des Anilins durch Diethylether wurde die Lösung mit 30%iger NaOH stark basisch gemacht und mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 308 mg (1.8 mmol, 60%).

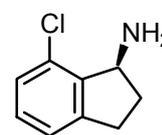
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz): δ = 1.69 (verb., 2H, NH<sub>2</sub>), 1.88 (m, 1H, H-2), 2.44 (m, 1H, H-2), 2.85 (m, 1H, H-3), 3.13 (m, 1H, H-3), 4.57 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.84 Hz, 1H, H-1), 7.10-7.16 (m, 3H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz): δ = 30.74 (C-3), 34.32 (C-2), 56.73 (C-1), 123.40 (C-6), 127.05 (C-4), 129.01 (C-5), 130.81 (C-7), 144.49 (C-3a), 145.62 (C-1a).

MS/CI (*i*-Butan): *m/z* (%) = 167/169 (100/39.5) [MH<sup>+</sup>]; 136/138 (40/10) [Chlorindenyliumion (-NH<sub>3</sub>, -H<sub>2</sub>)].

### 7.3.3 Racematspaltung von 7-Chlor-indan-1-ylamin (2)

4 g (23.86 mmol) des Amins **2** wurden in 30 ml Ethanol gelöst und über einen Tropftrichter zu 2.27 g (13.12 mmol) N-Acetyl-(*L*)-Leucin in 20 ml siedendem Ethanol gegeben.



Nach vollständiger Zugabe wurde die klare Lösung langsam über 3 h abgekühlt und zur Vervollständigung der Kristallisation für 16 h bei 0 °C aufbewahrt. Die weißen Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig eiskaltem Ethanol nachgewaschen. Dieses Salz wurde aus Ethanol so oft umkristallisiert bis kleine aufgearbeitete Proben im GC auf der Eingangs beschriebenen Cyclodextrinkapillare der Firma Chrompack nur noch ein Enantiomer

zeigten (zwei- bis dreimal). Temperaturprogramm: 80 °C (30 min) 1 °C/min 180 °C (30 min)

Die Retentionszeiten der Enantiomere von **2** liegen bei ~123.25 min (*S*)-**2** und ~125.12 min (*R*)-**26**. Der Trennfaktor  $\alpha$  beträgt 1.015 – die Signale sind nicht basisliniengetrennt,  $er > 95:5$ .

So wurden 1.74 g Salz erhalten, aus dem mit 60%iger KOH das Amin freigesetzt und mit Diethylether extrahiert wurde. Dies lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation (130 °C, 1 mbar) 850 mg (43%, bezogen auf die eingesetzte Menge des abzutrennenden Enantiomers) (*S*)-7-Chlor-indan-1-ylamin als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: 65 °C.

$[\alpha]_D^{20} = +38.6$ ,  $c = 1$ , Methanol.

Die MS und NMR-Spektren entsprachen denen des Racemats.

### **Reduktion von (*S*)-**2** zu (*S*)-Indan-1-ylamin – Bestimmung der absoluten Konfiguration<sup>[101]</sup>**

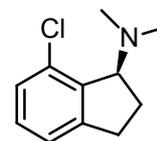
In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 1 mmol (130 mg) Nickel(II)chlorid in einer Lösung von 98 mg (0.5 mmol) (*S*)-**2** in 5 ml THF suspendiert. Nach Abkühlen dieser Mischung auf -40 °C wurden 1 mmol (38 mg) LiAlH<sub>4</sub> suspendiert in 8 ml THF mit Hilfe einer Spritze langsam über ein Septum zugegeben. Nach 30 min wurde die Kühlung entfernt und nach Erreichen der Raumtemperatur vorsichtig mit 2 ml H<sub>2</sub>O hydrolysiert. Nach Zugabe von 2 ml konzentrierter Ammoniaklösung wurde der schwarze Niederschlag abfiltriert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 5 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit.

$[\alpha]_D^{20} = +14.3^\circ$ ,  $c = 1.5$ , Methanol; (*S*)-Indan-1-ylamin  $= +15.5^\circ$ ,  $c = 1.5$ , Methanol<sup>[102]</sup>.

### 7.3.4 (S)-(7-Chlor-indan-1-yl)-dimethyl-amin (3)

Durch Methylierung von 850 mg (5 mmol) (S)-2 nach AAV I wurden 701 mg (3.6 mmol, 72%) (S)-3 erhalten.

$[\alpha]_D^{20} = +101.3$ ,  $c = 0.66$  in Methanol.



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1 MHz):  $\delta = 1.96$  (m, 2H, H-2), 2.12 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.82 (m, 1H, H-3), 2.90 (m, 1H, H-3), 4.42 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 1H, H-1), 7.10-7.3 (m, 3H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz):  $\delta = 22.69$  (C-3), 30.24 (C-2), 41.55 (N- $\text{CH}_3$ ), 69.82 (C-1), 121.39 (C-6), 127.05 (C-4), 129.01 (C-5), 131.02 (C-7), 144.22 (C-3a), 144.69 (C-1a).

MS (CI, Isobutan):  $m/z$  (%): 196 (100) [ $\text{MH}^+$ ], 151 (32) [Chorindenylkation] $^+$ ; MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 195 (55) [ $\text{M}^+$ ], 151 (100) [Chorindenylkation] $^+$ .

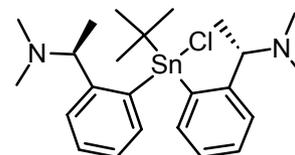
HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NCl}$  [ $\text{M}^+$ ] 195.0815, gefunden 195.0812.

Zus.:  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NCl}$  (195.69) berechnet: C 67.51; H 7.21; N 7.16;

gefunden: C 67.66; H 7.22; N 7.06.

### 7.3.5 (S,S)-tert-Butyl-bis-[2-(N,N-dimethyl-1-aminoethyl)phenyl]-zinnchlorid (4)

Aus 980 mg (2.5 mmol) tert-Butyl-Trisdiethylaminostannan<sup>[58]</sup> und 814 mg (7.5 mmol) Trimethylchlorsilan wurden 705 mg (2.5 mmol) tert-Butylzinntrichlorid<sup>[58]</sup> unmittelbar vor dem weiteren



Umsatz synthetisiert und in 50 ml Diethylether bei 0 °C vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden über 5 h 50 ml einer etherischen Lösung des Lithiumsalzes von 746 mg (5 mmol) 2-(1-(S)-Dimethylaminoethyl)phenyllithium (AAV II) getropft.

Anschließend wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und der Ether unter vermindertem Druck abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, das ausgefallene LiCl über eine Umkehrfritte abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Benzol befreit. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 740 g (1.46 mmol, 58%).

$[\alpha]_D^{20} = +26.0$ ,  $c = 0.16$  Benzol.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.133 MHz):  $\delta = 0.89$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.76$  Hz, 6H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 1.40 (s,  $^3J_{\text{H,Sn}(119)} = 70.14$  Hz,  $^3J_{\text{H,Sn}(117)} = 67.20$  Hz, 9H,  $\text{Sn-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.80 (verbr., 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.03 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.76$  Hz, 2H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 6.81 (d, 2H, arom. H), 7.09-7.19 (m, 4H, arom. H), 7.30 (d, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.7577 MHz):  $\delta = 17.14$ , 20.70 ( $\text{CH-CH}_3$ ), 28.55 ( $\text{Sn-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.28 ( $\text{Sn-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.67 ( $\text{Sn-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 43.32, 46.08 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 64.13, 66.19 ( $\text{CH-CH}_3$ ), 126.63, 126.99, 130.76, 138.82, 140.07, 145.56, 147.42 (arom. C).

$^{119}\text{Sn-NMR}$  (186.501 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27°C,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ )  $\delta = -117.8$ .

MS/CI ( $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%) = 525 (100)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ .

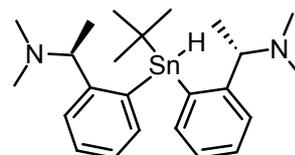
Das berechnete und das gefundene Isotopenmuster sind identisch.

MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 507 (26)  $[\text{M}^+-\text{H}]$ .

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{Sn}$   $[\text{M}^+-\text{Cl}]$  394.1557, gefunden 394.1565.

### 7.3.6 (*S,S*)-*tert*-Butyl-bis-[2-(*N,N*-dimethyl-1-aminoethyl)phenyl]-zinnhydrid (5)

600 mg (1.18 mmol) Zinnchlorid **4** wurden in 15 ml Diethylether gelöst, bei  $-10$  °C zu 60 mg (1.6 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  suspendiert in 20 ml Ether getropft und für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse durch 30



mg Wasser, Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  und Filtration über eine Umkehrfritte wurde der Ether im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 381 mg (0.80 mmol, 68%), gelbes Öl.

$[\alpha]_D^{20} = -10.5$ ,  $c = 0.9$  Benzol.

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 1727 \text{ cm}^{-1}$  (Sn-H).

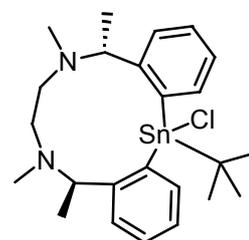
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.133 MHz):  $\delta = 1.10$  (verbr. 6H, CH-CH<sub>3</sub>), 1.52 (s, Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.21-2.28 (verbr., 12H, N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.25 (m, 2H CH-CH<sub>3</sub>), 6.29 (breit 1H), 6.73 - 7.59 (m, 8H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.7577 MHz):  $\delta = 20.03$ , 20.16 (CH-CH<sub>3</sub>), 30.20 (Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.53 (Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.11, 41.95 (N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 65.85 (CH-CH<sub>3</sub>), 126.89, 129.10, 139.50, 136.66, 139.27, 143.18, 147.93 (arom. C).

MS/CI (*i*-Butan):  $m/z$  (%) = 474 (25) [MH]<sup>+</sup>.

### 7.3.7 4,9-(*R,R*)-1-*tert*-Butyl-1-chlor-dibenzo[b,j]-4,5,8,9-tetramethyl-diaza-1-stannacycloundecan (6)

Aus 980 mg (2.5 mmol) *tert*-Butyl-Trisdiethylaminostannan **3** <sup>[58]</sup> und 814 mg (7.5 mmol) Trimethylchlorsilan wurden 705 mg (2.5 mmol) *tert*-Butylzintrichlorid<sup>[58]</sup> unmittelbar vor dem weiteren Umsatz synthetisiert und in 100 ml Diethylether bei 0 °C vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden über 8 h 50 ml



einer etherischen Lösung des Dilithiumsalzes von 741 mg (2.5 mmol) (*R,R*)-*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis-(1-phenyl-ethyl)-ethan-1,2-diamin<sup>[103]</sup> getropft. Anschließend wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und der Ether unter vermindertem Druck abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und das ausgefallene LiCl über eine Umkehrfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Benzol befreit und der Rückstand in 2.5 ml Toluol aufgenommen. Durch Abkühlen auf -30 °C und tropfenweise Zugabe von Pentan ölte das Produkt aus. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert und das zurückgebliebene gelbe Öl im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.06 g (2.1 mmol, 84%).

$[\alpha]_D^{20} +4.1$  c = 0.29 in Benzol.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1385 MHz):  $\delta$  = 1.27 (m, 3H,  $-\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 1.29 (m, 3H,  $-\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 1.36 (s, 9H,  $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 1.86 (s, 3H,  $\text{N}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 1.95 u. 2.03 (verbr., je 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 2.19 (s, 3H,  $\text{N}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 3.23 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.58$  Hz, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 3.54 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.58$  Hz, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 7.20-7.35 (m, 6H, arom. H), 7.49 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.68$  Hz, 2H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.7755 MHz):  $\delta$  = 19.08, 20.23 ( $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 26.91 ( $\text{Sn}-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.96 ( $\text{Sn}-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 41.94, 42.61 ( $\text{N}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 43.25, 43.51 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 65.65, 65.98 ( $\underline{\text{C}}\text{H}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 126.38, 126.84, 127.13, 127.50, 128.17, 128.94, 139.34, 142.88, 144.18, 152.06 (arom. C).

$^{119}\text{Sn NMR}$  (186.501 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 27°C,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ )  $\delta$  = -93.58.

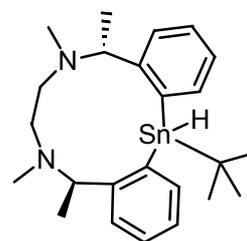
MS (CI, Isobutan):  $m/z$  (%): 506 (52)  $[\text{M}]^+$ ;  $[\text{M}^+ - \text{Ph}]^+$ ; MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 505 (8)  $[\text{M}^+ - \text{H}]$ .

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{ClN}_2\text{Sn}$   $[\text{M}^+]$  507.1588, gefunden 507.1580.

$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{Sn}$ (505.71)	berechnet:	C 57.00; H 6.98; N 5.54;
	gefunden:	C 48.57; H 6.36; N 4.96.

### 7.3.8 4,9-(*R,R*)-1-*tert*-Butyl-dibenzo[b,j]-4,5,8,9-tetramethyl-diaza-1-stannacycloundecan (7)

505 mg (1 mmol) Zinnchlorid (*R,R*)-6 wurden in 15 ml Diethylether gelöst, bei  $-10$  °C zu 60 mg (1.6 mmol)  $\text{LiAlH}_4$ -Suspension in 20 ml Diethylether getropft, wobei eine Farbvertiefung von gelb nach rot auftrat, und für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse durch 30 mg



Wasser, Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  und Filtration über eine Umkehrfritte wurde der Ether im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 290 mg (0.62 mmol, 62%)

$[\alpha]_D^{20} = +45$ , c = 0.1 Benzol.

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 1728$   $\text{cm}^{-1}$  (Sn-H).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1385 MHz):  $\delta$  = 1.31 (m, 6H,  $-\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 1.48 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.01-2.08 (verb., 6H,  $\text{N}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 2.18 u. 2.25 (verbr., je 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 3.31 (m, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ ), 3.59 (m, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ ), 6.33 (verb. 1H, Sn-H), 6.85-7.35 (m, 8H, arom. H).

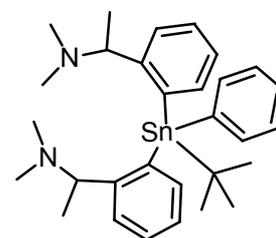
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.7755 MHz):  $\delta$  = 20.10, 20.24 ( $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 29.04 ( $\text{Sn}-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.66 ( $\text{Sn}-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 42.49, 42.64 ( $\text{N}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 43.25, 43.51 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 65.76 ( $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ ), 126.57, 128.63, 130.29, 135.74, 138.31, 144.47, 148.02 (arom. C).

MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 473 (20) [ $\text{M}^+-\text{H}$ ].

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{Sn}$  [ $\text{M}-\text{H}^+$ ] 473.1989, gefunden 473.1978.

### 7.3.9 (*R,R*)- und (*S,S*)-*tert*-Butyl-bis-[2-(*N,N*-dimethyl-1-aminoethyl)phenyl]-phenylzinn (**8**)

Zu 2.85 g (8.8 mmol) *tert*-Butylphenylzinndichlorid gelöst in 90 ml Diethylether wurden bei 0 °C 2.75 g (17.7 mmol) 2-(1-(*R* bzw. *S*)-Dimethylaminoethyl)-phenyllithium (AAV II) gelöst in 70 ml Diethylether getropft. Anschließend



wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und der Ether unter vermindertem Druck abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und das ausgefallene LiCl über eine Umkehrfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Benzol befreit und das zurückbleibende hellgelbe Öl im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.34 g (7.9 mmol, 90%).

