

**Anwendung von**  
**Organozinnhydridhalogeniden**  
**in der Organischen Synthese**

Vom Fachbereich Chemie  
der

**Universität Dortmund**

genehmigte

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

vorgelegt von

Sandra Kalveram

Dortmund

Jahr: 2001

Tag der mündlichen Prüfung: 08.02.2002

Die praktischen Arbeiten zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit vom Juli 1998 bis Juli 2001 im Bereich Organische Chemie der Universität Dortmund unter der Betreuung von Prof. Dr. Dr. T. N. Mitchell durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. T. N. Mitchell danke ich für die interessante und flexible Themenstellung sowie für die stets wohlwollende Förderung.

Herrn Prof. Dr. M. Lehnig danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. T. N. Mitchell
2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Lehnig

---

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Problemstellung</b>	<b>3</b>
<b>3. Reaktionen von Halogenalkanen</b>	<b>9</b>
<b>3.1 Einführung</b>	<b>9</b>
3.1.1 Radikalische Reduktion	9
3.1.2 Umlagerungen	11
3.1.3 Intermolekulare Additionen	13
3.1.4 Intramolekulare Additionen	16
3.1.5 Kupplung mit Allyl- oder Vinylhalogeniden	18
<b>3.2 Dehalogenierung von Halogenalkanen</b>	<b>19</b>
3.2.1 Versuche zur Synthese von Dodecan und Octan	19
3.2.2 Versuche zur Synthese von Adamantan	20
3.2.3 Versuche zur Synthese von 7-Chlornorcaran	21
3.2.4 Vergleichende Diskussion zur Reduktiven Dehalogenierung	24
<b>3.3 Dehalogenierung mit anschließender intramolekularer C,C-Verknüpfung</b>	<b>25</b>
3.3.1 Versuche zur Umsetzung von 6-Brom-1-hexen	25
3.3.2 Versuche zur Synthese von 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran	27
3.3.3 Versuche zur Synthese von 2,3-Dihydro-3-methylenbenzofuran	30
3.3.4 Diskussion zur reductiven Cyclisierung	32
<b>3.4 Dehalogenierung mit anschließender Ringerweiterung</b>	<b>33</b>
3.4.1 Versuche zur Synthese von 2,4,7-Trimethyltropon	33
3.4.2 Versuche zur Synthese von 2,7-Di-t-butyl-4-methyltropon	37
3.4.3 Diskussion zur Troponsynthese	38
<b>3.5 Dehalogenierung mit anschließender intermolekularer C,C-Verknüpfung - Die Giese-Reaktion</b>	<b>39</b>
3.5.1 Versuche zur Synthese von 2-Methyl-carbonsäuremethylestern	39
3.5.2 Versuche zur Synthese von 2-Methyl-carbonsäurenitrilen	46
3.5.3 Hydrostannierungsversuche	48
3.5.4 Diskussion zur Giese-Reaktion	50
<b>3.6 Zusammenfassung</b>	<b>51</b>

---

<b>4. Reaktionen von Carbonylverbindungen</b>	<b>52</b>
4.1 Einführung	52
4.2 Reduktion von Aldehyden	56
4.3 Reduktion von Ketonen	58
4.4 Konkurrenzexperimente	58
4.5 Cyclisierung von ungesättigten Dicarbonylverbindungen	62
4.6 Zusammenfassende Diskussion	64
<b>5. Reduktive Aminierung</b>	<b>66</b>
5.1 Einführung	66
5.2 Versuche zur Reduktiven Aminierung	69
5.3 Diskussion der Ergebnisse	71
<b>6. Barton-McCombie-Reaktion</b>	<b>72</b>
6.1 Einführung	72
6.2 Versuche zur Barton-McCombie-Reaktion	74
<b>7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden und Anwendung von Katalytischen Mengen</b>	<b>76</b>
7.1 Einführung	76
7.2 Reaktionen mit Triethylsilan	82
7.3 Reaktionen mit Siloxanen	83
7.3.1 Reaktionen mit TMDS	84
7.3.2 Reaktionen mit PMHS	85
7.4 Reaktionen mit RedSil	91
7.4.1 Versuche zur Darstellung von Bu <sub>2</sub> SnHX mittels RedSil	91
7.4.2 Versuche zur Giese-Reaktion und Hydrostannierung	93
7.4.3 Versuche zur Reduktion	95
7.4.4 Versuche zur reduktiven Aminierung unter Anwendung katalytischer Zinn-Mengen	96
7.4.5 Zusammenfassung	100
7.5 Zusammenfassende Diskussion	101

---

<b>8. Alternative Reagenzien</b>	<b>102</b>
8.1 Zinnhydride mit fluorierten Substituenten	102
8.1.1 Einführung	102
8.1.2 Versuche zur Synthese gemischter fluoriger Zinnhydride	104
8.2 Substituierte Cyclohexadiene als Radikalquelle	107
8.2.1 Einführung	107
8.2.2 Versuche zur Synthese des Stannyl-substituierten Cyclohexadiens	109
<b>9. Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>10. Ausblick</b>	<b>114</b>
<b>11. Dank</b>	<b>116</b>
<b>12. Experimenteller Teil</b>	<b>117</b>
12.1 Allgemeine Arbeits-und Analysemethoden	117
12.2 NMR-Spektroskopie	117
12.3 Verwendete Chemikalien	118
12.4 Herstellung der Edukte	119
12.5 Charakterisierung der Produkte	132
12.5.1 Daten zu Kapitel 3.2 (Reduktionen)	132
12.5.2 Daten zu Kapitel 3.3 (Reduktive Cyclisierungen)	133
12.5.3 Daten zu Kapitel 3.4 (Ringerweiterung zu Troponen)	135
12.5.4 Daten zu Kapitel 3.5 (Giese-Reaktionen)	137
12.5.5 Daten zu Kapitel 4.2 (Reduktion von Aldehyden)	145
12.5.6 Daten zu Kapitel 4.3 (Reduktion von Ketonen)	147
12.5.7 Daten zu Kapitel 4.5 (Reduktion ungesättigter Carbonylverbindungen)	148
12.5.8 Daten zu Kapitel 5.2 (Reduktive Aminierung)	150
12.5.9 Daten zu Kapitel 8.1 (Synthese fluoriger Zinnverbindungen)	152
12.5.10 Daten zu Kapitel 8.2 (Synthese eines stannylsubstituierten Cyclohexadiens)	153
12.6 Allgemeine Arbeitsvorschriften	155
12.7 Die Experimente	156
12.7.1 Versuche zu Kapitel 3.2 (Reduktionen)	156

---

12.7.2 Versuche zu Kapitel 3.3 (Reduktive Cyclisierungen)	164
12.7.3 Versuche zu Kapitel 3.4 (Ringerweiterung zu Troponen)	173
12.7.4 Versuche zu Kapitel 3.5 (Giese-Reaktionen)	181
12.7.5 Versuche zu Kapitel 4.2 (Reduktion von Aldehyden)	192
12.7.6 Versuche zu Kapitel 4.3 (Reduktion von Ketonen)	195
12.7.7 Versuche zu Kapitel 4.4 (Konkurrenzexperimente)	196
12.7.8 Versuche zu Kapitel 4.5 (Reduktion ungesättigter Carbonylverbindungen)	199
12.7.9 Versuche zu Kapitel 5.2 (Reduktive Amininierung)	202
12.7.10 Versuche zu Kapitel 6.2 (Barton-McCombie-Reaktionen)	205
12.7.11 Versuche zu Kapitel 7.2 (Reaktionen mit Triethylsilan)	206
12.7.12 Versuche zu Kapitel 7.3 (Reaktionen mit Siloxanen)	207
12.7.13 Versuche zu Kapitel 7.4 (Reaktionen mit RedSil)	215
12.7.14 Versuche zu Kapitel 8.1 (Synthese fluoriger Zinnverbindungen [48])	226
12.7.15 Versuche zu Kapitel 8.2 (Synthese stannylsubstituierter Cyclohexadiene)	228
<b>13. Literatur</b>	<b>232</b>

---

---

## Abkürzungsverzeichnis

### Allgemeines

abs.	Absolut
Kat.	Katalysator
Äq.	Äquivalente
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
V.	Versuch
SC	Säulenchromatographie
verd.	verdünnt
n. b.	nicht beobachtet
°C	Grad Celsius
RT	Raumtemperatur
c	Konzentration
d	Tage
h	Stunden
min	Minuten
s	Sekunden
mbar	Millibar
l/ml	Liter/Milliliter
g	Gramm
mol/mmol	Mol/Millimol
M	mol/l

### Chemie

Bu (n-, i-, t-)	Butyl (n-, iso-, tertiär-)
Ph	Phenyl
Ar/ar	Aromatisch
Ad	Adamantan (Adamantyl)
R <sub>f</sub>	Fluorierter Rest
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl, Radikal
AIBN	Azobisisobutyronitril
9-BBN	9-Borabicyclo-[3.3.1]-nonan

Spektroskopie

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
COSY	Correlated Spectroscopy
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
DEPT	Distortion Enhancement by Polarization Transfer
APT	Attached Proton Test
$\delta$	Chemische Verschiebung
ppm	Parts per million
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
qt	Quintett
sx	Sextett
m	Multiplett
Kombinationen, z.B. dt	Dublett von Triplett
$^nJ$	Kopplungskonstante über n Bindungen
Hz	Hertz
MS	Massenspektrometrie
GC-MS	Gaschromatographie-MS-Kopplung
$m^+/z$	Masse-Ladungsverhältnis
IR	Infrarot-Spektroskopie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahlen
cm	Zentimeter
w	schwach
m	mittel
s	stark
S	sehr stark
v	Valenzschwingung
$\delta$	Deformationsschwingung
$\gamma$	Deformation (out of plane)
mit Index s, as	Symmetrisch, asymmetrisch
EA	Elementaranalyse



## 1. Einleitung

Die Anwendung radikalischer Reaktionen in der organischen Synthese erfreut sich immer größerer Beliebtheit. Obwohl die Radikalchemie zunächst als unselektiv und daher ungeeignet für anspruchsvolle Synthesen angesehen wurde, hat sich dieses Bild in den letzten Jahrzehnten sehr gewandelt. Dies liegt vor allem an den vielen Vorteilen, die radikalische Reaktionen gegenüber ionischen Reaktionen bieten.

Radikalreaktionen verlaufen unter milden und neutralen Bedingungen ab. Trotz der hohen Reaktivität von Alkylradikalen verlaufen deren Additionen meist mit hoher Regio-, Chemo- und Stereoselektivität. Während bei Carbokationen häufig 1,2-Alkyl- und 1,2-Hydridverschiebungen auftreten, kann dies durch Verwendung von Radikalreaktionen vermieden werden. Bei freien Radikalen sind derartige Umlagerungen nahezu unbekannt, die wenigen bekannten Fälle sind wahrscheinlich Beispiele für  $\beta$ -Spaltungen mit anschließender Readdition und nur unter bestimmten Bedingungen durchführbar. Weiterhin kommt es bei Radikalen nicht wie bei Carbanionen zur  $\beta$ -Eliminierung von OR- oder NR<sub>2</sub>-Gruppierungen. Bei Bedingungen, die eine Fragmentierung begünstigen (z. B. bei gespannten Ringsystemen in  $\alpha$ -Position), treten allerdings  $\beta$ -Spaltungen auf. Werden Substrate umgesetzt, die Amino- oder Hydroxy-Gruppen besitzen, ist es oft unvermeidbar, diese aufwendig durch Schutzgruppen vor dem angewendeten Reagenz zu schützen. Bei der Benutzung radikalischer Reagenzien entfällt diese Notwendigkeit, da NH- und OH-Gruppen inert gegenüber Radikalen sind.

Ein wesentlicher Vorteil liegt darin, daß Radikale wesentlich weniger mit Ballast versehen sind: Weder mit Aggregaten aus Gegenionen oder einer großen Solvathülle, wie das bei den ionischen Reagenzien der Fall ist. Kombiniert mit ihrer erhöhten Reaktivität führt dies dazu, daß Radikale viel besser auch gehinderte Positionen angreifen können. Die Addition von Radikalen an C,C-Doppelbindungen verlaufen im allgemeinen exotherm und irreversibel mit frühen Edukt-ähnlichen Übergangszuständen. Man erhält unter kinetischer Kontrolle Produkte, die man unter „traditionellen“ ionischen Bedingungen nicht herstellen kann.

Ein häufig angewandtes Verfahren zur Durchführung von Radikalkettenreaktionen ist die sogenannte Zinnhydrid-Methode. Durch Reaktion eines

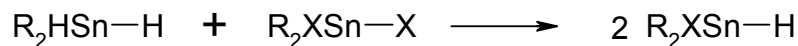
## 1. Einleitung

---

Initiator-Radikals mit einem Organozinnhydrid entsteht ein Stannyl-Radikal, das als Kettenträger fungiert. Sehr oft wird  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  verwendet, das kommerziell zu erhalten, stabil (bei Aufbewahrung unter Schutzgas) und hochselektiv ist. Da Tributylzinnverbindungen leider nicht immer leicht abtrennbar und toxisch sind, bestehen Bemühungen, alternative Reagenzien zu entwickeln, die jedoch sehr oft nicht die Selektivität von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  erreichen.

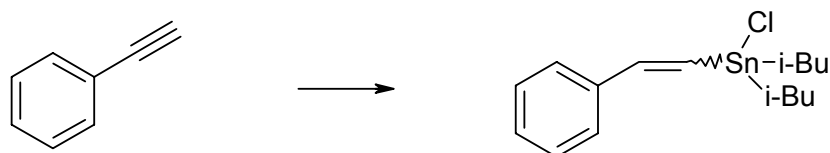
## 2. Problemstellung

Bereits 1961 berichteten **Sawyer** und **Kuivila**, daß aus Di-n-butylzinndichlorid und Di-n-butylzinndihydrid durch Ligandenaustausch das gemischte Hydrid  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  entsteht (s. Schema 2.1) [1]. Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, durch Destillation im Vakuum kann man  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  aus dem Gleichgewicht entfernen und  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  bleibt zurück. **Neumann** [2] und **Pedain** sowie **Sawyer et al.** [3, 4, 5] untersuchten in den folgenden Jahren diese neuartigen Zinnhydridhalogenide und stellten fest, daß zwischen Zinnhydriden und -halogeniden jeder Art bei Raumtemperatur ohne Katalysator ein Ligandenaustausch stattfindet, bis ein für die Reaktion spezifisches Gleichgewicht erreicht wird, im allgemeinen liegen dann die Hydridhalogenide vor. Diese Gleichgewichtsmischungen enthalten  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  mit folgenden Anteilen: X=Cl 93 %, X=Br 87 %, X=I 85 % [6].



Schema 2.1 Entstehung von  $\text{R}_2\text{SnHX}$

**Neumann et al.** nutzten diverse gemischte Hydride zur Hydrostannierung von end- und mittelständigen Olefinen sowie von terminalen Alkinen (s. Schema 2.2). Die Reaktionen verliefen meist schon bei 20-40°C exotherm, die Zugabe von AIBN als Radikalstarter begünstigte die Addition, Mischungen aus  $\text{R}_2\text{SnH}_2$  und  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  verhalten sich wie  $\text{R}_2\text{SnHX}$ . Weiterhin wurde berichtet, daß bei Zugabe eines Amins eine heftige Reaktion eintritt: Es entsteht Wasserstoff sowie quantitativ das entsprechende Tetraalkyldihalogenodistannan. Bei Erwärmung tritt ebenfalls Zersetzung ein; oberhalb von 50-60°C zersetzen sich die Mischungen unter Bildung von Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und metallischem Zinn. Diese Labilität führt zu der im Vergleich zu halogenfreien Hydriden gesteigerten Reaktivität [2, 7].



Schema 2.2 Hydrostannierung von Phenylacetylen mit  $(\text{i-Bu})_2\text{SnHCl}$

## 2. Problemstellung

---

Bei der Hydrostannierung von Propargylethern stellten **Mitchell et al.** eine hohe Regio- und Stereoselektivität fest, die durch eine Koordination des Zinn-Atoms mit dem Ether-Sauerstoff erklärt werden kann (s. Bild 2.1, [8]).

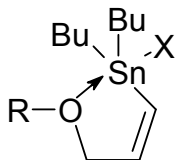
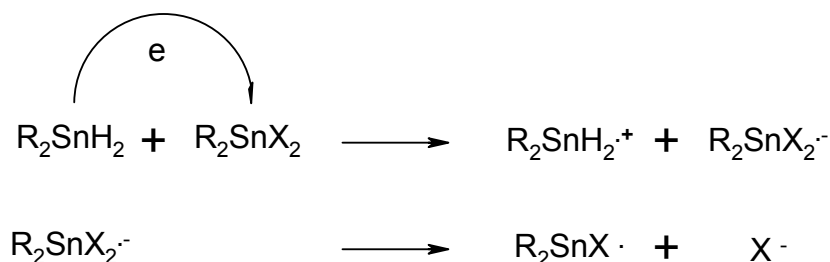


Bild 2.1 Intramolekulare Koordination in hydrostannierten Propargylethern

Weitere Veröffentlichungen betreffen die Addition von  $R_2SnHCl$  an *trans*-But-2-ensäuremethylester (**Podesta et al.** [9]), an Propargylacetate ( $HC\equiv CCRR'OAc$ , **Massol et al.** [10]) sowie Vinylacetate (**Jousseume et al.** [11]), Homoallylalkohole (**Fish et al.** [12]) und an Phosphaalkine (**Regitz et al.** [13]). Außerdem wurde über die Verwendung von  $Bu_2SnHX$  in der Synthese polymergebundener Zinnhydride (**Seyferth** sowie **Neumann et al.** [14, 15]) und linearer Polystannane (**Sita**, [16]) berichtet.

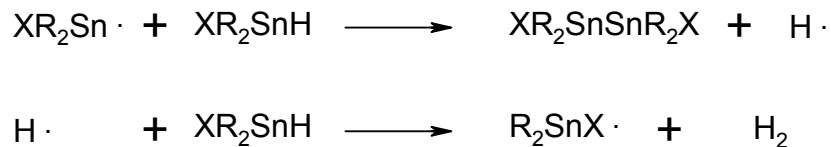
Wie bereits erwähnt, zersetzen sich die gemischten Zinnhydride in Gegenwart von Aminen. Dieser Vorgang wurde eingehend von **Davies et al.** untersucht; es wurde festgestellt, daß die Zugabe eines Radikalinhitors den Zerfall stoppte. Gibt man zu der sich zersetzenden Mischung statt des Radikalinhitors ein Alkin hinzu, erfolgt Hydrostannierung bzw. Reduktion zum Alken. Zur Erklärung dieser Beobachtungen schlägt **Davies** einen radikalischen Mechanismus vor (s. Schemata 2.3+2.4) [17].



Schema 2.3 Bildung des Stannylnradikals

Das gemischte Hydrid ist im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Hydrid und  $R_2SnX_2$ , die eine niedrige Ionisierungsenergie bzw. eine hohe Elektronenaffinität haben, durch Elektronenübertragung kommt es zur Bildung eines ionischen Radikalpaars. Durch Zerfall des Radikalanions in ein Anion und

ein ungeladenes Radikal erhält man das Stannyradikal, das in einer Kettenreaktion als Kettenträger dient, z.B. wie im folgenden Schema bei der Zersetzung des gemischten Hydrids zum Distannan durch eine S<sub>H</sub>2-Reaktion. Gestützt wird dieser Mechanismus durch die bekannte Tatsache, daß durch elektronegative Substituenten am Zinn-Atom die S<sub>H</sub>2-Reaktivität gesteigert wird [17].



Schema 2.4 Kettenreaktion zur Zersetzung von R<sub>2</sub>SnXH

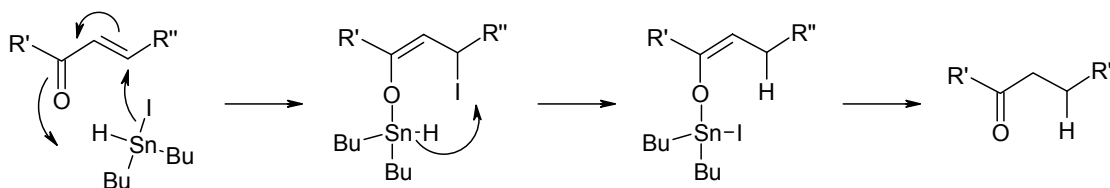
Da der Zerfall von Verbindungen der Art R<sub>2</sub>SnHX im allgemeinen bei Raumtemperatur oder bereits darunter einsetzt, sind diese Hydride eine attraktive Alternative zu anderen Zinnhydriden, die erst bei höheren Temperaturen reagieren. So können sie z.B. für temperaturempfindliche Substanzen eingesetzt werden, außerdem ist zu erwarten, daß sie andere Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten zeigen als Trialkylzinnhydride [17, 18].

Ein Hinweis auf die Fähigkeiten der gemischten Hydride bei der Reduktion von Carbonylverbindungen geben **Neumann et al.** [19]. Bei der Reduktion mit Bu<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> wurde beobachtet, daß leichte Verunreinigungen durch Verbindungen des Typs Bu<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> die Geschwindigkeit der Hydrostannierung stark erhöhen.

Abgesehen von den bisher aufgeführten Veröffentlichungen, die eindeutig auf die radikalische Reaktionsweise der gemischten Hydride hinweisen, haben sich in den letzten Jahren **Baba et al.** intensiv sowohl mit den gemischten Hydriden selbst als auch mit Komplexen aus Bu<sub>2</sub>SnHX mit Liganden wie z.B. HMPT, Bu<sub>4</sub>NBr oder LiI beschäftigt. Diese Arbeitsgruppe geht davon aus, daß Verbindungen des Typs Bu<sub>2</sub>SnHX bzw. Bu<sub>2</sub>SnHX•L nach einem polaren Mechanismus Hydrid-Ionen übertragen können oder auch, im Fall des Komplexes Bu<sub>2</sub>SnHI•I<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, zunächst ein Iodid-Ion, das anschließend durch ein Hydrid-Ion substituiert wird. Beispielhaft wird in Schema 2.5 der von **Baba et al.** vorgeschlagene Mechanismus zur Reduktion α,β-ungesättigter Ketone dargestellt [20].

## 2. Problemstellung

---



Schema 2.5 Reduktion  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone nach **Baba et al.** [20]

Weiterhin beschäftigte sich diese Arbeitsgruppe mit der Hydrostannierung von Iminen und deren Anwendung in der reduktiven Aminierung (s. Kapitel 5, [20, 21, 22, 23, 24, 25]), mit der Reaktion von  $\alpha,\beta$ -Epoxy- und  $\alpha$ -Alkoxy-Carbonylverbindungen sowie Epoxy-substituierter Halogenalkanen [20, 26, 27, 28] und der Hydro-stannierung von Alkinen [29].

Die Motivation für die vorliegende Arbeit lässt sich in folgendem Zitat wiedergeben: „Die Organo-halogeno-zinnhydride sind also recht labil. Ihr Reaktionsvermögen ist jedoch dem der halogenfreien Organozinn-hydride derart überlegen, daß sie trotzdem glatt und mit sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden können.“ (**W. P. Neumann**, [7])

Hier soll untersucht werden, inwieweit Tributylzinnhydrid durch gemischte Hydride der Art  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  ersetzt werden kann. Die gemischten Hydride haben den bereits erwähnten Vorteil der erhöhten Reaktivität, analoge Reaktionen sollten unter wesentlich mildereren Bedingungen möglich sein. Es ist zu vermuten, daß die Nebenprodukte, die bei den Reaktionen mit  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  entstehen, wesentlich leichter abzutrennen sind. **Davies** berichtete bereits, daß durch einfache Hydrolyse das unlösliche  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  entsteht [18]. Nebenprodukte des Typs  $\text{R}_3\text{SnX}$  werden oft in Form der Fluoride abgetrennt, man kann davon ausgehen, daß dies bei Verbindungen des Typs  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  noch leichter gelingt.

Tributylzinnhydrid wird wegen seiner schlechten Abtrennbarkeit ungern in Naturstoffsynthesen und bei der Herstellung pharmazeutischer Produkte angewandt, ein weiterer Grund ist die Toxizität der zinnorganischen Nebenprodukte. Vor allem in den letzten Jahren sind Tributylzinnverbindungen in die Diskussion geraten, nachdem z. B. in Sport-Trikots Restspuren gefunden wurden bzw. nachdem in Meerestieren angestiegene Mengen an Tributylzinnverbindungen und ihrer Metaboliten (aus Schiffsanstrichen stammend) nachgewiesen wurden. Dibutylzinnverbindungen sind im allgemeinen weniger toxisch als Tributylzinnverbindungen. Gelingt es, die für

Bu<sub>3</sub>SnH bekannten Reaktionen mit Bu<sub>2</sub>SnHX durchzuführen, so stellen diese gemischten Hydride eine echte Alternative dar.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen radikalische Reaktionen der gemischten Hydride untersucht werden. Durch Verzicht auf Donor-Lösungsmittel und Komplexbildner sowie Anwendung von Radikalinitiatoren sollen andere Reaktivitäten als die von **Baba et al.** berichteten erzielt werden bzw. die radikalische Funktionsweise dieser Hydride bewiesen werden.

Zu diesem Zweck werden zunächst „klassische“ Radikalreaktionen untersucht, wie die radikalische Dehalogenierung von Halogenalkanen und reduktive Cyclisierungen, z. B. von (2-Iodphenyl)-allylether. In diesen Bereich fallen auch intermolekulare C,C-Verknüpfungen, z.B. die Giese-Reaktion, die ebenfalls nach einem Radikalmechanismus verläuft. Weitere zu untersuchende Reaktionen sind Ringerweiterungen, Reduktionen von Carbonylverbindungen und die Barton-McCombie-Reaktion. Ausgegangen wird dabei von den von **Mitchell et al.** genutzten Reaktionsbedingungen [8], falls notwendig, werden Variationen wie z. B. der Zusatz von Radikalinitiatoren geprüft. Der Einfluß von Radikalinitiatoren und -inhibitoren sowie die Bildung von Abfangprodukten können Hinweise auf den Reaktionsmechanismus geben.

Wird festgestellt, daß diese Reaktionen erfolgreich verlaufen bzw. daß tatsächlich eine radikalische Reaktionsweise unter den erprobten Bedingungen vorliegt, wäre es interessant, diese Bedingungen auf eine von **Baba et al.** untersuchte Reaktion zu übertragen und zu prüfen, ob Unterschiede in Ausbeute oder Selektivität vorliegen.

Ein wichtiger Gesichtspunkt für die synthetische Anwendung von Zinnhydriden ist die vollständige Abtrennung bzw. auch die Verwendung von Zinnkomponenten in kleinen Mengen. Daher soll untersucht werden, ob die hier untersuchten Zinnhydride auch *in situ* durch Verwendung von Reduktionsreagenzien wie Siloxane aus entsprechenden Ausgangssubstanzen (Halogenide, Stannoxane) hergestellt werden können und ob die Regenerierung nach erfolgter Reaktion gelingen kann.

Alternativ soll geprüft werden, ob die Nutzung fluorierter Substituenten möglich ist, also ob die Synthese von Verbindungen der Art (R<sub>f</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>)<sub>2</sub>SnHX realisierbar ist, die eine leichte Trennung durch Verwendung fluorierter

## 2. Problemstellung

---

Lösungsmitteln ermöglichen sollten. Weiterhin wird die Synthese proaromatischer, stannylsubstituierter Verbindungen erprobt, bei deren Anwendung die Nebenprodukte (i. a. substituierte, flüchtige Benzolderivate) leicht entfernbar sind.



### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

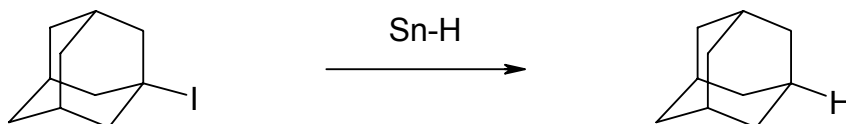
#### 3.1 Einführung

Eine der bekanntesten Anwendungen von Trialkylzinnhydriden ist die Reduktion von Halogenverbindungen, entdeckt durch **van der Kerk et al.** beim Versuch der Hydrostannierung von Allylbromid [7]. Wie von **Kuivila et al.** bewiesen wurde [30, 31], entstehen aus Halogenalkanen durch Reaktion mit Zinnhydriden Alkylradikale. Diese Radikale können auf unterschiedliche Weise weiterreagieren:

1. Das Radikal kann ein Wasserstoff-Atom aus einem weiteren Zinnhydrid-Molekül abstrahieren und so den Kettenträger regenerieren (Reduktion).
2. Bevor die unter 1 beschriebene Abfangreaktion stattfindet, lagert das Alkylradikal um (Umlagerung).
3. Das Alkylradikal kann sich vor der Abfangreaktion intermolekular an eine C,C-Doppelbindung addieren.
4. Entsprechend 3 kann eine intramolekulare Addition erfolgen.
5. Ebenfalls kann es zu einer Kupplungsreaktion mit Allyl- oder Vinylhalogeniden kommen.

##### 3.1.1 Radikalische Reduktion

Bei der Abfangreaktion von Alkyl-Radikalen durch das Zinnhydrid entstehen Alkane, man spricht von radikalischer Dehalogenierung, ein Beispiel wird im folgenden Schema gezeigt.

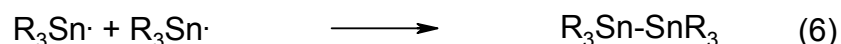
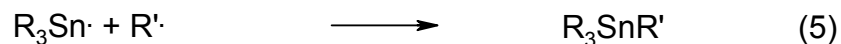
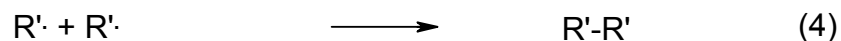
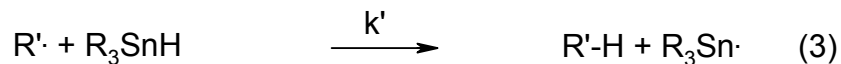
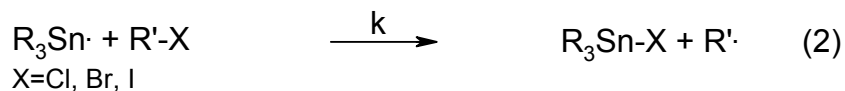
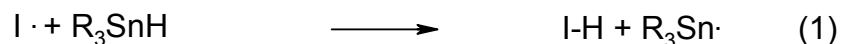


Schema 3.1 Reduktion von Iodadamantan

Der Mechanismus verläuft über freie Radikale [32], wie im folgenden Schema für  $R_3SnH$  beschrieben:

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

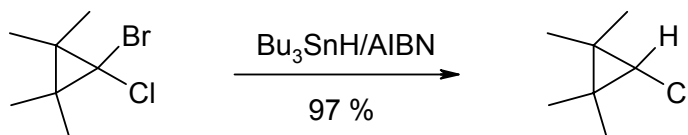


Schema 3.2 Radikalischer Mechanismus der Dehalogenierung

Zunächst erfolgt die Bildung des Kettenträgers  $R_3Sn \cdot$  durch Reaktion eines Initiatorradikals  $I \cdot$  mit dem Zinnhydrid, der Kettenstart (Gleichung 1). Dann wird durch Abstraktion eines Halogenatoms ein Alkyl-Radikal generiert (Gl. 2), das durch Wasserstoffabstraktion aus neuem Zinnhydrid den Kettenträger wiederherstellt (Gl. 3). Diese Abfangreaktion kann sowohl durch ein Zinnhydrid wie auch ein Zinndeuterid bewirkt werden, so daß auch selektive Deuterierungen möglich sind. Die Gleichungen 4-6 zeigen mögliche Abbruchreaktionen.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  hängt stark vom Halogen  $X$  ab (Chloride:  $\sim 10^2$ , Bromide:  $\sim 10^7$ , Iodide:  $\sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , Fluoride reagieren im allgemeinen nicht), zu einem geringeren Teil von der Natur des Restes  $R'$ , während diese  $k'$  sehr stark beeinflußt. Die Reaktivität steigt mit wachsendem Substitutionsgrad an  $R'$ . Ebenso spielt die Stabilisierung des Radikals eine Rolle, so daß z.B. Benzyl- oder Allyl-Systeme besonders gut reagieren, während Arylhalogenide in etwa 100 mal langsamer reagieren. Arylchloride sind sogar inert gegenüber Zinnhydriden. Die Elektronegativität des Restes  $R'$  übt ebenfalls einen Einfluß auf die Reaktivität aus (Propargylbromid ist etwa drei bis vier Mal so reaktiv wie Allylbromid) [33, 34].

In manchen Fällen ist der Unterschied so groß, daß selektiv ein Iod- oder Bromatom gegen Wasserstoff/Deuterium ausgetauscht werden kann, während ein Chloratom im Molekül verbleibt. Beobachtet wurde dies z.B. bei geminalen Dihalogeniden wie Dihalocyclopropanen: [34]



Schema 3.3 Reduktion von 1-Brom-1-chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan

Nebenreaktionen können auftreten, wenn diese schneller sind als die Wasserstoffabstraktion in Gleichung 3. Diese Nebenreaktionen können aber auch erwünschte Produkte erbringen: Unter günstigen Umständen treten inter- oder intramolekulare Kupplungsreaktionen auf, wie die Giese-Reaktion oder auch Umlagerungen, wie z. B. Ringerweiterungen (s. Kapitel 3.1.2-3.1.5, bzw. 3.3-3.5).

Ein wesentlicher Vorteil der Reduktion durch Zinnhydride liegt in der Selektivität: Im allgemeinen werden andere funktionelle Gruppen wie Carbonyl-, Cyano-, Ester-, Vinyl- und Epoxy-Substituenten toleriert, ebenso Ketale, Peptide und Dialkylamine [33, 34].

### 3.1.2 Umlagerungen

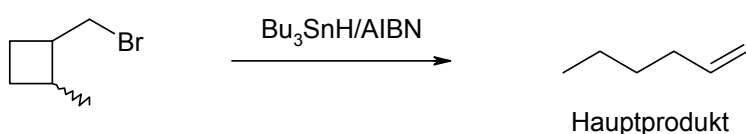
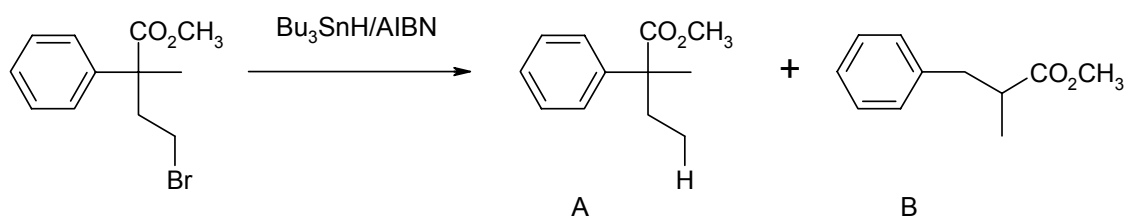
Wie bereits erwähnt, wird unter bestimmten Bedingungen das primär entstandene Radikal umgelagert zu einem neuen Alkylradikal, das dann abgefangen wird. Begünstigt werden diese Prozesse durch strukturelle Begebenheiten, wie z. B. Ringspannungen. Meist sind dies schnelle Prozesse, wenn sie jedoch langsam sind, können sie durch geeignete Reaktionsführung (z. B. niedrige Hydridkonzentration) gesteuert werden. Beispiele hierfür sind die seltenen 1,2-Verschiebungen, wie die 1,2-Wanderung von Phenylringen, bei denen die Produktverteilung von der Hydridkonzentration abhängig ist. In dem in Schema 3.4 gezeigten Beispiel erhält man Ausbeuten für A von z. B. 77 % und für B entsprechend von 23 %.

Die Umsetzung von Halomethyl-cyclopropanen und -butanen führt meist zu Ringöffnungsreaktionen (Beispiele siehe Schema 3.4, [34]), da aufgrund der hohen Ringspannung die Öffnung sehr begünstigt wird. Die Ringöffnungsreaktionen haben Geschwindigkeitskonstanten von ca.  $10^8 \text{ s}^{-1}$  [35], während die Wasserstoffübertragung auf Alkylradikale Geschwindigkeits-

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

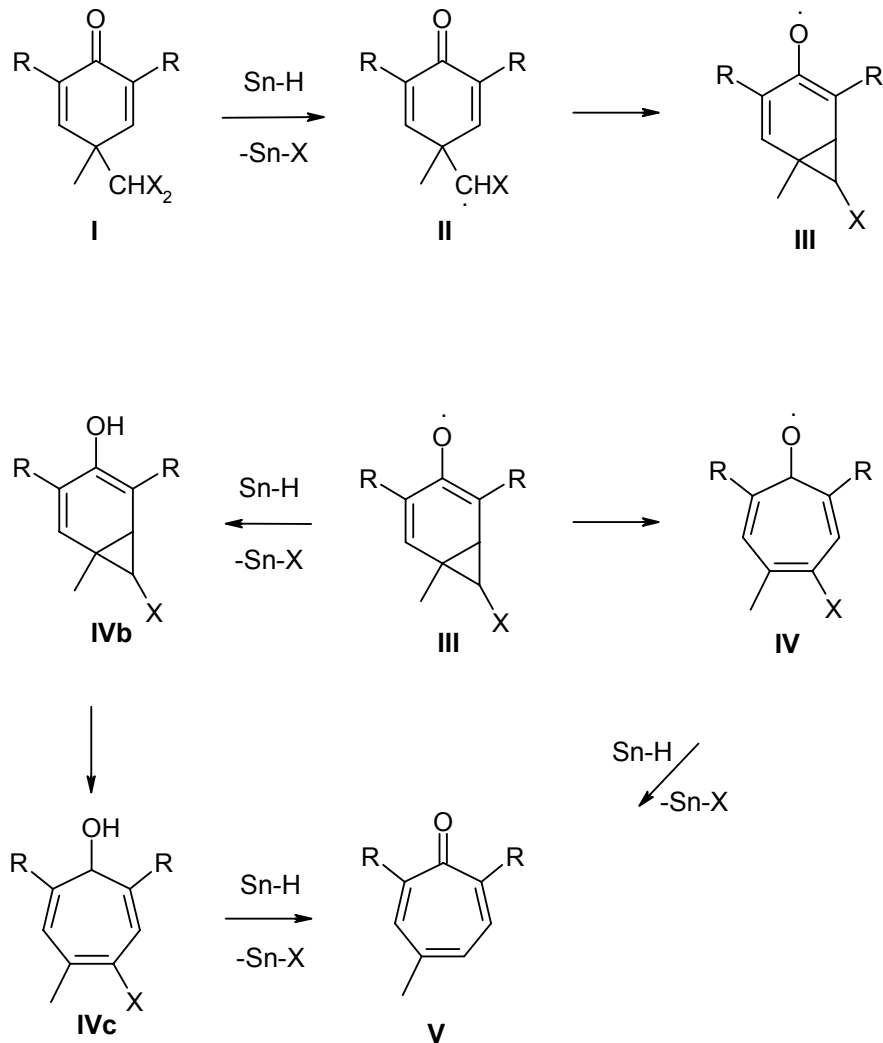
konstanten aufweist, die um den Faktor 100 niedriger sind. Der Mechanismus, der hier zur Ringöffnung führt, wird als  $\beta$ -Spaltung bezeichnet.



Schema 3.4 Beispiele für Umlagerungsreaktionen

Ein anderes Beispiel für 1,2-Verschiebungen ist die Synthese von Troponen ausgehend von Dihalomethylcyclohexadienonen. Diese Reaktionen wurden für  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  u. a. von **Barton et al.** [36, 37] ausführlich untersucht. Es wurde gezeigt, daß die Verbindungen, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, bei der Reaktion mit Tri-n-butylzinnhydrid in Gegenwart eines Radikalstarters nahezu quantitativ zu Troponen umgewandelt wurden. **Neumann et al.** [38] untersuchten diese Reaktionen ebenfalls, verwendeten allerdings ein Polymergebundenes Zinnhydrid.

**Barton** schlägt für die Reaktion den in Schema 3.5 dargestellten Mechanismus vor. Zunächst entsteht durch Reaktion der Dihalogenverbindung **I** mit einem aus dem Zinnhydrid generierten Stannyl-Radikal das Alkylradikal **II**, das unter Addition an die benachbarte Doppelbindung zum Cyclopropyl-Derivat **III** reagiert. Dies kann entweder sofort zum 7-Ring **IVa** umlagern oder zunächst abgefangen werden. Das so entstandene Phenol **IVb** kann dann nach Umlagerung zu **IVc** in einem weiteren Reduktionsschritt zum Tropon **V** reagieren.