(*R,R*)-**8**       $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +36.7$ ,  $c = 1.905$  in Benzol.

(*S,S*)-**8**       $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -38.9$ ,  $c = 1.015$  in Benzol.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.1385 MHz):  $\delta$  = 1.13 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.03$  Hz, 3H,  $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.197 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.59$  Hz, 3H,  $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.48 (s, 9H,  $\text{C}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 1.94 (s, 6H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.97 (s, 6H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.33 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.59$ , 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ ), 3.41 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.59$ , 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ ), 7.82 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.23$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$  Hz, 1H arom. H), 7.04-

7.11 (m, 3H, arom. H), 7.21 – 7.29 (m, 3H, arom. H), 7.64 - 7.68 (m, 3H, arom. H), 7.71 -7.76 (m, 3H, arom. H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125.7755 MHz):  $\delta = 20.26$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.07 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 29.76 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.42 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 43.17 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 43.51 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 67.91 ( $\underline{\text{C}}\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.52 ( $\underline{\text{C}}\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 127.80 (1 arom. C), 128.00 (1 arom C), 129.34 (1 arom. C), 129.49 (1 arom. C), 136.65 (2 arom. C), 138.1 (3 arom. C), 138.65 (2 C, arom. C), 138.92 (2 C, arom. C), 141.52 (2 arom C-Sn ), 143.37 (1  $\underline{\text{C}}$ -Sn), 153.40 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 154.03 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-N}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{119}\text{Sn}$  NMR (186.501 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27°C,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ )  $\delta = -103.6$ .

MS (CI, Isobutan):  $m/z$  (%): 551 (10)  $[\text{MH}]^+$ ; 473 (100)  $[\text{M}^+ - \text{Ph}]^+$ ; MS (70 eV, EI):

$m/z$  (%): 549 (10)  $[\text{M}^+ - \text{H}]$ , 402 (100)  $[\text{M}^+ - \text{N,N-Dimethylphenylethylamin}]^+$ .

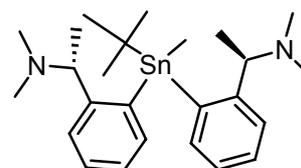
HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}$   $[\text{M}^+ - \text{H}]$  487.2135, gefunden 487.2136.

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Sn}$  (549.38) berechnet: C 65.59; H 7.71; N 5.10;

gefunden: C 64.48; H 7.65; N 4.86.

### 7.3.10 (*R,R*)-*tert*-Butyl-bis-[2-(*N,N*-dimethyl-1-aminoethyl)phenyl]-methylzinn (9)

2 g (13.4 mmol) (*R*)-Dimethyl-(1-phenylethyl)-amin wurden mit 10.7 ml *tert*-Butyllithium-Lösung (13,4 mmol, 1.25 mol $^{-1}$ ) nach AAV II lithiiert, in 25 ml Diethylether aufgenommen und zu einer Lösung von



2.35 g (6.7 mmol) frisch destilliertem *tert*-Butylmethylzinndibromid<sup>[29,104]</sup> bei 0 °C getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde mit 20 ml 50 °C warmem Benzol extrahiert, wobei das Lithiumbromid zurückblieb. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Benzol befreit und das zurückbleibende Öl im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.78 g, (5.7 mmol, 85%).

$[\alpha]_D^{20} = +59.7$ ,  $c = 1.685$  in Benzol.

Diastereomerenmischung, Verhältnis ( $^1\text{H-NMR}$ ) = 1 : 1.02 (50.5 : 49.5).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.133 MHz):  $\delta = 0.65$  (s,  $^2J_{\text{H,Sn}(119)} = 24.70$  Hz,  $^2J_{\text{H,Sn}(117)} = 23.60$  Hz, 3H, Sn- $\text{CH}_3$ ), 1.13 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.58$  Hz, 3H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 1.31 (s,  $^3J_{\text{H,Sn}(119)} = 32.93$  Hz,  $^3J_{\text{H,Sn}(117)} = 32.93$  Hz, 9H, Sn- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.99 (s, 6H, N- $(\text{CH}_3)_2$ ), 2.11 (s, 6H, N- $(\text{CH}_3)_2$ ), 3.09 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.58$  Hz, 2H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 7.10-7.18 (quintett,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.13$  u. 6.04 Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.10$  u. 1.64 Hz, 2H, H-4), 7.27-7.32 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.04$  u. Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.64$  Hz, 2H, H-5), 7.43 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.14$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.10$  Hz, 2H, H-3), 7.51 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.69$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.10$  Hz, 1H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.7755 MHz):  $\delta = -4.73$  (Sn- $\text{C}_3$ ), 21.76, 22.13 ( $\text{CH-CH}_3$ ), 26.78 (Sn- $\text{C}_3$ ), 30.75 (Sn- $\text{C}_3$ ), 43.69, 43.90 (N- $(\text{CH}_3)_2$ ), 68.25, 68.89 ( $\text{CH-CH}_3$ ), 126.14, 126.70, 126.85, 127.51, 128.81, 128.85, 137.60, 137.69, 141.11, 141.29, 152.69, 152.75 (arom. C).

$^{119}\text{Sn NMR}$  (186.501 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 27 °C,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ )  $\delta = -77.8$ .

MS (CI, Isobutan):  $m/z$  (%): 489 (83) [ $\text{MH}^+$ ], 340 (100) [ $\text{M}^+ - \text{N,N-Dimethylphenylethylamin}^+$ ]; MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 487 (22) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].

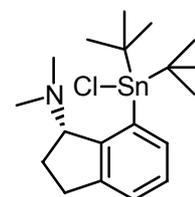
HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}$  [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ] 487.2135, gefunden 487.2136.

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Sn}$  (487.31) berechnet: C 61.62; H 8.27; N 5.75;

gefunden: C 52.78; H 7.61; N 4.20.

### 7.3.11 7-[(S)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-tert-butylzinnchlorid (10)

In 40 ml Diethylether wurden 911 mg (3 mmol) Di-tert-butylzinnchlorid gelöst und bei  $-25$  °C über 3 h mit 2 mmol nach AAV III aus (S)-3 frisch hergestelltem (S)-(7-Lithium-indan-1-yl)-dimethylamin gelöst in 40 ml Ether versetzt. Über 18 h wurde



weitergerührt und langsam auf Raumtemperatur gebracht, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 50 ml 50 °C warmem Benzol extrahiert. Das Gemisch aus Alkylierungsprodukt und Edukt wurde im Vakuum vom Benzol befreit, sodaß 1.09 g gelbes Öl zurückblieben

Ausbeute: 100% (2 mmol **10** und 1 mmol Di-*tert*-butylzinnchlorid).

$[\alpha]_D^{20} = +12.1$ ,  $c=0.125$  Benzol, beinhaltet Di-*tert*-butylzinnchlorid.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.1385 MHz):  $\delta = 1.21\text{-}1.29$  (s, verb., 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.35 (s, ( $^3J_{\text{H},\text{Sn}(117/119)}$  37/35 Hz, 18H, C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 1.77-1.86 (m, 1H,  $\underline{\text{H-C(2)}}$ ), 1.91-2.01 (m, 1H,  $\underline{\text{H-C(2)}}$ ), 2.83-2.92 (m, 1H,  $\underline{\text{H-C(3)}}$ ), 3.04-3.11 (m, 1H,  $\underline{\text{H-C(3)}}$ ), 4.19 (dd,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.7$ , 1H,  $\underline{\text{H-C(1)}}$ ), 7.21 (m, 1H, arom. H an C-5), 7.51 (d  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.7$  Hz, 1H,  $\underline{\text{H-C(6)}}$ ), 7.71 (d  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.7$  Hz, 1H,  $\underline{\text{H-C(4)}}$ ).

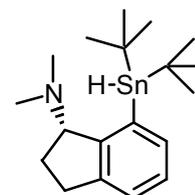
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.7755 MHz):  $\delta = 23.30$  (C-2), 29.17 (verb. N-( $\text{CCH}_3$ ) $_2$ ), 30.68 (Sn-C( $\text{CCH}_3$ ) $_3$ ), 35.22 (C-3), 40.85 (Sn- $\underline{\text{C(CH}_3)_3}$ ), 70.34 u. 70.40 (C-1), 126.90 (C-5), 127.11 (C-4), 136.05 (C-6), 136.20 (C-7), 144.19 (C-3a), 150.10 (C-7a).

MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 429 (10) [ $\text{M}^+$ ], 232 (45) [ $\text{Sn}t\text{Bu}_2^+$ ], 160 (100) [ $\text{M}^+$ - $\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl}$ ].

HRMS (Isobutan, CI): berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+\text{-Cl}$ ] 394.1557, gefunden 394.1560.

### 7.3.12 7-[(*S*)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnhydrid (**11**)

Das Gemisch aus 2 mmol **10** und 1 mmol Di-*tert*-butylzinnchlorid wurde in 40 ml Diethylether gelöst, bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  zu 188 mg (5 mmol)  $\text{LiAlH}_4$ -Suspension in 40 ml Diethylether getropft und für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse durch 100 mg Wasser, Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  und Filtration über eine Umkehrfritte wurde der Ether und das Di-*tert*-butyl-stannan im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Zurück blieben 754 mg (1.91 mmol, 96%) weißes wachsartiges Zinnhydrid.



$[\alpha]_D^{20} = +9.8$   $c = 0.1$  Benzol.

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 1727\text{ cm}^{-1}$  (Sn-H).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.1385 MHz):  $\delta = 1.11$  (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.42-1.48 (m, 1H,  $\underline{\text{H-C(2)}}$ ), 1.90-1.95 (m, 1H,  $\underline{\text{H-C(2)}}$ ), 2.06 (s, ( $^3J_{\text{H},\text{Sn}(117/119)}$ )

36.22/33.48 Hz, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.4-2.57 (m, 1H, H-C(3)), 2.70-2.79 (m, 1H, H-C(3)), 4.24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.69 u. 8.23 Hz, 1H, H-C(1)), 6.77 (s, 1H, Sn-H 6.80-6.86 (m, 2H, arom. H an C-5 u. C-6); 7.10 (d <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.68 Hz, 1H, H-C(4).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125.7755 MHz): δ = 22.92 (C-2), 30.49 u. 30.55 (N-(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 32.59 (C-3), 41.08 (Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 45.10 (Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.13 u. 69.54 (C-1), 122.35 (C-5), 127.59 (C-4), 129.35 (C-6), 141.74 (C-3a), 147.08 (C-7a), 152.01 (C-7).

<sup>119</sup>Sn NMR (186.501 Hz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C, Me<sub>3</sub>Sn) δ = 29.9.

MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 394 (20) [M<sup>+</sup>-H].

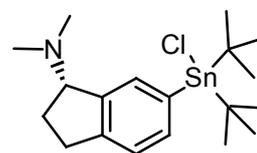
HRMS (EI): berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>NSn [M<sup>+</sup>-H] 394.1557, gefunden 394.1560.

C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>NSn (394.17) berechnet: C 57.89; H 8.44; N 3.55;

gefunden: C 54.23; H 7.55; N 3.87.

### 7.3.13 6-[(S)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-tert-butylzinnchlorid (12)

500 mg (1.7 mmol) Di-tert-butyl-zinnchlorid wurden in 10 ml Diethylether gelöst und bei -15 °C tropfenweise mit 270 mg (1.7 mmol) frisch aus (S)-(6-Brom-indan-1-yl)-dimethylamin ((S)-24) <sup>[62]</sup> nach AAV III hergestelltem in Diethylether gelöstem (S)-(6-Lithium-indan-1-yl)-dimethylamin<sup>a</sup> versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde mit 20 ml 50 °C warmem Benzol extrahiert, wobei das Lithiumchlorid zurückblieb. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Benzol befreit und das zurückbleibende Öl im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 598 mg (1.4 mmol, 82%).

$[\alpha]_D^{20} = +28.7$ , *c* = 0.1, CHCl<sub>3</sub>.

<sup>a</sup> Die Verbindung (S)-12 wurde aus enantiomerenangereichertem (*er* = 15 : 85) (S)-(6-Lithium-indan-1-yl)-dimethylamin ((S)-25) synthetisiert.

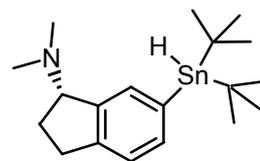
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.133 MHz):  $\delta = 1.85\text{-}1.90$  (m, 2H C-2), 1.91-2.01 (m, 18H, Sn-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 2.15 (s, 6H, N-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 2.88 (m, 1H, H-3), 3.05 (m, 1H, H-3), 4.18 (t, 1H, H-1), 6.71 (d, 1H, H4), 7.48 (d, 1H, H-5), 7.62 (s, 1H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.469 MHz):  $\delta = 23.16$  (C-3), 30.35 u. 30.96 (Sn-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 32.25 u. 33.37 (Sn-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 40.85 (N-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 70.38 (C-1), 120.53, 122.08, 130.66, 142.62, 144.91, 146.91 (arom. C).

MS/CI (*i*-Butan):  $m/z$  (%) = 429 (100)  $[\text{MH}]^+$ ; 393 (10)  $[\text{M-HCl}]^+$ .

### 7.3.14 6-[(*S*)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnhydrid (13)

550 mg (1.3 mmol) 6-[(*S*)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnchlorid (**12**) gelöst in 20 ml Diethylether wurden bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  zu 55 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 10 ml Diethylether gegeben und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 30 mg



Wasser, Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und 460 mg (1.17 mmol, 91%) Hydrid als gelbes Öl erhalten.

$[\alpha]_D^{20} = +42.6$ ,  $c = 1.0$   $\text{C}_6\text{H}_6$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.133 MHz):  $\delta = 1.2\text{-}1.3$  (s, 18H, Sn-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 1.3 (m, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.9 (m, 1H, H-3), 3.0 (m, 1H, H-3), 4.2 (t, 1H, H-1), 5.9 (s, 1H, Sn-H), 6.9 (d, 1H, H-4), 7.3 (d, 1H, H-5), 7.5 (s, 1H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.469 MHz):  $\delta = 26.43$  (C-3), 30.72 (Sn-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 34.16 (Sn-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 41.05 (N-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 69.22 (C-1), 124.76, 126.89, 130.65, 136.20, 143.84, 149.98 (arom. C).

MS/CI (*i*-Butan):  $m/z$  (%) = 394 (100)  $[\text{M-H}]^+$ .

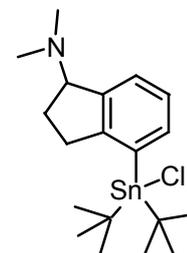
Das berechnete und das gefundene Isotopenmuster sind identisch.

HRMS (Isobutan, CI): berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{Sn}$   $[\text{M}^+\text{-Cl}]$  394.1557, gefunden 394.1565.

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NSn}$  (394.18) berechnet: C 57.89; H 8.44; N 3.55;  
gefunden: C 66.97; H 9.10; N 5.02.

7.3.15 4-[(*R*)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnchlorid (**14**)

500 mg (1.7 mmol) Di-*tert*-butyl-zinnchlorid wurden in 10 ml Diethylether gelöst und bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit 270 mg (1.7 mmol) frisch aus (*R*)-(4-Brom-indan-1-yl)-dimethylamin (**24**)<sup>[62]</sup> nach AAV III hergestelltem, in Diethylether gelöstem (*R*)-(4-Lithium-indan-1-yl)-dimethylamin versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde mit 20 ml  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  warmem Benzol extrahiert, wobei das Lithiumchlorid zurückblieb. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Benzol befreit und das zurückbleibende Öl im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 619 mg (1.4 mmol, 85%)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -63$ ,  $c = 0.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.1385 MHz):  $\delta = 1.2\text{--}1.36$  (s, 18H,  $\text{Sn-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 1.85-2.0 (m, 2H C-2) 2.15 (s, 6H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 2.88 (m, 1H, H-3), 3.05 (m, 1H, H-3), 4.18 (t, 1H, H-1), 7.25 (m, 1H, H4), 7.5 (d, 1H, H-5), 7.8 (d, 1H, H-6).

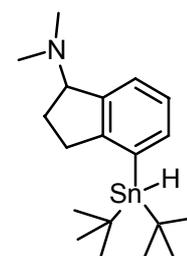
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.7755 MHz):  $\delta = 23.30$  (C-3), 30.68 ( $\text{Sn-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 35.23 ( $\text{Sn-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 40.85 ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 70.34 (C-1), 126.90, 127.11, 136.05, 144.19, 150.10, 151.60 (arom. C).

MS/CI (*i*-Butan):  $m/z$  (%) = 429 (100)  $[\text{MH}]^+$ ; 393 (10)  $[\text{M-HCl}]^+$ .

Das berechnete und das gefundene Isotopenmuster sind identisch.

7.3.16 4-[(*R*)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnhydrid (**15**)

600 mg (1.4 mmol) 4-[(*R*)-Indan-1-yl]dimethylamino]-di-*tert*-butylzinnchlorid (**14**) gelöst in 20 ml Diethylether wurden bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 57 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 10 ml Diethylether gegeben und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 30 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen



über MgSO<sub>4</sub> und Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und 499 mg (1.32 mmol, 94%) Hydrid als gelbes Öl erhalten.

$$[\alpha]_D^{20} = -33, c = 1.3 \text{ C}_6\text{H}_6.$$

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 1784 \text{ cm}^{-1}$  (Sn-H).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.1385 MHz):  $\delta = 1.2\text{-}1.3$  (s, 18H, Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.8-1.95 (m, 2H C-2) 2.15 (s, 6H, N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.8 (m, 1H, H-3), 3.0 (m, 1H, H-3), 4.2 (t, 1H, H-1), 6.0 (s, Sn-H), 7.25 (m, 1H, H4), 7.45 (d, 1H, H-5), 7.50 (d, 1H, H-6).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125.7755 MHz):  $\delta = 28.27$  (C-3), 30.68 (Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.39 (Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.85 (N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 70.78 (C-1), 126.22, 136.33, 137.01, 143.35, 151.49, 154.47 (arom. C).

MS/CI (*i*-Butan):  $m/z$  (%) = 394 (100) [MH]<sup>+</sup>.

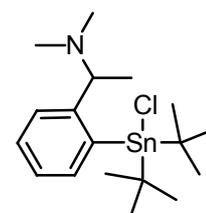
Das berechnete und das gefundene Isotopenmuster sind identisch.

MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 394 (10) [M<sup>+</sup>-H], 232 (45).

HRMS (Isobutan, CI): berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>Sn [M<sup>+</sup>-H] 394.1557, gefunden 394.1582.

### 7.3.17 2-[(1-(*S*)-Dimethylaminoethyl)-phenyl]-di-*tert*-butylzinnchlorid (16)

1 g (3.4 mmol) Di-*tert*-butylzinndichlorid wurden in 30 ml Diethylether gelöst und bei -15 °C tropfenweise mit 515 mg (3.4 mmol) frisch hergestelltem, in Diethylether gelöstem 2-(1-(*S*)-Dimethylaminoethyl)-phenyllithium versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde mit 30 ml 50 °C warmen Benzols extrahiert, wobei rötliches Lithiumchlorid zurückblieb. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Benzol befreit und im Hochvakuum getrocknet, wobei das bei ca. 30 °C schmelzende Produkt zurückblieb.



Ausbeute: 940 mg (2.3 mmol, 67%).

$$[\alpha]_D^{20} = -11^\circ, c = 0.1, \text{CHCl}_3.$$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.133 MHz):  $\delta = 0.92$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.65$  Hz, 1H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 1.46 (s,  $^3J_{\text{H,Sn}(119)} = 57.63$  Hz,  $^3J_{\text{H,Sn}(117)} = 57.08$  Hz, 18H,  $\text{Sn-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.23 (verb., 6H,  $\text{N-CH}_3$ ), 4.22 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.05$  Hz, 1H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 7.26-7.33 (m, 2H Arom. H), 7.52 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.30$  u. 2.20 Hz, 1H, Arom. H), 7.70 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.30$  u. 2.20 Hz, 1H, Arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.469 MHz):  $\delta = 22.94$  ( $\text{CH-CH}_3$ ), 23.73 ( $\text{CH-CH}_3$ ), 29.33 ( $\text{Sn-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.99 ( $\text{Sn-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.71 ( $\text{N-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 42.82 ( $\text{N-CH}_3$ ), 66.45 ( $\text{CH-CH}_3$ ), 68.11 ( $\text{CH-CH}_3$ ), 127.12, 129.15, 130.84, 132.42, 138.48, 141.81 (arom. C).

$^{119}\text{Sn NMR}$  (186.501 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 27°C,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ )  $\delta = 55.9$ .

MS/CI (*i*-Butan):  $m/z$  (%) = 418 (35)  $[\text{MH}]^+$ ; 382 (100)  $[\text{M-Cl}]^+$ .

MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 360 (25)  $[\text{M}^+ - t\text{Bu}]$ , 268 (100)  $[\text{M}^+ - t\text{Bu}_2]$ , 57 (85)  $t\text{Bu}^+$ .

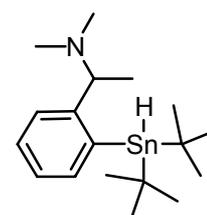
HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NSnCl}$   $[\text{M}^+ - \text{H}]$  416.1167, gefunden 416.1153.

Das berechnete und das gefundene Isotopenmuster sind gleich.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{NClSn}$ (416.62)	berechnet:	C 51.89; H 7.74; N 3.36;
	gefunden:	C 50.79; H 7.70; N 3.48.

### 7.3.18 2-[(1-(*S*)-Dimethylaminoethyl)-phenyl]-di-*tert*-butylzinnhydrid (17)

1 g (2.4 mmol) 2-[(1-(*S*)-Dimethylaminoethyl)-phenyl]-di-*tert*-butylzinnchlorid (**16**) gelöst in 30 ml Diethylether wurden bei  $-10$  °C zu 100 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 25 ml Diethylether gegeben und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 60 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ,



Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Filtration wurde das Lösungsmittel im

Vakuum abgezogen und 844 mg (2.21 mmol, 92%) Hydrid als gelbes Öl erhalten.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7.6$ ,  $c = 0.5525$  Benzol.

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 1728$   $\text{cm}^{-1}$  (Sn-H).

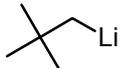
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.133 MHz):  $\delta = 0.86$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.76$  Hz, 1H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 1.31 und 1.32 (s,  $^3J_{\text{H,Sn}(119)} = 60.03$  Hz,  $^3J_{\text{H,Sn}(117)} = 57.02$  Hz, 18H,  $\text{Sn-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.01 (s, 3H,

N-CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.55 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.76 Hz, 1H, CH-CH<sub>3</sub>), 6.06 (s, 1H, Sn-H), 7.20-7.31 (m, 1H Arom. H), 7.45-7.59 (m, 3H, Arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.469 MHz): δ = 24.77 (CH-CH<sub>3</sub>), 30.80 (Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.14 (Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.43 (N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 42.00 (Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 43.30 (Sn-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 43.69 (N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 65.99 (CH-CH<sub>3</sub>), 126.30, 126.99, 129.05, 134.96, 137.65, 151.50 (arom. C).  
MS (70 eV, EI): m/z (%): 382 (10) [M<sup>+</sup>-H], 268 (100) [M<sup>+</sup> -tBu<sub>2</sub>], 134 (80) [M<sup>+</sup>-Sn<sub>t</sub>Bu<sub>2</sub> -H], 57 (85) tBu<sup>+</sup>.

HRMS (EI): berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>NSn [M<sup>+</sup>-H] 382.1556, gefunden 382.1565.

### 7.3.19 Neopentyllithium<sup>[105]</sup>

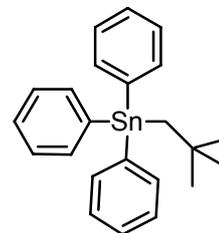
8 g Lithiumdispersion (30% in Mineralöl, Fluka; ca. 350 mmol<sup>a</sup>) wurden in 100 ml Benzol aufgenommen und langsam mit 21.32 g  (200 mmol) Neopentylchlorid in 40 ml Benzol versetzt. Nach Zugabe von 1/5 der Halogenidlösung wurde die Temperatur auf 75 °C erhöht. Die einsetzende exotherme Reaktion erforderte in der Folge keine weitere Wärmezufuhr und leichtes Sieden der Reaktionsmischung konnte durch Regulieren der Zutropfgeschwindigkeit des Halogenids aufrechterhalten werden. Zur Vervollständigung des Umsatzes wurde über Nacht unter Rückfluß gehalten.

Nach dem Abkühlen wurde die Neopentyllithiumlösung über eine Umkehrfritte P4 filtriert, mit 50 ml Benzol nachgewaschen und das gelbe Filtrat (insgesamt 190 ml) in einem Schlenkkolben aufgefangen. Die Titration<sup>[96]</sup> einer Probe der benzolischen Lösung zeigte einen Gehalt an Neopentyllithium von 0.715 mol<sup>-1</sup>, was einer Ausbeute von 68% entspricht.

<sup>a</sup> Die Dispersion sedimentiert leicht, daher kann die eingesetzte Menge nicht exakt angegeben werden, Überschuß ca. 75%.

### 7.3.20 Neopentyltriphenylzinn (18)

In Anlehnung an die Synthese von Triphenyl-*tert*-butylzinn<sup>[23,54]</sup> wurden 10 g (25.94 mmol) Triphenylzinnchlorid in 200 ml Benzol suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 40 ml (28.6 mmol) einer Neopentyllithiumlösung in Benzol (0.715 mol<sup>-1</sup>) über einen Zeitraum von 6 h getropft, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 1 h unter Rückfluß gehalten. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mit Benzol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen.



Ausbeute: 18.16 mmol, 70%

Hellgelber Feststoff, Schmelzpunkt: 52 °C.

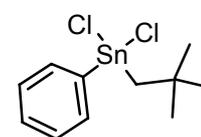
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.133 MHz): δ = 1.04 (s, 9H, CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.75 (s, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn(119)</sub> = 29.09 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn(117)</sub> = 28.54 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.33 (m, 9H, arom. H), 7.56 (m, 6H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125.7715 MHz): δ = 29.71 (CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.00 (Sn-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.50 (<sup>3</sup>J<sub>C(13),Sn(117/119)</sub> 18.69/18.68 Hz(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128.40 (<sup>2</sup>J<sub>C(13),Sn(117/119)</sub> 23.87/25.65 Hz arom. C-2), 128.62 (arom. C-4), 137.07 (<sup>3</sup>J<sub>C(13),Sn(117/119)</sub> 17.64/17.65 Hz arom. C-3), 140.18 (arom. C-1).

<sup>119</sup>Sn NMR (186.501 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, Me<sub>3</sub>Sn) δ = -108.51.

### 7.3.21 Neopentylphenylzinndichlorid (19)

7.65 g (18.17 mmol) Neopentyltriphenylzinn (18) wurden 7 min bei 90 °C in konzentrierter Salzsäure erhitzt, danach sofort abgekühlt, mit Dichlormethan extrahiert und über CaCl<sub>2</sub>



getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde im Vakuum eine farblose Flüssigkeit abdestilliert.

Ausbeute: 4.31 g (12.76 mmol, 70%).

Siedepunkt: 112 °C,  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.132 MHz):  $\delta = 0.79$  (s, 9H,  $\text{CH}_2\text{-C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 1.70 (s,  $^3J_{\text{H,Sn}(119)} = 36.10$  Hz,  $^3J_{\text{H,Sn}(117)} = 30.09$  Hz, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.03 (m, 3H, arom. H), 7.52 (d, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.83$  Hz,  $^3J_{\text{H,Sn}(119)} = 39.02$  Hz,  $^3J_{\text{H,Sn}(117)} = 36.09$  Hz arom. H).

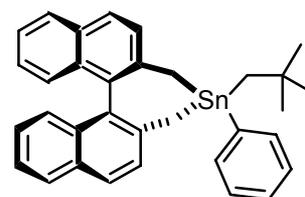
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.7715 MHz):  $\delta = 23.06$  ( $\text{Sn-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.64 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 45.11 ( $\text{Sn-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 130.72 ( $^2J_{\text{C}(13),\text{Sn}(117/119)} = 38.04/38.04$  Hz arom. C-2), 131.28 (arom. C-4), 134.69 ( $^3J_{\text{C}(13),\text{Sn}(117/119)} = 31.48/31.62$  Hz arom. C-3), 141.06 (arom. C-1).

$^{119}\text{Sn NMR}$  (186.501 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 27 °C,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ )  $\delta = 38.5$  (s).

HRMS (Isobutan, CI): berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{Sn}$  [ $\text{MH}^+$ ] 338.9729, gefunden 338.9722.

### 7.3.22 (*R*)-4-Neopentyl-4,5-dihydro-4-phenyl-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin (20)

1.5 g (4.27 mmol) (*R*)-2,2'-Bis-(Chlormethyl)-1,1'-binaphthyl<sup>[106]</sup> wurden in 30 ml THF gelöst und zu 3.61 g Magnesium-Anthracen-Tetrahydrofuran Komplex (frisch synthetisiert)<sup>[85a]</sup> in 20 ml THF bei Raumtemperatur



innerhalb 1 h zugetropft und 2 h nachgerührt. Im Verlauf der Reaktion wechselte die Suspension ihre Farbe von orange über grün zu gelb. Im Vakuum wurde auf ca. 10 ml Suspension eingengt, 60 ml Heptan zugegeben, das restliche THF im Vakuum entfernt und 100 ml Benzol zugegeben. Danach wurde 12 h weiter gerührt, über eine feine Fritte (P4) filtriert und mit 50 ml Heptan nachgewaschen. Der gelbe Feststoff wurde in 120 ml THF aufgenommen. Anschließend wurden 1.45 g (4.28 mmol) Neopentylphenylzinnchlorid in einer Portion zugegeben und 12 h

gerührt. Es folgte die Zugabe von 180 ml Diethylether, Hydrolyse mit 40 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, Waschen mit zweimal 80 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und je zweimal 40 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung, sowie Trocknen über  $\text{MgSO}_4$ . Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung an Alox 90 (neutral) mit Diethylether als Laufmittel.

Ausbeute: 1.62 g (2.95 mmol, 69%).

Schmelzpunkt: 160 °C (Beginn der Zersetzung).

$[\alpha]_D^{20} = +170.6$ ,  $c = 0.55$   $\text{CCl}_4$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.132 MHz):  $\delta = 1.26$  (s, 9H,  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.36 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.31$  Hz,  $^2J_{\text{H,Sn}}(117/119)$  18.47/18.83 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.15-2.47 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.01-7.87 (m, 17H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4760 MHz):  $\delta = 19.31$  ( $\text{CH}_2$ ), 20.57 ( $\text{CH}_2$ ), 29.71 ( $\text{Sn-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.06 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.48 ( $\text{Sn-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 124.04 - 138.01 (20 C arom. C).