Schema 3.5 Mechanismus der Tropon-Bildung [36]

### 3.1.3 Intermolekulare Additionen

Bei der intermolekularen Addition von Alkylradikalen an Mehrfachbindungen spielen kinetische Betrachtungen eine besonders wichtige Rolle. Im folgenden werden Überlegungen zur Kinetik von Radikalkettenreaktionen angeführt [39].

Nur wenn bei einer Radikalkettenreaktion geringe Mengen an Radikal-Initiatoren verwendet werden müssen, und die Bildung von Nebenprodukten in unbedeutenden Mengen erfolgt oder ganz ausbleibt, ist ihre Anwendung in der organischen Synthese sinnvoll. Das heißt, die im Verlauf der Reaktion entstandenen Radikale müssen eine gewisse Reaktivität und Selektivität besitzen.

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

Im allgemeinen werden Radikalreaktionen zu Kettenreaktionen, wenn die Reaktion des kettenträgenden Radikals mit einem nichtradikalen Reaktionspartner schneller ist als Reaktionen, die zum Kettenabbruch führen, wie z. B. Kombination oder Disproportionierung von Radikalen. Dieses Reaktivitätskriterium kann man durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$v_K = k_K \cdot c_{R\bullet} \cdot c_X \quad (1)$$

$$v_A = k_A \cdot c_{R\bullet} \cdot c_{R\bullet} \quad (2)$$

$$1 < \frac{v_K}{v_A} = \frac{k_K \cdot c_X}{k_A \cdot c_{R\bullet}} \quad (3)$$

mit  $v_A$ : Geschwindigkeit der Abbruchreaktion

$v_K$ : Geschwindigkeit der Kettenreaktion

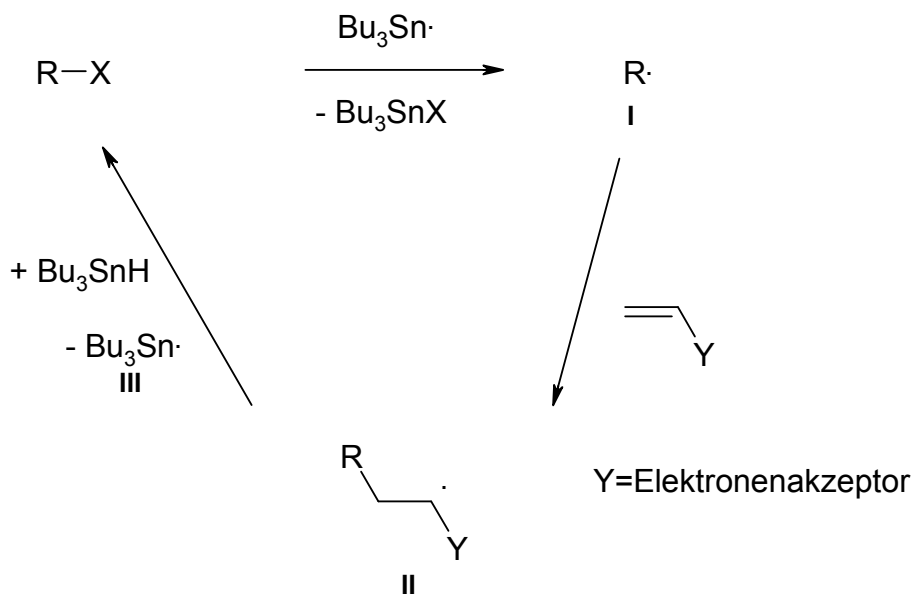
$k_A, k_K$ : die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten

$c_{R\bullet}, c_X$ : Konzentration des Alkylradikals/Nichtradikaler Reaktionspartner

Um die Größenordnung der für eine für eine erfolgreiche Kettenreaktion notwendigen Geschwindigkeit abzuschätzen, bedient man sich folgender Daten: In einer Kettenreaktion betragen die Radikalkonzentrationen ungefähr  $10^{-7}$  mol/l abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen. Alkylradikale reagieren meist diffusionskontrolliert miteinander, mit Geschwindigkeitskonstanten von ungefähr  $10^9$  l/(mol·s), wobei i. a. nur eine geringe Temperaturabhängigkeit vorliegt. Die Konzentration des nichtradikalen Reaktionspartners soll für die Abschätzung 1 mol/l betragen und hängt natürlich von den Reaktionsbedingungen ab. Nach Einsetzen dieser Werte erhält man  $k_K > 10^2$  l/(mol·s), d. h. nur wenn die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Radikalen mit Nichtradikalen größer als  $10^2$  l/(mol·s) ist, erfolgt die Kettenreaktion. Verschiedene unerwünschte Nebenreaktionen wie die Homolyse von O-H- und N-H-Bindungen oder die Addition von Alkylradikalen an Carbonylgruppen (Ketone, Ester) verlaufen bei Raumtemperatur mit kleineren Geschwindigkeitskonstanten. Alkylradikale zeigen also eine hohe Chemoselektivität; auf Schutzgruppen kann meist verzichtet werden.

Ein weiterer Faktor, der berücksichtigt werden muß, ist die Selektivität der Alkylradikale: Damit die gewünschten Produkte gebildet werden und nicht diverse Nebenprodukte, muß das Alkylradikal selektiv einen Reaktionspartner angreifen (Selektivitätskriterium). Ein gutes Beispiel, um diese Problematik

näher zu erklären, ist die folgende Kupplungsreaktion: Durch Reaktion mit einem Stannyradikal entsteht aus einem Alkylhalogenid ein Radikal, das ein Alken angreifen kann (s. Schema 3.6). Diese Reaktion ist nur dann erfolgreich, wenn das Alkyl-Radikal **I** selektiv an das Alken addiert, während das neu entstandene Radikal **II** selektiv mit dem Zinnhydrid reagieren muß, so daß ein neues Stannyradikal **III** gebildet wird, das die Kette neu startet.



Schema 3.6 Giese-Reaktion

Geeignet für diese Reaktion sind elektronenarme Alkene (z.B. Acrylnitril,  $\text{Y}=\text{CN}$ ) und nucleophile Alkylradikale. So beträgt z.B. die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion eines t-Butylradikals an Acrylnitril ungefähr  $10^6 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ , während das Adduktradikal **II** wesentlich weniger nucleophil ist und die Addition an ein weiteres Acrylnitril eine Geschwindigkeitskonstante von ca.  $10^2 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  aufweist. Daher wird das Adduktradikal **II** durch das Zinnhydrid abgefangen, bevor die Addition an ein weiteres Olefin-Molekül erfolgen kann.

Die Übertragung von Wasserstoff auf Alkylradikale zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von den Substituenten am Radikal und beträgt ca.  $10^6 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ . Damit das Alkylradikal **I** nicht gleichermaßen mit Alken und Zinnhydrid reagiert, muß die Konzentration des Alkens wesentlich höher sein als die des Zinnhydrids. Ist die Konzentration des Alkens zu hoch, kann es zu Reaktionen mit dem Adduktradikal **II** kommen, die vermieden werden sollen. Für jede Reaktion müssen optimale Reaktionsbedingungen gefunden werden.

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

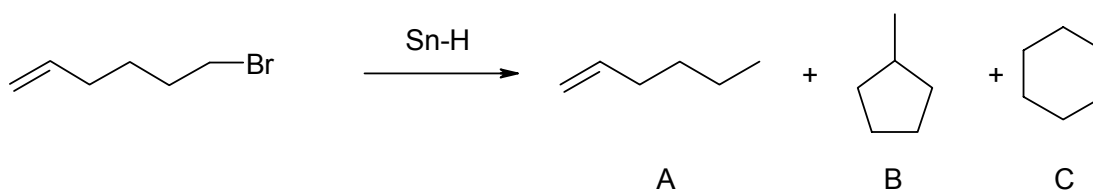
---

Eine weitere Nebenreaktion, die unterdrückt werden muß, ist die Addition des Stannylradikals III an die Doppelbindung des Alkens. Alkylbromide reagieren mit ähnlicher Geschwindigkeit wie elektronenarme Alkene mit Zinnhydriden, daher ist es sinnvoller, Alkyljodide zu verwenden, die bis zu 100 mal reaktiver sind als Bromide. Die Verwendung von Chloriden ist ausgeschlossen, da sie viel zu langsam reagieren und es nur zur Addition des Zinnhydrids an das Alken kommen würde. Die Reaktion von beiden Alkylradikalen mit den anwesenden Halogenalkanen spielt in diesem Zusammenhang keine Rolle, da die Geschwindigkeitskonstanten zu klein sind.

#### 3.1.4 Intramolekulare Additionen

Hier gelten ähnliche Überlegungen wie für die intermolekulare C,C-Verknüpfung. Ein wesentlicher Faktor bei diesen Reaktionen ist, daß intramolekulare Reaktionen wesentlich schneller verlaufen als intermolekulare Reaktionen, da die Aktivierungsentropien im intramolekularen Fall stärker positiv sind [39, 40].

Ein sehr bekanntes Beispiel hierfür ist die Reaktion von 5-Hexenylradikalen, wie sie z.B. aus 6-Brom-1-hexen (Schema 3.7) erzeugt werden. Diese Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit mehrfach als Modellreaktion genutzt.



Schema 3.7 Reduktion von 6-Brom-1-hexen

Die Produktverteilung A:B:C hängt sehr stark von den Reaktionsbedingungen ab. Die Entstehung der cyclisierten Produkte ist nur möglich, wenn die intramolekulare Addition wesentlich schneller verläuft als die Wasserstoffabstraktion vom Zinnhydrid. Dies kann z.B. durch niedrige Konzentration des Hydrids gesteuert werden, durch Überschuß der anderen Reaktanden oder durch Auswahl eines geeigneten Zinnhydrids.



Das Verhältnis von B:C wird allerdings durch andere Faktoren beeinflusst: Nach den Baldwin-Regeln ist eine Fünfringbildung (5-*exo-trig*) günstiger als die Sechsringbildung (6-*endo-trig*), obwohl das intermediäre Cyclopentylmethylradikal als primäres Radikal thermodynamisch instabiler ist. Allgemein verläuft die Addition von Radikalen an Alkene über einen unsymmetrischen Übergangszustand, bei dem die Fünfringbildung sterisch und energetisch begünstigt ist [39, 41].

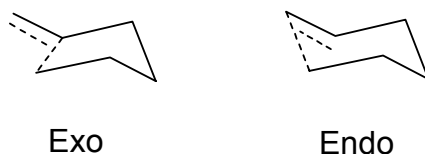
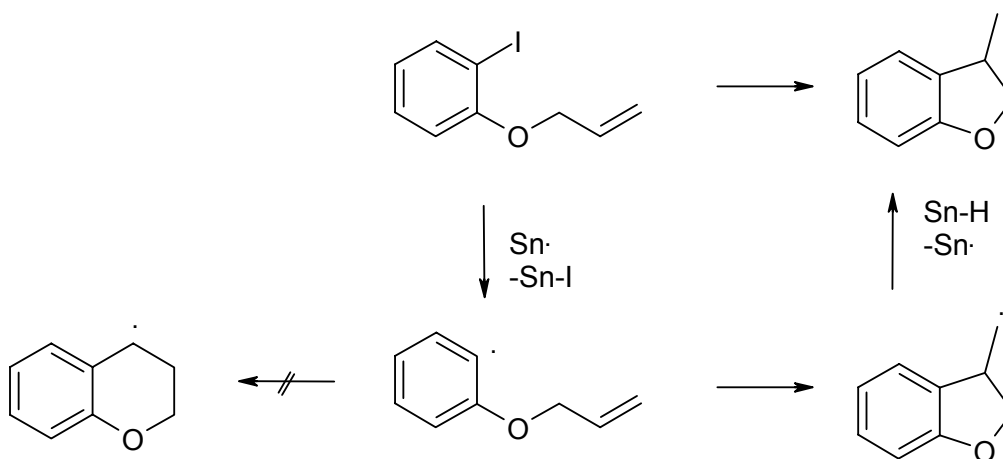


Bild 3.1 Übergangszustand bei der reductiven Cyclisierung zu Cyclopentanen [41]

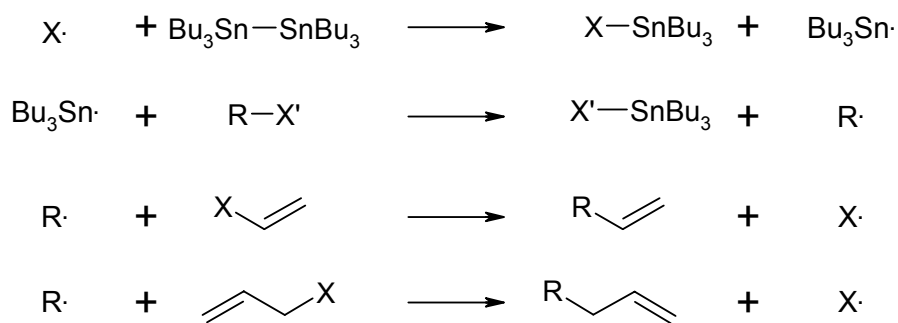
Ein weiteres Beispiel hierfür ist die reduktive Cyclisierung von 2-(Iodphenyl)allylether (s. Schema 3.8). Durch Reaktion des Ethers mit einem Stannylnadikal erhält man zunächst ein Aryl-Radikal, das aber sofort intramolekular mit der Doppelbindung reagiert, so daß man nach Abfang des dadurch entstandenen primären Alkylradikals den cyclischen Ether erhält. Zwar wäre das sekundäre Radikal stabiler und somit thermodynamisch bevorzugt, aber auch hier verläuft die Fünfringbildung bevorzugt ab (5-*exo-trig*).



Schema 3.8 Reduktive Cyclisierung von 2-Iodphenylallylether

#### 3.1.5 Kupplung mit Allyl- oder Vinylhalogeniden

Eine andere Methode, um eine C,C-Verknüpfung mit Hilfe von Zinnradikalen zu erreichen, wurde von **Singleton et al.** [42] untersucht. Durch Umsetzung mit Hexabutyldistannan mit einem Halogenalkan und einem Vinyl- bzw. Allylhalogenid gelang es, unter Bestrahlung die Halogenverbindungen miteinander zu verknüpfen. Durch die Bestrahlung werden aus dem Distannan Tributylstannyl-Radikale generiert, die bevorzugt mit dem Halogenalkan unter Bildung eines Alkylradikals reagieren. Dieses Alkylradikal greift die Doppelbindung der Vinyl- oder Allylkomponente an, die ein Halogenradikal freisetzt, das dann wiederum durch Reaktion mit Hexabutyldistannan ein neues Zinnradikal erzeugt (s. Schema 3.9).



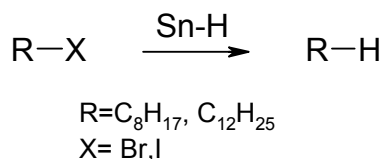
Schema 3.9 Kupplung von Halogenalkanen mit Vinyl-/Allylhalogeniden

### 3.2 Dehalogenierung von Halogenalkanen

Die Reduktion von Halogenalkanen ist bekanntermaßen eine radikalische Reaktion (s. o.), im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Beispielreaktionen durchgeführt, um das Potential von Di-n-butylzinnhydridhalogeniden zu untersuchen. Es wurden primäre, sekundäre und tertiäre Iodide und Bromide gewählt, außerdem eine Dichlorverbindung.

#### 3.2.1 Versuche zur Synthese von Dodecan und Octan

Durch Reduktion der entsprechenden Halogenalkane (1-Bromdodecan, 1-Iod- und 2-Iodoctan) mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  erhält man Dodecan bzw. Octan (vgl. Schema 3.10).



Schema 3.10 Reduktive Dehalogenierung

V. 1-2: Bei Umsetzung von 1-Bromdodecan mit 1,2 Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  erhält man eine Ausbeute von 47 %, führt man die Reaktion aber mit einem Äquivalent  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in Gegenwart von 9-BBN als Radikalinitiator durch, so erreicht man eine Ausbeute von 95 % (V. 1 bzw. V. 2).

Da diese Art der Reaktionsführung zu deutlich höheren Ausbeuten führt (vgl. auch Versuche mit 6-Brom-1-hexen, Abschnitt 3.3.1), werden die nächsten Versuche dieses Abschnitts ebenfalls so durchgeführt.

V. 3-5: Man erhält für die Umsetzung von 1-Iodoctan (V. 3) eine nahezu quantitative Ausbeute (97 %). Bei der Umsetzung mit 2-Iodoctan erhält man zunächst bei hydrolytischer Aufarbeitung mit KF eine geringe Ausbeute (5 %, V. 4), bei Wiederholung ohne Hydrolyse erhält man nach Destillation jedoch eine Ausbeute von 89 % (V. 5).

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

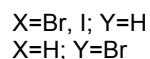
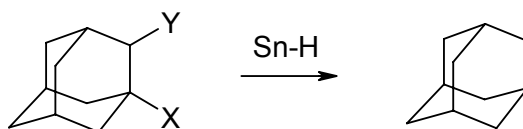
Bei der Reduktion des primären Alkylbromids ergibt ebenso wie die primären und sekundären Iodide ausgezeichnete Ausbeuten. Es wird festgestellt, daß die Durchführung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von 9-BBN eine deutliche Verbesserung erbringt. Die folgende Tabelle (Tab. 3.1) zeigt eine Zusammenstellung der Versuche zur Synthese von Dodecan und Octan. Zur weiteren Diskussion siehe Abschnitt 3.2.4.

Tab. 3.1 Synthese von Dodecan und Octan

V.Nr.	Edukt	Zinnhydrid/Zusatz	T/ $^{\circ}\text{C}$	Ausbeute/%
1	$\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	20	47
2	$\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}/9\text{-BBN}$	$-78$	95
3	$\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}/9\text{-BBN}$	$-78$	97
4	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHICH}_3$	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}/9\text{-BBN}$	$-78$	5
5	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHICH}_3$	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}/9\text{-BBN}$	$-78$	89

#### 3.2.2 Versuche zur Synthese von Adamantan

Ausgehend von drei verschiedenen Adamantan-Derivaten (1-Brom-, 1-Iod- und 2-Bromadamantan) wird durch radikalische Dehalogenierung mittels  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  Adamantan synthetisiert (s. Schema 3.11).



Schema 3.11 Synthese von Adamantan

V. 6-9: Die Umsetzung von 1-Bromadamantan mit 1,2 Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei  $20^{\circ}\text{C}$  ergibt nach Hydrolyse mit KF Adamantan mit 34 % Ausbeute (V. 6). Wird diese Reaktion mit einem Äquivalent  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von 9-BBN durchgeführt (V. 7), so erhält man 53 % Adamantan, ebenfalls nach Hydrolyse mit KF. Setzt man 1-Iodadamantan unter gleichen Bedingungen um, erhält man 37 % (V. 8) bzw. 66 % Ausbeute (V. 9). Durch Zugabe von 9-BBN wird die Ausbeute also erheblich verbessert.

V. 10-12: Die Umsetzung von 2-Bromadamantan unter diesen Bedingungen zeigt zunächst einen anderen Trend: Man erhält 53 % (V. 10) bzw. 38 % Ausbeute (V. 11), bei Wiederholung der Umsetzung mit 9-BBN (mit leicht veränderter Aufarbeitung) erhält man aber auch für diesen Fall eine höhere Ausbeute (71 %, V. 12). Die Ausbeuteverluste können also mit der Aufarbeitung begründet werden.

Tabelle 3.2 zeigt eine Zusammenstellung der Versuche zur Synthese von Adamantan. Man kann auch hier erkennen, daß die Umsetzungen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von 9-BBN höhere Ausbeuten ergeben. Es ist anzunehmen, daß man bei geänderter Aufarbeitung noch höhere Ausbeuten erzielen kann. Zur weiteren Diskussion siehe Abschnitt 3.2.4.

Tab. 3.2 Synthese von Adamantan

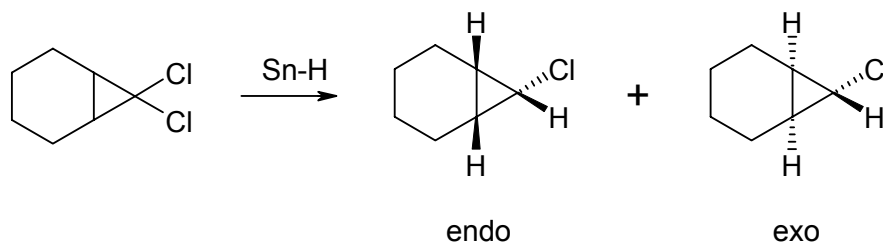
V.Nr.	Edukt	Zinnhydrid/Zusatz	T/ $^{\circ}\text{C}$	Ausbeute/%
6	1-Bromadamantan	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	20	34
7	1-Bromadamantan	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}/9\text{-BBN}$	-78	53
8	1-Iodadamantan	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	20	37
9	1-Iodadamantan	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}/9\text{-BBN}$	-78	66
10	2-Bromadamantan	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	20	53
11	2-Bromadamantan	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}/9\text{-BBN}$	-78	38
12	2-Bromadamantan	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}/9\text{-BBN}$	-78	71

### 3.2.3 Versuche zur Synthese von 7-Chlornorcaran

Die Reduktion von 7,7-Dichlornorcaran zu 7-*exo*- und 7-*endo*-Chlornorcaran durch Tri-*n*-butylzinnhydrid wurde bereits eingehend untersucht [33, 43, 44]. Im Rahmen dieser Arbeit soll festgestellt werden, ob Selektivitätsunterschiede zwischen gemischten Hydriden  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  und  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  auftreten. Außerdem wurde an dieser Reaktion die von **Davies** berichtete Katalyse durch Pyridin untersucht [17]. Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die zu diesem Bereich durchgeführten Versuche 13-27, in Schema 3.12 ist die Reaktionsgleichung dargestellt.

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---



Schema 3.12 Reduktion von 7,7-Dichlornorcaran

V. 13: Führt man die Reaktion von 7,7-Dichlornorcaran mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei  $0^\circ\text{C}$  durch ohne Einsatz von Radikal-Initiatoren, erhält man nur eine geringe Ausbeute. Durch destillative Aufarbeitung erhält man ein Gemisch aus 7,7-Dichlornorcaran und 7-Chlornorcaran, wobei das letztere mit einer Ausbeute von nur 3 % entstanden ist. Das Verhältnis von *endo*:*exo* beträgt 4:1, abweichend vom Literaturwert für die Umsetzung mit Tri-n-butylzinnhydrid von 1,8:1 [44].

V. 14-15: Bei Anwendung der doppelten Menge  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  erhält man ebenfalls einen geringen Umsatz zu Chlornorcaran, die Produkte sind nur in Spuren enthalten, mit einem *endo-exo*-Verhältnis von 2,6:1 (V. 14). Verwendet man Hexan statt Benzol als Lösungsmittel, erfolgt kein Umsatz (V. 15).

V. 16-18: Die Zugabe von 9-BBN führt - bei gleichen Bedingungen wie in V. 1 - zu einer Ausbeute von 7 %, mit einem *endo:exo*-Verhältnis von 5,1:1 (V. 16). Wird diese Reaktion bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt, so erhält man eine wesentlich höhere Ausbeute (27 %), das Verhältnis von *endo* und *exo*-Produkt beträgt in diesem Fall 2,2:1 (V. 17). Ein ähnliches Ergebnis wird erzielt bei Verwendung von AIBN als Radikal-Initiator bei  $0^\circ\text{C}$ . Bei einem Umsatz von 25 % erhält man ein *endo-exo*-Verhältnis von 4:1 (V. 18).

V. 19-20: Auch der Einsatz von  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  anstelle von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  ergibt unter den gleichen Bedingungen wie in V. 13 nur geringe Mengen der Reduktionsprodukte (V. 19, *endo-exo*-Verhältnis 2,7:1). Eine Wiederholung bei leicht geänderter Durchführung (V. 20) erbringt ebenfalls nur Spuren der Reduktionsprodukte mit einem nahezu identischen Produktverhältnis (3,2:1).

V. 21-22: Wird diese Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung ein Gemisch, das kein Reduktionsprodukt enthält (V. 21). Die Wiederholung mit geänderter Aufarbeitung (Quenchen mit

Methanol und anschließende Destillation) erbringt ein Gemisch aus Edukt und Produkten, das 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran mit einem Verhältnis von 6:1 enthält (Ausbeute 7 %, V. 22).

V. 23-24: Setzt man Pyridin als Radikal-Initiator ein, wie von **Davies et al.** auf die Hydrostannierung von Alkinen angewandt [17], so tritt sofort eine heftige Gasentwicklung auf (Zugabe von 0,1 ml Pyridin bei V. 23 bzw. 0,03 ml Pyridin bei V. 24). Da kein Reduktionsprodukt entstanden ist, kann man davon ausgehen, daß Di-n-butylzinnhydridbromid sich in Gegenwart von Pyridin vollständig zersetzt, ohne daß dabei die radikalische Dehalogenierung einsetzt.

V. 25-27: Eine Umsetzung von  $\text{Bu}_2\text{SnHOAc}$  bei 0°C erbringt ebenfalls keine Umsetzung zu 7-Chlornorcaran (V. 25). Die Verwendung von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (140°C) nach einer Literaturvorschrift [44] erzielt 34 % 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran (2,5:1, V. 26), bei Durchführung dieser Reaktion bei Raumtemperatur in Gegenwart von 9-BBN erhält man 29 % der Reduktionsprodukte im Verhältnis 3,0:1 (V. 27).

Die Verwendung der gemischten Hydride auf diese Reaktion führt zu geringen bis mäßigen Ausbeuten. Die höchsten Ausbeuten werden auch hier bei initiierten Reaktionen erreicht: Durch Verwendung von 9-BBN bei -78°C (bei Raumtemperatur nur geringer Einfluß!) und durch Zusatz von AIBN bei 0°C. 9-BBN wurde als Radikal-Initiator für Reaktionen mit Zinnhydriden bei tiefen Temperaturen beschrieben [45, 46], AIBN hat zwar bei erhöhten Temperaturen die höchste Wirksamkeit ( $t_{1/2}=1$  h bei 80°C [40]), jedoch berichtete **Davies** bereits von der Anwendung bei niedrigen Temperaturen [18]. Die ebenfalls von **Davies** beschriebene Katalyse durch Zusatz von Pyridin [17] ist hier nicht anwendbar, da es zur Zersetzung des Hydrids ohne Beschleunigung der Reduktion kommt. Die *endo-exo*-Selektivität hängt in diesem Fall von den Reaktionsbedingungen ab, das Verhältnis der beiden Produkte ist starken Schwankungen unterworfen, meist ist aber der *endo*-Anteil bei Verwendung von  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  höher als der unter Literaturbedingungen erzielte. Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die Versuche zur Reduktion von 7,7-Dichlornorcaran, in Abschnitt 3.2.4. erfolgt eine vergleichende Diskussion zu den in Abschnitt 3.2.1. bis 3.2.3. durchgeführten Versuchen.

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

Tab. 3.3 Reaktionen mit 7,7-Dichlornorcaran

V.Nr.	Zinnhydrid	T/°C	Ausbeute/%	Produktverhältnis <i>endo:exo</i>
13	Bu <sub>2</sub> SnHCl	20	2	4,0:1
14	Bu <sub>2</sub> SnHCl	20	n.b.	2,6:1
15	Bu <sub>2</sub> SnHCl	20	-	-
16	Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	20	7	5,1:1
17	Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	-78	27	2,2:1
18	Bu <sub>2</sub> SnHCl/AIBN	20	25	4,0:1
19	Bu <sub>2</sub> SnHBr	20	n.b.	2,7:1
20	Bu <sub>2</sub> SnHBr	20	n.b.	3,2:1
21	Bu <sub>2</sub> SnHCl	20	-	-
22	Bu <sub>2</sub> SnHBr	20	5	6,0:1
23	Bu <sub>2</sub> SnHBr/Pyridin	20	-	-
24	Bu <sub>2</sub> SnHBr/Pyridin	0	-	-
25	Bu <sub>2</sub> SnHOAc	0	-	-
26	Bu <sub>3</sub> SnH	140	34	2,5:1
27	Bu <sub>3</sub> SnH/9-BBN	20	29	3,0:1

#### 3.2.4 Vergleichende Diskussion zur Reduktiven Dehalogenierung

Die Reduktionen von Iod- und Bromalkanen verlaufen mit guten bis sehr guten Ausbeuten, wobei diese bei den Reaktionen, bei denen eine destillative Aufarbeitung möglich ist, noch wesentlich höher liegen (V. 1-5). Die etwas niedrigeren Ausbeuten bei der Synthese von Adamantan (V. 6-12) können durch Aufarbeitungsverluste bei der hydrolytischen Aufarbeitung begründet werden. Werden die Reaktionen bei -78°C in Gegenwart von 9-BBN durchgeführt, ergeben sich die höchsten Ausbeuten. Dies bestätigt sich auch bei den im folgenden Abschnitt durchgeführten reduktiven Cyclisierungen.

Ein möglicher Grund für die niedrigen Ausbeuten bei der Reduktion von 7,7,-Dichlornorcaran liegt in der Tatsache, daß chlorierte Alkane im allgemeinen wesentlich schlechter durch Zinnhydride reduziert werden als Bromide oder Iodide (siehe auch Kapitel 3.2.1/3.2.2). **Davies** bestätigte dies durch Konkurrenzexperimente auch für Bu<sub>2</sub>SnHCl [18]. Es wurden verschiedene Möglichkeiten zur Initiierung geprüft, jedoch zeigte sich bei dieser Reaktion,

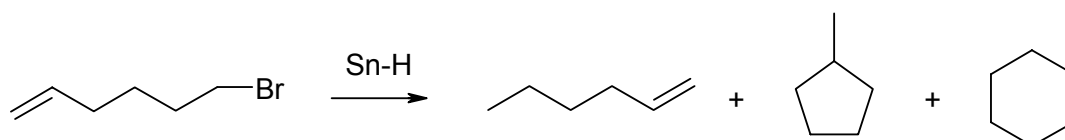


daß chlorierte Alkane wesentlich schwerer durch  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  reduziert werden als bromierte oder iodierte Alkane.

### 3.3 Dehalogenierung mit anschließender intramolekularer C,C-Verknüpfung

#### 3.3.1 Versuche zur Umsetzung von 6-Brom-1-hexen

Die Reduktion von 6-Brom-1-hexen ist ein Beispiel für die intensiv untersuchte Reaktion von 5-Hexenyl-Radikalen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit dient diese Reaktion als Modell, um den Einfluß von Reaktionstemperatur und Radikal-Initiator auf Ausbeute und Produktverteilung zu untersuchen. Eine Zusammenfassung der durchgeführten Reaktionen gibt Tabelle 3.4, Schema 3.13 zeigt die Reaktionsgleichung.



Schema 3.13 Reduktion von 6-Brom-1-hexen

V. 28-29: Bei Anwendung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  ohne Radikal-Initiator erzielt man eine Ausbeute von 88 %, das Hauptprodukt ist mit einem Anteil von 83 % 1-Hexen, was auf eine sehr schnelle Wasserstoffübertragung vom Zinnhydrid auf das Alkylradikal schließen läßt (V. 28). Gibt man 9-BBN hinzu, erfolgt die Reaktion nahezu quantitativ mit einem noch höheren Anteil an 1-Hexen (V. 29). In beiden Fällen ist Cyclohexan nur in Spuren vorhanden.

V. 30-31: Verwendet man  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei Raumtemperatur erhält man ohne 9-BBN (V. 30) eine wesentlich geringere Ausbeute (42 %), bei Zusatz von 9-BBN (V. 31) wird diese auf 67 % gesteigert. Auch in diesen Fällen ist 1-Hexen das Hauptprodukt (86 bzw. 83 %).

V. 32-33: Ähnliches erhält man für die entsprechenden Reaktionen bei  $0^\circ\text{C}$ : Ohne 9-BBN (V. 32) werden 78 % Ausbeute erzielt, mit 9-BBN (V. 33) 89 %; hier ist ebenfalls 1-Hexen das Hauptprodukt.

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

V. 34-35: Um einen höheren Anteil an Methylcyclopentan zu erreichen, werden zwei Reaktionen mit erhöhtem Reaktionsvolumen durchgeführt. Eine niedrigere Hydrid-Konzentration sollte dazu führen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für den Wasserstoff-Transfer vom Zinnhydrid auf eines der Alkylradikale kleiner wird. Tatsächlich erhält man bei Umsetzung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  unter den Bedingungen von V. 30, jedoch mit der fünffachen Lösungsmittelmenge (V. 34), eine wesentlich geringere Ausbeute (16 statt 42 %) aber einen höheren Anteil an Methylcyclopentan (67:33 1-Hexen:Methylcyclopentan). Verwendet man zusätzlich 9-BBN (V. 35) wird die Reaktion nahezu quantitativ, mit einem Produktverhältnis von 60:40 (nur geringe Anteile Cyclohexan).

V. 36: Durch Verwendung von THF als Lösungsmittel erhält man bei wesentlich höherer Ausbeute als in V. 30 (83 statt 42 %) einen stark erhöhten Anteil an Cyclohexan (3,5 % statt wie sonst maximal 1 %).

V. 37-40: Die Reaktion von 6-Brom-1-hexen mit Tri-n-butylzinnhydrid verläuft selbst bei extrem kurzer Reaktionszeit nahezu quantitativ (V. 37) (sofort nach dem Vermischen wird destilliert), so daß die bei den anderen Versuchen angewandte destillative Aufarbeitung bei diesen Reaktionen zu verfälschten Ergebnissen führen würde. Daher werden die mit Tri-n-butylzinnhydrid durchgeführten Versuche "kalt" aufgearbeitet: Unter vermindertem Druck werden Produkte und Lösungsmittel in einer Kühlfalle aufgefangen und mittels GC analysiert. Die Umsetzungen bei  $0^\circ\text{C}$  und  $-78^\circ\text{C}$  ohne Zusatz von Radikal-Initiatoren verlaufen mit geringen Ausbeuten (2 bzw. 0,2 %) unter nahezu ausschließlicher Bildung von 1-Hexen (V. 38+39). Bei Zusatz von 9-BBN erhält man - allerdings nach destillativer Aufarbeitung - quantitativen Umsatz (V. 40).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß durch 9-BBN die Ausbeute stark erhöht wird, die am besten geeignete Reaktionstemperatur scheint hier  $-78^\circ\text{C}$  sein (bei höherer Konzentration). Man kann davon ausgehen, daß bei Übertragung auf andere Reduktionsreaktionen ähnlich gute Ausbeuten erzielt werden können. Dies wird durch die Ergebnisse bestätigt, die man für die in den Abschnitten 3.2.1-3.2.3 aufgeführten Reaktionen erhält.

Will man erreichen, daß die intramolekulare Reaktion bevorzugt wird, muß man in höherer Verdünnung arbeiten. In diesem Fall ist auf jeden Fall die Anwendung eines Radikal-Initiators erforderlich, da sonst die Ausbeute zu gering wird.

Tab. 3.4 Reduktion von 6-Brom-1-hexen

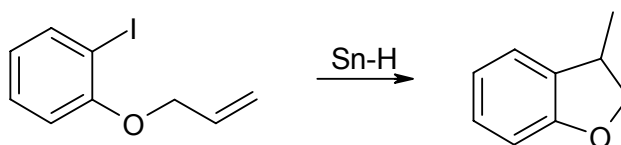
V. Nr.	Zinnhydrid/Zusatz	T °C	V/ml <sup>1)</sup>	Ausbeute %	Produktverhältnis Hexen:Methylcyclopentan: Cyclohexan
28	Bu <sub>2</sub> SnHCl	-78	10 (Tol.)	88	83:17:<<1
29	Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	-78	10 (Tol.)	98	93:7:<<1
30	Bu <sub>2</sub> SnHCl	20	10 (Tol.)	42	86:13:1
31	Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	20	10 (Tol.)	67	83:17:<<1
32	Bu <sub>2</sub> SnHCl	0	10 (Tol.)	78	79:21:<<1
33	Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	0	10 (Tol.)	89	90:10:<<1
34	Bu <sub>2</sub> SnHCl	20	50 (Tol.)	16	67:33:<<1
35	Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	20	50 (Tol.)	98	60:40:<<1
36	Bu <sub>2</sub> SnHCl	20	10 (THF)	83	88:8,5:3,5
37	Bu <sub>3</sub> SnH	20 <sup>2)</sup>	10 (Tol.)	98	48:49:<<1
38	Bu <sub>3</sub> SnH	0	10 (Tol.)	2	>99:<<1:<<1
39	Bu <sub>3</sub> SnH	-78	10 (Tol.)	0,2	>99:<<1:<<1
40	Bu <sub>3</sub> SnH/9-BBN	20	10 (Tol.)	98	55:44:1

1: Verwendete Lösungsmittel: Toluol/THF

2: Vermischen bei 20°C, dann sofort Destillation

### 3.3.2 Versuche zur Synthese von 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran

Im Rahmen dieser Arbeit wird auch die reduktive Cyclisierung von 2-Iodphenylallylether mehrfach als Modellreaktion genutzt. In diesem Abschnitt werden Tri-n-butylzinnhydrid, Di-n-butylzinnhydridchlorid, -bromid und -acetat mit und ohne Radikal-Initiatoren als radikalische Reduktions-Systeme angewandt, die Reaktionsgleichung ist in Schema 3.14 dargestellt.



Schema 3.14 Reduktive Cyclisierung von (2-Iodphenyl)-allylether

V. 41-45: Führt man diese Reaktion mit Bu<sub>2</sub>SnHCl durch, erhält man das cyclisierte Produkt mit 75 % Ausbeute (V. 41), durch Zudosierung von Sauerstoff sinkt die Ausbeute nur in geringem Maße auf 60 % (V. 42). Es

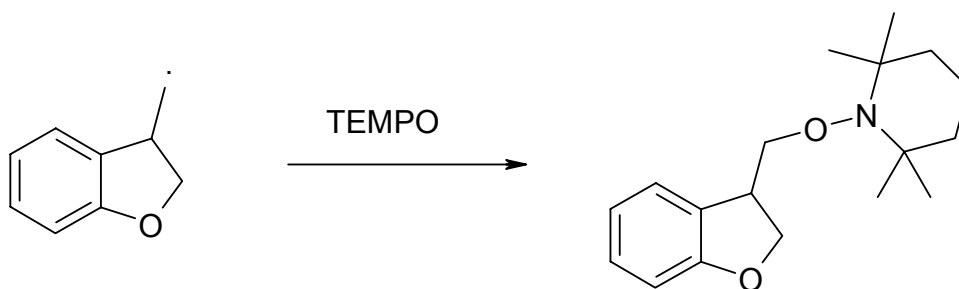
### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

gelingt eine Steigerung auf 83 %, wenn man den Versuch bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von 9-BBN durchführt (V. 43). Durch Zugabe von Bis-(2,6-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan (Antioxidans) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird die Ausbeute wenig beeinflusst (79 %, V. 44). Bis-(2,6-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan sollte eine Stabilisierung des gemischten Hydrids bewirken, so daß es an Stelle des Zerfalls zur Reduktion kommt. Bei Verwendung von Hexan als Lösungsmittel bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ist der Umsatz mit 60 % deutlich niedriger (V. 45).

V. 46-49: Die Anwendung von  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  führt bei Raumtemperatur zu einer Ausbeute von nur 30 % (V. 46), dies wird jedoch eindrucksvoll gesteigert durch Zugabe von 9-BBN: Bei Raumtemperatur erhält man 97 % Ausbeute, ebenso bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (V. 47+48). Verwendet man anstelle von 9-BBN kleine Mengen Bis-(2,6-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan, so bewirkt man im Vergleich zu V. 46 eine deutliche Verbesserung der Ausbeute, man erhält 75 % 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran (V. 49).

Um nachzuweisen, daß die gemischten Hydride unter den in dieser Arbeit angewandten Bedingungen radikalisch reagieren, wird die Reaktion von 2-Iodphenylallylether mit  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  (als Vertreter für die gemischten Hydride) in Gegenwart von TEMPO durchgeführt. Verläuft diese Umsetzung radikalisch, sollte man ein Addukt erhalten, daß durch Abfang des primären Radikals mit TEMPO entsteht (s. Schema 3.15) [47].



Schema 3.15 Entstehung des TEMPO-Adduktes

V. 55: Tatsächlich gelingt es nach der Umsetzung von 2-Iodphenylallylether mit 3 Äq.  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  und 5 Äq. TEMPO das Addukt, 3-[(2',2',6',6'-Tetramethylpiperidino)oxy]-methyl-2,3-dihydrobenzofuran mit 10 % Ausbeute (nach zweimaliger SC) zu isolieren (V. 55). Auf ähnliche Weise versuchte **Thiele** [48] bei der Hydrostannierung von Propargylalkohol ein entsprechendes Addukt zu erhalten, jedoch kam es zur vollständigen Zersetzung des Zinnhydrids. Ein

Addukt konnte nicht nachgewiesen werden. Diese Zersetzungsreaktion erklärt auch hier die relativ niedrige Ausbeute, bei der entsprechenden Reaktion ohne TEMPO erhielt man 30 % (V. 46).