$^{119}\text{Sn NMR}$  (186.501 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 27 °C,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ )  $\delta = 18.1$  (s).

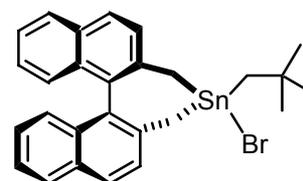
MS/CI (*i*-Butan):  $m/z$  (%): 604 (100) [ $\text{M} + i\text{Bu}$ ] $^+$ ; 470 (28) [ $\text{M} - \text{Ph}$ ] $^+$ .

MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 548 (32) [ $\text{M}^+$ ] 477 (100) [ $\text{M} - \text{Neopentyl}$ ] $^+$ .

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 548.1526, gefunden 548.1531.

### 7.3.23 (*R*)-4-Bromo-4-neopentyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin (21)

Zu 500 mg (0.91 mmol) (*R*)-**20** gelöst in 25 ml Diethylether wurden bei -78 °C und unter Lichtausschluß innerhalb von 15 min 143 mg Brom (gelöst in 10 ml Diethylether) getropft und 3 h weiter gerührt. Dann wurde auf 20 °C erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.



Ausbeute: 452 mg (82 mmol, 90%)

Schmelzpunkt: 151 °C (Beginn d. Zersetzung).

$[\alpha]_D^{20} = +38.1$ ,  $c = 0.08$  Benzol.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.132 MHz):  $\delta = 1.29$  (s, 9H,  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.41 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 10.82$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.32-2.67 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.0-7.9 (m, 12H, arom. H),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4760 MHz):  $\delta = 23.06$  ( $\text{Sn-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.64 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 45.11 ( $\text{Sn-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 130.72 ( $^2J_{\text{C}(13),\text{Sn}(117/119)} 38.04/38.04$  Hz arom. C-2), 131.28 (arom. C-4), 134.69 ( $^3J_{\text{C}(13),\text{Sn}(117/119)} 31.48/31.62$  Hz arom. C-3), 141.06 (arom. C-1),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4760 MHz):  $\delta = 22.42$  ( $\text{CH}_2$ ), 23.33 ( $\text{CH}_2$ ), 29.80 ( $\text{Sn-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.93 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.40 ( $\text{Sn-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 124.92-136.04 (20 C arom. C).

$^{119}\text{Sn NMR}$  (186.501 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ )  $\delta = 56.9$  (s).

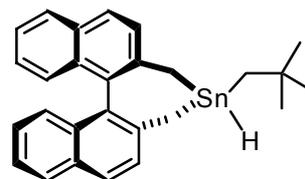
MS/CI (*i*-Butan):  $m/z$  (%) = 606 (100)  $[\text{M} + i\text{Bu}]^+$ ; 470 (100)  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ .

MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 550 (30)  $[\text{M}^+]$ , 279 (100)  $[\text{M}^+ - \text{neopentylSnH}]$ , 57 (85).

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{BrSn}$   $[\text{M}^+]$  550.0318, gefunden 550.0318.

### 7.3.24 (*R*)-4-Neopentyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]stannepin (**22**)

412 mg (0.75 mmol) **21**, gelöst in 20 ml Diethylether, wurden bei -10 °C zu 40 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 10 ml Diethylether gegeben und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 25 mg Wasser, Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Filtrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.



Ausbeute 321 mg (0.68 mmol, 91%)

Schmelzpunkt: ab 200 °C Braunfärbung, ab 250 °C Zersetzung.

$[\alpha]_D^{20} = -34.5$ ,  $c = 0.15$  Benzol.

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$  (Sn-H).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.132 MHz):  $\delta = 1.92$  (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.06 (s, 9H,  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.45-2.51 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.66-2.74 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.94 ( $^3J = 4.4$  1H, SnH), 6.79-7.79 (m, 12H, arom. H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.7729 MHz):  $\delta = 23.31$  ( $\text{CH}_2$ ), 24.14 ( $\text{CH}_2$ ), 31.17 ( $\text{Sn-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.27 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.16 ( $\text{Sn-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 125.32-138.46 (20 C arom. C).

MS/CI (*i*-Butan):  $m/z$  (%) = 470 (30)  $[\text{M} - \text{H}_2]^+$ .

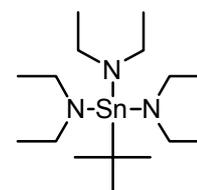
MS (70 eV, EI):  $m/z$  (%): 471 (98)  $[\text{M}^+ - \text{H}]$ , 279 (100)  $[\text{M}^+ - t\text{BuSnH}]$ .

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Sn}$   $[\text{M}^+ - \text{H}]$  471.1134, gefunden 471.1121.

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Sn}$  (471.22) berechnet: C 68.82; H 5.99;  
gefunden: C 69.75; H 5.85.

### 7.3.25 Tris-Diethylamino-*tert*-butylstannan (23)

8.16 g (20 mmol) Tetrakis-diethylaminostannan<sup>[107]</sup> wurden in 100 ml Diethylether gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gebracht. Unter starkem Rühren wurden 12.8 ml *tert*-Butyllithium ( $1.55 \text{ mol l}^{-1}$ <sup>[96]</sup>) in *n*-Pentan zugetropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde noch 2 h weitergerührt, der Ether abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 7.06 g (18 mmol, 90%).



Siedepunkt:  $108^\circ\text{C}_{0.3 \text{ mbar}}$ . ( $122^\circ\text{C}_{2 \text{ mbar}}$ <sup>[58]</sup>)

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten entsprachen den Erwartungen.<sup>[58]</sup>

$^{119}\text{Sn}$  NMR (186.501 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $27^\circ\text{C}$ ,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ )  $\delta = -80.3$ .

MS (CI,  $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%): 394 (100)  $[\text{MH}^+]$ , 338 (18)  $[\text{M}^+ - t\text{Bu}]$ , berechnetes und gefundenes Isotopenmuster sind gleich.

## 7.4 Anwendungen der Zinnhydride in radikalischen Reduktionen

### Enantioselektive Reduktion des racemischen $\alpha$ -Bromesters **25**

Zur Reduktion wurden 0.05 - 0.15 mmol des Esters **25** in einer Argonatmosphäre in 5 ml Toluol gelöst und 0.01 - 0.1 mmol Dodecan als interner Standard zugegeben. Bei der in den Ergebnistabellen angegebenen Temperatur wurde die Lösung mit 0.025 - 0.075 mmol Zinnhydrid versetzt and die angegebene Zeit gerührt. Bei tiefen Temperaturen wurde in den ersten Stunden der Reaktion mit jeweils 10  $\mu$ l einer 15%igen Triethylboran/Hexanlösung bzw. Triphenylboran/Diethyletherlösung je Stunde initiiert (die Anzahl der Zugaben ist bei der jeweiligen Tabelle angegeben). Es wurde kein zusätzlicher Sauerstoff zugesetzt. Nach der Reaktionszeit wurde mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt and über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Dann wurde zur Bestimmung von Umsatz and Ausbeute eine Probe für ein GC auf der 29 m DB-1-Kapillare entnommen. Die restliche Substanzmenge wurde über Kieselgel filtriert und zur vollständigen Elution mit Diethylether nachgespült. Die Analyse erfolgte an der zu Beginn des experimentellen Teils dieser Arbeit beschriebenen Cyclodextrinkapillare der Firma Chrompack.

Zur Bestimmung des Umsatzes sowie der Ausbeute mit Hilfe der DB-1 Kapillarsäule wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

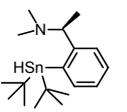
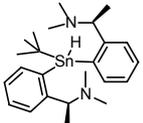
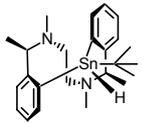
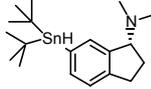
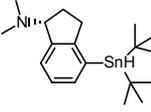
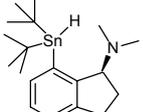
*80 °C (5 min) 2 °C/min 240 °C (10 min).*

Die Retentionszeit des Reduktionsproduktes **26** liegt bei ~23.90 min, die des Bromesters **25** bei ~34.86 min und die des Standards beträgt ~11.94 min. Die Berechnungen der Umsätze und Ausbeuten wurden mit Hilfe folgender Response-Faktoren, bezogen auf Dodecan, vorgenommen: 1.20 (**26**), 1.68 (**25**).

Zur Bestimmung der erzielten Enantiomerenverhältnisse wurden die Proben isotherm bei 110 °C auf der Eingangs beschriebenen Cyclodextrinkapillare der Firma Chrompack vermessen. Die Retentionszeiten der Enantiomere von **26** liegen bei ~47.26 min (*S*)-**26** und ~48.50 min (*R*)-**26**. Der Trennfaktor  $\alpha$  beträgt 1.026 – die

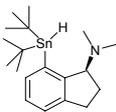
Signale sind basisliniengetrennt. Die Abweichung des Racemats von **26** vom Verhältnis 50 : 50 beträgt 0.2% (50.1 : 49.9) zugunsten des Reduktionsprodukts (*S*)-**26** (vgl. Chromatogramme im Anhang 7.2).

**Tabelle 7.1:** Ergebnisse der enantioselektiven Reduktionen von 2-Brom-3,3-dimethyl-2-phenyl-butansäuremethylester (**25**) zu **26** bei Raumtemperatur durch die Zinnhydride (*S*)-**17**, (*S,S*)-**5**, (*R,R*)-**7**, (*S*)-**13**, (*R*)-**15** und (*S*)-**11**. Die Werte sind nicht korrigiert.

Zinnhydrid	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	<i>er</i> ( <i>S</i> )- <b>26</b> : ( <i>R</i> )- <b>26</b>	
	( <i>S</i> )- <b>17</b>	20	2	51.2 : 48.8 <sup>(a)</sup>
	( <i>S,S</i> )- <b>5</b>	20	2	51.8 : 48.2 <sup>(b)</sup>
	( <i>R,R</i> )- <b>7</b>	20	10	49.7 : 50.3 <sup>(a)</sup>
	( <i>S</i> )- <b>13</b>	20	2	47.2 : 52.8 <sup>(a)</sup>
	( <i>R</i> )- <b>15</b>	20	2	45.1 : 54.9 <sup>(b)</sup>
	( <i>S</i> )- <b>11</b>	20	5	50.5 : 49.5 <sup>(a)</sup>

Verhältnis Zinnhydrid : Substrat 1 : 2; Durchführung in Toluol (Index (a)) oder Dichlormethan (Index (b)); Vermessen auf einer 25 m Heptakis-(2,6-di-*O*-pentyl)- $\beta$ -cyclodextrin Kapillare verdünnt mit OV1701.

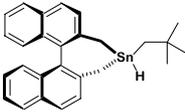
**Tabelle 7.2:** Ergebnisse der enantioselektiven Reduktionen von 2-Brom-3,3-dimethyl-2-phenyl-butansäuremethylester (**25**) zu **26** bei verschiedenen Temperaturen durch (*S*)-**11**. Zu Beginn, nach 1 h, dann alle 4 h wurde mit 10  $\mu$ l einer 15%igen Triphenylboran/Diethylether initiiert. Die Werte sind nicht korrigiert.

Zinnhydrid	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Umsatz ( <i>S</i> )- <b>11</b> <sup>(a)</sup>	<i>er</i> ( <i>S</i> )- <b>26</b> : ( <i>R</i> )- <b>26</b>
 ( <i>S</i> )- <b>11</b>	0	22	-	52.4 : 47.6
	0	48	100%	54.1 : 45.9
	-20	24	-	56.7 : 43.3
	-20	96	-	61.7 : 38.3
	-20	114	-	63.6 : 36.4
	-20	164	-	65.1 : 34.9
	-20	186	100%	66.5 : 33.5
	-60	168	2%	50.1 : 49.9 <sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup> Indirekt ermittelt über die Bildung von **26**.

<sup>(b)</sup> Nach 168 h waren weniger als 2% **25** umgesetzt, die Signale von **26** waren gerade noch im Chromatogramm zu erkennen.

**Tabelle 7.3:** Ergebnisse der enantioselektiven Reduktionen von 2-Brom-3,3-dimethyl-2-phenyl-butansäuremethylester (**25**) zu **26** bei verschiedenen Temperaturen durch (*R*)-**22**. Zu Beginn der Reaktionen unter 20 °C wurde nach 1 h, dann alle 4 h mit 10  $\mu$ l einer 15%igen Triethylboran/Diethylether initiiert. Die Werte sind nicht korrigiert.

Zinnhydrid	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Umsatz ( <i>R</i> )- <b>22</b> <sup>(a)</sup>	<i>er</i> ( <i>S</i> )- <b>26</b> : ( <i>R</i> )- <b>26</b>
 ( <i>R</i> )- <b>22</b>	20	5	100%	58.3 : 41.7
	-30	18	100%	64.4 : 35.6
	-60	16	89%	59.7 : 40.3
	-60	24	100%	63.7 : 36.4
	-60	50	113% <sup>(b)</sup>	61.1 : 38.9

<sup>(a)</sup> Indirekt ermittelt über die Bildung von **26**.

<sup>(b)</sup> Es wurde mehr Produkt gebildet als Wasserstoffdonor eingesetzt wurde. Die Reduktion des Substrates erfolgte unselektiv durch das Initiatorsystem.