V. 50-52:  $\text{Bu}_2\text{SnHOAc}$  nimmt bei der Reaktion bei Raumtemperatur mit erzielten 48 % Ausbeute eine Mittelstellung zwischen  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  und  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  ein (V. 50). Verwendet man es jedoch bei  $-78^\circ\text{C}$ , erhält man eine geringere Ausbeute (30 %, V. 51), die Zugabe von 9-BBN führt auch hier zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute auf 90 % (V. 52).

V. 53-54: Bei Verwendung von Tri-n-butylzinnhydrid bei Raumtemperatur ohne Radikal-Initiator kommt es zu keiner Reaktion (V. 53), gibt man allerdings 9-BBN als Radikal-Initiator hinzu, erhält man bei gleicher Reaktionszeit 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran mit einer Ausbeute von 85 % (V. 54). Dies bestätigt den positiven Einfluß von 9-BBN auf radikalische Reduktionen, der schon in Abschnitt 3.2 aufgefallen ist.

Um diese Versuche zusammenzufassen, gibt Tabelle 3.5 einen Überblick über Reaktionsbedingungen und Ausbeuten. Es hat sich auch hier gezeigt, daß durch Anwendung von  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  in Gegenwart von 9-BBN bei  $-78^\circ\text{C}$  optimale Ausbeuten erzielt werden. Auch bei der Verwendung von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  wird der positive Einfluß von 9-BBN auf die Ausbeute bestätigt. Im Gegensatz zur reduktiven Cyclisierung von 6-Brom-1-hexen werden hier keine Nebenprodukte beobachtet, die erheblich schnellere intramolekulare Reaktion ist hier dadurch zu begründen, daß aromatische Radikale wesentlich schneller reagieren. Arylradikale cyclisieren mit einer Geschwindigkeitskonstanten von ca.  $5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  (5-exo), während die Cyclisierung des 5-Hexenylradikals mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $10^5 \text{ s}^{-1}$  verläuft [35].

Interessant sind die Auswirkungen, die durch den Zusatz von Sauerstoff oder von dem als Antioxidans wirkenden Bis-(2,6-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan hervor gerufen werden: Die Zugabe von Sauerstoff führt zu einer niedrigeren Ausbeute, was dadurch erklärt werden kann, daß ein Teil des Zinnhydrids oxidiert wird, bevor es mit (2-Iodphenyl)-allylether reagiert. Das Antioxidans scheint den Zerfall des gemischten Hydrids aufzuhalten, so daß die Reaktion mit (2-Iodphenyl)-allylether günstiger wird als der Zerfall. Dies erklärt die höheren Ausbeute, die vor allem bei V. 48 auffällt.

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

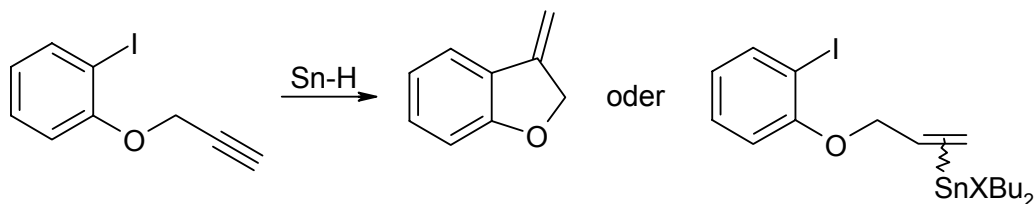
Tab. 3.5 Synthese von 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran

V.Nr.	Zinnhydrid/Zusatz	T/°C	Ausbeute/%
41	Bu <sub>2</sub> SnHCl	20	75
42	Bu <sub>2</sub> SnHCl/O <sub>2</sub>	20	60
43	Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	-78	83
44	Bu <sub>2</sub> SnHCl/Antiox.	-78	79
45	Bu <sub>2</sub> SnHCl	-78	60 <sup>1)</sup>
46	Bu <sub>2</sub> SnHBr	20	30
47	Bu <sub>2</sub> SnHBr/9-BBN	20	97
48	Bu <sub>2</sub> SnHBr/9-BBN	-78	97
49	Bu <sub>2</sub> SnHBr/Antiox.	-78	75
50	Bu <sub>2</sub> SnHOAc	20	48
51	Bu <sub>2</sub> SnHOAc	-78	30
52	Bu <sub>2</sub> SnHOAc/9-BBN	-78	90
53	Bu <sub>3</sub> SnH	20	-
54	Bu <sub>3</sub> SnH/9-BBN	20	85

1: Umsatz

#### 3.3.3 Versuche zur Synthese von 2,3-Dihydro-3-methylenbenzofuran

Analog zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Umsetzung von (2-Iodphenyl)-allylether sollte durch Reaktion von (2-Iodphenyl)-propargylether ein Fünfring mit exocyclischer Doppelbindung gebildet werden, eine denkbare Nebenreaktion wäre die Hydrostannierung der C,C-Dreifachbindung (s. Schema 3.16).



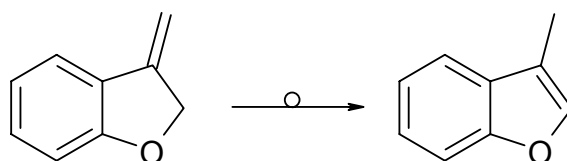
Schema 3.16 Umsetzung von (2-Iodphenyl)-propargylether mit Bu<sub>2</sub>SnHX

V. 56-57: Es gelingt jedoch nicht, mit gemischten Hydriden einen hohen Umsatzgrad zu erreichen. So wird z.B. durch Reaktion mit Bu<sub>2</sub>SnHCl in Gegenwart von 9-BBN in Toluol kein Umsatz des Propargylethers erreicht

(V. 56), bei Verwendung von Hexan als Lösungsmittel erzielt man einen Umsatz von 14 % zu 2,3-Dihydro-3-methylen-benzofuran (V. 57).

V. 58-60: Die Verwendung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  ohne Zusatz von Radikal-Initiatoren (V. 58) führt ebenfalls nicht zu einer Umsetzung (zum Vergleich: Die Reaktion des Allylethers unter diesen Bedingungen erbrachte eine Ausbeute von 75 %, V. 44). Durch Zugabe von AIBN erreicht man jedoch einen Umsatz von 20 % (V. 59), allerdings erhält man nicht nur das erwartete Cyclisierungsprodukt, sondern auch 3-Methylbenzofuran als Umlagerungsprodukt sowie Spuren eines Hydrostannierungsproduktes. Ein ähnliches Ergebnis (16 %, V. 60) erhält man bei der Anwendung von 9-BBN bei  $-78^\circ\text{C}$  in Hexan.

Vergleichbares berichteten **Pattenden et al.** [49]: Bei dem Versuch, 2,3-Dihydro-3-methylen-benzofuran zu isolieren, wurde nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie nur das Umlagerungsprodukt 3-Methylbenzofuran gefunden (s. Schema 3.17).



Schema 3.17 Umlagerung zu 3-Methylbenzofuran

V. 61-62: Die Reaktion von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  mit (2-Iodphenyl)-propargylether bei Raumtemperatur ohne Radikal-Initiatoren (V. 61) führt zu keiner Umsetzung, bei Zusatz von AIBN bei  $110^\circ\text{C}$  erhält man vollständigen Umsatz (V. 62). Jedoch ist es nicht möglich, 2,3-Dihydro-3-methylen-benzofuran in reiner Form zu erhalten, in allen Säulenfraktionen sind auch zinnorganische Nebenprodukte enthalten.

Zu erwarten gewesen wäre eine bereitwillige Reaktion des Propargylethers entweder zu 2,3-Dihydro-3-methylenbenzofuran (bzw. Benzofuran) oder aber zu einem Additionsprodukt. Die Addition von gemischten Hydriden  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  verläuft im allgemeinen mit hohen Umsätzen und großer Selektivität [48], hier wird jedoch nur in Spuren ein Hydrostannierungsprodukt gefunden (V. 59/V. 60). Tabelle 3.6 faßt die Versuche zusammen.

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

Tab. 3.6 Synthese von 2,3-Dihydro-3-methylenbenzofuran

V.Nr.	Zinnhydrid/Zusatz	T/°C	Umsatz/%
56	Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	-78	0
57	Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	-78	14
58	Bu <sub>2</sub> SnHCl	20	0
59	Bu <sub>2</sub> SnHCl/AIBN	20	20
60	Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	-78	16
61	Bu <sub>3</sub> SnH	20	0
62	Bu <sub>3</sub> SnH/AIBN	110	100

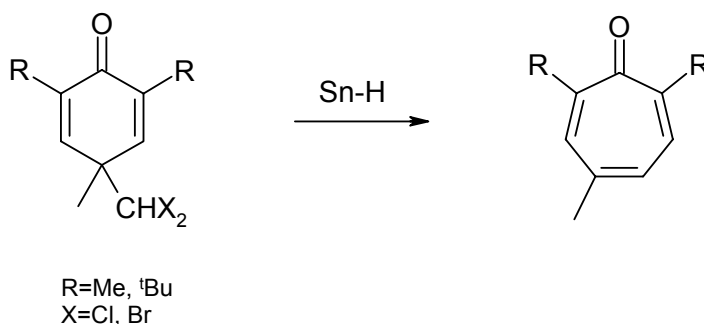
#### 3.3.4 Diskussion zur reduktiven Cyclisierung

Während bei der reduktiven Cyclisierung von 6-Brom-1-hexen zu Methylcyclopentan bzw. Cyclohexan meist mit sehr hohen Anteilen 1-Hexen gebildet wird, tritt bei der reduktiven Cyclisierung von (2-Iodphenyl)-allylether nur das cyclisierte Produkt auf (2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran). Dies ist durch die Kinetik der Umsetzungen mit Bu<sub>2</sub>SnHX zu erklären: Die Wasserstoffübertragung vor der Cyclisierung konkurriert mit der Addition des Alkylradikals an die C,C-Doppelbindung. Intramolekulare Reaktionen sind zwar aus Entropie-Gründen begünstigt, die Wasserstoffübertragung von Bu<sub>2</sub>SnHX auf Alkylradikale scheint jedoch sehr schnell zu sein, so daß nur das Aryl-Radikal mit einer Geschwindigkeit addiert, die die der Wasserstoffübertragung noch übertrifft.



### 3.4 Dehalogenierung mit anschließender Ringerweiterung

Als Beispiel für diesen Reaktionstyp wird im Rahmen dieser Arbeit die Reaktion von Cyclohexadienonen, die in 2- bzw. 4-Position mit einer Dihalomethylgruppe substituiert sind, mit  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  untersucht (s. Schema 3.18). Sowohl dibrom- als auch dichlormethyl-substituierte Verbindungen werden umgesetzt, entweder mit drei Methylgruppen in ortho- und para-Stellung oder mit zwei t-Butylgruppen in ortho- und einer Methylgruppe in para-Position. Von Interesse ist hierbei, ob sich die Dichlormethyl-Verbindungen unter gleichen Bedingungen umsetzen lassen wie die Dibrommethyl-Verbindungen, da die Dehalogenierung von 7,7-Dichlornorcaran nur in geringem Maße erfolgte (Abschnitt 3.2.3).



Schema 3.18 Reaktion von Cyclohexadienonen mit Dihalomethylgruppe in 4-Position

#### 3.4.1 Versuche zur Synthese von 2,4,7-Trimethyltropon

In diesem Abschnitt werden die in folgendem Bild gezeigten Edukte mit A, B bzw. C abgekürzt:

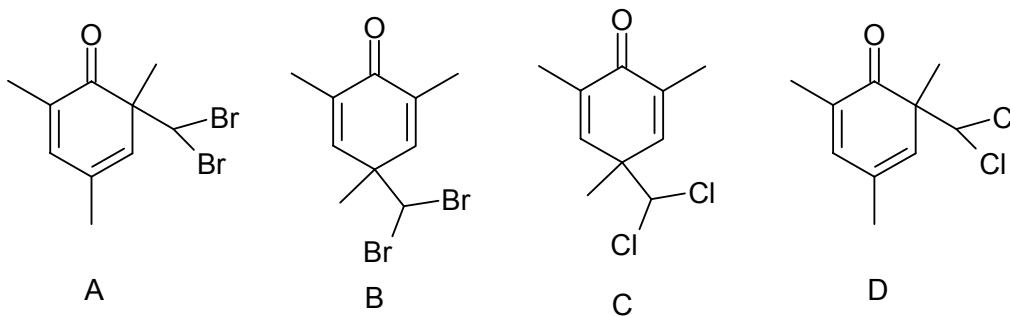


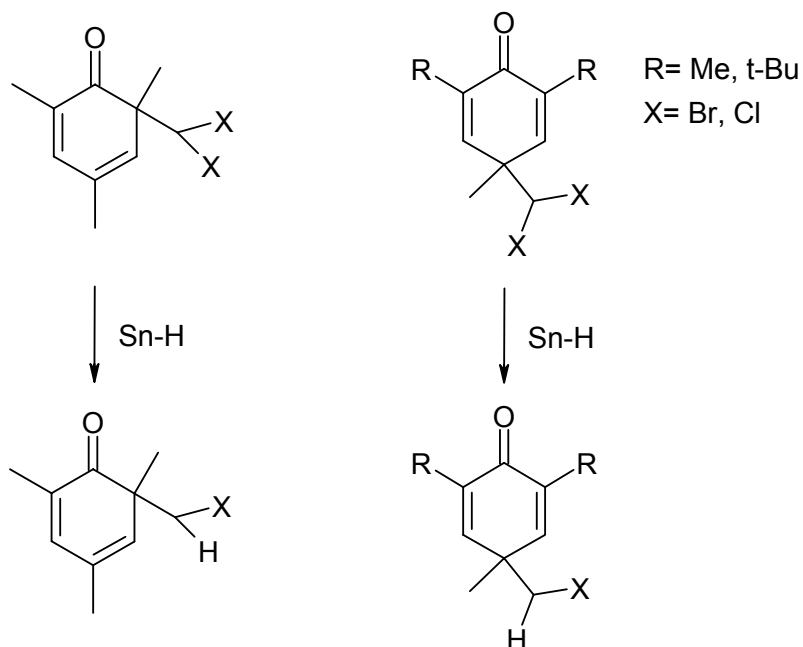
Bild 3.2 Edukte für 2,4,7-Trimethyltropon

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

In den Umsetzungen von 2-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dienon (A) bzw. 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon (B) mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  zeigt sich, daß diese Substanzen zwar mit sehr hohen Umsätzen reagieren, aber nur zu geringen Anteilen zu 2,4,7-Trimethyltropon.

V. 63: Ein Gemisch von A und B setzt sich mit 2 Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  zu 90 % um, aber das Rohproduktgemisch enthält nur einen 20 %igen Anteil an 2,4,7-Trimethyltropon. Eine Identifizierung der Nebenprodukte ist jedoch nicht möglich, obwohl versucht wurde, das Rohproduktgemisch durch SC aufzutrennen. Vermutlich ist durch Debromierung u.a. 2-Brommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dienon als ein Nebenprodukt entstanden, s. Schema 3.19.



Schema 3.19 Mögliche Reduktionsprodukte ausgehend von A-E

V. 64-65: Setzt man B mit 1 Äquivalent  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in Gegenwart von 9-BBN um (für Reduktionen optimale Bedingungen), erhält man auch wieder einen hohen Umsatzgrad (70 %), allerdings ist kein Umsatz zum Tropon erkennbar (V. 64). Bei Raumtemperatur und ohne 9-BBN erhält man bei ähnlichem Umsatz des Eduktes (75 %) einen Anteil an Tropon von ca. 20 % (V. 65).

V. 66-67: Auch bei der Verwendung von 2 Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  in Gegenwart von 9-BBN bei Raumtemperatur (V. 66) erhält man einen nur

geringen Anteil an Tropon (10 % bei 80 % Gesamtumsatz). Auch hier ist das einfach debromierte Produkt (s. Schema 3.14) erkennbar. Bei Umsetzung von B mit 4 Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  (Raumtemperatur) erreicht man zwar vollständigen Umsatz der Ausgangssubstanz, allerdings ist 2,4,7-Trimethyltropon nicht erkennbar (V. 67).

V. 68: Man erreicht erst vollständigen Umsatz zum Tropon bei der Verwendung von zwei Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  und AIBN als Radikal-Initiator bei  $0^\circ\text{C}$ . In diesem Fall gelingt auch die Isolierung von 2,4,7-Trimethyltropon durch Säulenchromatographie mit 74 % Ausbeute.

V. 69: Verwendet man unter den gleichen Bedingungen allerdings die Dichlor-Verbindungen C und D als Gemisch im Verhältnis 1:1 (4-Dichlormethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon / 2-Dichlormethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dienon), so erhält man zwar einen hohen Umsatzgrad für das Edukt (90 %), jedoch entsteht nicht das Tropon, sondern mehrere Nebenprodukte, die nicht getrennt und identifiziert werden können.

V. 70-71: Bei der Verwendung von  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  erhält man ähnliche Ergebnisse: Die Umsetzung von B mit einem Äquivalent  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  bei Raumtemperatur führt zu 70 % Umsatz des Eduktes, 20 % davon zu 2,4,7-Trimethyltropon (V. 70). Benutzt man zwei Äquivalente des Hydrids in Gegenwart von 9-BBN bei  $20^\circ\text{C}$  (V. 71) erhält man ähnlich wie bei der analogen Umsetzung mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  trotz hohen Umsatzes des Eduktes (90 %) nur einen geringen Anteil des Tropons (20 %). Zunächst wird versucht, einen Teil des Gemisches durch SC zu reinigen. Da dies nicht gelingt, wird das restliche Rohprodukt mit KF hydrolysiert, mit der Zielsetzung, so zumindest einen Teil der zinnorganischen Nebenprodukte abzutrennen. Nach der Hydrolyse zeigt sich aber, daß sich die Zusammensetzung nicht geändert hat.

V. 72: Setzt man B mit zwei Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  in Gegenwart von AIBN bei  $0^\circ\text{C}$  um, so erhält man nicht wie bei der Reaktion mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  (V. 68) vollständigen Umsatz zum Tropon, sondern nur einen Umsatz von 20 % bei vollständiger Umsetzung des Eduktes.

V. 73-75: Bei den Reaktionen von B bzw. C und D mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  erhält man dagegen vollständigen Umsatz zum Tropon, wie bereits in der Literatur

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

beschrieben (Bedingungen: 110°C, Toluol, AIBN [36, 37, 50]). Bei diesen Versuchen wird jedoch auf unterschiedliche Art versucht, das Produkt von den zinnorganischen Nebenprodukten zu trennen. In V. 73 gelingt es durch SC 2,4,7-Trimethyltropon mit einer Ausbeute von 40 % zu isolieren. Durch Hydrolyse mit KF und anschließender SC erhält man in V. 75 das Tropon mit 54%iger Ausbeute. Durch die Hydrolyse wird ein Teil der Nebenprodukte entfernt. Dagegen erhält man nach Hydrolyse mit NaOH (nach [51], V. 74) ein 1:1-Gemisch aus zinnorganischen Nebenprodukten und Tropon. In diesem Fall wird keine weitere Reinigung versucht, da dies bereits vorher bei Produktmischungen ähnlicher Zusammensetzung ohne Erfolg blieb.

Die folgende Tabelle faßt die hier besprochenen Versuche (V. 63-75) zusammen, eine Diskussion erfolgt in Anschluß an den nächsten Abschnitt, in Kapitel 3.4.3.

Tab. 3.7 Übersicht der Versuche zu 2,4,7-Trimethyltropon

V.Nr.	Edukt <sup>1)</sup>	T/°C	Zinnhydrid/Zusatz	Umsatz Edukt (zu Tropon)/%
63	A/B	20	2 Bu <sub>2</sub> SnHCl	90 (20)
64	B	-78-20	1 Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	70 (0)
65	B	20	1 Bu <sub>2</sub> SnHCl	75 (20)
66	B	20	2 Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	80 (10)
67	B	20	4 Bu <sub>2</sub> SnHCl	100 (0)
68	B	0	2 Bu <sub>2</sub> SnHCl/AIBN	100 (100)
69	C/D	0	2 Bu <sub>2</sub> SnHCl/AIBN	90 (0)
70	B	20	1 Bu <sub>2</sub> SnHBr	70 (20)
71	B	20	2 Bu <sub>2</sub> SnHBr/9-BBN	90 (20)
72	B	0	2 Bu <sub>2</sub> SnHBr/AIBN	100 (20)
73	B	110	2 Bu <sub>3</sub> SnH/AIBN	100 (100)
74	B	110	2 Bu <sub>3</sub> SnH/AIBN	100 (100)
75	C/D	110	2 Bu <sub>3</sub> SnH/AIBN	100 (100)

1) A: 2-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dienon

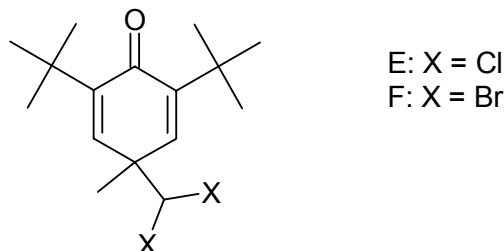
B: 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon

C: 4-Dichlormethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon

D: 2-Dichlormethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dienon

3.4.2 Versuche zur Synthese von 2,7-Di-*t*-butyl-4-methyltropon

Auch hier werden die Ausgangssubstanzen nach folgendem Bild (3.3) mit E bzw. F bezeichnet:

Bild 3.3 Edukte für 2,7-Di-*t*-butyl-4-methyltropon

V. 76-78: Die Umsetzungen von 2,6-Di-*t*-butyl-4-dichlormethyl-cyclohexa-2,5-dienon (E) und 2,6-Di-*t*-butyl-4-dibrommethyl-cyclohexa-2,5-dienon (F) verlaufen im Gegensatz zu den Umsetzungen von A, B, C und D wesentlich selektiver. Die Umsetzung von E mit zwei Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei Raumtemperatur gelingt zwar nicht (V. 76), in Gegenwart von AIBN bei  $0^\circ\text{C}$  (V. 77) wird aber vollständiger Umsatz des Eduktes zu zwei Produkten im Verhältnis 1:1 erzielt. Man erhält zum einen 2,7-Di-*t*-butyl-4-methyltropon, zum anderen das dechlorierte Edukt (2,6-Di-*t*-butyl-4-chlormethyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dienon, vgl. Schema 3.19), dieses kann isoliert werden. Um eine vollständige Dehalogenierung zu erreichen wird dieser Versuch mit vier Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  wiederholt (V. 78). Man erhält jedoch wieder die gleiche Zusammensetzung wie bei V. 77, so daß auf weitere Aufarbeitung verzichtet wird.

V. 79-80: Setzt man F ein, erreicht man bei der Umsetzung mit einem Äquivalent  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in Gegenwart von 9-BBN selektiv die Reaktion zum Tropon, d.h. 50 % des Eduktes werden zu 2,7-Di-*t*-butyl-4-methyltropon umgewandelt, das entspricht einem 100 %igem Umsatz bezogen auf das Zinnhydrid. Isoliert wird das Tropon mit 76 % Ausbeute (Ausbeute bezogen auf Hydrid, V. 79). Bei Raumtemperatur durchgeführt erhält man eine Mischung mit gleicher Zusammensetzung (V. 80).

V. 81-82: Bei den Umsetzungen von E und F mit zwei Äquivalenten Tri-*n*-butylzinnhydrid erhält man vollständigen Umsatz zu 2,7-Di-*t*-butyl-4-

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

methyltropon (V. 81 und V. 82), im ersten Fall wird das Tropon mit 50 % Ausbeute in Reinform erhalten.

Die folgende Tabelle (Tab. 3.8) faßt die Versuche 76-82 zusammen. Die Diskussion erfolgt in Abschnitt 3.4.3.

Tab. 3.8 Übersicht 2,7-Di-t-butyl-4-methyltropon

V.Nr.	Edukt <sup>1)</sup>	T/°C	Zinnhydrid/Zusatz	Umsatz Edukt (zu Tropon)/%
76	E	20	2 Bu <sub>2</sub> SnHCl	0 (0)
77	E	0	2 Bu <sub>2</sub> SnHCl/AIBN	100 (50) <sup>2)</sup>
78	E	20	4 Bu <sub>2</sub> SnHCl/AIBN	100 (50)
79	F	-78 - 20	1 Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	100 (100)
80	F	20	1 Bu <sub>2</sub> SnHCl/9-BBN	100 (100)
81	E	110	2 Bu <sub>3</sub> SnH/AIBN	100 (100)
82	F	110	2 Bu <sub>3</sub> SnH/AIBN	100 (100)

1) E: 2,6-Di-t-butyl-4-dichlormethyl-cyclohexa-2,5-dienon

F: 2,6-Di-t-butyl-4-dibrommethyl-cyclohexa-2,5-dienon

2) Isoliert wird 2,6-Di-t-butyl-4-chlormethyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dienon (160 mg, 48 %).

#### 3.4.3 Diskussion zur Troponsynthese

Die Tabellen 3.7 und 3.8 geben einen Überblick zu den hier durchgeführten Versuchen zur Tropon-Synthese. Es zeigte sich, daß die Alkylsubstituenten in 2- und 7-Position großen Einfluß auf die Produktbildung haben, da nur im Fall der t-Butyl-Substituenten die Edukte selektiv zu Troponen ohne Bildung von Nebenprodukten umgesetzt werden. Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß der größere sterische Anspruch der Butylgruppen dazu führt, das das Hydrid nur an der gewünschten Stelle angreift. Die Nebenprodukte konnten leider nicht identifiziert werden (außer den einfach dehalogenierten Verbindungen). Man kann aber davon ausgehen, daß ein Angriff an der C,O-Doppelbindung möglich ist, ebenso wie eine Reduktion der C,C-Doppelbindung, die durch die Konjunktion mit der C=O-Gruppe besonders aktiviert ist (vgl. auch Kapitel 4.5). In den meisten Fällen wurde bei der Umsetzung von 2,4,6-Trimethyl-cyclohexa-2,5-dienonen (A-C) mit Bu<sub>2</sub>SnHX eine Vielzahl von Nebenprodukten beobachtet. Es liegen diverse nicht identifizierbare Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vor, sowohl im Alkyl- als auch im Vinyl-Bereich des

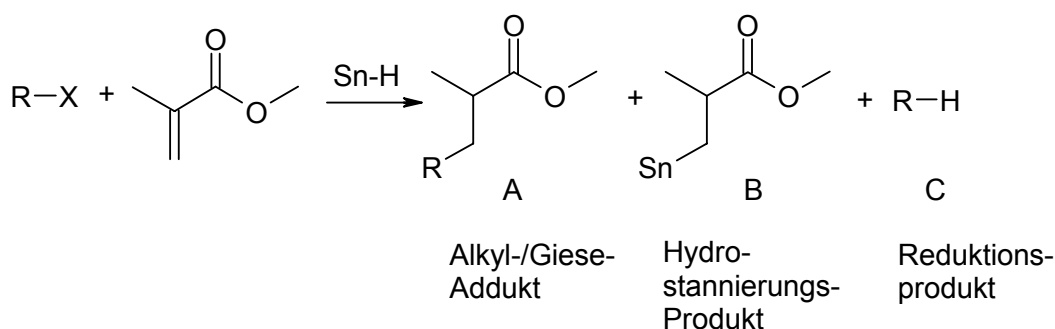
Spektrums. Dennoch wurden Bedingungen gefunden, bei denen eine selektive Umsetzung möglich war (V. 66), so daß diese Reaktion wahrscheinlich auch auf andere Systeme übertragen werden kann. Ein besonders attraktiver Aspekt hierbei ist, daß diese Reaktionen unter wesentlich milderen Bedingungen durchgeführt werden können als bei der Verwendung von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .

### 3.5 Dehalogenierung mit anschließender intermolekularer C,C-Verknüpfung - Die Giese-Reaktion

In den folgenden Abschnitten werden Versuche zur intermolekularen Addition von diversen Alkylradikalen an Methacrylsäuremethylester und Methacrylnitril vorgestellt, außerdem einige Versuche zur Hydrostannierung dieser Olefine.

#### 3.5.1 Versuche zur Synthese von 2-Methyl-carbonsäuremethylestern

In diesem Abschnitt werden die Versuche zur Addition verschiedener Alkyl- und Stannylnradikale an Methacrylsäuremethylester (MMA) diskutiert, in Schema 3.20 ist eine allgemeine Reaktionsgleichung dargestellt, in der auch zwei möglichen Nebenprodukte mit aufgeführt werden. Diese entstehen durch Addition des Stannylnradikals an das Olefin (Hydrostannierung) bzw. durch Abfang des Alkylradikals durch ein Zinnhydrid-Molekül (Reduktion).



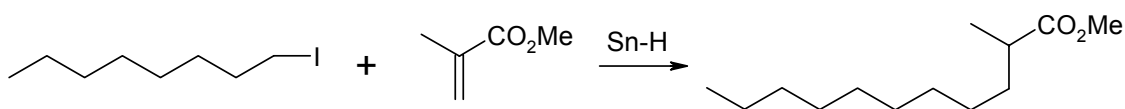
Schema 3.20 Giese-Reaktion mit Methacrylsäuremethylester

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

#### 3.5.1.1 Giese-Reaktion mit 1-Iodoctan

V. 83: Aus der Umsetzung von 1-Octyliodid mit MMA und  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  in Toluol erhält man nach destillativer Aufarbeitung ein nicht trennbares Gemisch, das aus dem Giese-Addukt, dem Hydrostannierungsprodukt und zinnorganischen Nebenprodukten entsteht. 2-Methylundecansäuremethylester ist dabei nur mit ca. 13 % enthalten, das Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butyl-chlorostannyl)-2-methyl-propansäuremethylester) zu 5 % (vgl. Schema 3.21).

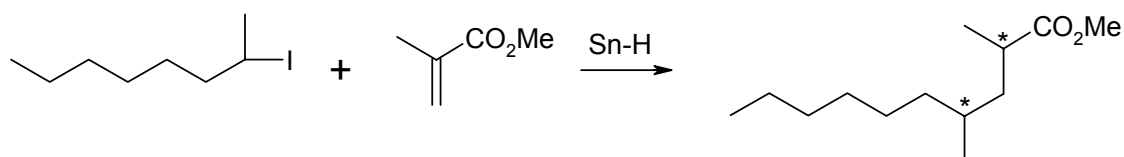


Schema 3.21 Giese-Reaktion von 1-Iodoctan und MMA

V 84-85: Um etwaige Nebenreaktionen zu unterdrücken, die durch eine zu hohe Reaktivität des Zinnhydrids entstehen können, führt man die gleiche Umsetzung in Gegenwart eines Radikalfängers (vgl. Kapitel 3.3). Man kann nach hydrolytischer Aufarbeitung und anschließender Destillation das gewünschte Produkt mit 41 % Ausbeute isolieren (V. 84). Bei der analogen Reaktion in Hexan anstelle von Toluol erfolgt bei verändertem Eduktverhältnis der Umsatz zum Giese-Addukt zu etwa 17 %, zum Hydrostannierungsprodukt zu etwa 11 % (V. 85).

#### 3.5.1.2 Giese-Reaktion mit 2-Iodoctan

V. 86: Bei der analogen Reaktion mit 2-Iodoctan mit MMA erhält man (ebenfalls nach Hydrolyse und destillativer Aufarbeitung) 2,4-Dimethyldecansäuremethylester (26 %), allerdings als Gemisch von vier Stereoisomeren gleicher Masse (Diastereomere, Reaktionsgleichung s. Schema 3.22).

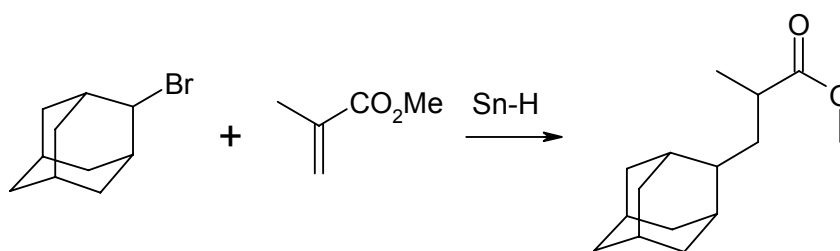


Schema 3.22 Giese-Reaktion von 2-Iodoctan mit MMA



## 3.5.1.3 Giese-Reaktion mit 2-Bromadamantan

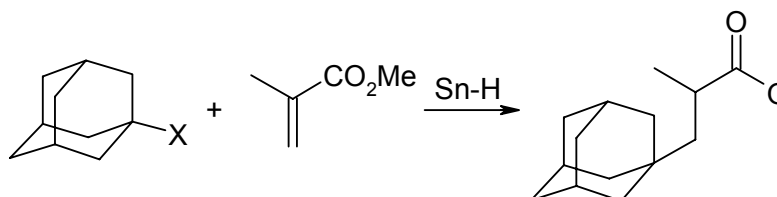
V. 87: Verwendet man 2-Bromadamantan als Halogenalkan (s. Schema 3.23), ist es nicht möglich, das Giese-Addukt (3-(2-Adamantyl)-2-methylpropansäuremethylester) zu isolieren, obwohl es in einem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet wurde. Nach Reinigung des Rohproduktgemisches erhält man 2-Bromadamantan und das Hydrostannierungsprodukt.



Schema 3.23 Giese-Reaktion mit 2-Bromadamantan und MMA

## 3.5.1.4 Giese-Reaktion mit 1-Halogenadamantanen

V. 88: Bei Verwendung von 1-Bromadamantan erhält man nach Destillation ein Substanzgemisch. Dieses wird durch Säulenchromatographie weiter gereinigt, besteht aber aus 1-Bromadamantan und dem Hydrostannierungsprodukt (Ausbeute 41 %) sowie zinnorganischen Nebenprodukten, das Giese-Addukt ist nur mit etwa 4 % enthalten (für die Reaktionsgleichung s. Schema 3.24).



Schema 3.24 Giese-Reaktion mit 1-Halogenalkanen und MMA

V. 89-90: Die Umsetzung mit 1-Iodadamantan führt bei hydrolytischer Aufarbeitung (analog zu V. 83 und 85) zu einem Rohproduktgemisch, das sich aus 3-Adamantyl-2-methylpropansäuremethylester, Adamantan, Spuren an 3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methylpropansäuremethylester sowie weiteren zinnorganischen Substanzen zusammensetzt. 1-Iodadamantan wurde zu

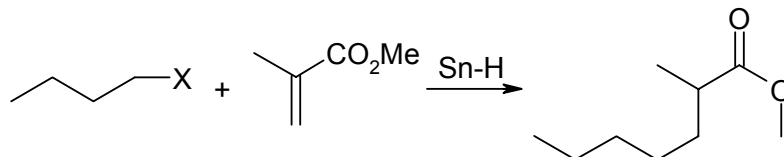
### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

100 % umgesetzt, ca. 40 % zum Giese-Addukt, der Rest wurde reduziert. In diesem Fall wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet (V. 89). Die Wiederholung dieser Umsetzung in Gegenwart des bereits in V. 85 genutzten Radikalfängers erbringt nach Hydrolyse und destillativer Aufarbeitung eine dem Ergebnis aus V. 89 entsprechende Ausbeute von 38 % (V. 90).

#### 3.5.1.5 Giese-Reaktion mit 1-Halogenbutanen

V. 91-92: Zur Synthese von 2-Methyl-heptansäuremethylester wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt mit dem Ziel, optimale Versuchsbedingungen zu finden (Gleichung s. Schema 3.25). Bei der Reaktion von 1-Brombutan mit MMA und  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  in Gegenwart von 9-BBN bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man nach Säulenchromatographie das Hydrostannierungsprodukt mit 77 % Ausbeute (V. 91). Führt man diese Reaktion ohne 9-BBN bei Raumtemperatur durch, findet man ebenfalls einen großen Anteil 3-(Di-n-butylchlorstannyl)-propansäure-methylester (87 %, V. 92).



Schema 3.25 Giese-Reaktion mit 1-Halogenbutanen und MMA

V. 93-94: Wenn man statt  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  unter den gleichen Bedingungen wie in V. 91  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  einsetzt, erhält man nach SC 3-(Bromo-di-n-butyl-stannyl)-propansäure-methylester mit 58 % Ausbeute (V. 93), es entsteht eine Vielzahl von Nebenprodukten, die nicht identifiziert werden können. Ähnlich erhält man für die Umsetzung mit  $\text{Bu}_2\text{SnHOAc}$  das Hydrostannierungsprodukt (36 %, V. 94) und diverse Nebenprodukte. Die niedrigen Umsätze zu 2-Methyl-heptansäure-methylester und die Nebenproduktbildung ist darin begründet, daß 1-Brombutan nicht reaktiv genug ist, um mit der schnellen Addition des Zinnradikals an das Olefin zu konkurrieren.

V. 95: Verwendet man  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  in größerer Verdünnung (30 % mehr Lösungsmittel als in V. 91) und n-Butyliodid anstelle des Bromids, gelingt es 2-Methyl-heptansäuremethylester nach SC mit 6 % Ausbeute zu isolieren,

wobei im Rohproduktgemisch kein Hydrostannierungsprodukt zu erkennen ist. Der Umsatz zu 2-Methyl-heptansäuremethylester beträgt ca. 25 %. Der niedrige Umsatzgrad ist in diesem Fall so zu erklären, daß das aus n-Butyliodid entstandene Radikal schneller mit dem Zinnhydrid reagierte als mit MMA.

V. 96-98: Eine Möglichkeit diese Nebenreaktion, also die Wasserstoffabstraktion aus dem Zinnhydrid durch das Butylradikal, zu unterdrücken besteht darin, in größerer Verdünnung zu arbeiten: In V. 96 wird die sechsfache Menge an Lösungsmittel verwendet, dies führt zu einem guten Verhältnis von Giese- zu Hydrostannierungsprodukt (16:1), jedoch liegt der Umsatz zu den Additionsprodukten bei nur 17 %. Dies deutet daraufhin, daß die Verdünnung zu groß gewählt war. Verwendet man einen hohen Überschuß an Alken, kann ebenfalls die Giese-Reaktion begünstigt werden. Verwendet man die zehnfache Menge MMA (verglichen mit V. 95) bei 1,5facher Lösungsmittelmenge, erhält man ein Produktgemisch, das bei einem Gesamtumsatz von 60 % zu den Addukten ein Verhältnis von Alkyl-Addukt zu Hydrostannierungsprodukt von 5:1 zeigt (V. 97). Durch weitere Verdünnung (V. 98, 2,5fache Menge Lösungsmittel im Vergleich zu V. 97) bleibt das Produktverhältnis gleich, aber der Umsatz halbiert sich (30 % Umsatz, 26:4 Alkyl- zu Hydrostannierungsprodukt).

V. 99-100: Bei zu hoher Menge des Alkens kann es passieren, daß die Addition des Stannyl-Radikals zu schnell wird, daher wird in V. 99 ein fünffacher Überschuß an MMA verwendet, bei ansonsten gleichen Bedingungen wie in V. 97. Tatsächlich wird das Produktverhältnis nur wenig beeinflusst (6:1 statt 5:1), allerdings findet hier ein niedrigerer Umsatz statt (35 % statt 60 %). Ähnliches ergibt sich, wenn man den zehnfachen Überschuß an MMA verwendet, das Produktverhältnis beträgt in diesem Fall 7:1, der Umsatz 33 % (V. 100).

V. 101: Die Durchführung der Umsetzung in Hexan (gleiche Bedingungen wie in V. 97) ergibt einen wesentlich niedrigeren Umsatz (35 statt 60 %) und ein etwas anderes Produktverhältnis (7:1 statt 5:1).

V. 102-105: Da die bisherigen Versuche keine überzeugenden Ergebnisse lieferten, wurden verschiedene Ansätze aus der Literatur angewandt. Tropft man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Mischung aus 2 mmol MMA und 4 mmol n-Butyliodid

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

---

langsam eine Lösung von 10 mmol  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  in Hexan zu (nach [51]), erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung mit NaOH ein Gemisch, das aus dem Hydrostannierungsprodukt (ca. 75 %) sowie zinnorganischen Nebenprodukten besteht (V. 102). Verändert man das Eduktverhältnis (MMA:n-Butyliodid:Zinnhydrid 1:3:3, nach [52]) erhält man dagegen eine Mischung, die 2-Methylheptansäuremethylester und das Hydrostannierungsprodukt im Verhältnis 2:1 enthält, allerdings hat man große Verluste bei der Aufarbeitung. Das Gemisch enthält nur ca. 20 mg 2-Methyl-heptansäuremethylester (entsprechend einer Ausbeute von 7 %). Um festzustellen, welcher Umsatzgrad vorliegt und wieviel bei der sofortigen Hydrolyse verlorengegangen ist, wird V. 103 ohne Hydrolyse wiederholt: man erhält ein Rohproduktgemisch, das nur Spuren der Addukte enthält (<3 %, V. 104). Führt man die gleiche Reaktion bei Raumtemperatur durch, so entstehen die Addukte mit einem Gesamtumsatz von < 10 % (V. 105).