## 8 Anhang

### 8.1 Bestimmung der Regio- und Stereochemie der Amine **3**, (*R*)-**24** und **25** durch Röntgenstrukturanalyse

#### 8.1.1 Kristallisierung der Amine **2**, (*R*)-**24** und **25** mit Pikrinsäure und Röntgenstrukturen der gebildeten Kristalle

AAV V: Bildung der Pikrate und Kristallisation von **2**, (*R*)-**24** und **25**

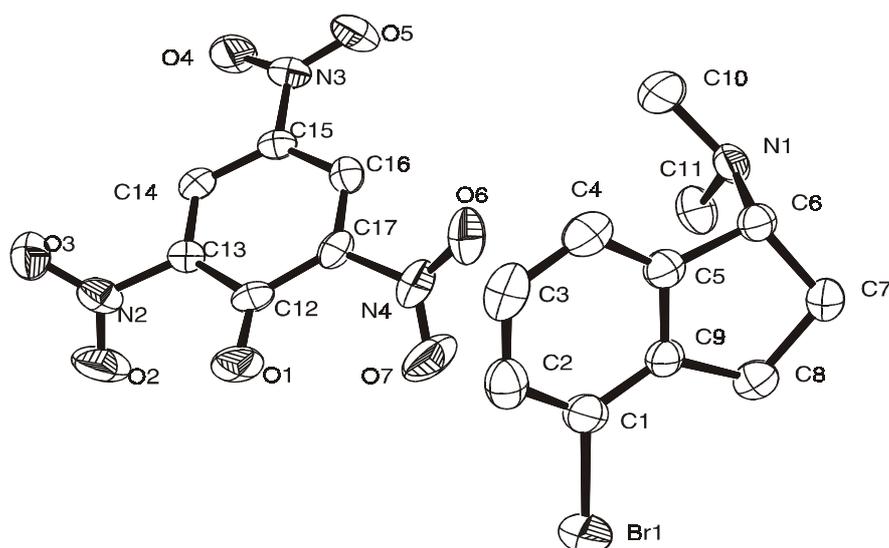
1 mmol des jeweiligen Amins (167 bzw. 240 mg) werden in 5 ml Ethanol gelöst, mit 1 mmol (229 mg) Pikrinsäure versetzt und kurz zum Sieden gebracht. Die beim langsamen Abkühlen ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Die Kristalle werden in der Hitze in der gerade notwendigen Menge 1,4-Dioxan gelöst und die Lösung langsam abkühlen lassen. Die sich so bildenden klaren hellgelben Kristalle sind sehr gut zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

#### 8.1.2 Röntgenkristallographische Daten der Verbindung (*R*)-**24**

**Tabelle 8.1:** Kristallstrukturdaten und Parameter der Strukturverfeinerung für (*R*)-**24**.

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	
Molmasse	469.26	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P212121	
Zelldimensionen	a = 6.8292(5) Å	α = 90°
	b = 15.8322(11) Å	β = 90°

	$c = 17.3211(16) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1872.8(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.664 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$2.245 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	952	
Kristallgröße	$0.89 \times 0.47 \times 0.28 \text{ mm}$	
Gemessener $\Theta$ -Bereich	$2.35^\circ$ bis $25.92^\circ$	
Index-Bereich	$-7 \leq h \leq 7, -19 \leq k \leq 19, -21 \leq l \leq 21$	
Anzahl gemessener Reflexe	14774	
Unabhängige Reflexe	3435 [R(int) = 0.0491]	
Completeness to $2\Theta = 25.92$	93.9%	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.4191 und 0.2894	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / Restraints / Parameters	3435 / 0 / 262	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.035	
Final R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0613	
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0644	
Absoluter Strukturparameter	-0.002(9)	
Größtes Maximum und Minimum	0.347 und -0.343 e. $\text{\AA}^{-3}$	



**Abb. 8.1:** Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des Pikrates der Verbindung (R)-24.

**Tabelle 8.2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ),  $U(\text{eq})$  definiert als Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors, der Verbindung (*R*)-**24** (Standardfehler in Klammern).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br(1)	-20(1)	5917(1)	5928(1)	63(1)
O(1)	-112(4)	5931(1)	9454(1)	47(1)
O(2)	-1375(4)	5371(1)	10897(2)	67(1)
O(3)	739(4)	5966(2)	11632(1)	59(1)
O(4)	-1056(4)	8995(1)	11645(1)	54(1)
O(5)	-599(4)	9664(1)	10577(1)	52(1)
O(6)	465(4)	8018(2)	8224(1)	59(1)
O(7)	-1285(5)	6880(2)	8202(1)	70(1)
N(1)	638(4)	9678(1)	6566(1)	37(1)
N(2)	-345(4)	5961(1)	11071(1)	40(1)
N(3)	-754(3)	9008(1)	10943(2)	38(1)
N(4)	-415(5)	7444(2)	8544(1)	45(1)
C(1)	1621(5)	6822(2)	6228(2)	40(1)
C(2)	3316(5)	6654(2)	6626(2)	44(1)
C(3)	4525(6)	7316(2)	6834(2)	48(1)
C(4)	4022(5)	8138(2)	6646(2)	40(1)
C(5)	2320(5)	8293(2)	6247(2)	32(1)
C(6)	1545(4)	9123(2)	5945(2)	33(1)
C(7)	22(7)	8856(2)	5333(2)	42(1)
C(8)	-545(5)	7941(2)	5530(2)	44(1)
C(9)	1099(5)	7639(2)	6022(2)	32(1)
C(10)	2050(6)	9902(2)	7184(2)	51(1)
C(11)	-1184(5)	9335(2)	6902(2)	44(1)
C(12)	-337(5)	6626(2)	9773(2)	30(1)
C(13)	-420(5)	6724(2)	10596(2)	30(1)
C(14)	-506(4)	7474(2)	10975(2)	29(1)
C(15)	-573(4)	8212(2)	10548(2)	29(1)
C(16)	-490(4)	8197(2)	9749(2)	31(1)
C(17)	-424(5)	7432(2)	9388(1)	32(1)

**Tabelle 8.3:** Bindungslängen der Verbindung (*R*)-**24** (Standardfehler in Klammern).

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Br(1)-C(1)	1.892(3)	C(1)-C(9)	1.387(4)
O(1)-C(12)	1.241(3)	C(2)-C(3)	1.382(5)
O(2)-N(2)	1.207(3)	C(3)-C(4)	1.384(5)
O(3)-N(2)	1.221(3)	C(4)-C(5)	1.374(5)
O(4)-N(3)	1.234(3)	C(5)-C(9)	1.385(4)
O(5)-N(3)	1.222(3)	C(5)-C(6)	1.511(4)
O(6)-N(4)	1.223(4)	C(6)-C(7)	1.543(4)
O(7)-N(4)	1.225(4)	C(7)-C(8)	1.538(4)
N(1)-C(11)	1.477(4)	C(8)-C(9)	1.489(4)
N(1)-C(10)	1.485(4)	C(12)-C(17)	1.440(4)
N(1)-C(6)	1.520(4)	C(12)-C(13)	1.437(4)
N(2)-C(13)	1.463(3)	C(13)-C(14)	1.358(3)
N(3)-C(15)	1.438(3)	C(14)-C(15)	1.383(4)
N(4)-C(17)	1.461(3)	C(15)-C(16)	1.385(4)
C(1)-C(2)	1.374(5)	C(16)-C(17)	1.364(4)

**Tabelle 8.4:** Bindungswinkel der Verbindung (*R*)-**24** (Standardfehler in Klammern).

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(11)-N(1)-C(10)	110.5(2)	C(5)-C(6)-C(7)	103.7(2)
C(11)-N(1)-C(6)	114.2(2)	N(1)-C(6)-C(7)	111.7(3)
C(10)-N(1)-C(6)	112.5(3)	C(6)-C(7)-C(8)	106.0(2)
O(2)-N(2)-O(3)	123.9(3)	C(9)-C(8)-C(7)	103.9(3)
O(2)-N(2)-C(13)	118.5(3)	C(5)-C(9)-C(1)	118.0(3)
O(3)-N(2)-C(13)	117.6(3)	C(5)-C(9)-C(8)	112.0(2)
O(5)-N(3)-O(4)	122.6(2)	C(1)-C(9)-C(8)	129.8(3)
O(5)-N(3)-C(15)	119.4(2)	O(1)-C(12)-C(17)	125.8(2)
O(4)-N(3)-C(15)	117.9(2)	O(1)-C(12)-C(13)	122.8(2)
O(7)-N(4)-O(6)	124.1(3)	C(17)-C(12)-C(13)	111.3(2)
O(7)-N(4)-C(17)	118.2(3)	C(14)-C(13)-C(12)	125.2(2)
O(6)-N(4)-C(17)	117.7(3)	C(14)-C(13)-N(2)	116.9(2)
C(2)-C(1)-C(9)	121.7(3)	C(12)-C(13)-N(2)	117.9(2)
C(2)-C(1)-Br(1)	119.3(2)	C(13)-C(14)-C(15)	118.8(2)
C(9)-C(1)-Br(1)	118.9(3)	C(14)-C(15)-C(16)	121.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	119.2(3)	C(14)-C(15)-N(3)	119.2(2)

C(2)-C(3)-C(4)	120.2(3)	C(16)-C(15)-N(3)	119.6(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(3)	C(17)-C(16)-C(15)	118.4(2)
C(4)-C(5)-C(9)	121.2(3)	C(16)-C(17)-C(12)	125.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	128.7(3)	C(16)-C(17)-N(4)	116.6(3)
C(9)-C(5)-C(6)	110.0(3)	C(12)-C(17)-N(4)	118.3(2)
C(5)-C(6)-N(1)	113.6(2)		

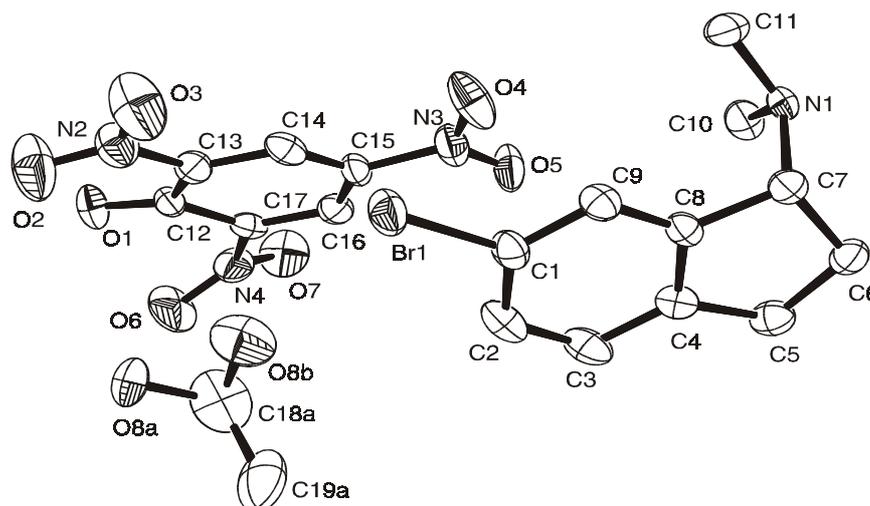
**Tabelle 8.5:** Torsionswinkel der Verbindung (*R*)-**24** (Standardfehler in Klammern).

Winkel	[°]	Winkel	[°]
C(9)-C(1)-C(2)-C(3)	0.6(5)	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-2.0(4)
Br(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.1(2)	O(1)-C(12)-C(13)-N(2)	-3.5(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.4(5)	C(17)-C(12)-C(13)-N(2)	-179.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.5(5)	O(2)-N(2)-C(13)-C(14)	135.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(9)	-0.5(4)	O(3)-N(2)-C(13)-C(14)	-43.5(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-176.2(3)	O(2)-N(2)-C(13)-C(12)	-46.7(4)
C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	-77.2(4)	O(3)-N(2)-C(13)-C(12)	134.6(3)
C(9)-C(5)-C(6)-N(1)	106.8(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.8(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	161.5(3)	N(2)-C(13)-C(14)-C(15)	179.8(3)
C(9)-C(5)-C(6)-C(7)	-14.6(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-2.1(4)
C(11)-N(1)-C(6)-C(5)	-67.1(3)	C(13)-C(14)-C(15)-N(3)	177.2(3)
C(10)-N(1)-C(6)-C(5)	59.9(3)	O(5)-N(3)-C(15)-C(14)	172.1(3)
C(11)-N(1)-C(6)-C(7)	49.7(3)	O(4)-N(3)-C(15)-C(14)	-7.7(4)
C(10)-N(1)-C(6)-C(7)	176.8(2)	O(5)-N(3)-C(15)-C(16)	-8.6(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	20.8(3)	O(4)-N(3)-C(15)-C(16)	171.6(3)
N(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-101.9(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	2.7(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-19.6(3)	N(3)-C(15)-C(16)-C(17)	-176.5(3)
C(4)-C(5)-C(9)-C(1)	1.5(4)	C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-3.2(5)
C(6)-C(5)-C(9)-C(1)	177.9(3)	C(15)-C(16)-C(17)-N(4)	177.7(3)
C(4)-C(5)-C(9)-C(8)	-174.1(3)	O(1)-C(12)-C(17)-C(16)	-173.6(3)
C(6)-C(5)-C(9)-C(8)	2.3(3)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	2.7(5)
C(2)-C(1)-C(9)-C(5)	-1.5(4)	O(1)-C(12)-C(17)-N(4)	5.5(5)
Br(1)-C(1)-C(9)-C(5)	180.0(2)	C(13)-C(12)-C(17)-N(4)	-178.2(3)
C(2)-C(1)-C(9)-C(8)	173.1(3)	O(7)-N(4)-C(17)-C(16)	-144.5(3)
Br(1)-C(1)-C(9)-C(8)	-5.3(5)	O(6)-N(4)-C(17)-C(16)	35.6(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(5)	11.1(3)	O(7)-N(4)-C(17)-C(12)	36.4(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(1)	-163.8(3)	O(6)-N(4)-C(17)-C(12)	-143.6(3)
O(1)-C(12)-C(13)-C(14)	174.4(3)		

## 8.1.3 Röntgenkristallographische Daten der Verbindung 25

**Tabelle 8.6:** Kristallstrukturdaten und Parameter der Strukturverfeinerung für 25.

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	
Molmasse	513.31	
Temperatur	213(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P21/c	
Zelldimensionen	a = 12.791(3) Å	α = 90°
	b = 12.848(3) Å	β = 111.40(3)°
	c = 13.756(4) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2104.7(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.620 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.009 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1048	
Kristallgröße	0.45 × 0.30 × 0.25 mm	
Gemessener Θ-Bereich	2.25° bis 26.22°	
Index-Bereich	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 17	
Anzahl gemessener Reflexe	17678	
Unabhängige Reflexe	3920 [R(int) = 0.2077]	
Beobachtete Reflexe	2675 (I > 2σ(I))	
Completeness to 2θ = 25.92	88.4%	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.6336 und 0.4651	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameters	3920 / 0 / 298	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.893	
Final R Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1204	
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0809, wR2 = 0.1351	
Größtes Maximum und Minimum	0.480 und -0.731 e.Å <sup>-3</sup>	



**Abb. 7.2:** Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des Pikrates der Verbindung **25**.

**Tabelle 8.7:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ),  $U(\text{eq})$  definiert als Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors, der Verbindung **25** (Standardfehler in Klammern).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br(1)	8318(1)	6080(1)	2001(1)	42(1)
O(1)	3270(2)	8800(2)	4(2)	42(1)
O(2)	4156(3)	7865(4)	1855(3)	79(1)
O(3)	5947(3)	7837(4)	2598(3)	75(1)
O(4)	8423(3)	8704(3)	874(3)	59(1)
O(5)	7757(3)	8999(3)	-766(3)	53(1)
O(6)	2679(3)	8615(3)	-2057(3)	68(1)
O(7)	3745(3)	9662(3)	-2479(3)	58(1)
N(1)	11584(3)	8159(2)	495(2)	29(1)
N(2)	5103(3)	8011(3)	1843(3)	43(1)
N(3)	7629(3)	8796(2)	42(3)	40(1)
N(4)	3580(3)	9065(3)	-1873(3)	40(1)
C(1)	8853(3)	6201(3)	892(3)	31(1)
C(2)	8120(4)	5976(3)	-115(4)	41(1)
C(3)	8515(4)	6049(3)	-908(3)	39(1)
C(4)	9619(3)	6365(3)	-713(3)	29(1)
C(5)	10222(4)	6489(3)	-1448(3)	35(1)
C(6)	11463(3)	6679(3)	-739(3)	32(1)
C(7)	11454(3)	6988(3)	329(3)	28(1)

C(8)	10324(3)	6613(3)	298(3)	27(1)
C(9)	9953(3)	6505(3)	1121(3)	30(1)
C(10)	10713(3)	8777(3)	-351(4)	37(1)
C(11)	11617(4)	8508(3)	1528(4)	44(1)
C(12)	4246(3)	8651(2)	17(3)	28(1)
C(13)	5227(3)	8348(3)	891(3)	30(1)
C(14)	6316(3)	8386(3)	902(3)	31(1)
C(15)	6487(3)	8679(3)	12(3)	28(1)
C(16)	5577(3)	8898(3)	-899(3)	30(1)
C(17)	4509(3)	8853(3)	-899(3)	27(1)
O(8A)	4212(4)	5626(4)	226(4)	53(1)
C(18A)	4565(6)	5823(5)	-645(6)	80(2)
C(19A)	4837(5)	4813(7)	-1004(5)	86(2)
O(8B)	5508(15)	5956(10)	281(14)	95(5)
C(18B)	4565(6)	5823(5)	-645(6)	80(2)
C(19B)	4837(5)	4813(7)	-1004(5)	86(2)

**Tabelle 8.8:** Bindungslängen der Verbindung **25** (Standardfehler in Klammern).

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Br(1)-C(1)	1.892(4)	C(4)-C(8)	1.391(5)
O(1)-C(12)	1.256(5)	C(4)-C(5)	1.487(6)
O(2)-N(2)	1.232(5)	C(5)-C(6)	1.549(6)
O(3)-N(2)	1.215(5)	C(6)-C(7)	1.525(5)
O(4)-N(3)	1.227(5)	C(7)-C(8)	1.510(5)
O(5)-N(3)	1.209(5)	C(8)-C(9)	1.386(5)
O(6)-N(4)	1.229(5)	C(12)-C(17)	1.442(5)
O(7)-N(4)	1.207(5)	C(12)-C(13)	1.440(5)
N(1)-C(11)	1.476(5)	C(13)-C(14)	1.389(5)
N(1)-C(10)	1.510(5)	C(14)-C(15)	1.373(6)
N(1)-C(7)	1.521(4)	C(15)-C(16)	1.393(5)
N(2)-C(13)	1.442(5)	C(16)-C(17)	1.368(5)
N(3)-C(15)	1.453(5)	O(8A)-C(19A)#1	1.412(9)
N(4)-C(17)	1.456(5)	O(8A)-C(18A)	1.448(9)
C(1)-C(9)	1.382(5)	C(18A)-C(19A)	1.474(10)
C(1)-C(2)	1.390(6)	C(19A)-O(8A)#1	1.412(9)
C(2)-C(3)	1.363(7)	O(8B)-C(19B)#1	1.576(17)
C(3)-C(4)	1.398(6)		

**Tabelle 8.9:** Bindungswinkel der Verbindung **25** (Standardfehler in Klammern)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(11)-N(1)-C(10)	109.7(3)	C(8)-C(7)-C(6)	103.5(3)
C(11)-N(1)-C(7)	114.1(3)	N(1)-C(7)-C(6)	111.3(3)
C(10)-N(1)-C(7)	113.3(3)	C(9)-C(8)-C(4)	120.3(3)
O(3)-N(2)-O(2)	122.1(4)	C(9)-C(8)-C(7)	128.2(3)
O(3)-N(2)-C(13)	118.3(4)	C(4)-C(8)-C(7)	111.5(3)
O(2)-N(2)-C(13)	119.5(4)	C(1)-C(9)-C(8)	117.8(3)
O(5)-N(3)-O(4)	122.3(4)	O(1)-C(12)-C(17)	120.5(3)
O(5)-N(3)-C(15)	117.8(4)	O(1)-C(12)-C(13)	127.7(4)
O(4)-N(3)-C(15)	119.9(4)	C(17)-C(12)-C(13)	111.6(3)
O(7)-N(4)-O(6)	122.9(4)	C(14)-C(13)-N(2)	116.3(3)
O(7)-N(4)-C(17)	117.7(4)	C(14)-C(13)-C(12)	124.4(3)
O(6)-N(4)-C(17)	119.3(4)	N(2)-C(13)-C(12)	119.2(3)
C(9)-C(1)-C(2)	123.1(4)	C(15)-C(14)-C(13)	119.1(3)
C(9)-C(1)-Br(1)	118.5(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.3(3)
C(2)-C(1)-Br(1)	118.4(3)	C(14)-C(15)-N(3)	119.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.1(4)	C(16)-C(15)-N(3)	120.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)	120.7(4)	C(17)-C(16)-C(15)	119.9(3)
C(8)-C(4)-C(3)	119.9(4)	C(16)-C(17)-C(12)	124.0(3)
C(8)-C(4)-C(5)	110.3(3)	C(16)-C(17)-N(4)	118.1(3)
C(3)-C(4)-C(5)	129.8(4)	C(12)-C(17)-N(4)	117.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	104.8(3)	C(19A)#1-O(8A)-C(18A)	104.8(5)
C(7)-C(6)-C(5)	106.3(3)	O(8A)-C(18A)-C(19A)	107.8(5)
C(8)-C(7)-N(1)	111.8(3)	O(8A)#1-C(19A)-C(18A)	109.9(5)

**Tabelle 8.10:** Torsionswinkel der Verbindung **25** (Standardfehler in Klammern).

	Winkel [°]		Winkel [°]
C(9)-C(1)-C(2)-C(3)	0.8(6)	O(3)-N(2)-C(13)-C(12)	-174.3(4)
Br(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.0(3)	O(2)-N(2)-C(13)-C(12)	8.9(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.5(6)	O(1)-C(12)-C(13)-C(14)	-167.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(8)	-0.2(6)	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	8.5(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	179.5(4)	O(1)-C(12)-C(13)-N(2)	10.6(5)
C(8)-C(4)-C(5)-C(6)	8.8(4)	C(17)-C(12)-C(13)-N(2)	-173.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-170.9(4)	N(2)-C(13)-C(14)-C(15)	178.6(3)

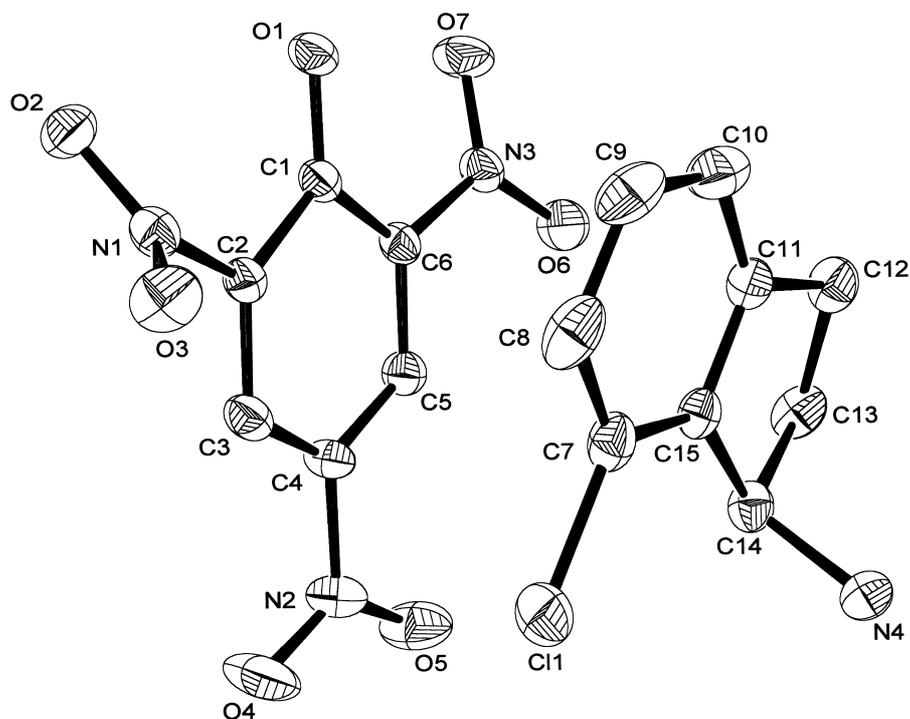
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-17.2(4)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-3.5(5)
C(11)-N(1)-C(7)-C(8)	66.6(4)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-2.4(5)
C(10)-N(1)-C(7)-C(8)	-59.8(4)	C(13)-C(14)-C(15)-N(3)	175.4(3)
C(11)-N(1)-C(7)-C(6)	-178.2(3)	O(5)-N(3)-C(15)-C(14)	176.0(3)
C(10)-N(1)-C(7)-C(6)	55.4(4)	O(4)-N(3)-C(15)-C(14)	-5.2(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	18.7(4)	O(5)-N(3)-C(15)-C(16)	-6.2(5)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	-101.5(3)	O(4)-N(3)-C(15)-C(16)	172.6(3)
C(3)-C(4)-C(8)-C(9)	2.8(5)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	2.1(5)
C(5)-C(4)-C(8)-C(9)	-177.0(3)	N(3)-C(15)-C(16)-C(17)	-175.6(3)
C(3)-C(4)-C(8)-C(7)	-177.0(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	4.0(5)
C(5)-C(4)-C(8)-C(7)	3.3(4)	C(15)-C(16)-C(17)-N(4)	-178.7(3)
N(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-73.9(4)	O(1)-C(12)-C(17)-C(16)	167.4(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	166.2(3)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-8.8(5)
N(1)-C(7)-C(8)-C(4)	105.8(3)	O(1)-C(12)-C(17)-N(4)	-9.9(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(4)	-14.1(4)	C(13)-C(12)-C(17)-N(4)	173.9(3)
C(2)-C(1)-C(9)-C(8)	1.6(5)	O(7)-N(4)-C(17)-C(16)	-30.5(5)
Br(1)-C(1)-C(9)-C(8)	-178.5(3)	O(6)-N(4)-C(17)-C(16)	147.7(4)
C(4)-C(8)-C(9)-C(1)	-3.4(5)	O(7)-N(4)-C(17)-C(12)	147.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(1)	176.3(3)	O(6)-N(4)-C(17)-C(12)	-34.8(5)
O(3)-N(2)-C(13)-C(14)	3.7(6)	C(19A)#1-O(8A)-C(18A)-C(19A)	62.9(7)
O(2)-N(2)-C(13)-C(14)	-173.1(4)	O(8A)-C(18A)-C(19A)-O(8A)#1	-66.3(8)

### 8.1.4 Röntgenkristallographische Daten der Verbindung 2

**Tabelle 8.11:** Kristallstrukturdaten und Parameter der Strukturverfeinerung für 2.

Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	
Molmasse	396.74	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P21/n	
Zelldimensionen	a = 8.1079(6) Å	α = 90°
	b = 14.3548(10) Å	β = 103.162(8)°
	c = 14.3084(10) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1621.6(2) Å <sup>3</sup>	

Z	4
Berechnete Dichte	1.625 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.287 mm <sup>-1</sup>
F(000)	816
Kristallgröße	0.45 × 0.32 × 0.27 mm <sup>3</sup>
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.04° bis 25.94°
Index-Bereich	-9 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 16
Anzahl gemessener Reflexe	11683
Unabhängige Reflexe	3126 [R(int) = 0.0542]
Beobachtete Reflexe	2113 [I > 2σ(I)]
Completeness to 2 $\Theta$ = 25.92	98.9
Absorptionskorrektur	Keine
Max. und min. Transmission	0.9265 und 0.8816
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameters	3126 / 0 / 244
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.935
Final R Indices [I > 2σ(I)]	RI = 0.0418, wR2 = 0.1062
R Indices (alle Daten)	RI = 0.0710, wR2 = 0.1172
Größtes Maximum und Minimum	0.514 and -0.660 e.Å <sup>3</sup>



**Abb. 8.3:** Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des Pikrates der Verbindung 2.

**Tabelle 8.12:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ),  $U(\text{eq})$  definiert als Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors, der Verbindung **2** (Standardfehler in Klammern).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	11635(1)	757(1)	1715(1)	37(1)
O(1)	10592(2)	3783(1)	4417(1)	25(1)
O(2)	14140(2)	3991(1)	4617(1)	29(1)
O(3)	14415(2)	3285(1)	3326(1)	35(1)
O(4)	13830(3)	-92(1)	3949(2)	49(1)
O(5)	11260(3)	-531(1)	3949(2)	43(1)
O(6)	7115(2)	1636(1)	4221(2)	39(1)
O(7)	7717(2)	3019(1)	4783(2)	37(1)
N(1)	13785(2)	3360(1)	4027(1)	23(1)
N(2)	12371(3)	73(2)	4010(2)	32(1)
N(3)	8119(2)	2281(1)	4460(2)	25(1)
N(4)	7429(2)	-68(1)	801(1)	24(1)
C(1)	10959(3)	2935(2)	4338(2)	20(1)
C(2)	12569(3)	2642(2)	4162(2)	21(1)
C(3)	13049(3)	1741(2)	4066(2)	24(1)
C(4)	11910(3)	1036(2)	4133(2)	24(1)
C(5)	10312(3)	1235(2)	4258(2)	23(1)
C(6)	9860(3)	2150(2)	4359(2)	21(1)
C(7)	10100(3)	1594(2)	1742(2)	27(1)
C(8)	10477(4)	2532(2)	1706(2)	36(1)
C(9)	9218(4)	3183(2)	1736(2)	38(1)
C(10)	7613(4)	2916(2)	1799(2)	34(1)
C(11)	7246(3)	1971(2)	1831(2)	25(1)
C(12)	5603(3)	1507(2)	1875(2)	30(1)
C(13)	6120(3)	498(2)	2134(2)	30(1)
C(14)	7777(3)	338(2)	1801(2)	24(1)
C(15)	8484(3)	1311(2)	1798(2)	22(1)

**Tabelle 8.13:** Bindungslängen der Verbindung **3** (Standardfehler in Klammern).

Bindung	Länge [ $\text{\AA}$ ]	Bindung	Länge [ $\text{\AA}$ ]
Cl(1)-C(7)	1.736(3)	C(2)-C(3)	1.366(3)
O(1)-C(1)	1.263(3)	C(3)-C(4)	1.388(3)

O(2)-N(1)	1.228(3)	C(4)-C(5)	1.378(3)
O(3)-N(1)	1.229(3)	C(5)-C(6)	1.379(3)
O(4)-N(2)	1.229(3)	C(7)-C(8)	1.384(4)
O(5)-N(2)	1.239(3)	C(7)-C(15)	1.391(3)
O(6)-N(3)	1.229(3)	C(8)-C(9)	1.392(4)
O(7)-N(3)	1.229(3)	C(9)-C(10)	1.379(4)
N(1)-C(2)	1.469(3)	C(10)-C(11)	1.392(4)
N(2)-C(4)	1.453(3)	C(11)-C(15)	1.389(3)
N(3)-C(6)	1.464(3)	C(11)-C(12)	1.503(3)
N(4)-C(14)	1.510(3)	C(12)-C(13)	1.529(4)
C(1)-C(6)	1.442(3)	C(13)-C(14)	1.543(3)
C(1)-C(2)	1.447(3)	C(14)-C(15)	1.511(3)

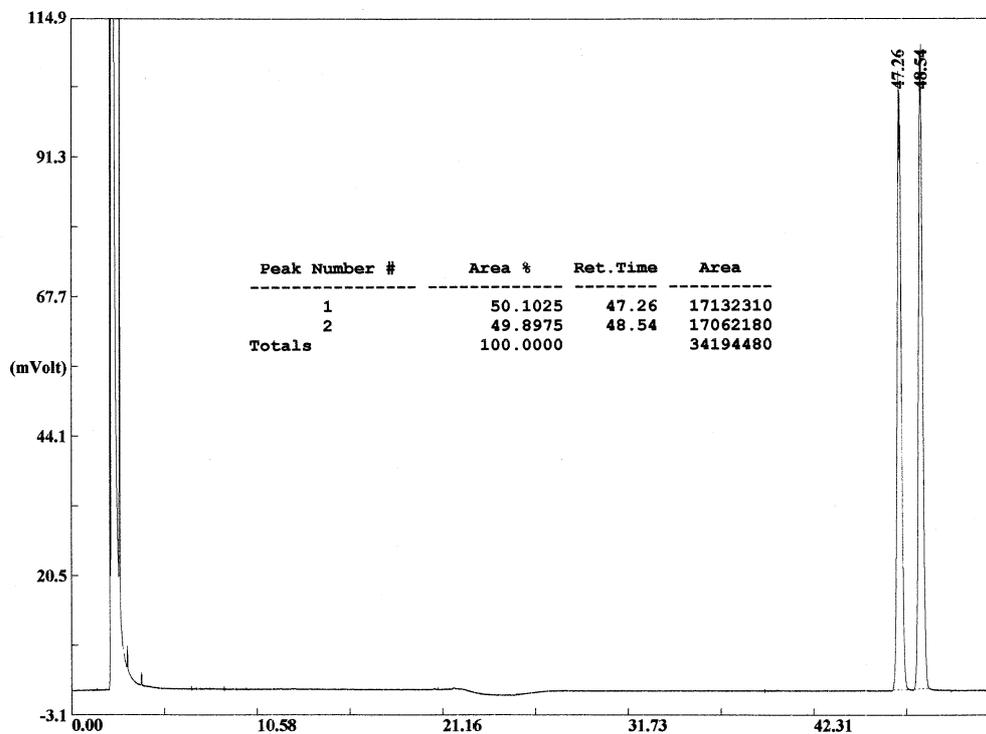
**Tabelle 8.15:** Bindungswinkel der Verbindung **2** (Standardfehler in Klammern).