Die folgenden Tabellen 3.9a+b geben einen Überblick über die hier durchgeführten Giese-Reaktionen mit MMA. Eine eingehende Diskussion erfolgt im Zusammenhang mit den Giese-Reaktionen mit Methacrylnitril und den Hydrostannierungsversuchen in Abschnitt 3.5.4.

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

Tab. 3.9a Übersicht über Giese-Reaktionen mit MMA

V. Nr.	Äq.		R-Y	Bu <sub>2</sub> SnHX	Umsatz %	Produktverhältnis	
	MMA	R-Y	R	X		A	B
83	2	1	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cl	18	2,5	1
84	11	1	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cl	41 <sup>2)</sup>	1	n. b.
85	2	1	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cl	28	1,5	1
86	2	1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CHICH <sub>3</sub>	Cl	26 <sup>2)</sup>	1	n. b.
87	2	1	2-Bromad. <sup>1)</sup>	Cl	26 <sup>2)</sup>	Spuren	1
88	2	1	1-Bromad. <sup>1)</sup>	Cl	45 <sup>2)</sup>	1	10
89	2	1	1-Iodad. <sup>1)</sup>	Cl	46	7	1
90	2	1	1-Iodad. <sup>1)</sup>	Cl	38 <sup>2)</sup>	1	n. b.
91	2	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	Cl	77 <sup>2)</sup>	n. b.	1
92	1	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	Cl	87 <sup>2)</sup>	n. b.	1
93	2	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	Br	58 <sup>2)</sup>	n. b.	1
94	2	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	OAc	36 <sup>2)</sup>	n. b.	1
95	2	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	6 <sup>2)</sup>	n. b.	1
96	2	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	17	16	1
97	20	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	60	5	1
98	20	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	30	6,5	1
99	5	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	35	6	1
100	10	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	33	7	1
101	20	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	35	7	1
102	1	2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	75	n. b.	1
103	1	3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	100	2	1
104	1	3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	<3		
105	1	3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	Cl	<10		

A: Produkt aus der Giese-Reaktion

1) -ad. = -adamantan

B: Hydrostannierungsprodukt

2) Isolierte Ausbeute

Die nachstehende Tabelle gibt die relativen Volumina der Versuche 83-101 an, bei denen das Halogenalkan gemeinsam mit dem Olefin vorgelegt wurde und das Hydrid im restlichen Lösungsmittel langsam zugetropft wurde. Bei den restlichen Versuchen wurde die Reaktionsführung verändert. Die Volumina beziehen sich auf V. 83 (jeweils V = 15 ml ≙ 1), bei den übrigen Versuchen wurde die Menge des Halogenalkans miteinbezogen, so daß auch die unterschiedlichen Ansätze in den relativen Volumina mitberücksichtigt werden.

### 3. Reaktionen von Halogenalkanen

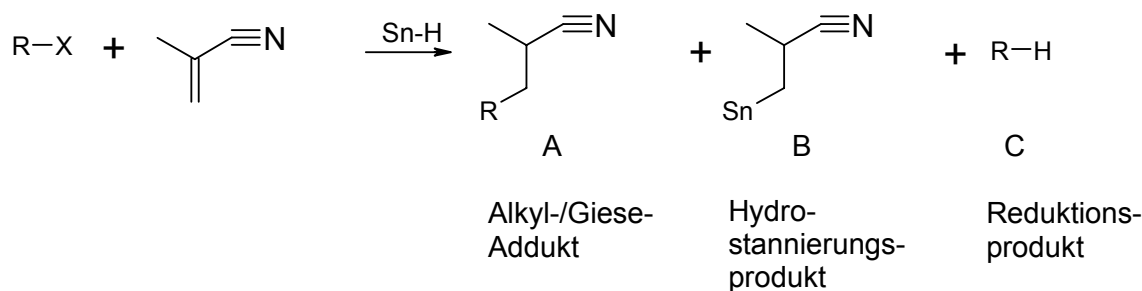
Tab. 3.9b Relative Volumina V. 83-101

V. Nr.	V (Halogenid)	V (Hydrid)	V. Nr.	V (Halogenid)	V (Hydrid)
83	1	1	93	1	1
84	0,5	0,5	94	1	1
85 <sup>1)</sup>	3,3	0,7	95	1,3	1,3
86	0,5	0,5	96	13,3	2,7
87	0,5	0,5	97	3,3	2,7
88	0,5	0,5	98	6,7	3,3
89	1	1	99	3,3	2,7
90	0,5	0,5	100	3,3	2,7
91	1	1	101 <sup>1)</sup>	3,3	2,7
92	1	1			

1) Lösungsmittel Hexan

#### 3.5.2 Versuche zur Synthese von 2-Methyl-carbonsäurenitrilen

In diesem Abschnitt werden die Versuche zur Giese-Reaktion (V. 106-111) mit Methacrylnitril vorgestellt (s. Schema 3.26).



Schema 3.26 Giese-Reaktion mit Methacrylnitril

Analog zur Synthese von 3-Adamantyl-2-methyl-propansäuremethylester (V. 89/90) wird durch Umsetzung von 1-Iodadamantan mit Methacrylnitril (MN) und  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  3-Adamantyl-2-methyl-propansäuremethyl mit 26 % Ausbeute hergestellt (V. 106). Die im Vergleich zu V. 89 niedrigere Ausbeute kann mit der unterschiedlichen Reaktivität des Olefins begründet werden.

Bei der Synthese von 2-Methylheptansäurenitril durch Reaktion von 1-Brombutan mit MN und  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man ausschließlich das

Hydrostannierungsprodukt, das nach SC mit 4 % Ausbeute isoliert werden kann (V. 107). Durch Wiederholung dieser Reaktion bei Raumtemperatur (V. 108) erhält man ein Gemisch, das bei 15 % Umsatz nur geringe Mengen der Addukte enthält (Verhältnis Giese-Addukt zu Hydrostannierungsprodukt 1:25). Da bei diesem Versuch n-Butylzinndihydrid relativ schnell zugetropft wurde, wird er nochmals durchgeführt, mit langsamer Zugabe des Hydrids (V. 109). Jedoch erhält man auch in diesem Fall nur Spuren des Giese-Adduktes zusammen mit zinnorganischen Nebenprodukten. Durch Zusatz von 9-BBN bei  $-78^{\circ}\text{C}$  erhält man nach SC 3-Di-n-butylchlorostannyl-2-methyl-propansäurenitril (19 % Ausbeute) (V. 110), im Rohproduktgemisch war kein Alkyl-Addukt erkennbar. Bei Verwendung des 1-Iodbutan anstelle von 1-Brombutan gelingt es, 2-Methylheptansäurenitril in ausreichender Menge herzustellen und durch SC zu reinigen. Man kann das Alkyl-Addukt mit 4 % Ausbeute in Reinform erhalten, bei einem Umsatz von 25 % zu 2-Methylheptansäurenitril (V. 111). Das Hydrostannierungsprodukt ist nicht entstanden, Ausbeute und Umsatz entsprechen der analogen Umsetzung mit MMA.

Tabelle 3.10 gibt einen Überblick über die hier vorgestellten Giese-Reaktionen mit Methacrylnitril, dabei werden auch die relativen Volumina miteinbezogen, die wie in Abschnitt 3.5.1. für die Versuche mit MMA beschrieben bestimmt wurden (bezogen auf V. 106). Eine vergleichende Diskussion wird in Abschnitt 3.5.4 vorgenommen.

Tab. 3.10 Übersicht über Giese-Reaktionen mit Methacrylnitril (MN)

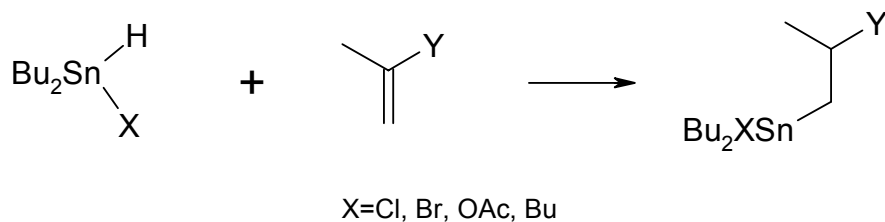
V. Nr.	Äq.		R-Y	Umsatz	Produktverh.		$V_r^{1)}$	$V_r^{1)}$
	MN	R-Y			A	B		
106	1	1	1-Iodad. <sup>1)</sup>	26	1	n. b.	1	1
107	1	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	4	-	4	1	1
108	1	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	15	1	24	1	1
109	1	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	-	-	-	1	1
110	1	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	19	1	-	1	1
111	2	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	25	1	n. b.	1,3	1,3

1) Relatives Volumen, s. Abschnitt 3.5.1

2) -ad. = -adamantan

#### 3.5.3 Hydrostannierungsversuche

In den Versuchen 112-115 werden Hydrostannierungen der beiden Olefine mit einigen Zinnhydriden durchgeführt, um die Charakterisierung der zinnorganischen Nebenprodukte zu überprüfen. Schema 3.27 zeigt eine allgemeine Reaktionsgleichung.



Schema 3.27 Hydrostannierung von aktivierten Olefinen

V. 112-115: Bei der Umsetzung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  mit MMA bei  $-78^\circ\text{C}$  in Gegenwart von 9-BBN erhält man quantitativ und ohne in den vom Rohprodukt angefertigten Spektren ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{119}\text{Sn}$ -NMR) erkennbare Nebenprodukte 3-(Di-n-butylchlorostannyl)-propansäuremethylester (V. 112). Bei der analogen Umsetzung mit  $\text{Bu}_2\text{SnHOAc}$  erhält man ebenfalls das Hydrostannierungsprodukt, allerdings auch Zerfallsprodukte, die aus dem gemischten Hydrid oder dem Addukt stammen können (20 % Umsatz zum Addukt, V. 113). Bei Umsetzung von Tri-n-butylzinnhydrid bei Raumtemperatur in Gegenwart von 9-BBN erhält man nahezu quantitativ das Hydrostannierungsprodukt (V. 114). Dagegen zeigte die Umsetzung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  mit Methacrylnitril nach 24 h nur einen geringen Umsatz (14 %), auch nach weiteren 24 h war keine Veränderung mehr feststellbar. Hier zeigt sich die unterschiedliche Reaktivität der beiden Alkene (Überblick: siehe Tab. 3.11)

Tab. 3.11 Hydrostannierungsversuche

V. Nr.	Olefin	Zinnhydrid	Ausbeute/%
112	MMA	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	95
113	MMA	$\text{Bu}_2\text{SnHOAc}$	20
114	MMA	$\text{Bu}_3\text{SnH}$	98
115	MN	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	14



Interessant bei den Addukten der Zinnhydride an MMA ist die Beobachtung, daß die  $^{13}\text{C}$ -Signale für die beiden Butylgruppen unterschiedlich sind, besonders deutlich ist dies für das C-Atom direkt am Zinn. Eine Erklärung hierfür ist die Koordination des Zinn-Atoms mit einem Sauerstoff der Ester-Funktion, dadurch entsteht ein Fünfring, mit einer Butylgruppe oberhalb und der anderen unterhalb der Ringebene. Da diese Seiten unterschiedlich sind (auf einer Seite befindet sich die Methylgruppe, auf der anderen entsprechend ein Proton), sind die Butylgruppen magnetisch nicht äquivalent.

Ausgehend von der Annahme, daß dies ein temperaturabhängiges Phänomen ist und oberhalb einer bestimmten Temperatur die Koordination aufgebrochen werden kann, wurden NMR-Experimente mit erhöhter Meßtemperatur durchgeführt. Jedoch konnte in dem Temperaturbereich, der durch den experimentellen Aufbau vorgegeben ist, keine Veränderung festgestellt werden.

Analoge Beobachtungen wurden von **Thiele** bei der Hydrostannierung von Alkinolen gemacht: Hydrostannierungsprodukte, die in C1-Position einen Substituenten (z. B. Methyl, Phenyl) besitzen, zeigen aufgrund einer intramolekulare Koordination unterschiedliche Butylgruppen. Bei der in Bild 3.4 gezeigten Verbindung konnte durch NMR-Experimente nachgewiesen werden, daß die Koordination bei erhöhter Temperatur aufgebrochen wird. Über die im Experiment bestimmte Koaleszenztemperatur  $T_c$  ( $309 \pm 2 \text{ K}$ ) wurde die Energie dieser Barriere berechnet ( $\Delta G(T_c) = 64,2 \pm 0,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [48].

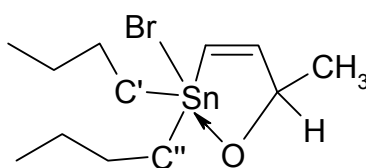


Bild 3.4 3-(Bromo-di-n-butylstannyl)-1-methyl-prop-2-enol

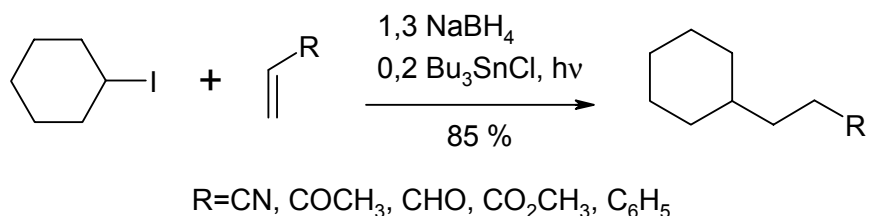
#### 3.5.4 Diskussion zur Giese-Reaktion

Allgemein kann man zu den hier durchgeführten Giese-Reaktionen sagen, daß man aufgrund der im Vergleich zu  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  höheren Reaktivität noch wesentlich vorsichtiger vorgehen muß, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Nicht allein die Zutropfgeschwindigkeit ist ein wesentlicher Faktor, sondern auch der Verdünnungsgrad. Bei zu niedriger Hydrid-Konzentration erhält man zwar bessere Verhältnisse von Giese-Addukt zu Hydrostannierungsprodukt, aber die Ausbeuten nehmen stark ab.

Sehr gute Ausbeuten erhält man nur für die Hydrostannierungsprodukte, jedoch gelang es bei einigen Reaktionen, die Giese-Addukte in mäßigen bis guten Ausbeuten zu erhalten (z. B. V. 84, 86, 90, 106). Es gelang in verschiedenen Optimierungsversuchen, ein sehr gutes Verhältnis von Giese-Produkt zu Hydrostannierungsprodukt zu erhalten. Es ist durchaus denkbar, daß bei weiterer Optimierung (z. B. Verwendung eines geeigneten Initiators) die Ausbeuten gesteigert werden können.

Wie auch bei der Verwendung von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  hat es sich gezeigt, daß ausschließlich Iodalkane gute Ausbeuten erbringen. Bei den hier vorgestellten Versuchen mit Bromalkanen ergab sich, daß entweder nur das Hydrostannierungsprodukt entstand oder in einem sehr hohen Anteil.

Bei ähnlichen Reaktionen mit Tri-n-butylzinnhydrid werden mit terminalen und internen Olefinen z. T. hohe Ausbeuten erreicht, vorteilhaft sind dabei Systeme, die durch Einsatz katalytischer Mengen der Zinnverbindung eine niedrige Hydridkonzentration gewährleisten, wie im folgenden Beispiel dargestellt (Schema 3.28). Im allgemeinen können bei sorgfältiger Optimierung Ausbeuten von 62-95 % erreicht werden [34].



Schema 3.28 Giese-Reaktion mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  aus  $\text{Bu}_3\text{SnCl}/\text{NaBH}_4$ [34]

### 3.6 Zusammenfassung

Die Reduktion von Iod- und Bromalkanen gelingt mit guten bis sehr guten Ausbeuten, wie für primäre, sekundäre und tertiäre Halogenide gezeigt wurde. Ein deutlicher Reaktivitätsunterschied im Fall von 7,7-Dichlornorcaran: Das geminale Dichlorid wurde mit deutlich niedrigeren Ausbeuten umgesetzt. Sehr gut verliefen reduktive Cyclisierungen, wobei sich bei der Umsetzung von 6-Brom-1-hexen herausstellte, daß der Wasserstofftransfer vom Zinnhydrid auf das Alkylradikal in den meisten Fällen wesentlich schneller war als die intramolekulare Cyclisierungsreaktion. Bei der reduktiven Cyclisierung von 2-Iodphenyl-allylether traten aber keine Nebenprodukte auf. Aus ungeklärten Gründen gelang die Cyclisierung des entsprechenden Propargylethers nicht mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ , sondern nur mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ . Auch wurden nur Spuren eines Hydrostannierungsproduktes gefunden, scheinbar ist der Propargylether wesentlich unreaktiver in den Umsetzungen mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ .

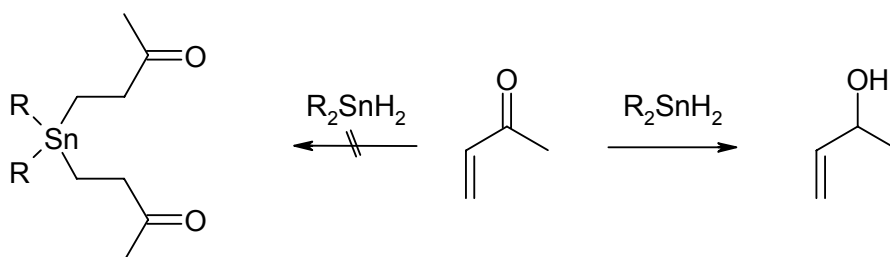
Die Ringerweiterung zu Troponen gelang mit guten Ausbeuten. Interessant ist dabei, daß die Reaktionen mit  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  unter wesentlich mildereren Bedingungen als die in der Literatur durchgeführt wurden.

Obwohl die intramolekulare Addition an eine C,C-Doppelbindung durchaus sehr gute Ergebnisse erbrachte, verliefen die intermolekularen Reaktionen (Giese-Reaktion) zum Teil problematisch. Allerdings ist bekannt, daß bei der Giese-Reaktion (meist mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  durchgeführt) viele Parameter eine Rolle spielen und die Experimente äußerst sorgfältig optimiert werden müssen (s. Abschnitt 3.1). Bei Reaktionen in Gegenwart von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , das in der Reaktivität von gemischten Hydriden  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  übertroffen wird, treten häufig Nebenprodukte auf. In diversen Optimierungsversuchen gelang es, die Hydrostannierung zu unterdrücken, jedoch auf Kosten der Ausbeute. Von diesen Experimenten ausgehend, sollte es durch Auswahl geeigneter Radikalinitiatoren möglich sein, die Ausbeute wesentlich zu verbessern.

## 4. Reaktionen von Carbonylverbindungen

### 4.1 Einführung

Kurz nach der Entdeckung, daß Zinnhydride an C,C-Mehrfachbindungen addieren (Hydrostannierung), versuchten **Kuivila et al.** durch Hydrostannierung von Methylvinylketon mit Organozinnhydriden eine Zinnverbindung zu synthetisieren, die in zwei Seitenketten je eine Carbonylgruppe trägt. Auf diese Weise sollte eine Möglichkeit geschaffen werden, Zinn-Heterocyclen zu synthetisieren. Allerdings wurde ein gänzlich unerwartetes Produkt erhalten: Durch Reduktion der C,O-Doppelbindung ist der ungesättigte Alkohol mit einer Ausbeute von 59 % entstanden (s. Schema 4.1).



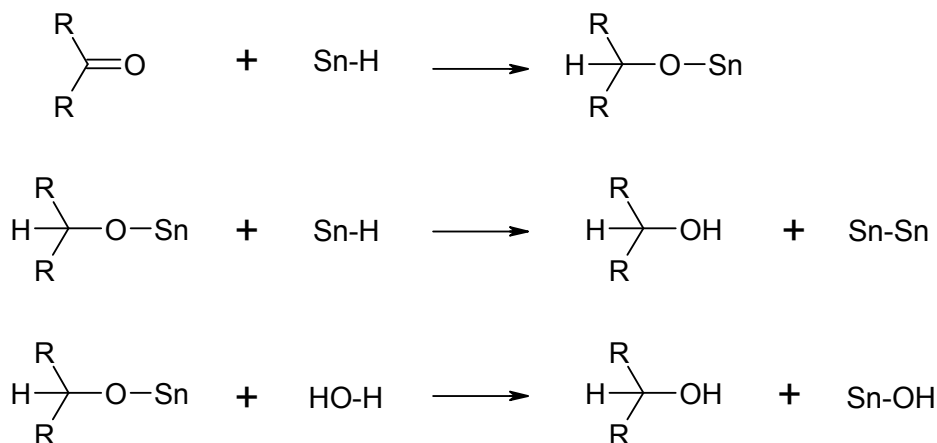
Schema 4.1 Hydrostannierung ungesättigter Carbonylverbindungen

Bei weiteren Experimenten mit gesättigten und ungesättigten Carbonylverbindungen wurde die Beobachtung gemacht, daß dieses Ergebnis reproduzierbar auf andere Substrate übertragen werden kann. Die Autoren haben aber keinen Mechanismus vorgeschlagen. Allerdings wurde ausgeschlossen, daß die Dissoziation des Hydrids ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist, da die Reaktionsgeschwindigkeit auch sehr stark von der zu reduzierenden Carbonylverbindung abhängt; z.B. reagiert Diphenylzinnhydrid sehr langsam mit Campher, mit Benzaldehyd jedoch sehr schnell in einer exothermen Reaktion [53].

Inzwischen ist bekannt, daß diese Reduktionen sowohl radikalisch als auch polar verlaufen können, abhängig von den Reaktionsbedingungen. Die Reaktion wird durch Lewis-Säuren wie  $ZnCl_2$  oder  $PtCl_4$  katalysiert, die einen polaren Mechanismus einleiten. Durch Radikal-Initiatoren wie AIBN oder Licht kann eine radikalische Reaktion bewirkt werden [7, 33, 54]. Es gibt Hinweise darauf, daß beide Mechanismen parallel ablaufen können [55]: Bei

Reduktionen in Gegenwart von m-Dinitrobenzol wurde nur eine teilweise Inhibierung festgestellt. Bei rein radikalischem Mechanismus wäre die Reaktion in größerem Maße beeinflusst worden, bei einer polaren Reaktion wäre kein Einfluß zu erwarten.

Unabhängig davon, ob die Reduktion radikalisch oder ionisch verläuft, ist folgender Mechanismus anerkannt: Durch Übertragung eines Wasserstoffatoms auf den Kohlenstoff und des Stannylrestes auf den Sauerstoff erhält man ein Zinnalkoxid, das durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Zinnhydrid oder mit Wasser zum Alkohol umgewandelt wird (s. Schema 4.2). Wird mit Wasser hydrolysiert, benötigt man also nur ein Äquivalent des Zinnhydrids. Aldehyde sind dabei reaktiver als Ketone, ähnliche Reaktionen an Estergruppen sind bekannt, benötigen aber drastischere Reaktionsbedingungen als Ketone. Im allgemeinen erfolgt eine Hydrostannolyse der Alkyl-Sauerstoffbindung anstelle einer Reduktion [33, 54].



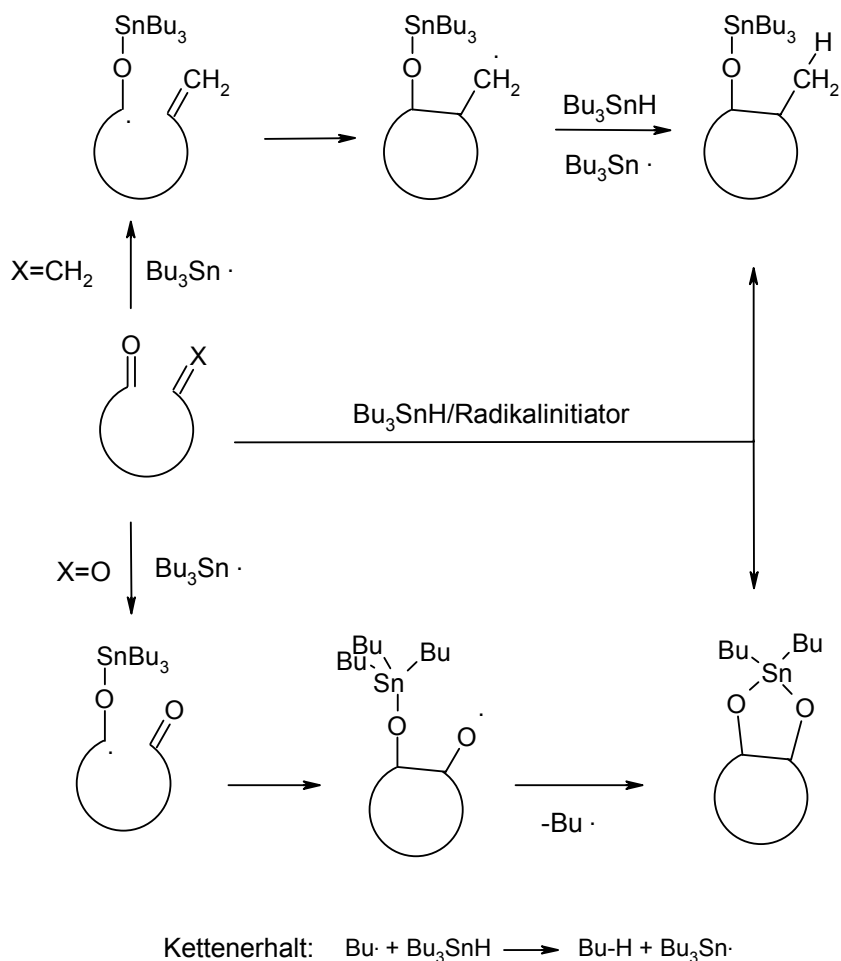
Schema 4.2 Reduktion von Carbonylverbindungen

Ein Hinweis auf die Reaktivität von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  in Umsetzungen mit Carbonylverbindungen geben **Uemura et al.**: Bei der Reduktion von 1-Phenyl-2-phenylseleno-1-propanon mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  wurde ein Umsatz von 68 % erzielt (10 % reduziert zum Alkohol, bei 58 % wurde die Selenophenyl-Gruppierung abgespalten), in Gegenwart eines Radikalinhibitors (p-Dinitrobenzol) erfolgte ein Umsatz von 9 % [56]. Der deutliche Umsatzrückgang kann nur dadurch erklärt werden, daß der Inhibitor die Reaktion stark negativ beeinflusst.

**Beckwith** sowie **Enholm et al.** haben sich mit der Reaktion von Enonen und Enalen mit Zinnhydriden, wie z.B. Tri-n-butylzinnhydrid, beschäftigt [57]. Im Fall

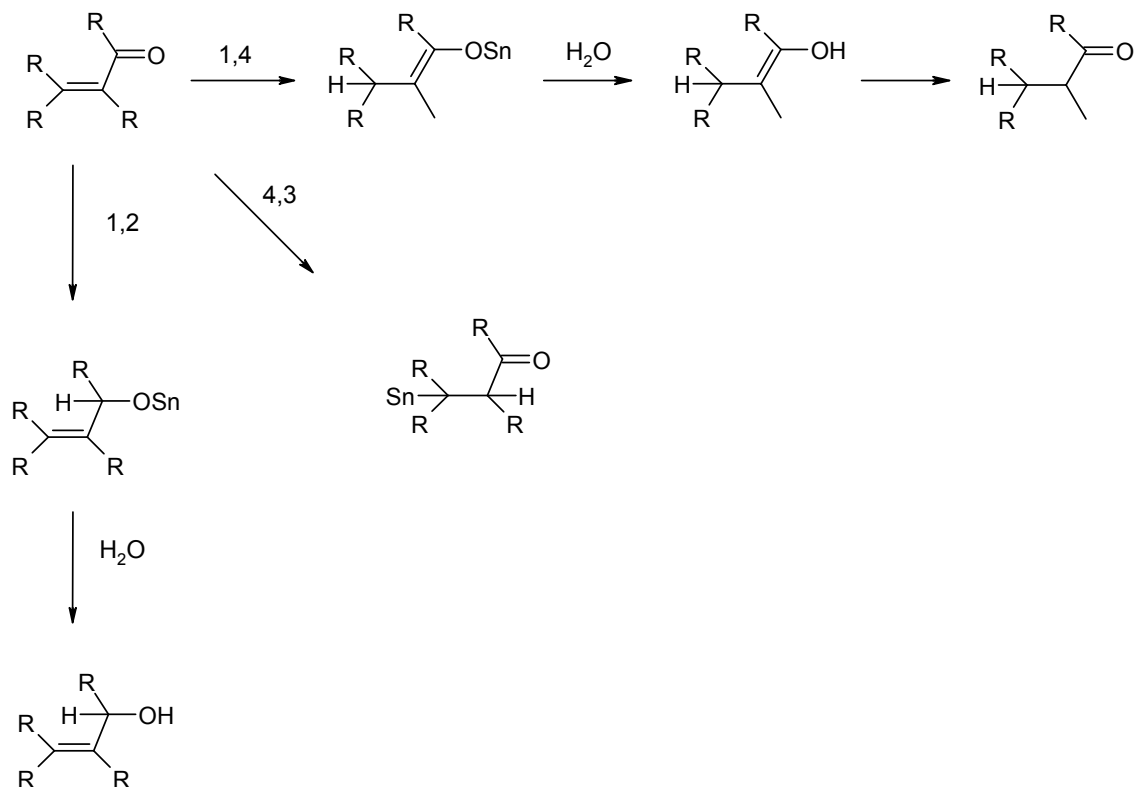
#### 4. Reaktionen von Carbonylverbindungen

der einfach ungesättigten Carbonylverbindungen ( $\delta,\epsilon$ -Position der Doppelbindung) wurde eine selektive Cyclisierung zu Cyclopentanol erreicht. Eine Ausweitung dieser Reaktion auf 1,5- und 1,6-Dicarbonyle sollte zu ähnlichen Ergebnissen führen, jedoch wurde von **Fu et al.** gezeigt, daß in dem Fall nicht das Tri-n-butylstannyl-Radikal der Kettenträger ist, sondern ein Butylradikal (s. Schema 4.3 [58]).

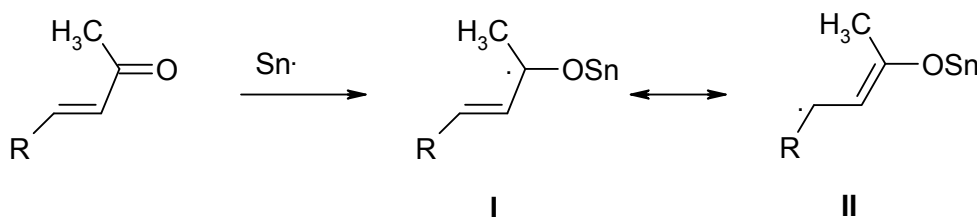


Schema 4.3 Reaktion von Dicarbonylverbindungen und Enalen [57, 58]

Ungesättigte Carbonylverbindungen können prinzipiell auf unterschiedliche Art und Weise reagieren: Es kann eine 1,2-Addition des Zinnhydrids an die Carbonylfunktion erfolgen oder aber eine 1,4-Addition an das konjugierte System, seltener ist die 4,3-Addition, wie sie bei Methylvinylketon und Triphenylzinnhydrid vorkommt (s. Schema 4.4 [33]).

Schema 4.4 Reaktion von Zinnhydriden an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen

Aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen entstehen durch Reaktion mit Stannyl-Radikalen O-Stannylketyle, die durch Resonanz mit der Doppelbindung stabilisiert werden (s. Schema 4.5). Es wurde durch Berechnung der Spindichte gezeigt, daß sich 50 % der Radikaldichte am  $\beta$ -Kohlenstoffatom befindet und der Rest sich auf den Carbonyl-Kohlenstoff und den Carbonyl-Sauerstoff aufteilt [59].



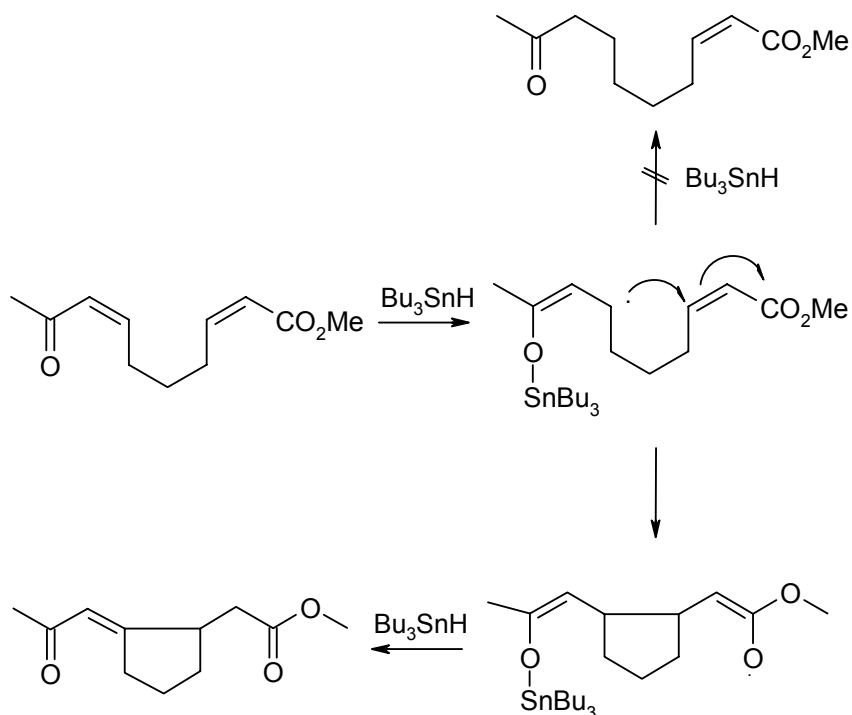
Schema 4.5 Entstehung von O-Stannylketylen

Diese Stannylketylen können als nucleophile Radikale ein elektronenarmes Alken angreifen, ähnlich wie die aus Halogenalkanen entstandenen Alkylradikale bei der Giese-Reaktion. Liegen in einem Molekül mit genügend Abstand zueinander beide Gruppierungen vor, kann dies intramolekular unter Cyclisierung erfolgen. Im folgenden Beispiel (Schema 4.6) wird dies an einer

## 4. Reaktionen von Carbonylverbindungen

---

Beispielreaktion verdeutlicht, die von **Enholm et al.** durchgeführt wurde [59, 60].



Schema 4.6 Bildung eines Stannylketylradikals und intramolekulare Reaktion

Weiterhin nutzen **Enholm et al.** derartige Stannylketylyle zur Darstellung von Stannylenolaten, die anschließend mit verschiedenen Elektrophilen (z. B. Aldehyde, Alkylhalogenide) umgesetzt werden können, und so eine weitere Möglichkeit zur Bildung von C,C-Verknüpfungen darstellen [61, 62].

### 4.2 Reduktion von Aldehyden

Es werden einige aromatische Aldehyde beispielhaft reduziert, die in ortho- oder para-Position mit einer Hydroxy- bzw. einer Methoxy-Funktion substituiert sind.

V. 116-117: Die Umsetzung von Salicylaldehyd mit zwei Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  erbringt nach hydrolytischer Aufarbeitung ein Gemisch von Saligenin und zinnorganischen Nebenprodukten (Ausbeute: 31 %). Verzichtet man auf



die Hydrolyse und reinigt den Rückstand durch Säulenchromatographie, erhält man Saligenin (Salicylalkohol) mit 59 % Ausbeute (V. 116+117).

V. 118-120: Ähnlich erhält man für die Umsetzung von o-Anisaldehyd bei hydrolytischer Aufarbeitung ein Gemisch aus Alkohol und zinnorganischen Nebenprodukten (Ausbeute Alkohol ca. 61 %), nach Wiederholung und chromatographischer Aufarbeitung jedoch eine Ausbeute von 87 % an o-Anisalkohol (V. 118, 119). Eine Wiederholung dieser Reaktion in n-Hexan führt nach kurzer Zeit zur Bildung eines weißen Niederschlags. Eine Untersuchung von Niederschlag und verbliebener Lösung ergibt, daß beides aus einem Gemisch von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  und o-Anisalkohol besteht. Dabei enthält der Niederschlag Alkohol und Zinnverbindungen im Verhältnis 1:0,5, der aus der Hexan-Lösung gewonnene Rückstand im Verhältnis 1:1,3 (V. 120).

V. 121-122: Bei der Reduktion von p-Anisaldehyd erhält man bei hydrolytischer Aufarbeitung wie bei den Versuchen mit o-Anisaldehyd und Salicylaldehyd eine mittelmäßige Ausbeute, das so erhaltene Gemisch enthält p-Anisalkohol und zinnorganische Verbindungen (Ausbeute 57 %). In diesem Fall wird die Ausbeute durch eine andere Aufarbeitung nicht gesteigert, es gelingt p-Anisalkohol mit einer Ausbeute von 47 % zu isolieren (V. 121, 122).

Tab. 4.1 Übersicht Aldehyde

V. Nr.	Edukt	Ausbeute %
116	Salicylaldehyd	31
117	Salicylaldehyd	59
118	o-Anisaldehyd	61
119	o-Anisaldehyd	87
120	o-Anisaldehyd	n.b. (Ums. 100 %)
121	p-Anisaldehyd	57
122	p-Anisaldehyd	47

### 4.3 Reduktion von Ketonen

Es wurden zwei Ketone ausgewählt, die zunächst einzeln reduziert und dann später in einer Konkurrenzreaktion verglichen werden sollen: Butyrophenon und  $\omega$ -Methoxyacetophenon, die sich nur durch ein Sauerstoff-Atom anstelle einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe in der Seitenkette unterscheiden.

V. 123-126: Die Reduktion von Butyrophenon erbringt bei hydrolytischer Aufarbeitung 1-Phenylbutanol mit einer Ausbeute von 79 %. Die Wiederholung dieses Versuches mit säulenchromatographischer Aufarbeitung bestätigt dieses Ergebnis (70 % Ausbeute, V. 123, 124). Ähnliche Ausbeuten erhält man bei der Reduktion von  $\omega$ -Methoxyacetophenon zu 1-Phenyl-2-methoxyethanol (V. 125, 126), bei hydrolytischer Aufarbeitung erhält man ein Gemisch, das den Alkohol mit einer Ausbeute von 65 % enthält, bei Isolierung durch SC erzielt man 77 %.

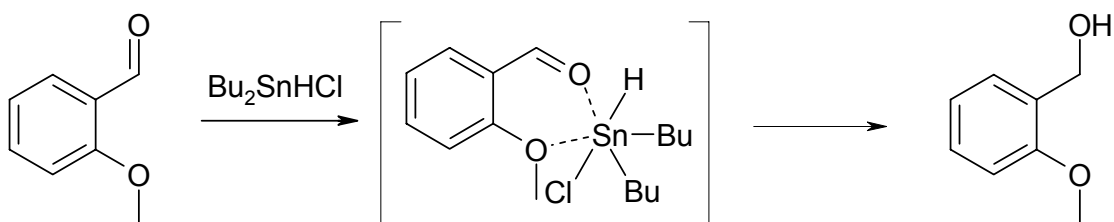
Tab. 4.2 Übersicht Ketone

V. Nr.	Edukt	Ausbeute %
123	Butyrophenon	79
124	Butyrophenon	70
125	$\omega$ -Methoxyacetophenon	65
126	$\omega$ -Methoxyacetophenon	77

### 4.4 Konkurrenzexperimente

**Ooi et al.** machten bei Konkurrenzreaktionen die Beobachtung, daß Carbonylverbindungen, die in  $\beta$ -Position eine Alkoxy-Gruppe besitzen, in Gegenwart einer Lewis-Säure bevorzugt von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  reduziert werden [63]. Da  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  sowohl Hydrid als auch Lewis-Säure ist, kann man annehmen, daß auch hier die Produktbildung durch Koordination positiv beeinflusst wird, ohne daß zusätzlich eine Lewis-saure Verbindung zugesetzt werden muß. Um dies zu überprüfen, werden modellhaft Konkurrenzexperimente mit entsprechend substituierten Aldehyden und Ketonen durchgeführt: Mit o- und p-Anisaldehyd bzw. mit Butyrophenon und  $\omega$ -Methoxyacetophenon. Es ist zu erwarten, daß in

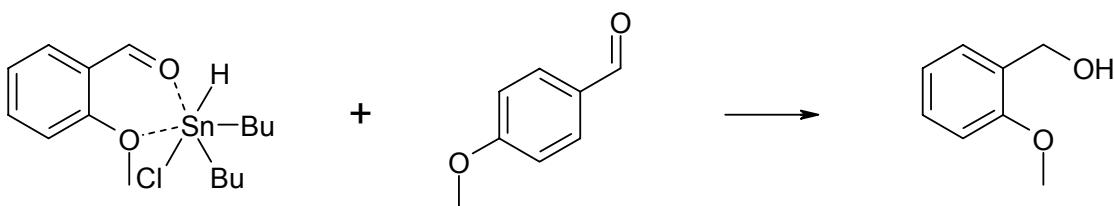
den Fällen, in denen eine Koordination möglich ist (s. Schema 4.7), diese Substrate bevorzugt reduziert werden.