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
O(2)-N(1)-O(3)	123.4(2)	C(5)-C(6)-C(1)	124.2(2)
O(2)-N(1)-C(2)	119.10(18)	C(5)-C(6)-N(3)	114.7(2)
O(3)-N(1)-C(2)	117.54(19)	C(1)-C(6)-N(3)	121.0(2)
O(4)-N(2)-O(5)	123.8(2)	C(8)-C(7)-C(15)	120.3(2)
O(4)-N(2)-C(4)	118.0(2)	C(8)-C(7)-Cl(1)	120.4(2)
O(5)-N(2)-C(4)	118.1(2)	C(15)-C(7)-Cl(1)	119.23(19)
O(7)-N(3)-O(6)	122.59(19)	C(7)-C(8)-C(9)	118.8(2)
O(7)-N(3)-C(6)	119.51(19)	C(10)-C(9)-C(8)	121.7(2)
O(6)-N(3)-C(6)	117.90(19)	C(9)-C(10)-C(11)	119.0(3)
O(1)-C(1)-C(6)	126.3(2)	C(15)-C(11)-C(10)	120.1(2)
O(1)-C(1)-C(2)	122.4(2)	C(15)-C(11)-C(12)	110.7(2)
C(6)-C(1)-C(2)	111.22(19)	C(10)-C(11)-C(12)	129.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	125.6(2)	C(11)-C(12)-C(13)	103.5(2)
C(3)-C(2)-N(1)	115.83(19)	C(12)-C(13)-C(14)	106.06(19)
C(1)-C(2)-N(1)	118.51(19)	N(4)-C(14)-C(15)	110.12(18)
C(2)-C(3)-C(4)	118.3(2)	N(4)-C(14)-C(13)	111.23(19)
C(5)-C(4)-C(3)	121.2(2)	C(15)-C(14)-C(13)	102.70(19)
C(5)-C(4)-N(2)	119.2(2)	C(11)-C(15)-C(7)	120.0(2)
C(3)-C(4)-N(2)	119.5(2)	C(11)-C(15)-C(14)	110.7(2)
C(6)-C(5)-C(4)	119.4(2)	C(7)-C(15)-C(14)	129.3(2)

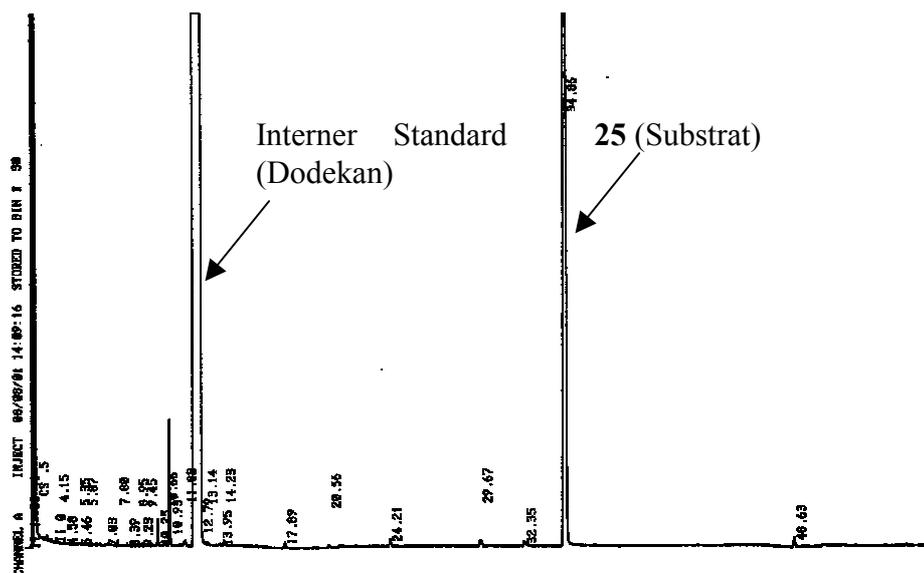
**Tabelle 8.16:** Torsionswinkel der Verbindung **2** (Standardfehler in Klammern).

	Winkel [°]		Winkel [°]
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.7(2)	O(7)-N(3)-C(6)-C(1)	-19.6(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.6(3)	O(6)-N(3)-C(6)-C(1)	160.9(2)
O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-2.8(3)	C(15)-C(7)-C(8)-C(9)	0.6(4)
C(6)-C(1)-C(2)-N(1)	174.3(2)	Cl(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.5(2)
O(2)-N(1)-C(2)-C(3)	-132.2(2)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.1(4)
O(3)-N(1)-C(2)-C(3)	46.7(3)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.1(4)
O(2)-N(1)-C(2)-C(1)	50.6(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(15)	-0.1(4)
O(3)-N(1)-C(2)-C(1)	-130.5(2)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-178.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.5(4)	C(15)-C(11)-C(12)-C(13)	14.6(3)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.5(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-167.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2.4(4)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-24.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)-N(2)	178.5(2)	C(12)-C(13)-C(14)-N(4)	-93.4(2)
O(4)-N(2)-C(4)-C(5)	-176.4(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	24.3(2)
O(5)-N(2)-C(4)-C(5)	5.3(4)	C(10)-C(11)-C(15)-C(7)	0.6(4)
O(4)-N(2)-C(4)-C(3)	7.5(4)	C(12)-C(11)-C(15)-C(7)	179.1(2)
O(5)-N(2)-C(4)-C(3)	-170.8(2)	C(10)-C(11)-C(15)-C(14)	-177.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.8(4)	C(12)-C(11)-C(15)-C(14)	0.9(3)
N(2)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.9(2)	C(8)-C(7)-C(15)-C(11)	-0.9(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.4(4)	Cl(1)-C(7)-C(15)-C(11)	179.29(18)
C(4)-C(5)-C(6)-N(3)	178.4(2)	C(8)-C(7)-C(15)-C(14)	177.0(2)
O(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179.1(2)	Cl(1)-C(7)-C(15)-C(14)	-2.9(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	2.2(3)	N(4)-C(14)-C(15)-C(11)	102.7(2)
O(1)-C(1)-C(6)-N(3)	1.2(4)	C(13)-C(14)-C(15)-C(11)	-15.9(3)
C(2)-C(1)-C(6)-N(3)	-175.7(2)	N(4)-C(14)-C(15)-C(7)	-75.3(3)
O(7)-N(3)-C(6)-C(5)	162.3(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(7)	166.1(2)
O(6)-N(3)-C(6)-C(5)	-17.1(3)		

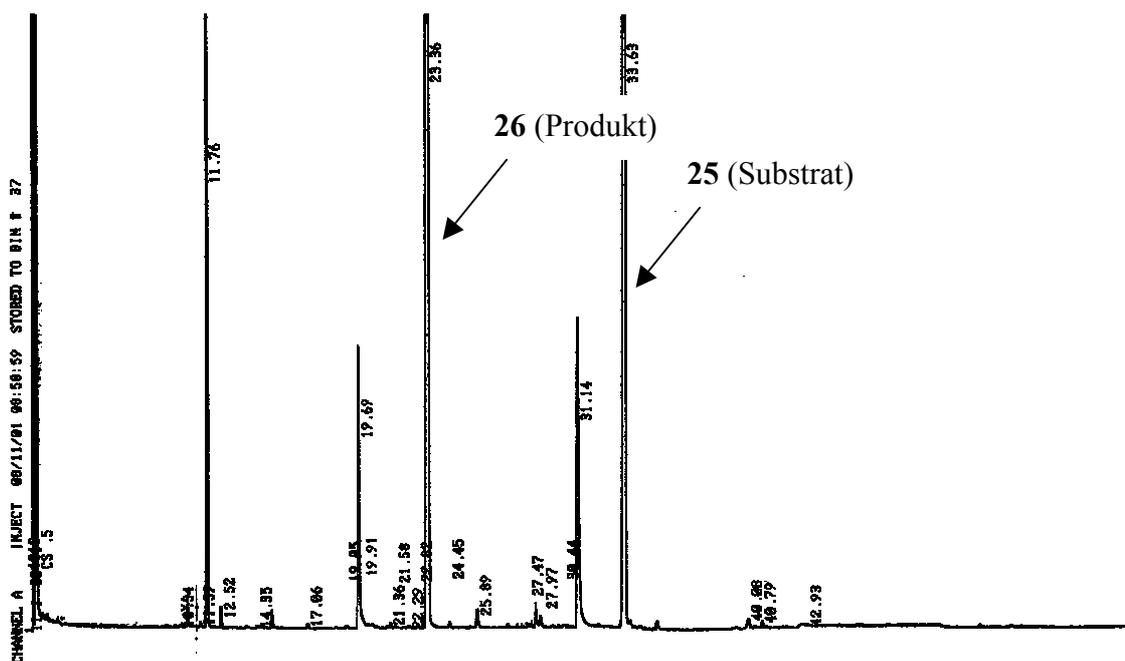
## 8.2 Ausgewählte Chromatogramme



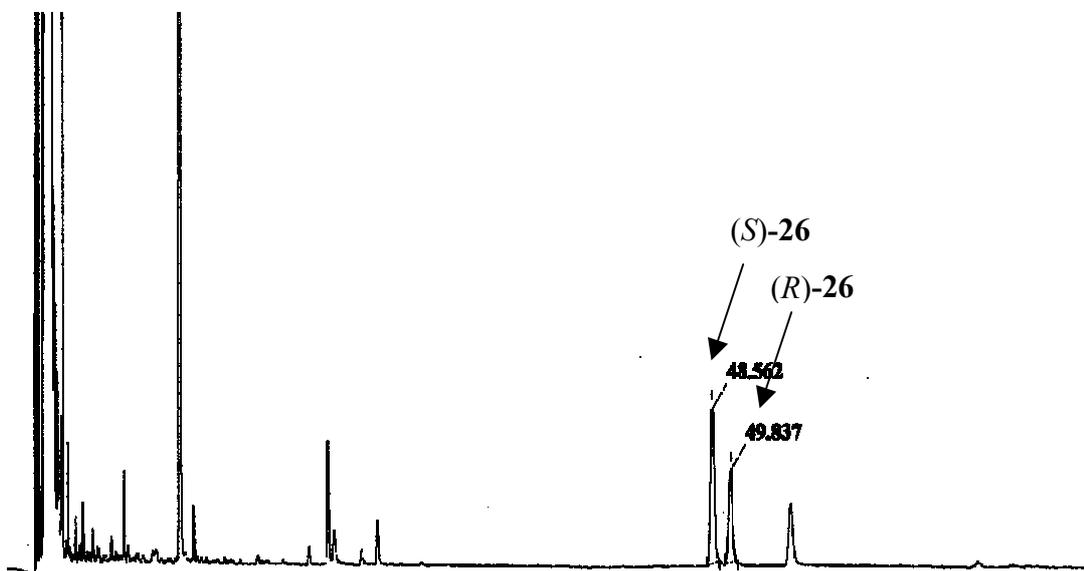
**Abb. 8.4:** Chromatogramm des Racemates des Esters **26** an der chiralen Cyclodextrinphase Chrompak CP-Cyclodex B 236M. Durch die gute Trennleistung dieser Phase ist das Signal des zweiteluierten Enantiomers (*R*)-**26** nicht verbreitert.



**Abb. 8.5:** Chromatogramm des Bromesters **25** vor der Reaktion mit Zinnhydrid (*R*)-**21** bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (GC-Phase: DB-1).



**Abb. 8.6:** Chromatogramm einer Probe der Reaktionslösung des Bromesters **25** und Zinnhydrid (*R*)-**21** bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Das Reaktionsprodukt **26** wird zwischen dem Standard Dodekan und dem Edukt eluiert (GC-Phase: DB-1). Flankierend sind Signale von Abbauprodukten des Initiators zu sehen.



**Abb. 8.7:** Chromatogramm nach Aufarbeitung der Reaktionslösung des Bromesters **25** und Zinnhydrid (*R*)-**21** bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Das Reaktionsprodukt **26** wird basisliniengetrengt eluiert. Die Integration liefert ein Verhältnis der Peakflächen von 63.7 : 36.3.

## 9 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
9-BBN	9-Borabicyclononan
<i>c</i>	Konzentration
CI	Chemische Ionisation
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuß (enantiomeric excess)
<i>er</i>	Enantiomerenverhältnis (enantiomeric ratio)
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
GC	Gaschromatographie / Gaschromatogramm
h	Stunde
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
IR	Infrarotspektroskopie
Me	Methyl
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
Ph	Phenyl
R	Alkyl-/Arylrest
Tab.	Tabelle
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
verbr.	verbreitert

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] M. Gomberg, *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 3150; *J. Amer. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757.
- [2] N. Porter, B. Giese D. Curran, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [3] (a) B.Giese, T. Göbel, B. Kopping, H. Zipse in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Stereoselective Synthesis, Vol. E21*, (Hersg.: G. Helmchen), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, S. 2203-2287. (b) A. Ghosez, B.Giese, T. Göbel, H. Zipse in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Stereoselective Synthesis, Vol. E21*, (Hersg.: G. Helmchen), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, S. 3913-3943.
- [4] W. Smadja, *Synlett* **1994**, 1-26.
- [5] M. P. Sibi, T. R. Rheault – *Enantioselective Radical Reactions in Radicals in Organic Synthesis*, (Hersg.: P. Renaud, M. P. Sibi) VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim **2001**. Neben diesem Artikel gibt dieses zweibändige Werk einen sehr guten Überblick über den aktuellen Stand der Forschung im Bereich der Radikalchemie.
- [6] z. B.: M. P. Sibi, J. Ji, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 198-200; *Angew. Chem.Int. Ed.* **1996**, *35*, 190-192 und die dort zitierten Quellen.
- [7] H. G. Kuivila, *Synthesis* **1970**, *10*, 499-509.
- [8] J. C. Walton, P. A. Baguley, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3272-3283; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3072 - 3082, und die dort zitierten Quellen.
- [9] M. Murakata, H. Tsutsui, O. Hoshino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 481-482.
- [10] M. Murakata, H. Tsutsui, N. Takeuchi, O. Hoshino, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10295-10304.
- [11] M. Murakata, T. Jono, Y. Mizuno, O. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11713-11714.

- [12] M. Nishida, H. Hayashi, A. Nishida, N. Kawahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 579-580.
- [13] D. Yang, S. Gu, Y.-L. Yan, N.-Y. Zhu, K.-K. Cheung *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8612-8613.
- [14] D. Yang, S. Gu, Y.-L. Yan, H.-W. Zhao, N.-Y. Zhu *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3140-3143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3014-3017.
- [15] M. P. Sibi, J. Ji, H. Wu, S. Gurtler, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9200-9201.
- [16] M. P. Sibi, J. Ji, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3800-3801.
- [17] D. Nanni, D. P. Curran, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2417-2422.
- [18] J. O. Metzger, K. Schwarzkopf, M. Blumenstein, *25. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker*, Münster, Kurzreferate, S. 403; J. O. Metzger, M. Blumenstein, A. Hayen, K. Schwarzkopf, *Abstr. Pap. 7<sup>th</sup> Int. Symp. Org. Free Radicals*, Bardolino **1996**, S. 124.
- [19] K. Schwarzkopf, M. Blumenstein, A. Hayen, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem* **1998**, 177-181.
- [20] M. Blumenstein, K. Schwarzkopf, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 245-246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *109*, 235-236.
- [21] E. J. Corey, J. W. Suggs, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2554-2558.
- [22] E. Stork, P. M. Sher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 303-304.
- [23] K. Schwarzkopf, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **1996**.
- [24] R. Beddoes, R. M. Pratt and Eric J. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998** 717-726.
- [25] E.N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063-7064.
- [26] D. Dakternieks, K. Dunn, V. T. Perchyonok, C. H. Schiesser, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 1665-1666.
- [27] V. T. Perchyonok, C. H. Schiesser, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5437-5438.
- [28] M. Blumenstein, *Stereoselektive Reaktionen in der Radikachemie*, Shaker Verlag, Aachen, **1997**.

- [29] A. Hayen, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg **1996**.
- [30] a) H. Schumann, B. Wassermann, F. Hahn, *Organometallics* **1984**, *265*, 145-152. b) H. Schumann, B. C. Wassermann, F. E. Hahn, *Organometallics* **1992**, *11*, 2803-2811.
- [31] B. C. Wassermann, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **1992**.
- [32] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin **1988** (Kapitel 6).
- [33] D. Dakternieks, K. Dunn, D. J. Henry, C. H. Schiesser, E.R.T. Tiekink, *Organometallics* **1999**, *18*, 3342-3347.
- [34] A. Hayen, R. Koch, W. Saak, D. Haase, J. O. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12458-12468.
- [35] A. Hayen, R. Koch, J. O. Metzger *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2898-2900; *Angew. Chem. Int.Ed.* **2000**, *39*, 2758-2761.
- [36] a) H. Schumann, B. Pachaly, B. Schütze, *J. Organomet. Chem* **1984**, *265*, 145-152. b) M. Paulsen, C. Graeve, D. Hoppe, *Synthesis* **1996**, 141-144.
- [37] M. Gielen in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 104 (Hersg.: F. L. Boschke), Springer Verlag, Berlin **1982**, S. 57-105.
- [38] J. M. Fukuto, F. R. Jensen, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 177-184.
- [39] E. Juaristi, J. L. Leon-Romo, A. Reyes, J. Escalante, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 715-740 und *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2441-2495.
- [40] E. Juaristi, P. Murer, D. Seebach, *Synthesis* **1993**, 1243-1246.
- [41] a) I. Yamada, M. Yamaguchi, T. Yamagishi *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 3339-3342. b) I. Yamada, M. Ohkouchi, M. Yamaguchi, T. Yamagishi *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 1869-1874.
- [42] K. Schwarzkopf, J. O. Metzger, W. Saak, S. Pohl, *Chem Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1539-1546.
- [43] F. Möller, R. Schröter in *Methoden der organischen Chemie* (Hersg.: E. Müller), Houben Weyl, Bd. XI, Teil 1 (Stickstoffverbindungen II) **1957**, 648-664.
- [44] L. Schusteritz, G. Stille, M. Walter, V. Wolf, *Arzneim. Forsch.* **1959**, *9*, 628-632.

- [45] L. Horner, K. Dickerhof, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *6*, 1240-1258.
- [46] A. De Renzi, A. Panuzi, A. Saporito, A. Vitagliano, *Gazz. Chim. Ital.* **1977**, *107*, 549-554.
- [47] a) F. N. Jones, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 701-702. b) F. N. Jones, M. F. Zinn, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 663-665.
- [48] H. J. Reich, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, A. W. Sanders, K. J. Kulick, K. Simon, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8067-8079.
- [49] G. van Koten, T. Jastrzebski, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 569-578.
- [50] W. E. Parham, R. M. Piccirilli, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 257-260.
- [51] D. Curran, C. Chang, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3140-3157.
- [52] (a) R. H. Bullard, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 3065-3067. (b) C. A. Kraus, R. H. Bullard, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2135. (c) M. Gielen, J. Nasielski, J. Topart, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 1051-1052. (d) S. Boué, M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 443-460. (e) M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.* **1963**, *1*, 173-190. (f) M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 273-280. (g) F. B. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2365-2372. (h) R. C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Academic Press, New York, **1970**. (i) H. G. Kuivila, R. Sommer, D. C. Green, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1119-1122.
- [53] R. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 459-539.
- [54] S. A. Kandil, A. L. Allred, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2987-2992.
- [55] J. G. A. Luijten, G. J. M. van der Kerk, *Investigations in the Field of Organotin Chemistry*, Tin Research Institute, London **1955**.
- [56] H. H. Huanh, K. M. Hui, K. K. Chiu, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *11*, 515-524.
- [57] K. Jones, M. F. Lappert *J. Chem. Soc. A* **1965**, 1944-1951.
- [58] D. Hänssgen, H. Puff, N. Beckermann, *J. Organometal. Chem.* **1985**, *293*, 191-195.
- [59] a) IUPAC „Blue Book“: International Union of Pure and Applied Chemistry, Organic Chemistry Division, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry (Hersg.: J. Rigaudy, S. P. Klesney), *Nomenclature of Organic*

- Chemistry*, Sections A, B, C, D, E, F and H, Pergamon Press, Oxford, **1979**. b) International Union of Pure and Applied Chemistry, Organic Chemistry Division, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Recommendations 1993*, Blackwell Science, **1993**.
- [60] a) *Beilstein Autonom 4.0*, MDL Information Systems GmbH, **1995-2000**.  
b) *ACD/Name 4.0*, Advanced Chemistry Development Inc. **1994-1999**. Dieses Programm wurde im Jahr 2001 von der IUPAC zur Benennung neuer Verbindungen empfohlen.
- [61] U. Bünzli-Trepp, *Handbuch für die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie, Metallorganischen Chemie und Koordinationschemie*, Logos Verlag, Berlin **2001**.
- [62] M. Lemmler, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg **1997**.
- [63] Handelsüblicher Zinkstaub muß unmittelbar vor der Reaktion von seiner Oxidschicht befreit. Die Aktivierung wurde nach D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>rd</sup> Ed., Pergamon Press, Oxford, **1988** durchgeführt.
- [64] H. E. Smith, T. C. Willis, *Tetrahedron* **1970**, 26, 107-118.
- [65] H. D. DeWitt, A. W. Ingersoll, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3359-3360.
- [66] L. W. Deady, J. Desneves, A. J. Kaye, M. Thompson, G. F. Finlay, B. C. Baguley, W. A. Denny, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, 7, 2801-2809.
- [67] A. Markovac-Prpic, D. Fles, M. Milohnoja, *Croat. Chem. Acta* **1960**, 32, 209-212.
- [68] E. D. Thorsett, F. R. Stermitz, *Synthetic Commun.* **1972**, 2, 375-381.
- [69] M. N. Burnett, C. K. Johnson, *ORTEP III - Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, VERSION 1.0.3 (31.01.2000)*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge USA. Frei erhältlich unter:  
<http://www.ornl.gov/ortep/ortep.html>.
- [70] W. P. Neumann, J. Pedain, R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 694, 9-17.

- [71] (a) H. Kumobayashi, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *115*, 201-210. (b) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345-350. (c) C. Rosini, L. Franzini, A. Raffaelli, P. Salvadori, *Synthesis* **1992**, 503-517.
- [72] (a) H. Takaya, T. Ohta, K. Mashima, R. Noyori, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1135-1138. (b) R. Noyori, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 380-390. (c) T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675-2676.
- [73] K. Fuji, T. Kawabata, A. Kuroda, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1914-1915.
- [74] (a) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3129-3131. (b) R. Noyori, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2315-2322.
- [75] (a) A. Yanagisawa, H. Nakashima, A. Ishiba, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4723-4724. (b) D. R. Gauthier, Jr., E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2521-2523.
- [76] U.-M. Gross, M. Bartels, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 277-283.
- [77] J. M. Chong, G. K. Mac Donald, S. B. Park, S. H. Wilkinson, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1266-1268.
- [78] R. Noyori, M. Kitamura, K. Takemoto, *Jpn. Kokai Tokkyo JP 04 91,093*, **1992**.
- [79] D. P. Curran, D. Nanni, *Abstr. Pap. 7<sup>th</sup> Int. Symp. Org. Free Radicals*, Bardolino **1996**, S. 66.
- [80] N. Maigrot, J-P. Mazaleyrat, *Synthesis* **1985**, *3*, 317-320.
- [81] (a) T. Hayashi, K. Hayashizaki, T. Kiyoi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8153-8156. (b) T. Hayashi, M. Kumada, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 395-401. (c) T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Katagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *61*, 1138-1151.
- [82] J.-P. Mazaleyrat, M. Wakselman, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2695-2698.
- [83] V. H. Raval, A. S. Florjanic, S. P. Singh, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8985-8988.
- [84] E. Bartmann, B. Bogdanović, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Spiethoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1517-1528.

- [85] (a) B. Bogdanovic, S. Liao, K. Schlichte, U. Westeppe in *Organic Syntheses*, Vol. 4, (Hersg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, **1988**, S. 410-413. (b) B. Bogdanovic, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 27-32. (c) B. Bogdanovic, N. Janke, H.-G. Kinzelmann, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 33-37. (d) B. Bogdanovic, N. Janke, H.-G. Kinzelmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1507-1515. (e) B. Bogdanovic, N. Janke, H.-G. Kinzelmann, K. Seevogel, J. Treiber, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1529-1535. (f) R. Benn, B. Bogdanovic, M. Brüning, H. Grondrey, W. Hemmann, H.-G. Kinzelmann, K. Seevogel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 225-237. (g) C. L. Raston, G. Salem, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1702-1703.
- [86] a) K. Nozaki, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 403-409. b) K. Miura, Y. Ichinose, K. Nozaki, K. Fugami, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 143-147 und die darin zitierte Literatur.
- [87] (a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220. (b) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 320-341.
- [88] J. J. P. Stewart, *QCPE* **1993**, Programm 455 (Version 93) bzw. die Portierung auf Personal-Computer durch R. Koch; MOPAC 6/PC: R. Koch, B. Wiedel, QCMP 113, *QCPE Bulletin*, **1992**, *12*, 72.
- [89] a) G. van Koten, J. Jastrzebski, J. G. Noltes, G. J. Verhoeckx, A. Spek, J. Kroon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1352-1358. b) G. van Koten, J. G. Noltes, A. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 183-189. c) G. van Koten, J. Jastrzebski, J. G. Noltes, W. Pontenagel, J. Kroon, A. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *100*, 5021-5028. d) B. Jousseau, J. G. Duboudin, M. Petraud, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *238*, 171-175. e) J. Jastrzebski, G. van Koten, C. Knaap, A. Schreurs, J. Kroon, A. Spek, *Organometallics* **1986**, *5*, 1551-1558. f) J. Jastrzebski, J. Boersma, P. M. Esch, G. van Koten, *Organometallics* **1991**, *10*, 930-935.
- [90] C. Hackett Bushweller in *Conformational Behaviour of Six-Membered Rings* (Hersg.: E. Juaristi), VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim **1995**, 25-58.
- [91] a) L. R. Sherman – *Organotin toxicology* in *The Chemistry of organic germanium, tin and lead compounds*, (Hersg.: S. Patai), John Wiley & Sons Ltd,

- New York, **1995**, S. 865-871. b) S. Maeda – *Safety and environmental effects in The Chemistry of organic germanium, tin and lead compounds*, (Hersg.: S. Patai), John Wiley & Sons Ltd, New York, **1995**, S. 881-896.
- [92] (a) D. Crich, S. Sun, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7200-7201. (b) V. Farina, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4985-4987. (c) D. P. Curran, C. T. Chang, , *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3140-3157. (d) J. M. Berge, S. M. Roberts, *Synthesis* **1979**, 471-472.
- [93] (a) D. P. Curran, S. Hadida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2531-2532. (b) D. P. Curran, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6480-6481. (c) J. H. Homer, F. N. Martinez, M. Newcomb, S. Hadida, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2783-2786. (d) D. P. Curran, S. Hadida, S.-Y. Kim, Z. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6607-6615.
- [94] M. Gerlach, F. Jördens, H. Kuhn, W. P. Neumann, M. Petersheim, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5971-5972.
- [95] E. J. Enholm, J. P. Schuller II, *Org. Lett.* **1999**, *8*, 1275-1277.
- [96] J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 509-510.
- [97] L. F. Fieser, E. Berliner, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 536-537.
- [98] *Organic Reactions*, Vol. II (Hers. R. Adams), John Wiley and Sons, Inc.; New York, N.Y. **1944**, 381-382.
- [99] J. Kenner, E. Whitham, *J. Chem. Soc.* **1921**, *119*, 1452.
- [100] Die Synthese wird in Patenten der Fa. Pfizer beschrieben: Deutsches Patent DE 2018135, US-Amerikanisches Patent US 1249375.
- [101] E. Ashby, J. J. Lin, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1263-1265.
- [102] H. E. Smith, T. C. Willis, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 107-118.
- [103] L. Horner, K. Dicherhof, *Liebigs An. Chem.* **1984**, *6*, 1240-1258.
- [104] M. Lequan, R. M. Lequan, *J. Organometal. Chem.* **1981**, *222*, 211-216.
- [105] F. M. Beringer, R. A. Nathan, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2095-2096.
- [106] J. M. Chong, G. K. Mac Donald, S. B. Park, S. H. Wilkinson, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1266-1268.
- [107] M.-R. Kula, C. G. Kreiter, J. Lorberth, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1294-1297.

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name Matthias Lemmler  
Geburtsdatum 02.01.1969 in Münster (Westf.)  
Familienstand ledig

### **Schulbildung**

08/1975 - 07/1980 Grundschule Kinderhaus, Johann Conrad Schlaun Gymnasium  
Münster  
08/1980 - 05/1988 Orientierungsstufe Eversburg in Osnabrück, Ratsgymnasium  
Osnabrück  
Abitur am 13.05.1988

### **Wehrdienst**

10/1988 - 12/1989 Grundwehrdienst beim 3. PzGrenBat 322 in Schwanewede  
(Heer)

### **Studium**

10/1990 - 04/1997 Studium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität  
Oldenburg  
Vordiplom am 08.07.1993  
07/1994 - 09/1994 Stipendium als Sommerstudent am Hahn-Meitner-Institut in  
Berlin, Arbeitskreis Prof. Dr. W. Schnabel  
Diplomarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. J. O.  
Metzger, Universität Oldenburg, Organische Chemie  
Diplom am 23.04.1997  
seit 05/1997 Doktorarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. J. O. Metzger,  
Universität Oldenburg, Organische Chemie

### **Beschäftigungen**

10/1996 - 02/1997 Studentische Hilfskraft im Fachbereich Chemie an der  
Universität Oldenburg  
05/1997 - 10/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie der  
Universität Oldenburg

Oldenburg, im Dezember 2002

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit  
selbständig verfaßt und keine anderen als die  
angegebenen Quellen als Hilfsmittel benutzt habe.

---

Oldenburg, im Dezember 2002