Schema 4.7 Koordination an o-Anisaldehyd

### Versuche zur Koordination

Im folgendem Schema (Schema 4.8) werden die konkurrierenden Reaktionen dargestellt, zunächst für die Aldehyde. In Schema 4.9 wird die Konkurrenz für die Ketone gezeigt.



Schema 4.8 Konkurrenzreaktion bei Methoxysubstituierten Aldehyden

V. 127, 128, 130, 132: Zunächst wird eine Mischung der miteinander konkurrierenden Aldehyde im Verhältnis 1:1 mit 2 Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  umgesetzt. Erwartet wird, daß der Umsatz der Aldehyde 50 % nicht überschreitet, da davon ausgegangen wird, daß zwei Äquivalente des Zinnhydrids benötigt werden, um die C,O-Doppelbindung zu reduzieren. Jedoch wird festgestellt, daß man nur ein Äquivalent benötigt, um die entsprechenden Alkohole zu erhalten, so daß in diesen Fällen vollständiger Umsatz der Carbonylverbindungen zu beobachten ist (V. 127, 128, 130, 132). Das zweite benötigte Wasserstoffatom wird wahrscheinlich aus dem Lösungsmittel (Toluol) abstrahiert, vermutlich ist das intermediär (als Addukt aus Carbonylgruppe und Zinnhydrid, vgl. Schema 4.2) gebildete Dibutylchlorzinnalkoxid so instabil, daß es sich spontan zersetzt. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß in keinem der in dieser Arbeit ohne Hydrolyse durchgeführten Versuche mit Carbonylverbindungen ein entsprechendes Alkoxid beobachtet wurde, weder bei den Versuchen mit Toluol noch bei denen, die in Hexan durchgeführt wurden.

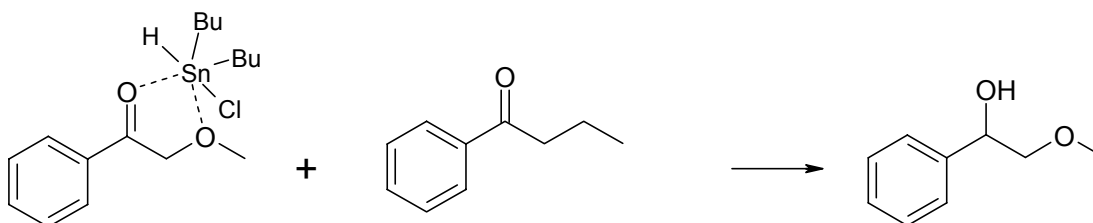
#### 4. Reaktionen von Carbonylverbindungen

---

V. 129: Setzt man dagegen die Gemische mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  im Verhältnis 1:0,5 um, kann man im Fall der Aldehyde eine deutliche Bevorzugung des ortho-substituierten Aldehyds erkennen; so erhält man bei der Umsetzung von o- und p-Anisaldehyd in Toluol ein Gemisch, das neben zinnorganischen Produkten o-Anisalkohol, o-Anisaldehyd und p-Anisaldehyd enthält, das Verhältnis der Aldehyde beträgt 1:5. Es erfolgt zwar kein vollständiger Umsatz, aber ausschließlich der o-Aldehyd wurde reduziert.

V. 131: Bei Wiederholung dieser Reaktion in Hexan (mit 1,3 Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ ) erhält man ein Gemisch aus o- und p-Anisalkohol sowie p-Anisaldehyd. In diesem Fall wurde der ortho-Aldehyd zwar vollständig umgesetzt, allerdings auch Teile des p-Aldehyds. Das Verhältnis von o- zu p-Anisalkohol beträgt 3:1. Auch hier wurde einer der Hydrid-Menge äquivalente Menge der beiden Carbonylverbindungen umgesetzt.

Das folgende Schema 4.9 zeigt die der Produktbildung zugrunde liegende Koordination bei der Reduktion eines Gemisches aus Butyrophenon und  $\omega$ -Methoxyacetophenon.



Schema 4.9 Konkurrenzreaktion für Ketone

V. 133-135: Im Fall der Ketone ist die Selektivität noch deutlicher, außerdem wird mehr als 1 Äquivalent Zinnhydrid benötigt, um die Reduktion durchzuführen. So erhält man bei der Umsetzung eines Gemisches der beiden Ketone mit zwei Äquivalenten  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  nach hydrolytischer Aufarbeitung ein Rohproduktgemisch, das sich aus 2-Methoxy-1-phenylethanol sowie Butyrophenon und  $\omega$ -Methoxyacetophenon zusammensetzt. Es wird kein 1-Phenyl-butanol gebildet (V. 133). Bei entsprechender Umsetzung mit der halben Menge Zinnhydrid erhält man ohne Hydrolyse ein Rohproduktgemisch, das weder 1-Phenyl-butanol noch  $\omega$ -Methoxyacetophenon enthält, sondern nur 2-Methoxy-1-phenylethanol und Butyrophenon (V. 134). Wird diese Reaktion in

Hexan wiederholt, erhält man wiederum ein Gemisch, das aufgrund unvollständiger Umsetzung noch  $\omega$ -Methoxyacetophenon enthält, in keinem dieser Versuche wird die Bildung von 1-Phenyl-butanol beobachtet, obwohl man bei der alleinigen Umsetzung von Butyrophenon eine Ausbeute von über 70 % erzielen konnte (V. 135).

Die nachstehende Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente. Bei der Umsetzung der Aldehyde zeigt sich, daß die Bildung von o-Anisalkohol leicht bevorzugt wird, während die Ketone eine deutliche Selektivität aufweisen: Ausschließlich 2-Methoxy-1-phenylethanol wird gebildet.

Tab. 4.3 Übersicht Konkurrenzexperimente

V. Nr.	Äq. Hydrid (pro I+II)	Edukt		Umsatz %	Produktverteilung	
		I	II		I	II
127	1	A	B	100	50	50
128	1	A	B	100	50	50
129	0,5	A	B	80	n. b.	100
130 <sup>1)</sup>	1	A	B	100	50	50
131 <sup>1)</sup>	0,65	A	B	100	25	75
132 <sup>1)</sup>	1	A	B	100	50	50
133	1	C	D	84 <sup>2)</sup>	n. b.	100
134	1	C	D	100	n. b.	100
135 <sup>1)</sup>	0,5	C	D	75	n. b.	100

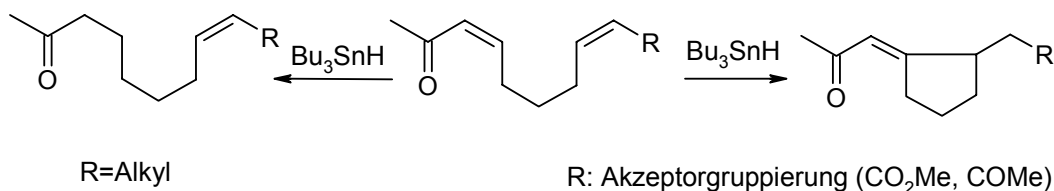
A: p-Anisalkohol  
 B: o-Anisalkohol  
 1: Hexan als Lösungsmittel  
 C: 1-Phenylbutanol  
 D: 1-Methoxy-2-phenylethanol  
 2: Isolierte Ausbeute

### 4.5 Cyclisierung von ungesättigten Dicarbonylverbindungen

Es soll anhand der von **Enholm et al.** durchgeführten Cyclisierung von Dienonen (s. Kapitel 4.1) geprüft werden, ob diese Reaktionen auch mit gemischten Hydriden  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  durchführbar sind. Beispielhaft werden drei Verbindungen umgesetzt: 7-Oxo-5-octenal, Undeca-3,8-dien-2,10-dion und 9-Oxo-deca-2,7-diensäuremethylester. Im Fall des Aldehyds sind mehrere Reaktionen denkbar, z. B. die Reduktion des Aldehyds, der Doppelbindung oder aber eine Cyclisierung zu einem Carba- oder Heterocyclus. Bei den Dienonen wird die Cyclisierung erwartet oder eine Reduktion der mit der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppierung konjugierten  $\text{C},\text{C}$ -Doppelbindung, wie sie **Enholm et al.** bei der Reaktion von Tributylzinnhydrid mit 2-Oxo-3,8-tetradecadien erzielten [60].

#### Versuche zur Umsetzung von Dienonen

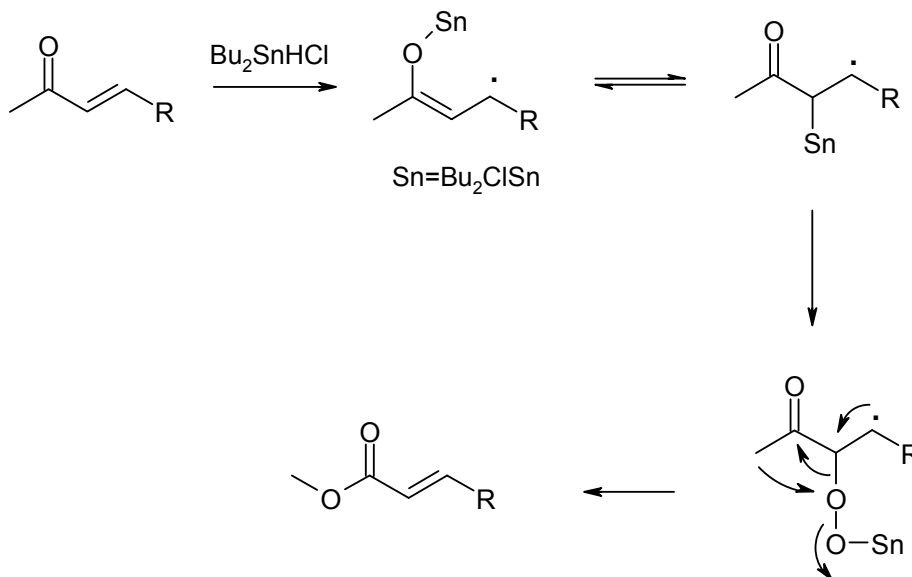
Im folgenden Schema wird die erwünschte Cyclisierungsreaktion dargestellt. Eine mögliche Nebenreaktion, die Reduktion einer Doppelbindung, wurde von **Enholm et al.** nur bei nicht akzeptorsubstituierten Dienonen beobachtet ( $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$ ).



Schema 4.10 Cyclisierung nach **Enholm et al.**

V. 136-139: Die Umsetzungen von 9-Oxo-decadiensäuremethylester (vgl. Schema 4.10,  $\text{R}=\text{CO}_2\text{Me}$ ) mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  in unterschiedlichen Verhältnissen erbringen unabhängig von der Hydrid-Menge ähnliche Ergebnisse: Es kommt nicht zur Cyclisierung, sondern zu einem unerwarteten und zunächst nicht identifizierbaren Produkt (z.B. V. 136: Ausbeute Reinprodukt 40 %, Umsatzgrad 100 %). Mehrere NMR-Experimente, gestützt von Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie, deuten auf den symmetrischen 2,7-Nonadiensäuremethylester. Eine mögliche Erklärung für die Bildung dieses Produktes ist in Schema 4.11 dargestellt: Nach Bildung des Enolats kann Tautomerie erfolgen [64]. Denkbar wäre, daß bei diesem Schritt (oder nachfolgend) Sauerstoff eingebaut wird und

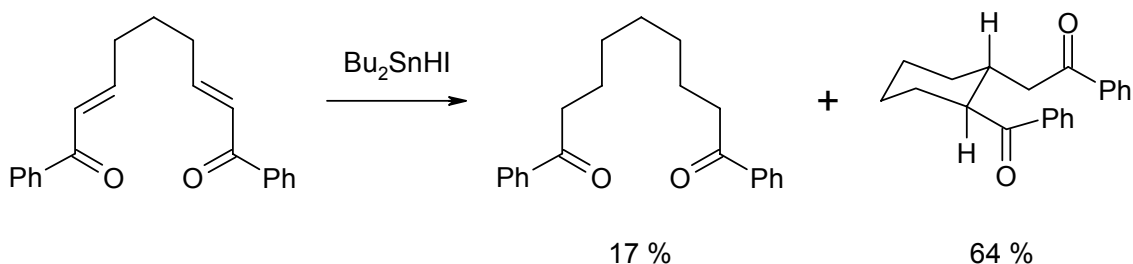
auf diese Weise ein Peroxid entsteht. Von diesem Intermediat ausgehend ist eine Umlagerung zum Ester vorstellbar, vergleichbar einer Bayer-Villiger-Oxidation. Der Sauerstoff kann in Restmengen im Lösungsmittel, in den Edukten oder im Argon enthalten sein. Diese Hypothese müßte durch eine Reihe weiterer Experimente näher untersucht werden.



Schema 4.11 Möglicher Mechanismus zur Bildung von 2,7-Nonadiensäuremethylester

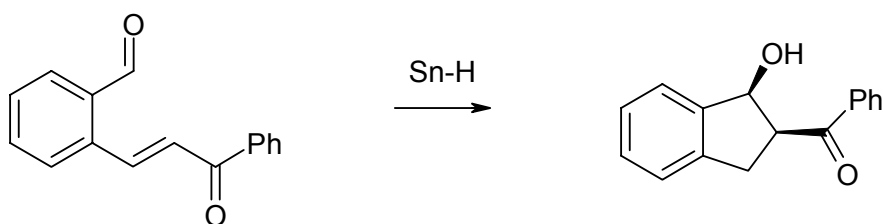
V. 140: Setzt man den Ester dagegen mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  um, erhält man bei einem Umsatz von 95 % die erwartete cyclisierte Verbindung, *trans*-2-(2'-oxopropyl)-cyclopentylessigsäuremethylester.

V. 141-142: Verwendet man Undeca-3,8-dien-2,10-dion, so gewinnt man je nach Hydrid-Menge Undeca-2,10-dion (50 % Umsatz und Ausbeute, bei einem Äquivalent  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ , V. 141) oder 10-Hydroxy-undecan-2-on (21 % Ausbeute, drei Äquivalente  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ , V. 142). Beide Enon-Funktionen werden also bei Verwendung eines Äquivalents Hydrid durch 1,4-Addition reduziert, bei dreifachem Überschuß wird außerdem eine Carbonylfunktion zum Alkohol reduziert. Ähnliches haben auch **Baba et al.** beobachtet, allerdings als Nebenprodukt bei der in Schema 4.12 dargestellten Reaktion [65].



Schema 4.12 Reaktion von 1,9-Dioxo-1,9-diphenyl-nona-2,7-dien mit  $\text{Bu}_2\text{SnHl}$

V. 143: Die Reaktion von 7-Oxo-5-octenal (V. 143) erbringt ein Produktgemisch bei vollständigem Umsatz des Eduktes. Eine eindeutige Identifizierung ist nicht möglich und auch nach Reinigung durch SC kann das Gemisch nicht vollständig getrennt werden. Die Lage der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutet allerdings auf eine cyclische Verbindung. Gestützt wird dies auch dadurch, daß **Baba et al.** bei ähnlichen Reaktionen eine Cyclisierung nach Schema 4.13 erreicht haben, aber mit relativ niedrigen Ausbeuten, mit  $\text{Bu}_2\text{SnHl}$ : 43 %, mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ : 21 %, mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  ist keine Ausbeute angegeben, es ist eine komplexe Mischung entstanden [65].



Schema 4.13 Cyclisierung eines Substrats mit Enon- und Formyl-Funktion

#### 4.6 Zusammenfassende Diskussion

In der Annahme, daß es sich um radikalisch ablaufende Reaktionen handelt, wurden Reaktionsbedingungen gewählt, die radikalische Reaktionen fördern. Die hohen Ausbeuten sowie die von **Uemara et al.** veröffentlichten Ergebnisse (s. Abschnitt 4.1, [56]) deuten darauf hin, daß diese Annahme gerechtfertigt ist.

Aldehyde und Ketone lassen sich mit guten bis sehr guten Ausbeuten reduzieren. Ähnliche Ergebnisse berichteten **Davies et al.** für die Reduktion von Acetophenon: Mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  wurden 84 % und mit  $\text{Bu}_2\text{SnHOAc}$  68 %



Ausbeute an Alkohol erzielt [18]. Mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  können Aldehyde und Ketone zwar auch mit sehr guten Ausbeuten reduziert werden, allerdings werden in der Regel weit drastischere Reaktionsbedingungen benötigt mit Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  und Radikalinitiatoren [33]. Mit den gemischten Zinnhydriden hat man ein Reduktionsmittel, das unter wesentlichen mildereren Bedingungen gute Ausbeuten liefert.

Die höchsten Ausbeuten wurden bei den Verbindungen erzielt, die in  $\beta$ -Position eine Methoxygruppe haben, allerdings ist dies aufgrund der geringen Zahl an Substraten nicht aussagekräftig. Eine wesentlich ausgiebigere Studie wäre nötig, um die Reduktion von Carbonylverbindungen und den Einfluß von Substituenten zu untersuchen.

Die Reaktion ungesättigter Carbonylverbindungen mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  erbrachte völlig andere Ergebnisse als die von **Enholm et al.** durchgeführten Versuche zur Cyclisierung von Dienonen mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ . Während dort nur im Fall nicht aktivierter C,C-Doppelbindungen Reduktionen ohne Cyclisierung beobachtet wurden, ist bei der Umsetzung mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  keine Cyclisierung zu beobachten. Statt dessen erfolgt im Fall des Dienons eine Reduktion und im Fall des Estersubstituierten Diens scheinbar die Umwandlung des Ketons in einen Methoxyester mit einem Umsatz von 100 %. Dieser Befund kann mechanistisch nicht erklärt werden, jedoch wurde diese Reaktion reproduzierbar wiederholt.

Die Tatsache, daß hier keine Cyclisierungen erfolgten, läßt sich damit erklären, daß die Wasserstoff-Übertragung vom Zinnhydrid auf das primär entstandene Radikal wesentlich schneller verläuft als eine Cyclisierung (s. Schema 4.6). Dies spricht für eine wesentlich höhere Reaktivität von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  in Radikalreaktionen verglichen mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ . Bei der Umsetzung von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  mit diesen Dienonen wurden nur im Fall von nicht-akzeptorsubstituierten Olefinen Reduktionsprodukte gefunden. Ähnliche Gründe spielen bei den in Abschnitt 3.5 beschriebenen Giese-Reaktionen eine große Rolle.

Die Reinigung durch Säulenchromatographie ohne vorherige Hydrolyse hat sich als zufriedenstellend erwiesen. Durch Hydrolyse kam es zu Ausbeuteverlusten, ohne daß eine ausreichende Abtrennung der zinnorganischen Nebenprodukte erfolgte. Die Aldehyde erwiesen sich wie erwartet als reaktiver als die Ketone.

### 5. Reduktive Aminierung

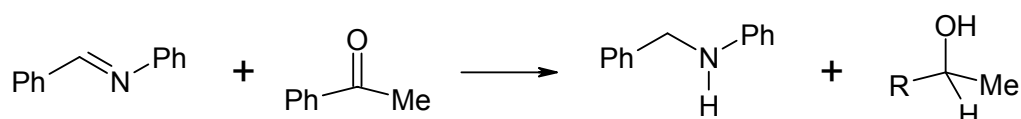
#### 5.1 Einführung

Die reduktive Aminierung von Carbonylverbindungen gehört zu den am besten geeigneten Methoden zur Darstellung sekundärer und tertiärer Amine. Ein besonderer Vorteil liegt darin, daß Carbonylverbindung, Amin und das Reduktionsmittel in einer Eintopf-Synthese umgesetzt werden können, so daß die Isolierung der oftmals instabilen intermediären Iminen entfällt. Nachteilig ist jedoch, daß das Amin im Überschuß verwendet werden muß; schwächer basische Amine wie z.B. aromatische Verbindungen können nicht genutzt werden und das Reduktionsmittel muß besonderen Ansprüchen genügen. Das Imin sollte selektiv reduziert werden und die Reduktion der Carbonylverbindung unterdrückt werden.

**Baba et al.** haben durch Einsatz von Tri-n-butylzinnhydrid und Di-n-butylzinnhydridchlorid in Gegenwart von Komplexbildnern wie  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  und HMPT selektiv unter Verwendung äquimolarer Mengen von Carbonylverbindung und Amin die Synthese verschiedener sekundärer und tertiärer Amine erreicht. Nachdem in der gleichen Arbeitsgruppe zuvor Untersuchungen zur chemoselektiven Reduktion von Iminen durchgeführt wurden, bei denen festgestellt wurde, daß eine Carbonylfunktion im Molekül toleriert wird [21, 22], wurde das bei diesen Reaktionen angewandte Reduktionssystem ( $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ -HMPT) auf die reduktive Aminierung angewandt. Auf diese Weise wurden verschiedene aliphatische und aromatische Carbonylverbindungen und Amine erfolgreich miteinander umgesetzt [u.a. 23, 24, 25, 66].

Diese Arbeitsgruppe geht davon aus, daß diese Reaktionen ionisch verlaufen, da Carbonylverbindungen, die Halogensubstituenten besitzen wie z. B. 4-Chlorbenzaldehyd oder 2-Brombenzaldehyd, ohne daß eine radikalische Dehalogenierung erfolgt, zum Amin umgesetzt werden. Ebenso wurde die Gegenwart eines Cyclopropylsubstituenten toleriert, ohne daß eine Ringöffnungsreaktion erfolgte, allerdings war in diesem Fall die beobachtete Ausbeute wesentlich geringer [25].

**Baba et al.** führten Konkurrenzexperimente zur Hydrostannierung von Iminen durch (es wurde ein Gemisch aus Imin und Keton verwendet), bei denen festgestellt wurde, daß der Komplex  $\text{Bu}_2\text{SnHCl-HMPT}$  selektiv das Imin reduzierte, während bei Anwendung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  oder  $\text{Bu}_2\text{SnHI}$  auch das Keton zum Alkohol reduziert wurde (s. Schema 5.1). Die alleinige Umsetzung von Acetophenon mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl-HMPT}$  ergab eine geringere Ausbeute an Alkohol als die entsprechende Umsetzung mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  [22]. Die Gegenwart eines Komplexbildners hat also einen großen Einfluß auf die Produktbildung.

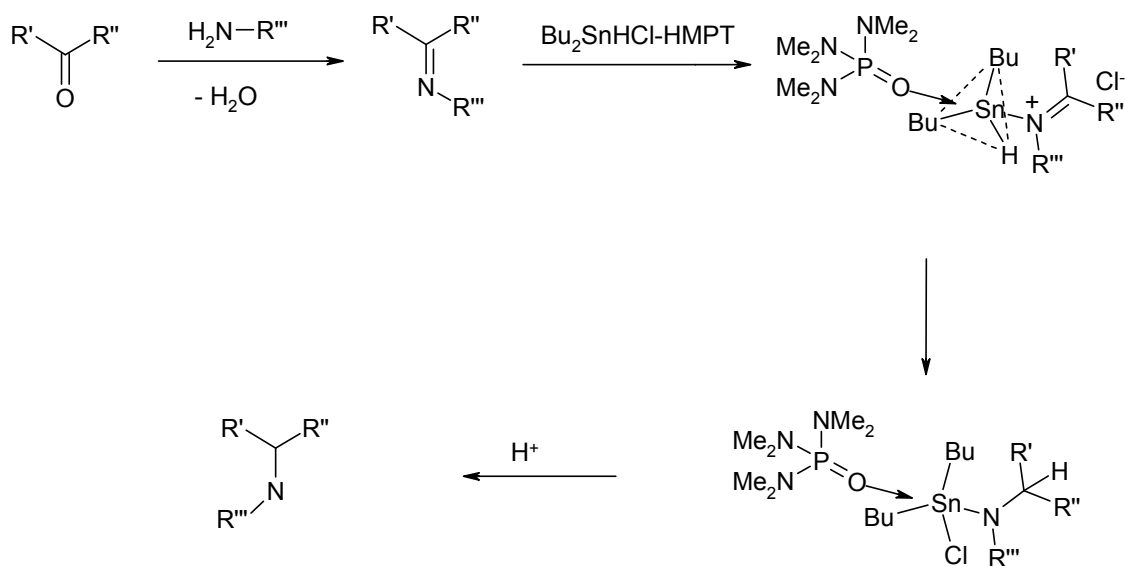


$\text{Bu}_2\text{SnHCl-HMPT}$	85	0
$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	60	9
$\text{Bu}_2\text{SnHI-HMPT}$	68	0
$\text{Bu}_2\text{SnHI}$	63	13
$\text{Bu}_2\text{SnHF-HMPT}$	4	69

Schema 5.1 Konkurrenzexperimente mit Ketiminen und Ketonen

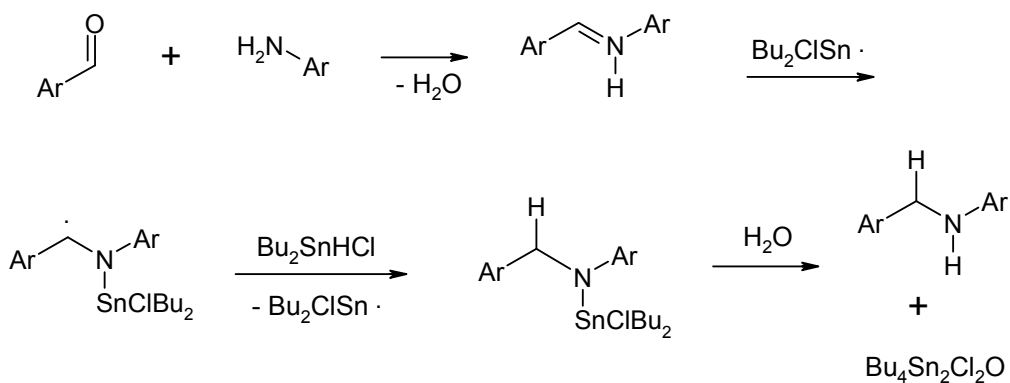
Der Mechanismus der reduktiven Aminierung mit Komplexen des Typs  $\text{Bu}_2\text{SnHX-L}$  wird von **Baba et al.** wie folgt erklärt: Zunächst erfolgt eine Kondensation desamins mit der Carbonylverbindung zum Imin, diese wird wahrscheinlich durch die Zinnverbindung katalysiert. Es ist bekannt, daß die Bildung von Ketiminen durch  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  als Lewis-Säure katalysiert wird [67]; bei denen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Aminierungen fiel auf, daß bei Zugabe des Zinnhydrids zu einer Mischung aus Aldehyd und Anilin sofort eine gelbe Verfärbung auftrat, was diese Vermutung unterstützt. Nach der Imin-Bildung erfolgt eine Reaktion mit dem Zinnhydrid-Komplex zu einem Iminium-Salz, durch Übertragung eines Hydrids auf den Imin-Kohlenstoff wird die Doppelbindung reduziert, die N-Sn-Bindung wird in einem hydrolytischen Schritt gespalten (s. Schema 5.2 [25]).

## 5. Reduktive Aminierung



Schema 5.2 Mechanismus der Reduktiven Aminierung mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ -HMPT

Es ist jedoch auch ein Radikal-Mechanismus denkbar, da bekanntermaßen die Hydrostannierung von Iminen sowohl polar als auch radikalisch verlaufen kann [68]. Die intermediär entstehenden stannylierten Amine werden leicht durch Spuren von Wasser gespalten, das im Reaktionsmedium nach der Iminbildung vorliegt. Als Nebenprodukt entsteht  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$ , dies kann zur Bildung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  mittels Silanen ausgenutzt werden (s. Kapitel 7, insbesondere Abschnitt 7.5.4). In Schema 5.3 ist ein Alternativ-Vorschlag für den Mechanismus der reduktiven Aminierung dargestellt.



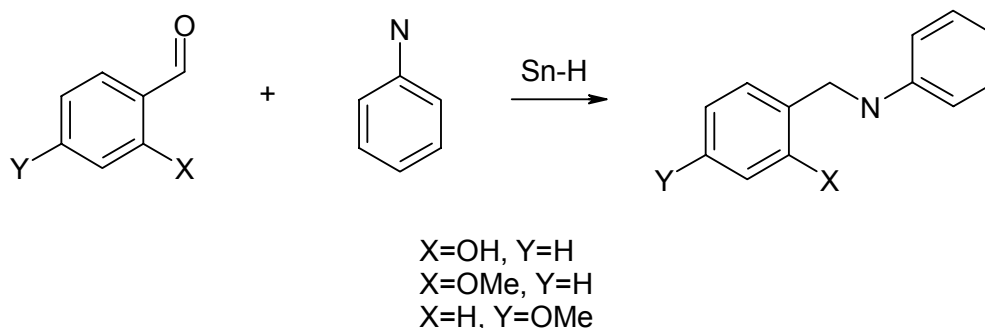
Schema 5.3 Alternativer Mechanismus zur reduktiven Aminierung

Die bereits beschriebenen Ergebnisse von **Baba et al.** zur Anwendung von gemischten Hydriden ohne Komplex-Bildner (s. o.) lassen ebenfalls den Schluß zu, daß in diesen Fällen eine andere Reaktivität vorliegt als bei den komplexierten Hydriden. Um den radikalischen Charakter dieser Reaktionen zu zeigen, werden die in den Kapitel 3 und 4 verwendeten Reaktionsbedingungen

auf diese Reaktion übertragen. Da unter diesen Bedingungen (vor allem in Kapitel 3) radikalische Reaktionen auftraten, ist es wahrscheinlich, daß auch hier Radikale eine Rolle spielen werden. Des weiteren kann eine der Reaktionen in Gegenwart von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  und AIBN durchgeführt werden, also unter Bedingungen, die eindeutig radikalische Reaktionen fördern, um den Mechanismus näher zu bestimmen.

## 5.2 Versuche zur Reduktiven Aminierung

Da auf diesem Gebiet bereits ausgiebige Studien von **Baba et al.** [25] durchgeführt worden sind, werden nur einige Modellreaktionen mit dem in dieser Arbeit angewandten Reduktionssystem durchgeführt. Allerdings werden diese Reaktionen, vor allem die Umsetzung von Salicylaldehyd und Anilin zu N-(2-Hydroxybenzyl)-anilin, als Modellreaktionen im Zusammenhang mit der *in situ* Erzeugung von Zinnhydriden via RedSil genutzt (s. Kapitel 7.4.4). Schema 5.4 zeigt eine allgemeine Reaktionsgleichung für die hier durchgeführten Reaktionen.



Schema 5.4 Reduktive Aminierung

V. 144: Analog der von **Baba et al.** genutzten Vorschrift - jedoch ohne Komplexbildner - werden Salicylaldehyd und Anilin mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  umgesetzt, in dem man zum Hydrid zunächst das Aldehyd und dann Anilin zugibt. Man kann N-(2-Hydroxybenzyl)-anilin mit 95 % Ausbeute isolieren.

V. 145: Es ist bekannt, daß sich gemischte Hydride der Art  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  unter Baseneinfluß (z.B. Pyridin) sehr schnell zersetzen [7, 17]. Um festzustellen, ob dies durch die vorherige Zugabe des Aldehyds verhindert wird, wird zunächst Anilin zum Hydrid gegeben, danach erst Salicylaldehyd. Es wird jedoch keine

## 5. Reduktive Aminierung

---

Gasentwicklung beobachtet und man erhält auch hier N-(2-Hydroxybenzyl)-anilin mit nahezu quantitativem Umsatz. Dies deutet daraufhin, daß die Iminbildung wesentlich schneller verläuft als die Zersetzung des Hydrids durch das Amin und als die Reduktion der Carbonylverbindung durch  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ . Es kann deshalb ausgeschlossen werden, daß vor der Imin-Bildung eines der Edukte mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  reagiert.

V. 146-147: Führt man die zu V. 144 analoge Umsetzung mit p-Anisaldehyd durch, muß man feststellen, daß in diesem Fall ein Gemisch entsteht, das N-(4-Methoxybenzyl)-anilin und p-Anisalkohol im Verhältnis 10:1 enthält (V. 146), p-Anisaldehyd wurde vollständig umgesetzt. Bei Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu Hexan erfolgt die Reaktion wesentlich selektiver: Man erhält nur N-(4-Methoxybenzyl)-anilin, das mit einer Ausbeute von 86 % isoliert werden kann (V. 147).

V. 148-149: Die Umsetzung von o-Anisaldehyd mit Anilin zeigt ähnliche Resultate: Bei der Reaktion in Toluol (V. 148) erhält man ein Gemisch, das sich aus N-(2-Methoxybenzyliden)-anilin, N-(2-Methoxybenzyl)-anilin und o-Anisalkohol im Verhältnis 1:2:3 zusammensetzt. Verwendet man aber Hexan als Lösungsmittel, erhält man N-(2-Methoxybenzyl)-anilin mit einer Ausbeute von 94 %. Im Verlauf der Reaktion entsteht das Amin als Feststoff, der durch Filtration und Waschen mit Hexan sehr rein erhalten wird (V. 149).

V. 150: Eine der Umsetzungen (V. 144, Anilin und Salicylaldehyd) wird mit Tri-n-butylzinnhydrid wiederholt: Zunächst läßt man wie in den Reaktionen mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  bei Raumtemperatur rühren, nach 18 h wird durch NMR-spektroskopische Kontrolle festgestellt, daß sich Aldehyd und Anilin vollständig zu N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin umgesetzt haben, jedoch keine Reduktion zum Amin stattgefunden hat. Nach Zugabe von AIBN und 4 h erhitzen unter Rückfluß wird erneut eine Reaktionskontrolle durchgeführt, N-(2-Methoxybenzyliden)-anilin hat sich vollständig zum entsprechenden Amin umgesetzt. Dies zeigt wie erwartet, daß diese Reaktion nicht nur polar, sondern auch radikalisch verlaufen kann.

### 5.3 Diskussion der Ergebnisse

Wie bei **Baba et al.** berichtet, ist die reduktive Aminierung mittels  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  eine hervorragende Methode zur Darstellung sekundärer Amine, eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 5.1. Im Gegensatz zu den von **Baba** beobachteten Ergebnissen bei der Verwendung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  in THF ist die Umsetzung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  mit Aldehyden und Anilin hochselektiv. Die Selektivität ist sogar noch höher bei Verwendung von Hexan.

Tab. 5.1 Reduktive Aminierung

V. Nr.	Aldehyd	Zinnhydrid/ Zusatz	Lösungsmittel	Umsatz <sup>1)</sup> %
144	Salicylaldehyd	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	Toluol	100 (95 <sup>2)</sup> )
145	Salicylaldehyd	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	Toluol	100
146	p-Anisaldehyd	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	Toluol	100
147	p-Anisaldehyd	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	Hexan	100 (86 <sup>2)</sup> )
148	o-Anisaldehyd	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	Toluol	100
149	o-Anisaldehyd	$\text{Bu}_2\text{SnHCl}$	Hexan	100 (94 <sup>2)</sup> )
150	o-Anisaldehyd	$\text{Bu}_3\text{SnH/AIBN}$	Hexan	100

1: Bezogen auf Aldehyd

2: Isolierte Ausbeute

In den hier durchgeführten Beispielen zeigt sich jedoch, daß der Zusatz eines Komplexbildners wie z.B. HMPT nicht notwendig ist. Da die Reaktionen unter Bedingungen durchgeführt wurden, die radikalische Reaktionen fördern (s. Kapitel 3), kann darauf geschlossen werden, daß auch hier ein radikalischer Mechanismus möglich ist. Auch ergab sich durch die Reaktion von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  in Gegenwart von AIBN ein Hinweis darauf, daß die reduktive Aminierung dieser Verbindungen nicht unbedingt nach einem polaren Mechanismus verlaufen muß, wie von **Baba** postuliert [25]. Dies deckt sich mit der Tatsache, daß die Hydrostannierung von C,N-Doppelbindungen sowohl polar als auch radikalisch verlaufen kann [68, 69]. Einen endgültigen Beweis könnte eine wie in Kapitel 3.3.2 beschriebene Abfangreaktion liefern.

## 6. Barton-McCombie-Reaktion

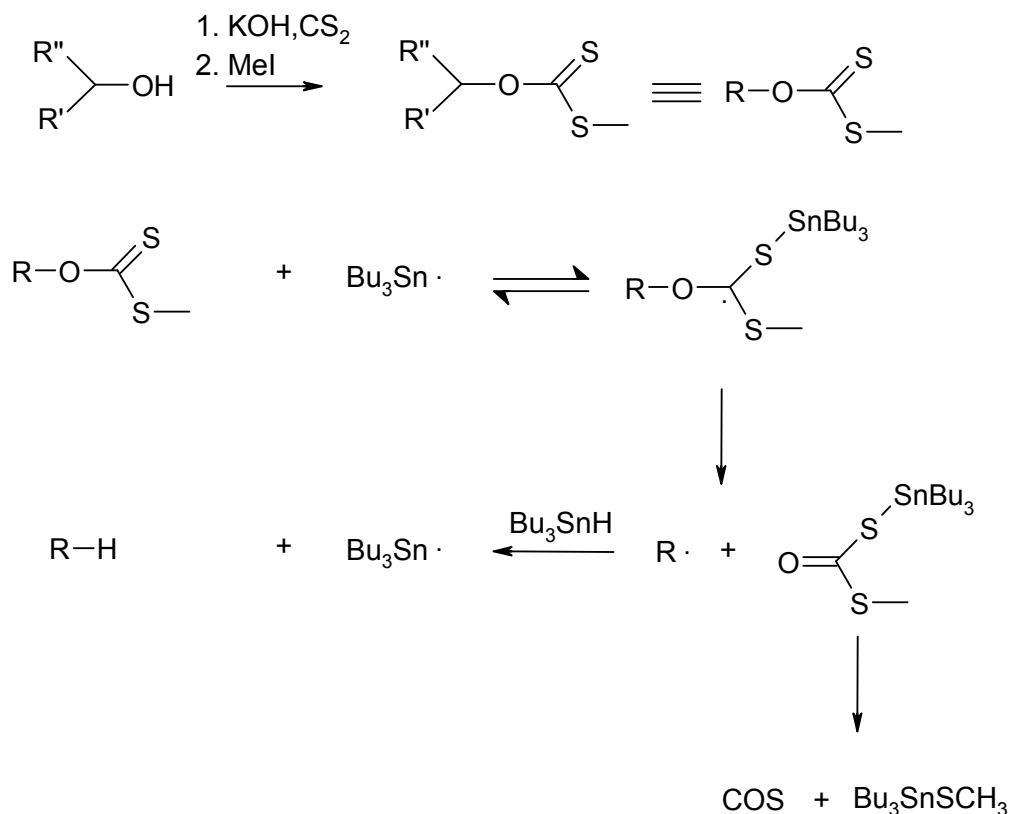
### 6.1 Einführung

In der Naturstoffsynthese ist es oft notwendig, selektiv Hydroxy-Gruppen zu entfernen, für primäre und tertiäre Alkohole sind dafür bereits seit langem Methoden bekannt. Tertiäre Alkohole können in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführt werden, in dem zunächst Wasser eliminiert wird und die entstandene Doppelbindung hydriert wird. Bei primären Alkoholen dagegen wird die Hydroxy-Funktion zunächst umgewandelt, z.B. in ein Mesylat, oder gegen ein Halogen ausgetauscht, danach erfolgt Reduktion zum Alkan.

Dies ist prinzipiell auch bei sekundären Alkoholen möglich, ist aber nur bei Substraten selektiv durchführbar, bei denen ein  $S_N2$ -Mechanismus erfolgen kann. Leider ist bei sehr vielen sekundären Alkoholen in der Kohlenhydratchemie dies nicht gegeben, so daß eine andere Methode gefunden werden muß. Ideal wäre eine Reaktion, die unter neutralen und nicht-ionischen Bedingungen verläuft, und dabei auch andere Funktionalitäten toleriert. Eine Radikalreaktion bietet sich an, da radikalische Reagenzien besseren Zugang zu sterisch gehinderten Positionen haben; sie werden im Gegensatz zu ionischen Reagenzien nicht durch eine Solvathülle behindert.

**Barton** und **McCombie** fanden nach mehreren anderen Ansätzen, daß Thioverbindungen wie z.B. die auch für die Chugaev-Reaktion angewandten Xanthogenate durch Umsetzung mit Tributylzinnhydrid zum Alkan, COS und einer Tributylzinnschwefel-Verbindung zerfallen (s. Schema 6.1). Der von **Barton** und **McCombie** 1975 vorgestellte Mechanismus dieser Reaktion konnte später durch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Studien der Reaktion von **Barton et al.** [70] sowie durch Experimente von **Bachi et al.** [71] bewiesen werden, denen es gelang, die von **Barton** und **McCombie** postulierte Zwischenstufe durch eine Abfangreaktion nachzuweisen. Außerdem wurde gezeigt, daß die Addukt-Bildung in der ersten Stufe reversibel ist und ein ähnlicher Angriff auch bei Kohlenstoffradikalen erfolgt [72].





Schema 6.1 Die Reduktion sekundärer Alkohole nach Barton-McCombie

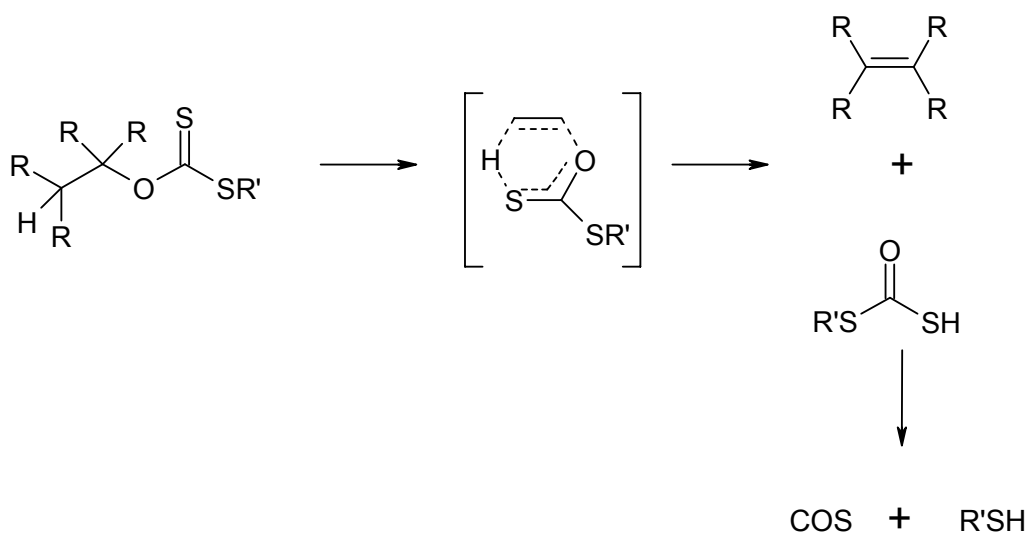
Die Triebkraft der Reaktion ist die hohe Thiophilie des Zinnhydrids sowie die ausgeprägte Neigung des Intermediates, eine C,O-Doppelbindung zu bilden. Das durch den Zerfall dieses Intermediates entstandene Alkyl-Radikal kann nicht nur durch das Zinnhydrid, sondern auch z.B. durch eine C,C-Doppelbindung (sowohl intra- als auch intermolekular) abgefangen werden. Daher ist diese Methode der Radikalerzeugung auch für andere Bereiche der organischen Synthese sehr interessant.

Das Gelingen der Reaktion hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab. Die Ausbeute steigt mit Verdünnung an, wichtig ist, daß entweder die Thioverbindung oder das Zinnhydrid portionsweise zugegeben wird. Optimalerweise wird die Reaktion in Gegenwart eines Initiators wie AIBN in siedendem Toluol durchgeführt. Zur Barton-McCombie-Reaktion werden außer O-Alkyl-S-methylxanthaten auch Thiobenzoate, Thiocarbonate, Thiocarbamate, Thioxocarbamate sowie O-Alkyl-selenoformiate und -acetate verwendet [73, 74, 75]. Neueren Datums ist ein Verfahren, bei dem anstelle von Bu<sub>3</sub>SnH ein an ein Polymer gebundenes Zinnhydrid in katalytischen Mengen genutzt wird, das durch Trimethylsiloxan regeneriert wird [76].

## 6. Barton-McCombie-Reaktion

---

Die **Barton-McCombie**-Reaktion mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  kann zwar auch auf primäre und tertiäre Alkohole angewandt werden, allerdings sind zur Desoxygenierung von primären Alkoholen im allgemeinen höhere Temperaturen erforderlich. Bei tertiären Alkoholen erfolgt häufig die Chugaev-Reaktion, bei der Olefine aus Xanthogensäureestern durch Eliminierung entstehen (s. Schema 6.2). Diese Pyrolyse-Reaktion erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C [77].



Schema 6.2 Die Chugaev-Reaktion

### 6.2 Versuche zur Barton-McCombie-Reaktion

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst einige einfache aliphatische Alkohole modellweise zu den entsprechenden O-Alkyl-S-methyldithiocarbonaten umgewandelt und dann mit Hilfe von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  zu den entsprechenden Alkanen reduziert werden. Um die Analyse zu vereinfachen, wurden zunächst Alkohole gewählt, bei denen sich die entsprechenden Alkane durch Gaschromatographie leicht analysieren lassen. Später sollten dann einige komplexere Moleküle umgesetzt werden. Da  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  wesentlich reaktiver als  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  ist und die radikalische Reaktion auch ohne Initiatoren erfolgt, ist anzunehmen, daß die Xanthate auch bei Raumtemperatur zersetzt werden.

V. 151-52: Während der Umsetzung von O-Octyl-S-methyldithiocarbonat mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  entfärbt sich die Reaktionslösung von gelb zu beinahe farblos, im Verlauf der anschließenden Destillation verfärbt sie sich jedoch schwarz, was auf eine Zersetzung deutet. Es ist nicht möglich, Octan nachzuweisen (V. 151).

Ein ähnliches Ergebnis erhält man für die Reaktion von O-(2-Methylcyclohexyl)-S-methyldithiocarbonat, auch hier ist es nicht möglich das erwünschte Produkt zu isolieren (Methylcyclohexan) und die Reaktionsmischung färbt sich schwarz (V. 152).

V. 153: Da diese Fakten daraufhin deuten, daß sich entweder Di-n-butylzinnhydridchlorid in Gegenwart von Schwefelverbindungen zersetzt oder aber ein Produkt entsteht, das sich bei Wärmeeinwirkung zersetzt, wird zu einer Lösung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  in Toluol eine äquivalente Menge  $\text{CS}_2$  zugesetzt und diese Mischung spektroskopisch untersucht ( $^{119}\text{Sn}$ -NMR). Es zeigt sich, daß sofort die Zersetzung des gemischten Hydrids zu  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$  beginnt. Aufgrund dieser Tatsache wurde auf weitere Experimente mit Schwefel-Verbindungen verzichtet.

## 7. *In situ* Erzeugung von Zinnhydriden und Anwendung von Katalytischen Mengen

### 7.1 Einführung

Die Anwendung von Zinnhydriden in der Organischen Synthese hat verschiedene Vorteile, wie z.B. die hohe Selektivität und Reaktivität, aber auch zwei entscheidende Nachteile: Es ist nicht immer trivial, zinnorganische Nebenprodukte nach erfolgter Reaktion zu entfernen und die meisten Zinnverbindungen sind toxisch. Vor allem das meist genutzte Zinnhydrid, Tri-n-butylzinnhydrid, zeichnet sich durch hohe Selektivität und Reaktivität aus, aber auch durch z. T. erhebliche Reinigungsprobleme sowie eine nicht zu vernachlässigende Toxizität [78, 79].

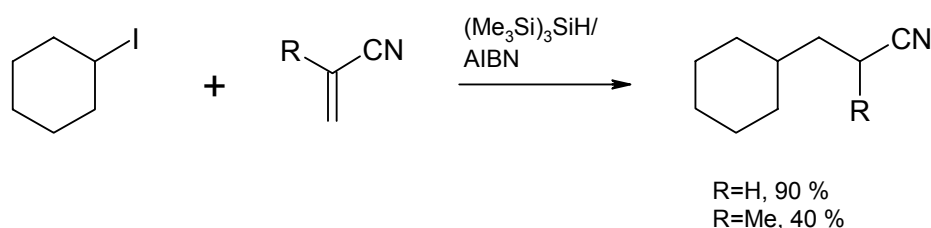
Verschiedene Arbeitsgruppen haben Verfahren entwickelt, um diese Probleme zu umgehen. Dabei gibt es prinzipiell zwei unterschiedliche Ansatzmöglichkeiten: Man kann zum einen nach zinnfreien Alternativen wie z. B. Siliziumverbindungen suchen, die weniger toxisch sind, eine bessere Abtrennung ermöglichen und dennoch eine ähnliche Reaktivität und Selektivität bieten. Zum anderen können zinnhaltige Reagenzien entwickelt werden, die leicht abtrennbar sind, z. B. Zinnhydride mit perfluorierten Substituenten oder wasserlösliche Zinnverbindungen. Da jedoch Tri-n-butylzinnhydrid ausgesprochen vielfältige Reaktionen einget, ist es schwer einen Ersatz zu finden.

Tatsächlich wurde eine Reihe von Reagenzien entwickelt, die für die für Zinnhydride bekannten Reaktionen unterschiedlich geeignet sind und aus denen man für die jeweils geplante Reaktion auswählen muß [79]:

1. Silane wie Tris-(trimethylsilyl)-silanthiol und Tris-(trimethylsilyl)-silan.
2. Silane mit Thiol-Zusatz (Polaritätsumkehrende Katalyse).
3. Systeme, die aus einem Reduktionsmittel wie z.B. einem Silan, Siloxan oder komplexen Metallhydrid sowie einer Zinnverbindung in katalytischer Menge bestehen.
4. Zinnhydride mit perfluorierten Substituenten (s. Kapitel 8.1), die durch unterschiedliche Löslichkeit in organischen und fluorigen Lösungsmitteln abgetrennt und wieder eingesetzt werden können.

5. Wasserlösliche Zinnreagenzien, die aufgrund ihrer hohen Polarität leicht abtrennbar sind.
6. Zinnreagenzien, die auf einem polymeren Träger aufgebracht sind und so nach erfolgter Reaktion leicht abgetrennt und regeneriert werden können.
7. Verbindungen, die durch Abspaltung eines Stannyradikals zu aromatischen, leicht abtrennbaren Substanzen reagieren können (s. Kapitel 8.2).

Häufig genutzte Siliziumverbindungen sind Silane wie z. B. Tris-(trimethylsilyl)-silanthiol und Tris-(trimethylsilyl)-silan. Durch Reaktion eines Initiator-Radikals entsteht ähnlich wie bei der analogen Reaktion mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  ein Silylradikal, das dann je nach Bedingungen weiter reagiert. So wird z. B. bei dem Einsatz von Tris-(trimethylsilyl)-silan bei der in Schema 7.1 gezeigten Giese-Reaktion durch Reaktion mit dem Silylradikal aus Cyclohexyliodid das Cyclohexylradikal generiert, das dann das Olefin angreift.



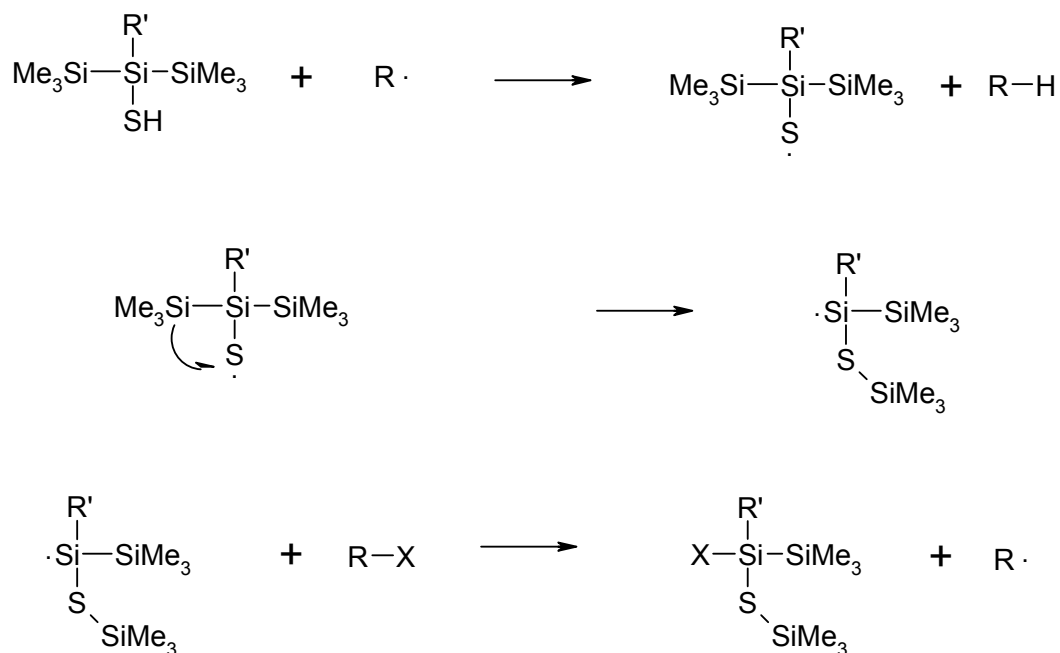
Schema 7.1 Giese-Reaktion mit Tris(trimethylsilyl)silan

Ein Nachteil bei der Verwendung von Tris-(trimethylsilyl)-silan als Ersatz für  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  liegt darin, daß es teilweise andere Stereoselektivitäten aufweist. Dies wurde z. B. bei der Reduktion von geminalen Dichloriden bewiesen. Möglicherweise ist der unterschiedliche sterische Anspruch der beiden Reagenzien ausschlaggebend: Während  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  relativ flexibel ist, weist Tris-(trimethylsilyl)-silan eine starre „sphärische“ Struktur auf [80].

Viele Silane sind nicht für Kettenreaktionen geeignet, da die Si-H-Bindung zu stark ist, um eine Wasserstoffübertragung mit akzeptabler Geschwindigkeit zu ermöglichen. Daher sind die Silane mit Sulfanylgruppen eine interessante Alternative, weil die S-H-Bindung leicht gespalten wird (s. Schema 7.2). Die so gebildeten Thiyl-Radikale reagieren unter Umlagerung zu Silyl-Radikalen, die dann selektiv Halogenatome abstrahieren. Die H-Übertragung ist allerdings hier noch schneller als bei Zinnhydriden, was besonders bei Reaktionen wie der Giese-Reaktion von Nachteil ist, bei denen die Hydrid-Übertragung mit anderen

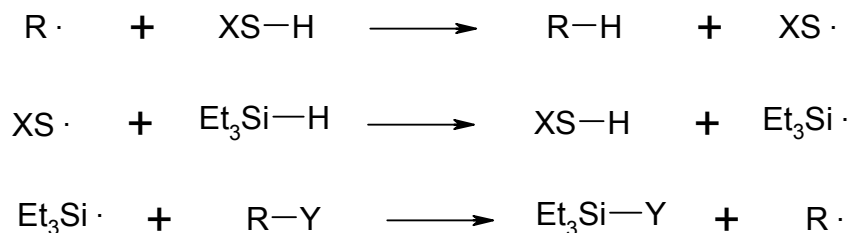
## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

Reaktionen konkurriert. Da diese Verbindungen außerdem thermisch instabil sind, ist ihre Anwendung stark eingeschränkt.



Schema 7.2 Verwendung von Sulfanyl-Silanen

Will man diese Probleme vermeiden, kann man auch auf ein anderes Verfahren zurückgreifen, die sogenannte "polaritätsumgekehrte Katalyse" (s. Schema 7.3): Dabei werden Thiole den Silanen zugesetzt; Alkylradikale spalten bereitwillig und schneller die S-H- als die Si-H-Bindung, und Thiylradikale können wesentlich leichter Wasserstoff aus Silanen abstrahieren als die Alkylradikale [79].



Schema 7.3 Katalyse durch Schwefel-Verbindungen mit S-H Bindung

Ein oft angewandtes Verfahren besteht in der *in situ*-Darstellung von Zinnhydriden aus entsprechenden Vorläufern. Wesentlich dabei ist, eine Methode zu finden, das Reagenz nach vollendeter Reaktion zu regenerieren, so daß die Menge der zinnorganischen Nebenprodukte minimiert wird. Verwendet wurden dabei unterschiedliche Systeme, z.B. wurden Enone durch

eine Mischung von 10 %  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  mit  $\text{PhSiH}_3$  in Gegenwart eines Radikalinitiators reduziert [81], ähnlich wurde das in Bild 7.1 gezeigte intern aktivierte Zinnhydrid angewandt. Es läßt sich mit  $\text{PhSiH}_3$  regenerieren und ist durch die interne Komplexierung reaktiver als vergleichbare Zinnhydride [82]. **Neumann** berichtete über ein Verfahren, bei dem Halogenalkane durch eine Mischung von 2,5 mol%  $\text{R}_3\text{SnHal}$  und  $\text{LiAlH}_4$  reduziert werden.  $\text{LiAlH}_4$  selbst kann Halogenalkane nur extrem langsam reduzieren, aber sehr schnell aus dem Zinnhalogenid das entsprechende Hydrid bilden, das dann zur reduktiven Dehalogenierung fähig ist. Dabei entsteht wieder ein Zinnhalogenid, das durch  $\text{LiAlH}_4$  zum Hydrid umgewandelt wird [7].

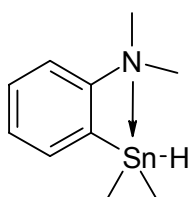
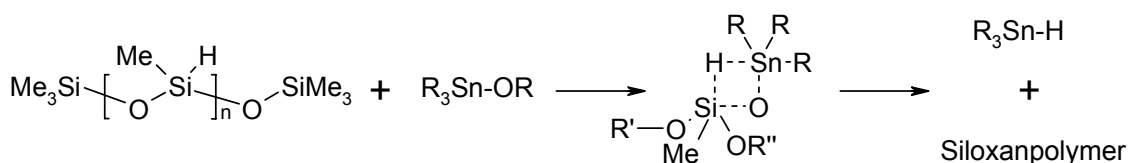


Bild 7.1 Aktiviertes Zinnhydrid

Bereits 1967 entdeckten **Hayashi et al.**, daß durch Umsetzung von Zinnoxiden mit PMHS (Polymethylhydrogensiloxan) die entsprechenden Zinnhydride gebildet werden. Diese Methode hat Vorteile gegenüber den bis dahin üblichen Methoden zur Darstellung von Zinnhydriden, da PMHS nicht-toxisch, nicht brennbar und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich ist. Das Zinnhydrid wird durch eine Metathese-Reaktion gebildet, bei der ein Hydrid vom Silizium zum Zinn wandert (Schema 7.4). Das entstandene Zinnhydrid wird destillativ entfernt [83].



Schema 7.4 Erzeugung von Zinnhydriden aus Zinnoxiden

Man fand heraus, daß PMHS unter den bekannten Siliziumverbindungen der beste Hydrid-Donor ist, während Trialkylsilane die schlechtesten sind. Der beste Hydrid-Akzeptor ist Di-n-butyldiethoxystannan, in der Reihenfolge  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OEt})_2 > \text{Bu}_3\text{SnOEt} > (\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O} > (\text{Pr}_3\text{Sn})_2\text{O} > \text{Bu}_2\text{SnO} > (\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O} > \text{Bu}_3\text{SnOSiBu}_3 > \text{Bu}_3\text{SnOSiPh}_3$  sinkt die Akzeptor-Reaktivität. Es werden nur Sn-

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

---

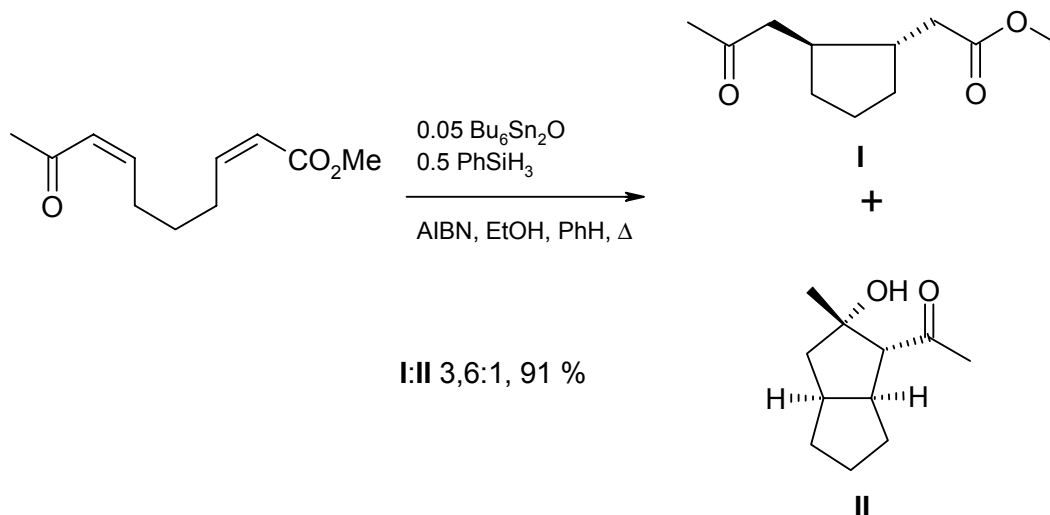
O-Bindungen aufgebrochen, Sn-Cl-, Sn-Br- und SnNMe<sub>2</sub>-Verbindungen reagieren nicht mit dem Siloxan [83].

Ein weiterer Vorteil von PMHS - zusätzlich zur leichten Handhabung [84] - liegt in der Reaktivität: Im Gegensatz zu anderen Hydrid-Donoren wie z.B. NaBH<sub>4</sub> reagiert es mit sehr vielen funktionellen Gruppen nicht. Außerdem wurde gezeigt, daß PMHS ohne Katalysator nicht als Reduktionsmittel fungiert. Daraus wurde geschlossen, daß eine Isolierung des Zinnhydrids nicht unbedingt notwendig ist. **Grady** und **Kuivila** bewiesen 1969, daß Halogenalkane und -aromaten durch ein Gemisch von (Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O und PMHS genauso reduziert wurden wie durch ein vorher hergestelltes Zinnhydrid [85]. Weitere Untersuchungen zeigten, daß die Reaktion photochemisch oder thermisch gestartet werden kann und daß Ester, Nitrile, Ketone und Aldehyde toleriert werden. Angewandt wurde diese Methode u.a. auch auf die schrittweise Reduktion von Polyhalogeniden, die Barton-McCombie-Reduktion von Dithiocarbonaten und die Spaltung von Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen [83].

Wendet man katalytische Mengen an Zinnoxiden in Gegenwart eines Alkohol an, so kann das Zinnhydrid nach der Reaktion regeneriert werden. Auf diese Weise kann man in den Fällen, bei denen während der Umsetzung Zinnalkoxide entstehen, auf stöchiometrische Mengen der Zinnkomponente verzichten [86, 87]. Durch Zugabe von 2-5 % Dibutylzinndilaurat erhält man ebenfalls ein außerordentlich wirksames Reduktionssystem, wie **Nitzsche et al.** bereits 1957 berichteten [84].

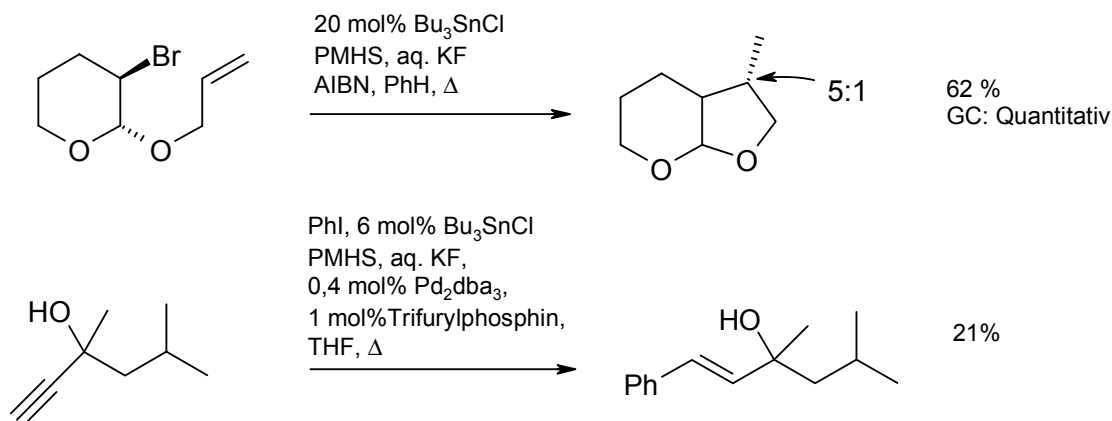
**Hays et al.** gelang die reduktive Cyclisierung von Enalen und Enonen durch Einsatz von 10-15 mol% (Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O, 2 Äquivalenten Ethanol und 0,5 Äquivalenten Phenylsilan in kochendem Benzol bzw. Toluol. Ebenso erzielte diese Arbeitsgruppe die Cyclisierung von aktivierten Dienen, wie z.B. Undeca-3,8-dien-2,10-dion zu einem einfach und zweifach cyclisierten Produkt **I** bzw. **II** (s. Schema 7.5). Auch in diesem Fall gelang die Umsetzung mit einer zu der Verwendung von Bu<sub>3</sub>SnH vergleichbaren Ausbeute und Selektivität [86], die Menge des Produktes **II** hängt u. a. davon ab, wie schnell ein Wasserstoffatom vom Zinnhydrid auf das intermediäre Radikal übertragen wird.





Schema 7.5 Beispiel zur Anwendung kat. Mengen von Zinn (in Form des Stannoxans) in der Synthese

Diese Methode hat den Nachteil, daß nur dann das Hydrid regeneriert werden kann, wenn durch die Reaktion ein Zinnalkoxid entsteht. **Maleczka et al.** fanden allerdings, daß in Gegenwart von Kaliumfluorid auch Zinnhalogenide zu Hydriden reduziert werden können. Vermutlich bildet sich durch Koordination des Fluorid-Ions an Silizium eine hypervalente Spezies mit veränderten Reduktionseigenschaften, wie sie in der Literatur bereits beschrieben wurden [z. B. 88, 89], da weder Bu<sub>3</sub>SnCl noch Bu<sub>3</sub>SnF mit PMHS in Abwesenheit von KF reagieren. Dieses System wurde erfolgreich auf verschiedene „klassische“ Reaktionen von Zinnhydriden angewandt (s. Schema 7.6 [90]).



Schema 7.6 Beispiele zur Anwendung kat. Mengen von Zinn (in Form des Chlorids) in der Synthese

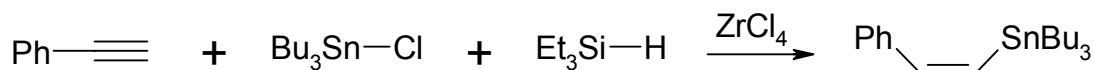
Weiterhin wurde von dieser Arbeitsgruppe berichtet, daß bei der Anwendung von PMHS oft ein Trennungsproblem auftritt [91]. Sofern die Nebenprodukte

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

---

nicht durch basische Hydrolyse entfernt werden können, erhält man eine plastik-ähnliche Substanz. Zur Vermeidung dieses Problems benutzen sie „reduzierendes Kieselgel“ (RedSil), das leicht aus Kieselgel und Trichlorsilan hergestellt werden kann [92]. Nach erfolgter Reaktion wird einfach das Silizium-Nebenprodukt (bzw. die Mischung aus überschüssigem RedSil und dem Nebenprodukt) durch Filtration entfernt.

**Yamamoto et al.** berichteten, daß es möglich ist, durch Umsetzung von Phenylacetylen,  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  und Triethylsilan in Gegenwart von Lewis-Säuren wie  $\text{ZrCl}_4$  als Katalysator eine Hydrostannierung zu erreichen (s. Schema 7.7).  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  reagiert mit dem Silan zu dem entsprechenden Zinnhydrid, das dann die Dreifachbindung angreift [93].

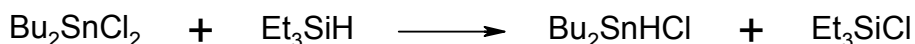


Schema 7.7 Hydrostannierung mit in situ erzeugtem  $\text{Bu}_3\text{SnH}$

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Di-n-butylzinnhydridhalogenide sind unter milderen Bedingungen einsetzbar als das häufig verwendete Tri-n-butylzinnhydrid und die Nebenprodukte sind in der Regel auch leichter abzutrennen. Optimal wäre allerdings ein Verfahren, das es gestattet, Di-n-butylhydridhalogenide *in situ* zu erzeugen und das Hydrid nach Reaktion mit dem Substrat zu regenerieren, so daß der Einsatz geringer Mengen von Zinnverbindungen möglich wird.

### 7.2 Reaktionen mit Triethylsilan

Analog zu den von **Yamamoto** berichteten Ergebnissen [93], wird versucht durch Reaktion von  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  mit Triethylsilan das gemischte Hydrid zu erzeugen (s. Schema 7.8).



Schema 7.8 Darstellung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  aus  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  und Triethylsilan

V. 154-155: Zunächst wird durch Vermischen von Triethylsilan und Di-n-butylzinndichlorid versucht, das gemischte Hydrid  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  herzustellen

(V. 154). **Yamamoto et al.** berichteten zwar, daß bei der Reaktion von  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  kein Zinnhydrid entstanden ist, jedoch soll diese Möglichkeit nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Nach 24 h ist aber noch keine meßbare Menge an  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  entstanden. Diese Umsetzung wird mit Di-n-butylzinndibromid wiederholt, aber in diesem Fall wird wie in der Literatur beschrieben Zirkoniumtetrachlorid als Katalysator zugegeben. Auch hier gelingt keine Reduktion (V. 155).

V. 156: Gesetzt den Fall, es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion und es entstehen kleine Mengen des Hydrids, sollte es möglich sein, das Gleichgewicht durch Abfangen des Hydrids zu beeinflussen. Es wird 6-Brom-1-hexen zu einer Mischung von Triethylsilan und  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  zugefügt, eine Reduktion ist jedoch nicht zu beobachten.

Da diese anfänglichen Versuche nicht die gewünschten Resultate zeigen, werden andere Siliziumverbindungen getestet.

### 7.3 Reaktionen mit Siloxanen

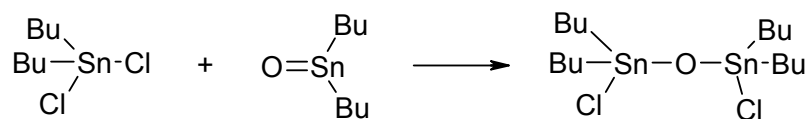
Es ist bekannt, daß Siloxane wie z.B. PMHS in der Lage sind, Sn-O-Bindungen zu spalten, dabei wird ein Hydrid auf das Zinn-Atom übertragen (vgl. Schema 7.4). Diese Methode wird im Labormaßstab benutzt, um aus  $\text{Bu}_3\text{Sn-O-SnBu}_3$  Tri-n-butylzinnhydrid herzustellen, aber auch andere Hydride können auf diese Art hergestellt werden, z.B. Di-n-butylzinndihydrid [83, 94]. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, aus  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  durch Umsetzung mit Siloxanen (Tetramethyldisiloxan (TMDS), Abschnitt 7.3.1, und Polymethylhydrogensiloxan (PMHS), Abschnitt 7.3.2)  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  *in situ* darzustellen und umzusetzen. Ähnlich wie bei der Umsetzung von  $\text{Bu}_3\text{Sn-O-SnBu}_3$  sollte die Reaktion von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}$  mit einem Hydrid-Donor zur Bildung von  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  führen (verwendet wird hier meist  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$ , aber in einigen Fällen auch  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Br}_2\text{O}$ ).

$\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}$  kann man durch Vermischen von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  und  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  herstellen (s. Schema 7.9), nach einer gewissen Zeit ist ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem hauptsächlich  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}$  vorliegt. Während  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  in organischen Lösungsmitteln unlösbar ist, ist  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}$  sehr gut löslich, so daß

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

---

man leicht durch das Aussehen des Gemisches (Suspension -> leicht getrübbte Lösung) feststellen kann, wann das Gleichgewicht erreicht ist.

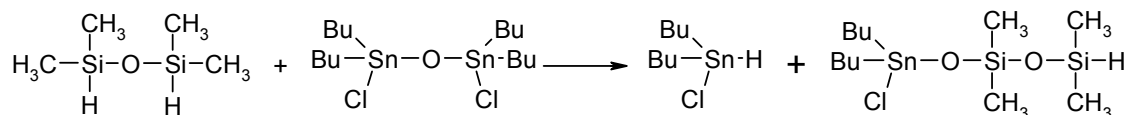


Schema 7.9 Darstellung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}$  ( $\text{Bu}_2\text{SnO}$  liegt als Polymer vor, es wurde aber eine anschauliche Darstellung gewählt)

Man kann auf zwei Weisen vorgehen: Zunächst eine Mischung von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  und  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  herstellen und mit der Zugabe der weiteren Edukte warten, bis die Lösung klar ist, oder eine größere Menge  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}$  zubereiten und die für den jeweiligen Versuch benötigte Menge entnehmen. In der vorliegenden Arbeit werden beide Möglichkeiten angewandt und verglichen.

### 7.3.1 Reaktionen mit TMDS

Ein Vorteil der Verwendung von TMDS wäre, daß es bei diesem Siloxan nicht wie im Fall vom PMHS zur Bildung von polymeren Nebenprodukten kommen sollte.



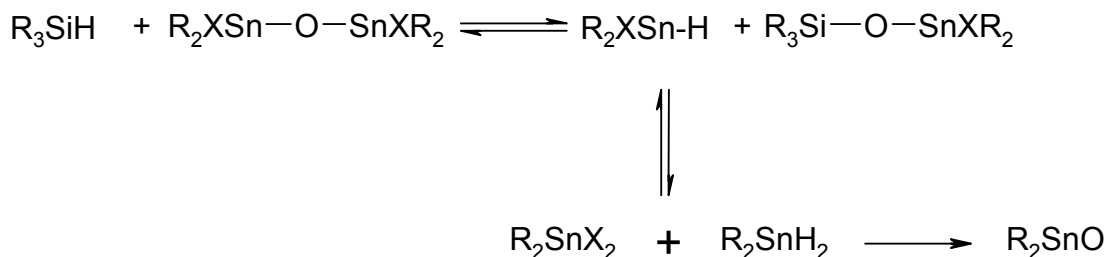
Schema 7.10 Darstellung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  mittels TMDS

V. 157-158: Es werden zwei Experimente durchgeführt: Durch Umsetzung von (2-Iodphenyl)-allylether mit TMDS und  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  wird versucht, eine reduktive Cyclisierung zu bewirken (V. 157). Parallel wird  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, ob und in welchem Maße  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  zu  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  umgesetzt wird (V. 158). In beiden Versuchen kann kein Umsatz festgestellt werden. TMDS ist also für diese Reaktionen nicht geeignet.

## 7.3.2 Reaktionen mit PMHS

7.3.2.1 Herstellung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  mittels PMHS

V. 159: Durch die Umsetzung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  und PMHS im Verhältnis 1:1,2 erhält man einen Umsatz von ca. 7 % zum Di-n-butylzinnhydridchlorid. Es ist anzunehmen, dass durch Verwendung eines großen Überschusses des Siloxans eine genügend große Menge des gemischten Hydrids gebildet wird. Interessant ist die Beobachtung, daß in der Produktmischung ein wesentlich höherer Anteil an Di-n-butylzinnchlorid als an Di-n-butylzinnhydrid enthalten ist. Dies deutet auf die Gegenwart einer entsprechenden Menge Di-n-butylzinnoxid, die durch die in Schema 7.11 dargestellten Reaktionen erklärt werden kann: Durch Reaktion mit PMHS entsteht zunächst  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ , das aber im Gleichgewicht mit  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  steht. Wird das Dihydrid durch Reaktion mit dem PMHS in ein Oxid umgewandelt und dann in dem im Lauf der Reaktion entstehenden Polymer eingeschlossen, steht es für die Reaktion mit  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  nicht mehr zur Verfügung.

Schema 7.11 Darstellung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  aus  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  und PMHS

## 7.3.2.2 Umsetzungen mit 6-Brom-1-hexen

Weitere Testreaktionen werden mit 6-Brom-1-hexen durchgeführt, die Tabellen 7.1 und 7.2 geben einen Überblick über die hier beschriebenen Versuche.

V. 160-162: Um auszuschließen, daß ein anderes Reduktionsmittel als  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  die Reduktion bewirkt, werden zunächst die anderen Möglichkeiten überprüft: Man erhält bei der Umsetzung von 6-Brom-1-hexen mit  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  und einem fünffachen Überschuß an PMHS einen Umsatz von 6 % (V. 160), die entsprechende Umsetzung mit  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  (V. 161) ergibt ebenso wie die

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

---

Umsetzung von 6-Brom-1-hexen mit PMHS allein (V. 162) keine Produktbildung.

V. 163-164: Die Umsetzung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  mit PMHS und 6-Brom-1-hexen (die Edukte werden im Verhältnis 1:10:2 eingesetzt) verläuft nach 72 h Reaktionszeit nahezu quantitativ, mit einem Hexen-Methylcyclopentan-Verhältnis, das mit dem beim direkten Einsatz von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  erhaltenen nahezu identisch ist (V. 163, vgl. V. 28-35). Die Wiederholung mit kürzerer Reaktionszeit führt zu einem ähnlichem Ergebnis, bei einem Umsatz von 95 % ist allerdings der Anteil von Methylcyclopentan erheblich höher (V. 164).

V. 165: Interessant wird diese Methode zur Generierung der gemischten Hydride, wenn es gelingt, das Hydrid nach erfolgter Reduktion zu regenerieren. Daher werden einige Versuche mit unterschiedlichen Stannoxan-PMHS-Verhältnissen durchgeführt. So ergibt die Wiederholung von V. 164 mit einem fünftel der dort benutzten Stannoxan-Menge (Eduktverhältnis von 0,2:5:1) eine Ausbeute von 36 %, mit einem etwas höheren Anteil an Methylcyclopentan. Dieser Effekt war zu erwarten, da bei niedrigerer Hydrid-Konzentration die intramolekulare Addition an die Doppelbindung begünstigt wird. Bei vollständigem Umsatz der zugesetzten Menge an  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  zu  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  kann man mit einer Ausbeute  $< 20\%$  rechnen, die hier erhaltene höhere Ausbeute kann nur durch eine Regeneration des Zinnhydrids nach der Reaktion erklärt werden.

V. 166-170: In diesen Versuchen wird V. 165 mit unterschiedlichen Edukt-Verhältnissen wiederholt (s. Tabelle 7.1). V. 167 liefert dabei ein herausragendes Ergebnis: Bei einer Ausbeute von 29 % (entspricht mindestens dreimaliger Regenerierung des Hydrids) erhält man überwiegend das cyclisierte Produkt, Methylcyclopentan mit einem Anteil von 83 %. Diese Selektivität ist mit der niedrigen Hydridkonzentration zu erklären, durch die die Geschwindigkeit des Ringschlusses höher wird als die der Hydrid-Übertragung. Weiterhin auffällig ist auch, daß in den Versuchen V. 168-170 die Ausbeute nicht linear mit der Stannoxan-Menge ansteigt. Dies deutet zusammen mit der in V. 159 gemachten Beobachtung, daß eine größere Menge  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  als  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  vorliegt, daraufhin, daß durch das Siloxan in geringer Menge das Hydrid zersetzt wird (vgl. Schema 7.11). Dabei wird möglicherweise das entstandene Oxid im Siloxan eingeschlossen und steht so nicht mehr uneingeschränkt zur

Verfügung. Ähnliche Beobachtungen werden bei der Anwendung eines auf festem Träger aufgebracht Silans gemacht (RedSil), s. Abschnitt 7.4.

Tab. 7.1 Umsetzungen mit 6-Brom-1-hexen

V. Nr.	Äquivalente <sup>1)</sup>			V <sub>r</sub> <sup>2)</sup>	Ums. %	Produkte		Regeneration <sup>3)</sup>
	Bu <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	Bu <sub>2</sub> SnO	PMHS			1-Hexen	Methyl- cyclopentan	
160	2	-	10	1	6	17	83	-
161	-	1	5	0,5	-	-	-	-
162	-	-	5	2	-	-	-	-
163	0,5	0,5	5	2	99	89	11	-
164	0,5	0,5	5	2	95	76	24	-
165	0,1 <sup>4)</sup>	0,1 <sup>4)</sup>	5	2	36	68	32	1,8
166	0,05 <sup>4)</sup>	0,05 <sup>4)</sup>	5	2	27	52	48	2,7
167	0,05 <sup>4)</sup>	0,05 <sup>4)</sup>	5	1	29	17	83	1,4
168	0,01 <sup>4)</sup>	0,01 <sup>4)</sup>	5	2	12	77	23	0,2
169	0,05 <sup>4)</sup>	0,05 <sup>4)</sup>	10	2	19	64	36	1,9
170	0,05 <sup>4)</sup>	0,05 <sup>4)</sup>	15	2	14	51	49	1,4

1: Menge Edukt =1

2 : Relatives Volumen, s. Kapitel 3.5.1

3: Verhältnis von tatsächlicher Ausbeute zu theoretischer Ausbeute ohne Regeneration

4: Eingesetzt als Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O

### 7.3.2.3 Versuche mit 6-Brom-1-hexen und Ethanol

Durch Zugabe eines Alkohols, wie z.B. Ethanol oder Butanol, wird im allgemeinen die Rückbildung des Zinnhydrids erleichtert [86, 87]. Daher wird eine Versuchsreihe durchgeführt, mit unterschiedlichen Gehalten an Ethanol (V. 171-175, s. Tab. 7.2). Leider kann man hier nicht feststellen, daß ein positiver Einfluß vorliegt. Zwar wurde in einem Versuch (V. 171) beobachtet, daß eine Regenerierung erfolgt, dies übersteigt allerdings nicht das ohne Ethanol beobachtete Ergebnis (vgl. V. 163). Die weiteren Experimente lassen nicht vermuten, daß der Zusatz von Ethanol die Regenerierung von Bu<sub>2</sub>SnHCl fördert.

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

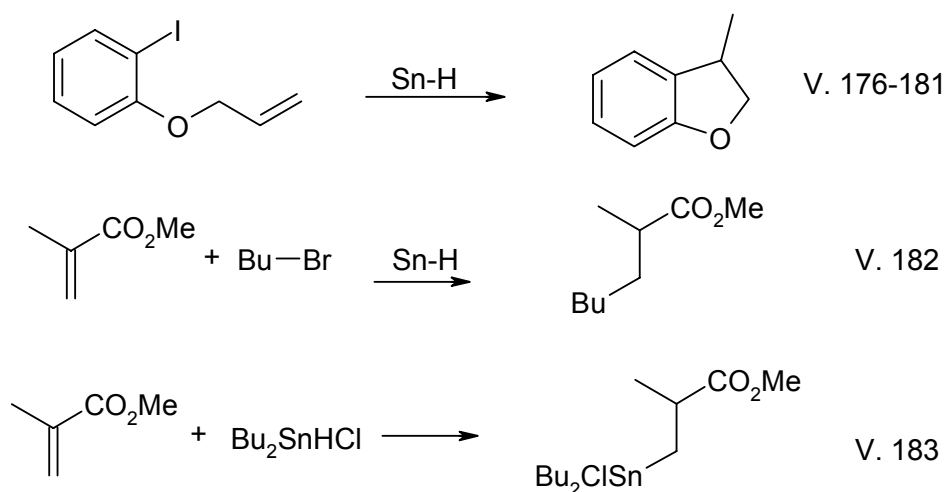
Tab. 7.2 Umsetzungen mit 6-Brom-1-hexen in Gegenwart von Ethanol

V. Nr.	Äquivalente			$V_r(\text{EtOH})^{1)}$	$V_r^{1)}$	Ums. %	Produkte	
	$\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$	$\text{Bu}_2\text{SnO}$	PMHS				1-Hexen	Methylcyclopentan
171	0,25	0,25	5	1	1	99	90	10
172	0,05	0,05	5	0,1	2,3	<1	n.b.	n.b.
173	0,25	0,25	10	0,05	2,8	-	-	-
174	0,25	0,25	10	1	2,8	42	9	n.b.
175	0,25	0,25	10	5	2,8	52	14	n.b.

1: Relatives Volumen, s. Kapitel 3.5.1

### 7.3.2.4 Weitere Experimente

Da die Versuche mit 6-Brom-1-hexen durchaus vielversprechende Ergebnisse geliefert haben, wurde versucht, das Reduktionssystem PMHS/ $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  auf andere bereits vorher mit  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  durchgeführte Experimente zu übertragen: Ausgewählt wurden die reduktive Cyclisierung von (2-Iodphenyl)-allylether, die Giese-Reaktion von MMA mit 1-Brombutan sowie die Addition von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  an MMA (Hydrostannierung), die Reaktionsgleichungen sind in Schema 7.12 dargestellt.



Schema 7.12 Weitere Experimente mit PMHS

V. 176-180: Bei diesen Versuchen ergab sich jedoch bald ein Problem: Während die Produkte bei der Umsetzung von 6-Brom-1-hexen einfach mit dem Lösungsmittel entfernt und per GC analysiert werden können, muß bei



diesen Reaktionen zunächst das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch Destillation oder Säulenchromatographie gereinigt werden. Der so erhaltene Rückstand ist gelartig und läßt sich destillativ nicht auftrennen. Nach zwei vergeblichen Versuchen mit destillativer Aufarbeitung, wird der Rückstand zunächst nach einer Literaturvorschrift [95] hydrolysiert, man erhält jedoch wieder nur eine gelartige Substanz. Vermutlich bildet sich aus dem Siloxan ein gelartiges Polymer, das sowohl die zinnorganischen Nebenprodukte als auch die Reaktionsprodukte einschließt. Es werden Versuche zur Umsetzung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  in äquivalenten Mengen (V. 176-178) und im Unterschuß durchgeführt (V. 179-181).

V. 181: Es gelingt nur in diesem Fall, das Reduktionsprodukt zu isolieren: Es wird Ethanol zugesetzt, um die Rückbildung des Zinnhydrids zu vereinfachen. Nach hydrolytischer Aufarbeitung gelingt es, das Reduktionsprodukt (2-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran) mit 75 % Ausbeute zu isolieren, dies entspricht in etwa einer viermaligen Regenerierung des Hydrids.

V. 182-183: Bei den weiteren Versuchen (Giese-Reaktion/Hydrostannierung) versucht man, durch Imprägnieren des gelartigen Rohprodukts auf Kieselgel mit anschließender SC die Reaktionsprodukte zu isolieren. Im Fall der Giese-Reaktion gelingt es, ein Produkt mit 27 % Ausbeute zu isolieren, allerdings nicht 2-Methyl-heptansäuremethylester, sondern das Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-propansäuremethylester, V. 182). Bei der Hydrostannierung von MMA mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  wird jedoch keine Isolierung erreicht (V. 183). Da aber bei Versuch 183 die Reaktionsbedingungen identisch mit denen bei V. 182 waren, kann man davon ausgehen, daß durchaus 3-(Di-n-butylchlorostannyl)-propansäuremethylester entstanden ist. Einen Überblick gibt Tabelle 7.3.

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

---

Tab. 7.3 Weitere Reaktionen mit PMHS

V.Nr.	Edukt(e)	Bu <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	Bu <sub>2</sub> SnO	PMHS	Ausbeute %
176	2-Iodphenylallylether	0,5	0,5	5	-
177	2-Iodphenylallylether	0,5	0,5	5	-
178	2-Iodphenylallylether	0,5	0,5	5	-
179	2-Iodphenylallylether	0,12	0,12	0,6	-
180	2-Iodphenylallylether	0,15	0,15	0,6	-
181	2-Iodphenylallylether	0,12	0,12	0,6	75
182	MMA / Brombutan	0,5	0,5	0,6	27
183	MMA	0,5	0,5	0,6	-

### 7.3.2.5 Zusammenfassung

In diesen Versuchen wurde gezeigt, daß es durchaus möglich ist, aus Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O und PMHS Bu<sub>2</sub>SnHCl zu erzeugen und entsprechende Reaktionen zu verwirklichen. Auch wurden Ansätze gefunden, die Zinnverbindung im Unterschluß einzusetzen. Die Anwendbarkeit dieser Methode scheitert aber an der problematischen Aufarbeitung: Die Abtrennung des Produktes von den Nebenprodukten ist nicht immer einfach, da sich häufig eine gelartige Substanz bildet, aus der die gewünschten Reduktionsprodukte nicht entfernt werden können. Ein möglicher Ausweg ist die auch hier angewandte Methode zur Säulenchromatographie: Das Rohproduktgemisch wird mit Kieselgel und etwas Lösungsmittel versetzt, das Lösungsmittel vorsichtig wieder entfernt und das so auf Kieselgel imprägnierte Rohprodukt auf die Säule aufgetragen.

## 7.4 Reaktionen mit RedSil

Eine mögliche Lösung des in Abschnitt 7.3.2 dargestellten Reinigungs-Problems liegt darin, anstelle von PMHS ein anderes Siliziumhydrid zu nehmen, das sehr reaktiv ist, sich aber gut abtrennen läßt. Ideal wäre ein Siliziumhydrid auf einem festen Träger, so daß man durch Filtration einfach das restliche Siliziumhydrid und die entstehenden Silizium-Nebenprodukte abfiltrieren kann. Es bietet sich RedSil an, das durch Reaktion von Trichlorsilan mit Kieselgel hergestellt werden kann, leicht handhabbar und aufzubewahren ist [92].

Im folgenden werden zunächst zwei Testserien zur Darstellung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  und  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  aus den entsprechenden Stannoxanen vorgestellt, die in Zusammenarbeit mit **C. Thiele** [48] durchgeführt wurden. Danach werden einige Reaktionen, die bereits mit  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  durchgeführt wurden, mit dem System  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}/\text{RedSil}$  wiederholt und schließlich eine Testreihe zur Anwendung katalytischer Mengen  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  vorgestellt.

### 7.4.1 Versuche zur Darstellung von $\text{Bu}_2\text{SnHX}$ mittels RedSil

V. 184-189: Wie auch schon bei PMHS und TMDS beobachtet, erfolgt mit  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  (V. 184) keine Umsetzung zum gemischten Hydrid. Dies deckt sich mit der in der Literatur beschriebenen Tatsache, daß sich Sn-Halogen-Bindungen im allgemeinen durch Siliziumhydride nicht spalten lassen. Verwendet man jedoch eine 1:1-Mischung aus  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  und  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ , so erhält man bei Reaktion mit einem Äquivalent RedSil einen Umsatz von 12 % zu  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  (V. 185). Diese Umsetzung wird mit einer vorher zubereiteten Lösung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  mit nahezu identischem Ergebnis wiederholt (14 % Umsatz zu  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ , V. 186), so daß die nachfolgenden Reaktionen aufgrund der bequemerer Handhabung vor allem kleinerer Substanzmengen mit dieser Lösung durchgeführt werden (vgl. Schema 7.9). Bei Verwendung von 2 Äquivalenten RedSil erreicht man 27 % (V. 187) und mit 3 Äquivalenten interessanterweise nur 15 % (V. 188). Die testweise durchgeführte 1:1-Umsetzung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  mit RedSil in Hexan erbringt keinen Umsatz (V. 189).

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

V. 190-194: Setzt man  $\text{Bu}_2\text{SnBr}_2$  mit einem Äquivalent RedSil um, erhält man wie erwartet (und bei  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  bereits beobachtet) keine Reaktion zum gemischten Hydrid (V. 190). Die Anwendung von 2 Äquivalenten RedSil führt ebenfalls nicht zur gewünschten Umsetzung (V. 191). Dagegen führt die Reaktion von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Br}_2\text{O}$  (als Lösung in Toluol) mit einem, zwei und drei Äquivalenten RedSil zur Bildung von 10 %, 16 % bzw. 7 %  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  (V. 192-194). Auch hier kann man also das Phänomen beobachten, daß die Anwendung größerer Mengen RedSil nicht zur verstärkten Bildung eines gemischten Hydrides führt, sondern zu einer Verminderung der Ausbeute. Möglicherweise ist die Basizität des RedSil so hoch, daß ein von der relativen Menge des Reagenzes abhängiger Anteil des Hydrids zersetzt wird. Tabelle 7.4 gibt einen Überblick über die prozentuale Zusammensetzung der Gemische aus V. 185-188 und 192-194.

Tab. 7.4 Bildung von RedSil aus  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}$

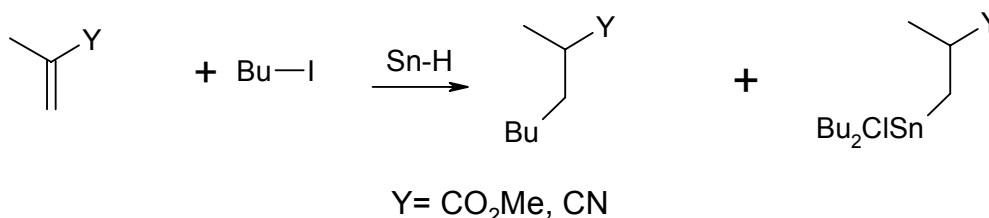
V.	$\text{Bu}_2\text{SnX}_2(=\text{Bu}_2\text{SnO})/\%$	$\text{Bu}_2\text{SnHX}/\%$	$\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}/\%$	Äquiv. RedSil
185	26	12	37	1
186	28	14	30	1
187	32	27	9	2
188	34	15	16	3
192	32	10	26	1
193	42	16	0	2
194	47	7	0	3

V. 195: Bei der Verwendung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  setzen sich die Reaktionsmischungen gemäß  $^{119}\text{NMR}$ -spektroskopischer Messungen aus  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  und  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  zusammen. Durch Behandlung der Rückstände mit HI wird die Gegenwart von  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  nachgewiesen. Ähnliches stellt man bei den Umsetzungen mit  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Br}_2\text{O}$  fest, allerdings wird dort teilweise kein Stannoxan mehr beobachtet. Es wäre möglich, daß durch die Gegenwart von RedSil die Gleichgewichtslage der Reaktion von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  und  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  zu  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}$  auf die Seite der Edukte verschoben wird, die nicht durch Siliziumhydride reduziert werden. Weiterhin ist es möglich, daß das ebenfalls in der Gleichgewichtsmischung enthaltene  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  zu  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  umgesetzt wird, daß durch Einschluß in Poren des Kieselgels nicht mehr der Gleichgewichtsmischung zur Verfügung steht (Vgl. auch Schema 7.11). Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei der Verwendung von PMHS beobachtet (s.

Abschnitt 7.3.2). Dieses Verhalten kann dazu führen, daß die Anwendung katalytischer Mengen der Zinnkomponente erschwert wird.

#### 7.4.2 Versuche zur Giese-Reaktion und Hydrostannierung

Die im folgenden Schema 7.13 dargestellte Giese-Reaktion von n-Butyliodid und Methacrylsäuremethylester (MMA) bzw. Methacrylnitril (MN) wurde für diesen Abschnitt ausgewählt. Ein mögliches Nebenprodukt ist das Hydrostannierungsprodukt, das entsteht, wenn die Reaktion des Hydrids mit dem Olefin schneller ist als die Reaktion mit dem Halogenalkan und die anschließende Addition des so entstandenen Alkyldradikals an das Olefin.



Schema 7.13 Giese-Reaktion zur Darstellung von 2-Methyl-heptansäuremethylester

V. 196-198: Durch Umsetzung von n-Butyliodid, MMA, Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O und RedSil im Verhältnis 1:2:0,5:1 erhält man zu einem geringen Prozentsatz die beiden möglichen Additionsprodukte, 2-Methylheptansäuremethylester und 3-(Di-n-butylchlorostannyl)-propansäuremethylester in einem Verhältnis von 100:1. Der Umsatz liegt bei 6 % (V. 196). Erhöht man die RedSil-Menge auf das Doppelte (Edukt-Verhältnis 1:2:0,5:2), gelingt die Umsetzung zu 40 %, wobei im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur das Giese-Produkt erkennbar ist, jedoch kein Hydrostannierungsprodukt (V. 197). Dies scheint also eine mögliche Variante zu sein, um das bei Giese-Reaktionen mit vorher generiertem Bu<sub>2</sub>SnHCl auftretende Selektivitätsproblem zu vermeiden. Wenn man den MMA-Überschuß auf das Zehnfache erhöht, bleibt die Selektivität erhalten, allerdings ist der Umsatz mit 24 % deutlich niedriger (V. 198).

V. 199: Bei der zu V. 196 analogen Umsetzung mit Methacrylnitril, erhält man einen ähnlichen Umsatz (8 %), ebenso ist die Selektivität sehr hoch, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist kein Hydrostannierungsprodukt erkennbar.

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

---

V. 200: Abschließend wird die Hydrostannierung von MMA mit dem System  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}/\text{RedSil}$  durchgeführt, um auch hier einen Vergleichswert zu den in Kapitel 3.5.1 durchgeführten Reaktionen zu haben. Setzt man MMA,  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  und RedSil im Verhältnis 2:0,5:2 um, wird ein Umsatz von 23 % erreicht. In der Produktmischung enthalten sind außerdem, ähnlich wie bei den oben aufgeführten Test-Reaktionen V. 185-194,  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  mit jeweils 27 % sowie  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  (23 %). Es ist anzunehmen, daß das Zinnoxid im Kieselgel eingeschlossen ist und daher nicht mehr für die Gleichgewichtsreaktion zur Bildung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  zur Verfügung steht.

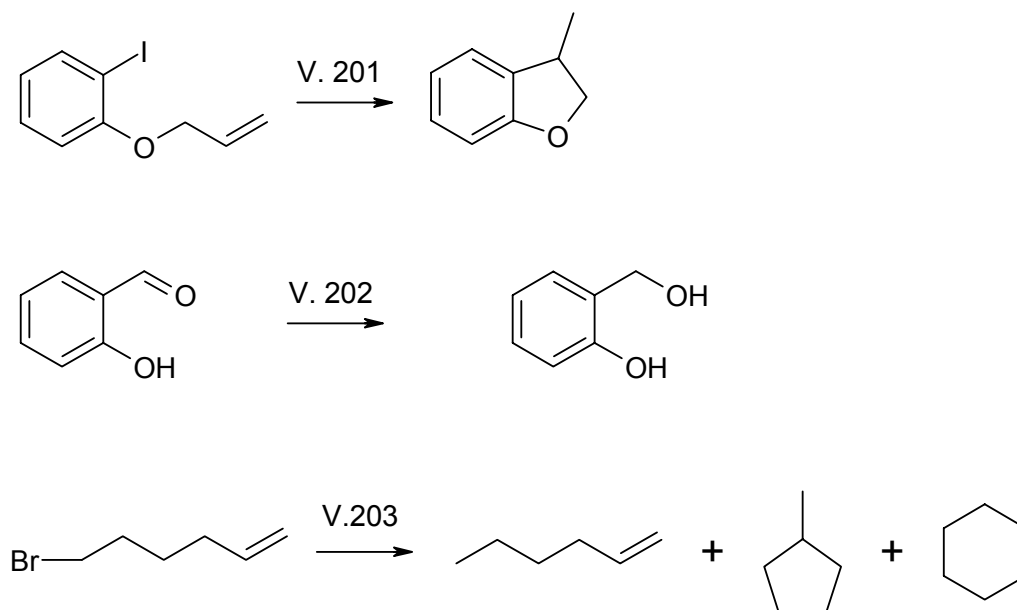
Die Giese-Reaktion zeigt bei der *in situ* Erzeugung von  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  eine wesentlich höhere Selektivität als beim Einsatz von vorher generiertem  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ . Vergleicht man den in V. 197 erreichten Umsatz von 40 % (bei ausschließlicher Bildung des Giese-Produktes) mit den in den Versuchen 95-105 erzielten Ergebnissen, stellt man fest, daß dort meist das Hydrostannierungsprodukt entweder ein in größerer Menge entstandenes Nebenprodukt oder sogar das Hauptprodukt darstellt. Begründen kann man die hier höhere Selektivität damit, daß  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  erst im Verlauf der Reaktion gebildet wird, also ständig eine niedrige Konzentration vorliegt. Dadurch wird die Geschwindigkeit der Addition des Alkyl-Radikals höher als die der Addition des Stannyl-Radikals. Eine noch zu klärende Frage bleibt, ob unter Bedingungen, bei denen n-Butyliodid vollständig umgesetzt wird, die Giese-Reaktion zu 2-Methyl-heptansäure-methylester die ausschließliche Reaktion bleibt oder ob in diesem Fall auch die Hydrostannierung auftritt.

Tab. 7.5 Reaktionen mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  aus  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  und RedSil

V.	Edukte	Äquivalente (bezogen auf BuI)		Umsatz %
		$\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$	RedSil	
196	$\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ , MMA	0,5	1	6
197	$\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ , MMA	0,125	1	40
198	$\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ , MMA	0,5	2	24
199	$\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ , MN	0,5	1	8
200	MMA	0,5	2	23

## 7.4.3 Versuche zur Reduktion

Es werden einige Versuche beispielhaft durchgeführt, die auch mit vorher hergestelltem  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  durchgeführt worden sind (vgl. Kapitel 3 und 4). Eine Übersicht der Reaktionsgleichungen ist in Schema 7.14 dargestellt, Tabelle 7.6 faßt die Ergebnisse zusammen.



Schema 7.14 Reduktionen mit dem System  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{X}_2\text{O}/\text{RedSil}$

V. 201: Die Umsetzung von (2-Iodphenyl)-allylether mit  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  und RedSil (Verhältnis 1:0,5:1) erbringt 2,3-Dihydro-3-methylbenzofuran mit 20 % Umsatz, die entstandene  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ -Menge ist also etwas höher als die in den entsprechenden Testversuchen (V. 185/186) beobachtete von 12 %. Möglicherweise wird  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  dem Gleichgewicht entzogen, in dem es mit dem Allylether reagiert.

V. 202: Bei der Reduktion von Aldehyden mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  entsteht als Nebenprodukt  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$ . Daher sollte es möglich sein, mit einer geringen Menge die Kettenreaktion zu starten und aus dem Nebenprodukt neues  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  zu erzeugen. Um dies zu prüfen, wird Salicylaldehyd mit  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  und RedSil im Verhältnis 1:0,1:1 umgesetzt, es erfolgt jedoch nur eine Umsetzung des Aldehyds von 4 %. Dies entspricht in etwa einem Umsatz des  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  zu  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  von 40 % ohne Regenerierung. Weitere Versuche zur Anwendung katalytischer Mengen des Stannoxans werden anhand der reduktiven Aminierung im folgenden Abschnitt untersucht. Möglicherweise ist

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

---

die O-Sn-Bindung des hydrostannierten Aldehyds zu stabil, um eine Abspaltung unter diesen Bedingungen zu ermöglichen.

V. 203: Die Umsetzung von 6-Brom-1-hexen mit  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  und RedSil (1:0,5:2) führt zu einem Umsatz von 42 %, wobei das Verhältnis von 1-Hexen, Methylcyclopentan und Cyclohexan 69:27:4 beträgt. Der höhere Anteil an cyclisierten Produkten (im Vergleich zu den mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  durchgeführten Reaktionen, bei denen der Anteil des Hexens meist bei 80-90 % liegt, V. 28-40) deutet auf eine langsame Entstehung des Zinnhydrids hin, ebenso wie die hohe Selektivität bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen Giese-Reaktion.

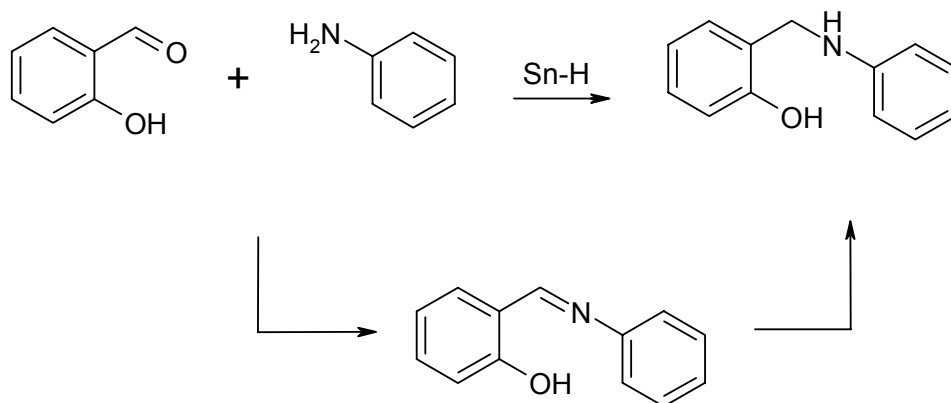
Tab. 7.6 Reduktionen mit  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  und RedSil

V.	Edukt	Äquivalente		Umsatz %
		$\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$	RedSil	
201	2-Iodphenylallylether	0,5	1	20
202	Salicylaldehyd	0,05	1	4
203	6-Brom-1-hexen	0,5	2	42

### 7.4.4 Versuche zur reduktiven Aminierung unter Anwendung katalytischer Zinn-Mengen

Da während der in Schema 7.15 dargestellten reduktiven Aminierung  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  als Nebenprodukt entsteht, liegt die Vermutung nahe, daß dieses Stannoxan durch einen Überschuß an RedSil wieder in  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  umgewandelt werden kann. Die Reaktion von Salicylaldehyd mit Anilin wird als Modellreaktion genutzt, da sich das daraus gebildete Imin und auch das Amin leicht im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identifizieren und unterscheiden lassen. So ist Verhältnis von Zwischenprodukt und dem Endprodukt problemlos bestimmbar.





Schema 7.15 Reduktive Aminierung mit Salicylaldehyd und Anilin

V. 204: Zunächst wird geprüft, ob und in welchem Ausmaß RedSil allein die Fähigkeit besitzt, die reduktive Aminierung zu ermöglichen. Durch Umsetzung von Salicylaldehyd und Anilin mit RedSil (1:1:1) erhält man ein Gemisch aus Imin und Amin im Verhältnis 34:1. RedSil fördert also die Imin-Bildung, kann aber nur einen geringen Teil des Imins reduzieren.

V. 205: Gibt man zu der Mischung 0,5 Äq. Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O zu, so wird eine Mischung aus Imin und Amin gebildet, mit einer Ausbeute an Amin von 38 %, entsprechend einem 38%igem Umsatz zu Bu<sub>2</sub>SnHCl. Ähnlich wie auch schon bei der reduktiven Cyclisierung von (2-Iodphenyl)-allylether in V. 201 wird hier eine größere Menge Bu<sub>2</sub>SnHCl gebildet als in der Testreaktion.

V. 206-216: In diesen Versuchen werden die in V. 205 verwendeten Bedingungen variiert, um Zusammenhänge zwischen der Reaktionsführung und der erzielten Ausbeute zu finden. Da hier verschiedene Parameter verändert wurden und die Versuche miteinander auf unterschiedliche Gesichtspunkte hin verglichen werden können, werden die Versuche nicht in der Reihenfolge präsentiert, in der sie in Tabelle 7.7 aufgeführt sind. Stattdessen werden die veränderten Parameter angeführt und die Ausbeuten der jeweiligen Versuche dann zum Vergleich herangezogen.

### Veränderung der RedSil-Menge

V. 205-209, 211-213

Wie bereits in den Versuchen zur Erzeugung von Bu<sub>2</sub>SnHX (V. 185-194) fällt auch hier auf, daß die Ausbeute nicht linear mit der Menge an RedSil zunimmt. Vielmehr wird bei dreifacher RedSil-Menge eine niedrigere Ausbeute als bei der zweifachen Menge erhalten, während die Veränderung von einem Äquivalent

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

---

auf 1,5 Äquivalente keinen signifikanten Unterschied ergibt. Die Verwendung von zwei Äquivalenten scheint in diesen Versuchen die besten Ergebnisse zu bringen. Von Interesse wäre in diesem Zusammenhang eine Versuchsreihe, bei der in kleineren Schritten die RedSil-Menge verändert wird. Zum Vergleich:

- V. 205 1 Äquivalent RedSil → 38 %
- V. 212 1,5 Äquivalente RedSil → 33 %
- V. 206 2 Äquivalente RedSil → 75 %
- V. 209 3 Äquivalente RedSil → 66 %

Ähnliches kann man auch bei den Versuchen mit geringerer Menge an  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  beobachten:

- V. 208 1 Äquivalent RedSil → 22 %
- V. 213 1,5 Äquivalente RedSil → 29 %
- V. 207 2 Äquivalente RedSil → 58 %
- V. 211 3 Äquivalente RedSil → 50 %

### **Veränderung der Menge an $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$**

V. 205-213

Die Anwendung katalytischer Mengen von Zinnverbindungen ist von großem Interesse, ein auf dem System  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}/\text{RedSil}$  basierendes Verfahren wäre aufgrund der leichten Handhabbarkeit der Materialien besonders attraktiv. Daher wird hier die Verwendung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  im Unterschuß erprobt. Es wird festgestellt, daß es tatsächlich zur Regenerierung des Zinnhydrids kommen muß, da die erzielten Ausbeuten wesentlich höher sind, als aufgrund der verwendeten Zinnmenge zu erwarten war. Besonders auffällig ist bei den Versuchen 210 und 211, daß bei gleicher Lösungsmittel- und RedSil-Menge die Ausbeute mit steigendem Stannoxan-Anteil sinkt. Dies ist ein Hinweis auf den Einfluß des Verhältnisses von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  und RedSil.

Zum Vergleich werden die jeweiligen Verhältnisse von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  zu RedSil sowie die jeweilige Ausbeute angegeben, zusätzlich wird die ohne Regeneration maximal mögliche Ausbeute in Klammern angegeben:

- V. 205 0,5:1 → 38 % (100 %)
- V. 208 0,05:1 → 22 % (10 %)

V. 206 0,5:2 → 75 % (100 %)

V. 207 0,05:2 → 58 % (10 %)

V. 209 0,5:3 → 66 % (100 %)

V. 210 0,1:3 → 41 % (20 %)

V. 211 0,05:3 → 50 % (10 %)

### **Veränderung der Lösungsmittelmenge**

V. 206, 214

V. 206+214: Bei größerer Verdünnung (dreifache Lösungsmittel-Menge) nimmt die Ausbeute deutlich von 75 % (V. 206) auf 44 % (V. 214) ab.

### **Veränderung der Reaktionsführung**

V. 206, 215-219

V. 206+215+216: Die Reaktionsführung scheint keinen sehr großen Einfluß auf die Ausbeuten zu haben. Wird die ursprüngliche Vorgehensweise dahingehend verändert, daß man entweder das  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  (V. 215) oder RedSil (V. 216) portionsweise zugibt, so wird der Umsatz bei langsamer Zugabe des Stannoxans um 18 % verringert. Bei allmählicher Zugabe des RedSils wird die Ausbeute ebenfalls verringert, aber nur um 7 %.

V. 217-218: Die Umsetzungen von p-Anisaldehyd (V. 217) und o-Anisaldehyd (V. 218) führen bei Edukt-Verhältnissen von 1:1:0,25:2 zu Umsätzen von 55 bzw. 74 %, in diesen Fällen wird die Zinn-Verbindung zugetropft.

V. 219: Vollständigen Umsatz der Reaktion von Salicylaldehyd mit Anilin und  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$ /RedSil erreicht man bei Verwendung der Edukte im Verhältnis 1:1:1,25:6,2. Man muß also einen leichten Überschuß der Zinnverbindung verwenden. Es ist anzunehmen, daß sich diese Bedingungen auch auf andere Umsetzungen übertragen lassen, z.B. auf die Giese-Reaktion oder auf Reduktionen.

## 7. In situ Erzeugung von Zinnhydriden

Tab. 7.7 Reduktive Aminierungen mit  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  und RedSil

V.	Aldehyd	$V_r^{1)}$	Äquivalente		Ums. %	Durch- führung <sup>2)</sup>
			$\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$	RedSil		
204	Salicylaldehyd	1	-	1	2,8	A
205	Salicylaldehyd	1	0,5	1	38	A
206	Salicylaldehyd	2	0,5	2	75	A
207	Salicylaldehyd	1	0,05	2	60	A
208	Salicylaldehyd	1	0,05	1	44	A
209	Salicylaldehyd	3	0,5	3	66	A
210	Salicylaldehyd	3	0,1	3	41	A
211	Salicylaldehyd	3	0,05	3	50	A
212	Salicylaldehyd	3	0,5	1,5	33	A
213	Salicylaldehyd	3	0,05	1,5	29	A
214	Salicylaldehyd	3	0,5	2	44	A
215	Salicylaldehyd	2	0,5	2	57	B
216	Salicylaldehyd	2	0,5	2	68	C
217	p-Anisaldehyd	2	0,25	2	55	B
218	o-Anisaldehyd	2	0,25	2	74	B
219	Salicylaldehyd	5	1,25	6,2	100	A

1: Relatives Volumen, vgl. 3.5.1; bei größeren RedSil-Mengen wurde eine größere Menge Lösungsmittel notwendig.

2: Durchführungsvarianten A-C

A: Alle Edukte bis auf RedSil werden vorgelegt und RedSil wird in einer Portion zugegeben.

B: Alle Edukte bis auf  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  werden vorgelegt, dieses wird in Toluol langsam zugetropft.

C: Alle Edukte bis auf RedSil werden vorgelegt und dieses wird in 6 gleich großen Portionen zugegeben.

### 7.4.5 Zusammenfassung

Die Tabellen 7.5, 7.6 und 7.7 geben einen Überblick über die mit RedSil/ $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  durchgeführten Reaktionen, die nur einen Anfang darstellen. Nachdem bei der reduktiven Aminierung die Zusammensetzung ermittelt wurde, die zu 100 % Umsatz führt, kann man dies auch auf die anderen Reaktionen übertragen. Alle Reaktionen spiegeln in den Umsätzen die in den Testreaktionen ermittelten Umsätze zu  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  wieder.

Bei der Anwendung katalytischer Mengen des Stannoxans gibt es vielversprechende Ansätze, vollständige Umsätze konnten zwar nicht erreicht werden, aber da die erreichten Umsätze von ca. 60 % durchaus zufriedenstellend sind, ist dieses System eine echte Alternative zu der Darstellung von  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  aus  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  und  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$ .

Da bei der Reduktion des Salicylaldehyds keine Regenerierung beobachtet werden konnte, ist anzunehmen, daß in dem Fall andere Reaktionsbedingungen gewählt werden müssen. Diese Versuchsreihe bildet nur den Einstiegspunkt für zukünftige Forschungsarbeit.

### 7.5 Zusammenfassende Diskussion

Während sich die Anwendung von Triethylsilan und TMDS hier als nicht sinnvoll erwiesen hat, erbrachte die Anwendung von PMHS durchaus vielversprechende Ergebnisse. Leider zeigte sich, daß die Aufarbeitung problematisch ist. Auch nach Hydrolyse konnte das während der Reaktion entstandene viskose Polymer nicht abgetrennt und so die Reaktionsprodukte nicht isoliert werden.

Als Ausweg erwies sich ein auf einem festen Träger aufgebrachtes Silan, das sogenannte RedSil: Die Siliziumkomponente konnte nach vollendeter Reaktion durch Filtration entfernt werden. Der einzige Nachteil dieser Verbindung besteht darin, daß sich das entstandene Zinnhydrid zum Teil zersetzt, so daß die Anwendung katalytischer Mengen nicht zu 100%igen Umsätzen führte. Die so erhaltenen Ausbeuten liegen jedoch in Bereichen von 60 bis 74 %, sind also mehr als zufriedenstellend. Einen Umsatz von 100 % kann man bei leichtem Überschuß an Stannoxan erhalten, dies ist durchaus eine Methode, die Darstellung des im Vergleich zu RedSil weniger stabilen  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  zu vermeiden.

### 8. Alternative Reagenzien

#### 8.1 Zinnhydride mit fluorierten Substituenten

##### 8.1.1 Einführung

Wie schon in Kapitel 7 diskutiert, hat die Nutzung von Trialkylzinnhydriden den Nachteil, daß nach erfolgter Reaktion zinnorganische Verbindungen entstehen, die sich oft nicht vollständig abtrennen lassen. Aus diesem Grund sind Zinnhydride nicht für den Einsatz in der Synthese von pharmazeutischen Produkten und Naturstoffen geeignet, obwohl die hohe Selektivität, die von anderen Reagenzien meist nicht erreicht wird, dies erstrebenswert machte. Ein möglicher Ausweg ist daher die Synthese von Zinnhydriden, die sich aufgrund spezieller Eigenschaften leicht von organischen Produkten trennen lassen [79].

Eine Reinigungsmethode beruht auf der Nichtmischbarkeit von Hexan und Acetonitril, nach erfolgter Reaktion wird eine Extraktion durchgeführt, bei der die zinnorganischen Spezies in die Hexanphase übergehen und die organischen Substanzen in die Acetonitrilphase. Leider ist diese Methode nicht immer geeignet, da sich oft die Produkte auf beide Phasen verteilen, man also nicht die gewünschte Reinheit erreicht und mit hohen Verlusten rechnen muß [79].

Eine logische Weiterentwicklung dieser Methode ist die Anwendung von perfluorierten Lösungsmitteln, in denen sich die meisten organischen Substanzen nicht oder nur in geringem Anteil lösen. **Curran et al.** haben eine Reihe von Organozinnhydriden mit ein oder drei fluorierten Resten entwickelt, deren Verteilungskoeffizienten in organischen und fluorierten Lösungsmitteln untersucht. Diese Hydride wurden in verschiedenen "klassischen" Reaktionen wie radikalische Reduktionen und die Giese-Reaktion, die durch Zinnhydride eingeleitet werden, angewendet [96].

Diverse Experimente ergaben, daß dem Lösungsmittel eine bedeutende Stellung zukommt: Nur wenn die Reaktionspartner homogen vermischt werden, gelingt eine Reaktion in ausreichender Geschwindigkeit. Wählt man ein organisches Lösungsmittel wie Benzol, löst sich das fluorierte Zinnhydrid nicht; bei Verwendung eines fluorierten Lösungsmittels löst sich das organische

Substrat unter Umständen nicht in ausreichendem Maße. Als Alternative zu Lösungsmittelgemischen wurde mit großem Erfolg Benzotrifluorid (BTF,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol) eingesetzt: Sein fluoriger Teil ist groß genug, um perfluorierte Substanzen zu lösen, der organische Teil bewirkt die Lösung organischer Substanzen, so daß ein homogenes Reaktionsgemisch entsteht, außerdem ist es kostengünstig erhältlich [96, 97].

Besonders intensiv wurde Tris-(2-(perfluorohexyl)-ethyl)-stannan untersucht; **Curran et al.** fanden, daß radikalische Reaktionen mit hervorragenden Ausbeuten durchgeführt werden konnten, sowohl die Reduktionen als auch die Giese-Reaktionen. Die Reaktivität und Selektivität ist mit Trialkylzinnhydriden vergleichbar [97].

Nach erfolgter Reaktion gelingt durch Dreiphasen-Extraktion (Produktgemisch/Dichlormethan/Perfluorhexan) eine vollständige Trennung der Produkte: Das zinnorganische Nebenprodukt geht vollständig in das fluorige Lösungsmittel über, das organische Produkt in die Dichlormethan-Phase. Das Zinnebenprodukt kann vollständig regeneriert und wieder eingesetzt werden, so daß toxische Abfälle vermieden werden. Das organische Produkt enthält keine Zinnverbindungen, die fluorige Phase enthält kein organisches Reaktionsprodukt [96, 97].

Die vollständige Wiederherstellung des Zinnhydrids läßt vermuten, daß es auch in katalytischer Menge zusammen mit einem geeigneten Reduktionsmittel genutzt werden kann. Ausgehend von einem Verfahren für die Regenerierung von Tributylzinnhydrid wurde von **Curran et al.** auch eine Methode zur Anwendung katalytischer Mengen des fluorierten Zinnhydrids entwickelt, bei der 1 mol% Zinnhydrid ausreicht, um ein Reduktionsprodukt mit 95 %iger Ausbeute zu erhalten. Eine weitere Testreihe mit vielversprechenden Ergebnissen wurde von dieser Arbeitsgruppe durchgeführt, um die mögliche Verwendung dieser Zinnhydride in der kombinatorischen Chemie zu prüfen [97].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die von **Curran** entwickelten fluorigen Zinnhydride eine ausgesprochen interessante Alternative zu den herkömmlichen Organozinnhydriden darstellen. Die Selektivität und Reaktivität ist vergleichbar mit Tributylzinnhydrid, aber die Reinigung nach erfolgter Reaktion ist wesentlich einfacher. Zinnorganische Nebenprodukte werden

## 8. Alternative Reagenzien

---

vollständig abgetrennt und können wiederverwendet werden, was normalerweise bei anderen Trialkylzinnhydriden nicht gelingt.

Eine interessante Variation wäre die Entwicklung gemischter fluoriger Zinnhydride der Art  $((R_f)(CH_2)_n)_2SnXH$ , also fluorige Analoga zu den in dieser Arbeit verwendeten Dibutylzinn-halogenidhydriden. Gelingt die Synthese dieser Verbindungen, so sollte die Kombination der leichten Abtrennbarkeit der von **Curran** entwickelten Hydride mit der erhöhten Reaktivität der hier verwendeten gemischten Hydride zu einem noch effektiveren Reagenz führen.

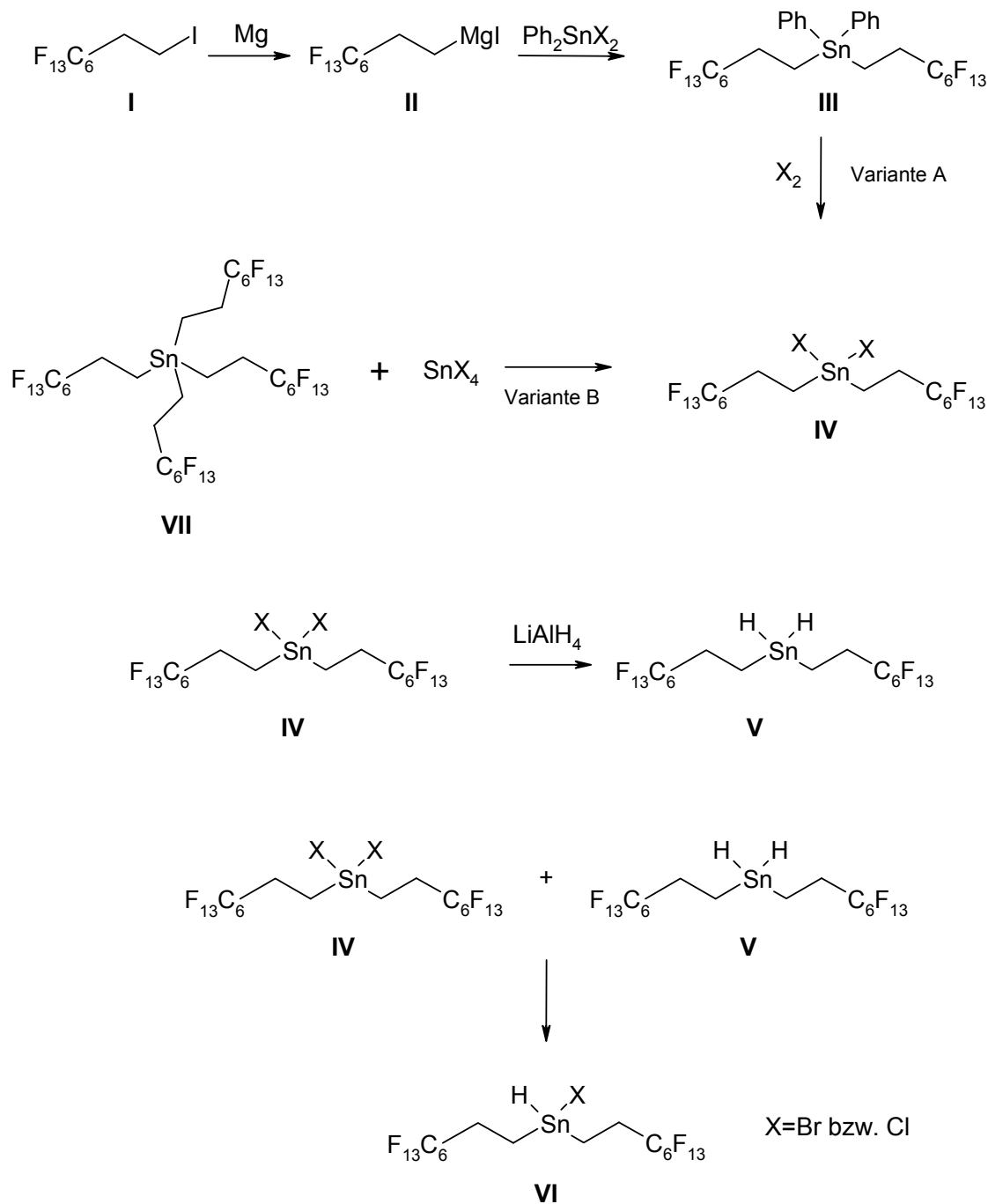
### *8.1.2 Versuche zur Synthese gemischter fluoriger Zinnhydride*

Die Untersuchungen zu diesem Abschnitt wurden in Zusammenarbeit mit **C. Thiele** [48] durchgeführt.

Ausgehend von dem von **Curran et al.** entwickelten Herstellungsverfahren wird die Synthese von  $((R_f)(CH_2)_n)_2SnXH$  **VI** (s. Schema 8.1) geplant: Durch eine Grignard-Reaktion werden die beiden Halogen-Substituenten X des Diphenylzinn-dihalogenids durch perfluorierte Reste ersetzt. Durch Behandlung mit Brom sollte die Abspaltung der Phenylreste gelingen, so daß man zu einem Zinndibromid mit zwei fluorierten Seitenketten gelangt **IV**, aus dem man durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid das Dihydrid **V** erhält. Bei Vermischen des Dibromids mit dem Dihydrid sollte das gemischte Hydrid **VI** entstehen.

Eine mögliche Alternative besteht darin, zunächst  $SnCl_4$  vollständig mit  $C_6F_{13}CH_2CH_2I$  **VII** zu alkylieren und dann durch eine Komproportionierungsreaktion mit  $SnCl_4$  das gewünschte Dichlorid zu erhalten. Auch diese Möglichkeit wird im unten stehenden Schema dargestellt.





Schema 8.1 Synthese gemischter fluorierter Zinnhydride

V. 220-223: Da die erste Variante jedoch von **Curran et al.** bereits erfolgreich durchgeführt wurde, wird zunächst nach dem Literaturansatz [96] vorgegangen. Nach Abwandlung (Diphenylzinnchlorid anstelle von Phenylzinntrichlorid) erhält man bei ansonsten gleicher Vorgehensweise jedoch nur eine geringe Ausbeute der Verbindung **III** (8 %), aber dafür große Mengen des Wurtz-Kupplungsproduktes (V. 220). Naheliegender ist die Verwendung des Bromids oder Iodids anstelle von Diphenylzinnchlorid (V. 221/222), jedoch erhält man

## 8. Alternative Reagenzien

---

durch diese Modifikationen auch keine zufriedenstellende Ausbeuten (s. Tabelle 8.1). Nach einer modifizierten Vorschrift (ebenfalls nach **Curran**, [98]) wird die Grignard-Reaktion durch Ultraschall gestartet, hier erhält man eine wesentlich bessere Ausbeute (30 %, V. 223). Dies ist jedoch nicht zufriedenstellend genug, um in einer Synthese des gemischten Hydrids die erste Stufe darzustellen.

Tab. 8.1 Versuche zur Synthese des fluorigen Hydrids

V. Nr.	Ph <sub>2</sub> SnX <sub>2</sub> X	Aktivierung	Ausbeute/ Umsatz	
			Grignard	Wurtz
220	Cl	I <sub>2</sub> /ΔT	8	80
221	Br	I <sub>2</sub> /ΔT	13	50
222	I	I <sub>2</sub> /ΔT	12	50
223	Cl	Ultraschall	30	30

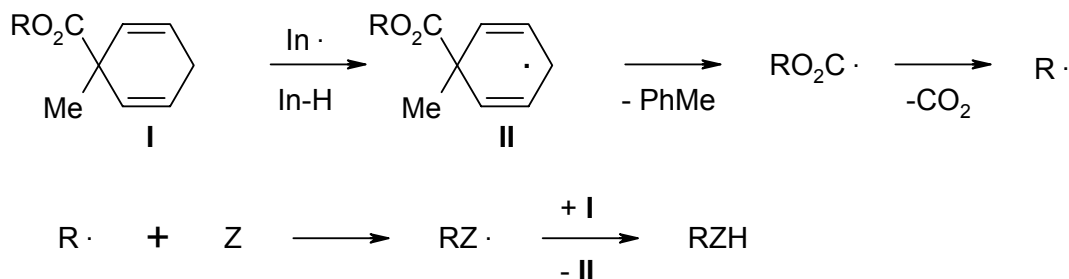
V. 224: Alternativ wird nun Variante B geprüft, jedoch erbringt die Umsetzung von SnCl<sub>4</sub> mit dem Grignard-Reagenz **II** fast ausschließlich das Wurtz-Kupplungsprodukt (90 %). Auch diese Synthesemethode kommt also nicht in Frage für die Synthese eines gemischten Zinnhydrids **VI**.

Ein möglicher Grund für diese Fehlschläge liegt in der Reaktivität des Grignard-Reagenzes **II**: Ist der Reaktionspartner nicht von der passenden Reaktivität, reagiert es mit einem zweiten Molekül **II** zum Wurtz-Kupplungsprodukt. Da **Curran et al.** die Synthese mit Phenylzintrichlorid in hohen Ausbeuten gelang, ist Diphenylzinndichlorid (-bromid/-iodid) möglicherweise durch den zweiten Phenyl-Substituenten für die Grignard-Reaktion so weit deaktiviert, daß die Kupplung bevorzugt wird. Die Aktivierung der Reaktion durch Ultraschall erbringt ebenfalls nicht die erwünschten Ausbeuten, auch wenn eine deutliche Steigerung erzielt wird. Weitere Modifikationen erscheinen nicht sinnvoll, da der Einsatz des Bromids bzw. des Iodids vorher gezeigt hat, daß dadurch die Ausbeute zwar erhöht wurde, aber nicht in ausreichendem Maße. Ein weiterer möglicher Grund für die bei weitem niedrigeren Umsätze liegt in der Qualität der verwendeten Chemikalien, es ist aber unmöglich, ohne zeit- und chemikalienaufwendige Experimente hier die genaue Ursache zu finden. Daher wird an dieser Stelle auf weitere Syntheseversuche verzichtet, diese Experimente bilden den Ansatzpunkt für zukünftige Forschung auf diesem Gebiet.

## 8.2 Substituierte Cyclohexadiene als Radikalquelle

### 8.2.1 Einführung

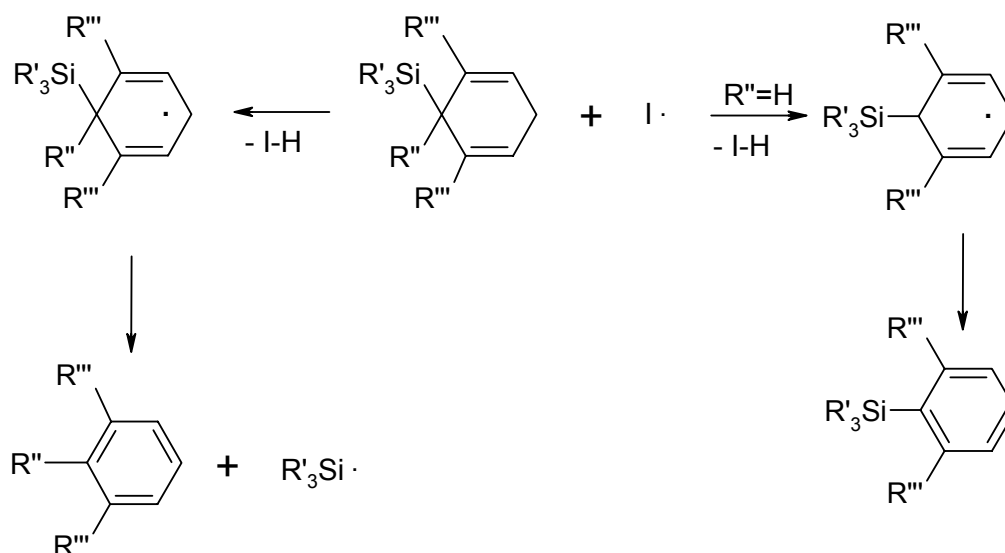
Eine alternative Methode zur Generierung von Radikalen beruht auf der Verwendung proaromatischer Verbindungen, wie Ester- oder Silyl-substituierter Cyclohexadiene. Durch Wasserstoffabstraktion entsteht ein Cyclohexadienylradikal, das durch Fragmentierung zu einem Benzol-Derivat aromatisiert. Diese Aromatisierung stellt die Triebkraft der Reaktion dar. Im allgemeinen entstehen Beiprodukte, die harmlos sind und leicht entfernt werden können. Die Verwendung von Cyclohexa-2,5-dien-1-carbonsäureestern hat den Vorteil der allylischen Aktivierung, da Alkylradikale relativ unselektiv bei der H-Abstraktion sind, ist dies essentiell für den Verlauf der Reaktion (s. Schema 8.2). Ein Nachteil dieser Methode ist, daß die Ketten vergleichsweise kurz sind, so daß eine große Menge Initiator verwendet werden muß [79].



Schema 8.2 Verwendung proaromatischer Ester als Radikalquelle

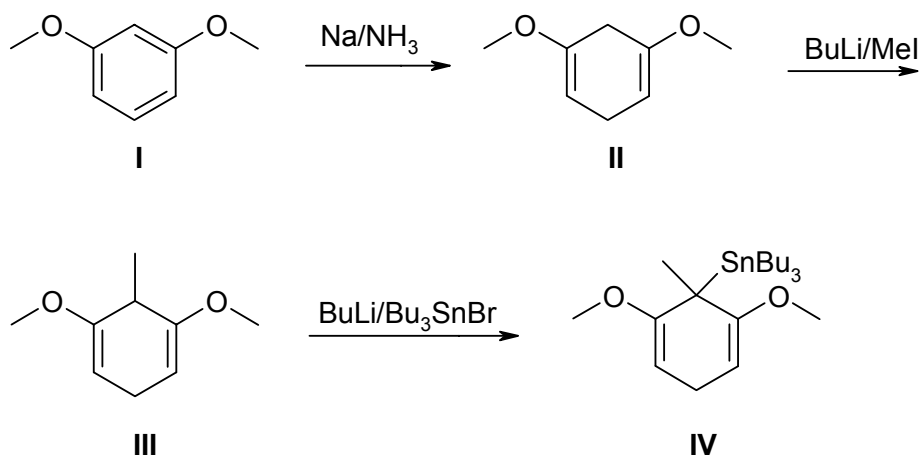
Silylierte Cyclohexadiene haben den Vorteil, daß durch Abspaltung eines Silylradikals ein wesentlich selektiveres Radikal als Kettenträger entsteht (Schema 8.3). **Studer et al.** haben diese Verbindungen untersucht und gezeigt, daß sie einen geeigneten Ersatz für Zinnhydride darstellen, mit hoher Selektivität und Reaktivität, aber ohne toxische, schwer abtrennbare Beiprodukte. Dabei stellte sich heraus, daß der Substituent R" weder ein H-Atom noch ein Rest sein darf, der ein stabiles Radikal bilden würde, da sonst die Kette sofort abbricht [99].

## 8. Alternative Reagenzien



Schema 8.3 Silylsubstituierte Cyclohexadiene als Radikalquelle

Um zu prüfen, ob dies auch auf stannylsubstituierte Cyclohexadiene übertragbar ist, wurde versucht, ein entsprechendes Substrat herzustellen. Ausgehend von der von **Studer et al.** genutzten Synthese zur Darstellung silylierter Cyclohexadiene [99] wurde folgende Synthese geplant:



Schema 8.4 Plan zur Synthese von 1,3-Dimethoxy-2-methyl-3-tributylstannylcyclohexadien

Es ist anzunehmen, daß dieses Substrat eine alternative Quelle für Stannyl-Radikale darstellt mit dem Vorteil, kein Hydrid-Donor zu sein. Damit wäre es hervorragend für Reaktionen geeignet, bei denen die Wasserstoffübertragung eine Konkurrenzreaktion zu Umlagerungen oder Additionen des primär entstandenen Radikals an eine Mehrfachbindung darstellt.

### 8.2.2 Versuche zur Synthese des Stannyl-substituierten Cyclohexadiens

**Studer et al.** verwendeten eine Ein-Topf-Synthese zur Methylierung und Silylierung des Cyclohexadiens, eine analoge Reaktion scheint hier zunächst nicht sinnvoll. Daher wird nach der Birch-Reduktion des Resorcinethers zuerst versucht, Reaktionsbedingungen zu finden, die die Methylierung in 2-Position ermöglichen. Im Anschluß daran soll die Tri-n-butylstannyl-Gruppe eingeführt werden.

V. 225-229: Es zeigt sich, daß die Umsetzung von 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien mit Butyllithium und Methyljodid in Gegenwart von TMEDA nicht zur gewünschten Umsetzung führt, man erhält das Edukt zurück (V. 225). Durch Austausch von TMEDA gegen DBU gelingt zwar eine Umsetzung, aber man erhält kein einheitliches Produkt (V. 226). Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde eine stärkere Base gewählt und zwar die Kombination von n-Butyllithium mit Kalium-t-butylat; dadurch gelingt die Umsetzung zu ca. 50 % (V. 227). Als weitere Modifikation wird die Verdoppelung der Komplexbildner-Menge gewählt, dies führt allerdings zu einem überraschenden Ergebnis: Anstelle des methylierten Cyclohexadiens erhält man den methylierten Resorcinether als Hauptprodukt, es ist also unter diesen Bedingungen zu einer Rearomatisierung gekommen (V. 228). Die Verwendung der doppelten Menge Methyljodid führt endlich zum gewünschten Produkt, das sich aber während der Destillation zersetzt (V. 229), so daß beschlossen wird, ausgehend von diesem Ansatz eine Ein-Topf-Synthese zu entwickeln.

V. 230: Der Ansatz wird wiederholt, allerdings wird anstelle der hydrolytischen Aufarbeitung erneut mit Base versetzt. Zu dieser Mischung gibt man  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$ , und verfährt weiter wie bei V. 229. Man erhält jedoch wie in V. 228 als Hauptprodukt 2-Methyl-1,3-dimethoxybenzol.

V. 231: Daraufhin wird versucht, anstelle der Methyl-Gruppe die Tri-n-butylstannyl-Gruppe einzuführen, um zu sehen, ob überhaupt die Möglichkeit besteht, sie in dieser Position einzuführen. Die Umsetzung wird analog zu V. 229 durchgeführt, jedoch erhält man ein Gemisch aus mehreren Produkten, das u. a. etwa 20 % des gewünschten Produktes enthält sowie verschiedene zinnorganische Nebenprodukte. Da es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich erscheint, diese Reaktion soweit zu modifizieren, daß man ein einheitliches Produkt erhält, wird die Synthese nicht weitergeführt.

## 8. Alternative Reagenzien

---

Eine mögliche Erklärung für die Aromatisierung der Cyclohexadiene sowie die unheitlichen Produkte liegt darin, daß Substitutionsreaktionen von Lithium-Organen mit Halogenalkanen nicht nur nach einem  $S_N2$ -Mechanismus sondern auch radikalisch verlaufen können. Durch Elektronen-Transfer von der Lithiumverbindung in das LUMO des Methyliodids entsteht ein Radikal-Ionenpaar, aus dem  $LiI$  abgespalten wird. Auf diese Weise entsteht ein Methylradikal sowie ein Cyclohexadienyl-Radikal, das durch H-Abspaltung aromatisieren kann. Da nicht in allen Reaktionen ein aromatisches Produkt auftritt, ist der Mechanismus wahrscheinlich stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Denkbar ist auch ein Nebeneinander der beiden Mechanismen, was die Entstehung der Produktgemische erklären würde.

## 9. Zusammenfassung

- Die reduktive Dehalogenierung verläuft bei primären, sekundären und tertiären Iod- und Bromalkanen mit sehr guten Ausbeuten, z. T. nahezu quantitativ. Es hat sich herausgestellt, daß optimale Ausbeuten erzielt werden, wenn die Reaktionen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von 9-BBN durchgeführt werden. Aber auch ohne Katalysator erhält man gute Ausbeuten.
- Werden mit den gemischten Hydriden 5-Hexenyl-Radikale erzeugt, so erhält man im Fall des „Stammradikals“ zwar sehr hohe Ausbeuten, jedoch reagiert das System so schnell, daß als Hauptprodukt in fast allen Fällen 1-Hexen gebildet wird. Erzeugt man ausgehend von 2-Iodphenylallylether eine ähnliche Zwischenstufe, erhält man mit sehr hohen Ausbeuten und ausgezeichneter Selektivität den cyclisierten Ether. Nebenprodukte werden nicht beobachtet. 2-Iodpropargylether reagiert aus ungeklärten Ursachen mit gemischten Hydriden nur in geringem Ausmaß.
- Die Synthese von Troponen ausgehend von 2- oder 4-Dihalomethylcyclohexa-2,5-dienonen verläuft sehr gut, es zeigt sich jedoch, daß die Substituenten eine große Rolle spielen. Nur mit Bromiden gelingt es, bei Anwendung von gemischten Hydriden die Tropone zu erzeugen, im Fall der Chlor-Verbindungen erfolgt reduktive Dechlorierung. Bei Butyl-Substituenten in 2- und 6-Position erfolgt die Reaktion wesentlich selektiver. Bei allen Edukten ist mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  und AIBN eine quantitative Umsetzung erreicht worden.
- Die Reaktion von nucleophilen Alkylradikalen mit elektronenarmen Alkenen muß sehr sorgfältig optimiert werden. Es werden zwar mäßige bis gute Ausbeuten erzielt, jedoch ist das System sehr anfällig für Nebenreaktionen. Vor allem die Hydrostannierung der Alkene verläuft sehr schnell und in allen Fällen wird ein entsprechendes Nebenprodukt beobachtet. Außerdem reagieren die Alkyl-Radikale sehr schnell mit  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$ , so daß ein Teil abgefangen wird, bevor es zum Angriff an die Doppelbindung kommen kann. Aufgrund der im Vergleich zu  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  erhöhten Reaktivität muß hier entsprechend vorsichtig vorgegangen werden, um gute Ausbeuten zu erhalten.

## 9. Zusammenfassung

---

- Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen gelingt sehr gut, eine Alkoxy-Gruppe in  $\beta$ -Position zur Carbonyl-Funktion ermöglicht durch Koordination eine bevorzugte Reaktion, wie in Konkurrenzexperimenten festgestellt wurde. Ungesättigte Ketone werden zu gesättigten Ketonen reduziert, auch wenn die Möglichkeit zur Cyclisierung gegeben ist, erhält man das offenkettige Produkt.
- Die reduktive Aminierung von Aldehyden mit Anilin verläuft mit nahezu quantitativen Ausbeuten, die wesentlich höher sind als von **Baba** berichtet, dies deutet eine Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktivität an.
- Barton-McCombie-Reaktionen können mit gemischten Hydriden  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  nicht durchgeführt werden, da es zur sofortigen Zersetzung des Reagenzes kommt.
- Die *in situ* Erzeugung von  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  mit Hilfe von Silanen erbringt vielversprechende Ergebnisse. Die Probleme bei der Produkttrennung bei Verwendung von PMHS können durch Anwendung von RedSil umgangen werden. Leider gelingt es nicht, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die Zinnverbindung in katalytischen Mengen benutzt werden kann, jedoch sind auch dort Ansätze erkennbar. Interessant ist die höhere Selektivität der Giese-Reaktionen bei dieser Methode.
- Die Synthese eines fluorigen gemischten Hydrides  $(\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{SnHX}$  gelingt nicht, da die Darstellung der ersten Zwischenstufe  $(\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{SnPh}_2$  nur mit mäßigen Ausbeuten gelingt.
- Die Synthese stannylierter Cyclohexadiene führt nicht zum Erfolg, da bei der Stannylierung von 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien kein einheitliches Produkt gebildet wird, sondern ein vielfältiges Gemisch. Andere Ansätze führen ebenfalls zu Produktgemischen.
- Die Reaktion gemischter Hydride kann durch Radikalinitiatoren beschleunigt werden, es gelang bei der reduktiven Cyclisierung von (2-Iodphenyl)-allylether in Gegenwart von TEMPO ein Addukt zu isolieren. Es gelingen mit sehr hohen Ausbeuten Reaktionen wie die Synthese von Troponen und Dehalogenierungen, von denen bekannt ist, daß sie nach einem Radikal-



Mechanismus verlaufen. Der Unterschied in der Selektivität bei der reduktiven Aminierung deutet daraufhin, daß unter den von **Baba et al.** genutzten Verbindungen polare Reaktionen ablaufen, während unter den hier angewandten Bedingungen radikalische Reaktionen bevorzugt werden.

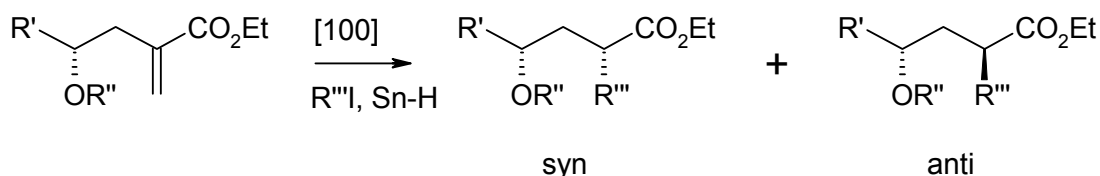
- Die hohe Reaktivität von  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  führt bei einigen Reaktionen zu Problemen, aufgrund der Anzahl von möglichen Nebenreaktionen, die bei  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  in geringerem Maße auftreten. Dennoch werden radikalische Reaktionen unter wesentlich milderen Bedingungen ermöglicht, bei sorgfältiger Optimierung gelingt auch die selektive Reaktion. Ein weiterer Vorteil der hier verwendeten gemischten Hydride ist die wesentlich leichtere Reinigung nach erfolgter Reaktion. Es hat sich erwiesen, daß die Nebenprodukte wesentlich leichter abgetrennt werden als die entsprechenden Triorganozinn-Nebenprodukte.

## 10. Ausblick

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur *in situ* Erzeugung von  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$  mittels verschiedener Silane bzw. Siloxane durchgeführt, von denen RedSil die vielversprechendsten Ergebnisse lieferte. Vor allem bei der Giese-Reaktion zeigte sich, daß eine andere Selektivität als bei den Reaktionen mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  vorliegt. Eine Fortführung und Ausweitung dieser Untersuchungen würde möglicherweise zu einer interessanten Alternative zu  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  führen, bei der die Konzentration bei der Zugabe keine Rolle spielt.

Ferner wäre eine Versuchsreihe mit Konkurrenzexperimenten denkbar, die den Einfluß von Substituenten bei der Synthese von Troponen und bei Carbonylverbindungen klärt. Vor allem konjugierte Systeme, von denen hier nur beispielhaft drei Verbindungen untersucht wurden, können noch sehr interessante Ergebnisse liefern. Auch bei diesen könnte eine Anwendung der RedSil-Variante zu anderen Resultaten führen.

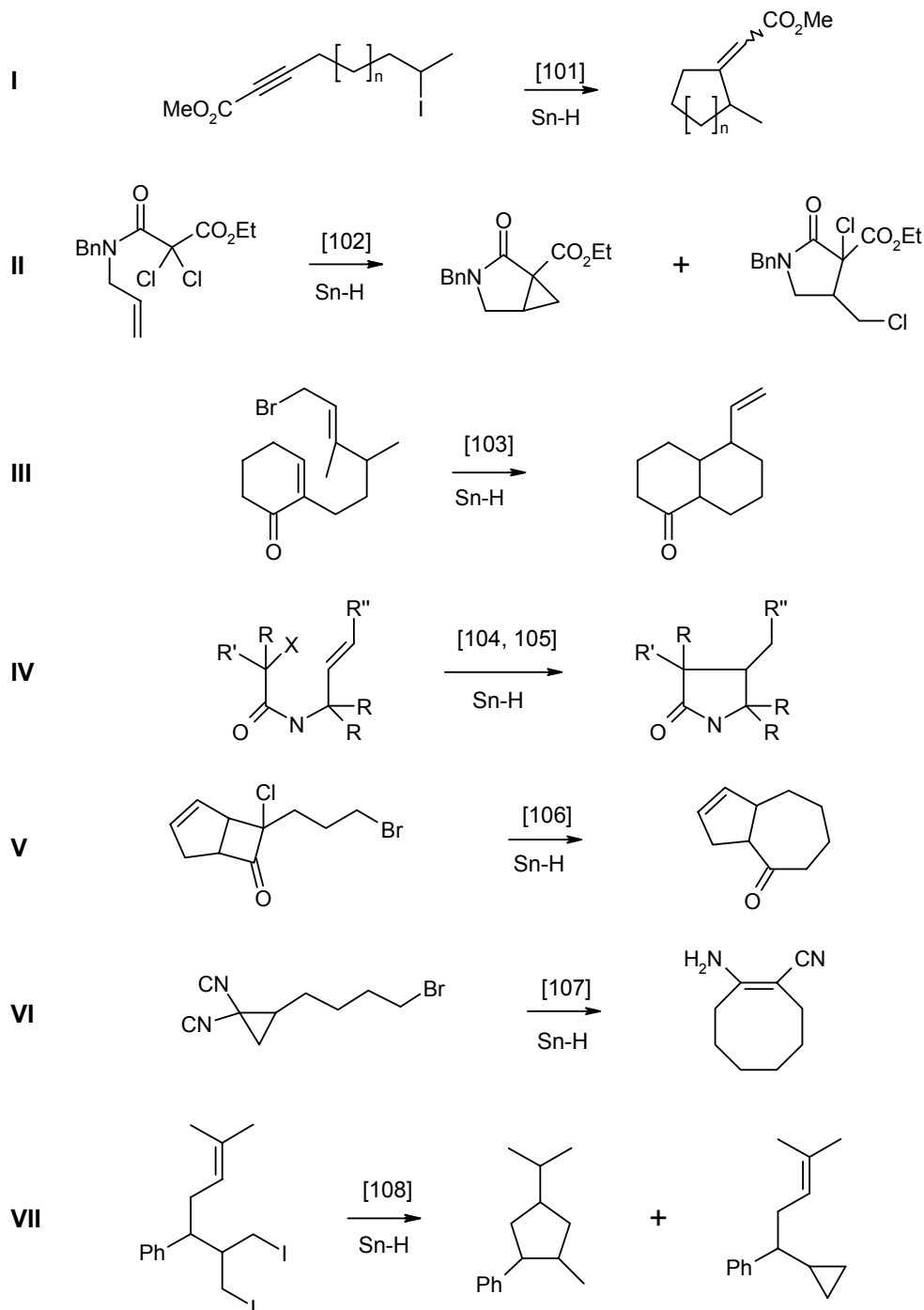
Eine Auswahl weiterer Reaktionen, bei denen gemischte Zinnhydride eingesetzt werden können, werden in den Schemata 10.1 und 10.2 gezeigt. Die in Schema 10.1 gezeigte stereoselektive Giese-Reaktion verläuft in Gegenwart einer Lewis-Säure. Bei Einsatz eines gemischten Hydrids sollte das Hydrid sowohl als Lewis-Säure als auch als Mittel zur Produktion von Alkyl-Radikalen dienen. Aufgrund dieser anzunehmenden Koordinierung besteht die Möglichkeit, daß diese Reaktion selektiver abläuft als die hier vorgestellten Giese-Reaktionen. Alternativ könnte diese Reaktion auch mit dem System  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}/\text{RedSil}$  durchgeführt werden, dort wurden höhere Selektivitäten gefunden.



Schema 10.1 Stereoselektive Giese-Reaktion

Die in Schema 10.2 aufgeführten Reaktionen **I-VII** stellen nur eine Auswahl weiterer möglicher Reaktionen dar, dabei gehören die Reaktionen **I-IV** und **VII** in den Bereich der intramolekularen C,C-Verknüpfungen, ähnlich wie die in

Kapitel 3 besprochenen Systeme, bei Reaktion **VII** sind aber auch Verknüpfungen möglich, die nicht mit einer Addition an eine Doppelbindung einhergehen. Ob diese Reaktionen auch mit  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  funktionieren, hängt von den jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten ab. Reaktion **V** gehört in den Bereich der Umlagerungen, ebenso Reaktion **VI**.



Schema 10.2 Mögliche Einsatzgebiete für  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$

## 11. Dank

Ich danke folgenden Damen und Herren, die durch gewissenhafte Durchführung der Analytik und Spektroskopie und ihre stete Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

NMR-Spektren

Herrn Dr. B. Costisella, Frau A. Danzmann, Herrn F. Ardjmandian

Gaschromatogramme und Feststoff-IRs

Frau A. Bokelmann

GC-MS-Spektren

Herrn D. Köpke

Massenspektren

Frau S. Marzian, Herrn P. Urschel

Elementaranalysen

Herrn M. Hüffner

Besonders danke ich Frau Dipl.-Chem. C. M. Thiele, für vergnügliches Arbeiten im Labor, für die gute Zusammenarbeit, für fruchtbare Diskussion bei Tee oder Kaffee sowie für die Anfertigung von NMR-Spektren. Zum erstklassigen Arbeitsklima in Labor 779 hat auch Herr Dipl.-Chem. K. Jakobi beigetragen. Herzlichen Dank auch an Frau U. Hoffmann, die immer um unser leibliches Wohl bemüht war.

Ebenso danke ich Herrn Dr. U. C. König und Frau S. Thangarajah für gute Zusammenarbeit. Für das abwechslungsreiche Arbeitsklima im Labor 777 danke ich Frau C. Nettelbeck und Herrn Dipl.-Chem. R. Böduel.

Des weiteren danke ich Herrn PD Dr. B. Schmidt sowie den Mitarbeitern von Prof. Eilbracht, Prof. Kreiser und Prof. Krause für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Leihgabe von Chemikalien.

*Last but not least* gilt besonderer Dank meinen Eltern und meiner Schwester, ohne die mein Studium und damit diese Arbeit unmöglich gewesen wäre, und meinem Mann, der es immer geschafft hat, mich zu motivieren, und mich in jeder Hinsicht unterstützte.

---

## 12. Experimenteller Teil

### 12.1 Allgemeine Arbeits-und Analysemethoden

Alle Reaktionen wurden in handelsüblichen Glas-Normschliffapparaturen durchgeführt. Bei Verwendung feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen wurden die Apparaturen evakuiert, ausgeheizt und mit Argon (Schweißargon, Qualität mind. 4.6) befüllt. Lösungsmittel und Standardchemikalien wurden nach den üblichen Laborvorschriften getrocknet, unter Argon destilliert und aufbewahrt [113, 114]. Luft- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt und gehandhabt.

Die instrumentelle Analytik wurde mit den folgenden Geräten durchgeführt:

NMR	Bruker Mercury 200 Bruker Avance DPX 300 Bruker Avance DRX 400 Varian Inova AS 600
IR	Nicolet Impact 400D
GC	Fisons GC8130 mit Säule CP-SIL 5CB, 25 m Fisons GC9130 mit Säule CP-SIL 19CB, 15 m
GC-MS	MAT Finnigan ITD 800 mit Dani 8521A oder Finnigan Polaris mit Trace GC, beide mit Säule CP-SIL 5CB, 25 m
MS	Finnigan MAT 8200 (Electron Impact)
EA	LECO CHNS 932
Ultraschall	(35 kHz), Sonorex Super RK 106 von Bandelin, Berlin

IR-Proben wurden als Lösung in  $\text{CDCl}_3$  oder pur zwischen KBr-Platten bzw. als KBr-Pressling vermessen. Die Messung der NMR-Proben erfolgte für  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in ca. 5%iger Lösung,  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wurden von ca. 20%igen Lösungen angefertigt.

### 12.2 NMR-Spektroskopie

Die unten stehende Tabelle (Tab. 12.1) gibt eine Übersicht über die Kalibrierung der Spektren für die verschiedenen vermessenen Kerne, sowie die Meßfrequenz bei den jeweils genutzten Geräten.

## 12. Experimenteller Teil

---

Mit Hilfe von DEPT-Spektren wurde die Multiplizität der  $^{13}\text{C}$ -Signale zugeordnet, sofern kein APT-Experiment durchgeführt wurde. In den Fällen, in denen anhand der üblichen 1D-NMR-Spektren keine eindeutige Zuordnung getroffen werden konnte, wurden zusätzlich 2D-Experimente angefertigt (H-H-COSY, HMQC (C-H-Korrelation) und HMBC (long range C-H-Korrelation)).

Tab. 12.1 Standards und Kalibrierung bei den genutzten NMR-Geräten

Kern	Standard ( $\delta$ /ppm, Art der Kalibrierung)	Mercury 200	DPX 300	DRX 400	Inova AS 600
$^1\text{H}$	$\text{CHCl}_3$ (7.24, intern)	200.13	300.13	400.13	599,83
$^{13}\text{C}$	$\text{CDCl}_3$ (77.0, intern)	50.32	75.47	100.61	150,84
$^{19}\text{F}$	$\text{CFCl}_3$ (0.0 extern)	188.29	-	-	-
$^{31}\text{P}$	(85 %ige $\text{H}_3\text{PO}_4$ , extern)	81.01	-	-	-
$^{119}\text{Sn}$	$\text{Me}_4\text{Sn}$ (0.0, extern)	-	111.92	149.21	-

### 12.3 Verwendete Chemikalien

Flüssiger Ammoniak wurde vor dem Einkondensieren zum Trocknen über eine mit KOH gefüllte Säule geleitet.

n-Butyllithium wurde als Lösung in n-Hexan erworben und nach **Whitesides et al.** [115] doppeltritiert.

Säulenchromatographien wurden mit dem Flash-Verfahren durchgeführt, verwendet wurde MN Kieselgel 60 (Macherey und Nagel), 70-230 mesh.

Zur Dünnschichtchromatographie wurden Aluminiumfertigplatten der Firma Merck verwendet (Kieselgel 60  $F_{254}$  bzw. Aluminiumoxid 60  $F_{254}$  neutral).

Alle weiteren Chemikalien sowie alle Lösungsmittel sind handelsübliche Produkte, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.

## 12.4 Herstellung der Edukte

### Versuch Ed1 Di-n-butylzinndihydrid [117]

Ansatz: 8,0 g (200 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

400 ml Diethylether abs.

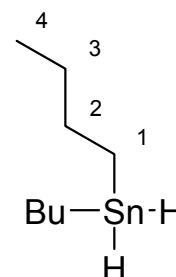
60,8 g (200 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

400 ml Diethylether abs.

1 g Hydrochinon

20 ml Wasser

300 ml wäßrige Kaliumnatriumtartratlösung (20%ig)



Apparatur: Der Versuch wird in einem 2000 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler durchgeführt.

Durchführung: Man legt Lithiumaluminiumhydrid vor, gibt vorsichtig abs. Diethylether zu und tropft dann unter Eiskühlung zu dieser Mischung Di-n-butylzinndichlorid in trockenem Diethylether zu. Nach beendeter Zugabe entfernt man das Eisbad, erwärmt vorsichtig bis zum Rückfluß und läßt drei Stunden rühren. Man kühlt auf 0°C ab, gibt Hydrochinon hinzu und hydrolysiert vorsichtig mit Wasser, nach beendeter Hydrolyse gibt man 20%ige Kaliumnatriumtartrat-Lösung zu. Die entstandene Mischung wird durch Kieselgel filtriert, dann werden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird gegebenenfalls nochmals filtriert. Man erhält 36,2 g (77 %) Di-n-butylzinndihydrid.

### NMR

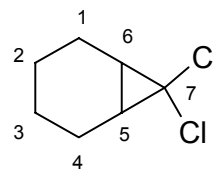
<sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O-Inlock, 400 MHz): 4.50 (s, 2H, 2xSn-H, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H)=1690 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>117</sup>Sn-<sup>1</sup>H)=1615); 1.49 (qt, 4H, 2xH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)= 7.7 Hz); 1.26 (sx, 4H, 2xH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)= 7.5 Hz); 0.97 (tt, 4H, 2xH<sub>1</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)= 7.9 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)= 2.1 Hz); 0.83 (t, 6H, 2xH<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)= 7.4 Hz))

<sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O-Inlock, 101 MHz): 29.6 (t, C<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=23.0 Hz); 26.0 (t, C<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=59.0 Hz); 12.7 (q, C<sub>4</sub>, <sup>4</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=34.5 Hz); 5.9 (t, C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=372.7 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>117</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=355.4Hz)

<sup>119</sup>Sn (D<sub>2</sub>O-Inlock, 112 MHz): -204.6, t

**Versuch Ed2 7,7-Dichlornorcaran [44]**

Ansatz: 8,21 g (100 mmol) Cyclohexen  
 0,14 g (1 mmol) Tripropylamin  
 48,8 g (400 mmol) Chloroform  
 1 ml Ethanol  
 16,0 g (400 mmol) Natriumhydroxid in  
 16 ml Wasser



Durchführung: Zu einer Lösung von Natriumhydroxid in Wasser läßt man eine Mischung aus Cyclohexen, Tripropylamin, Chloroform und Ethanol bei 0°C tropfen, im Anschluß rührt man zunächst 1 h bei Raumtemperatur und dann 3 h bei 50°C. Nach beendeter Reaktion gießt man die abgekühlte Reaktionsmischung in Wasser, trennt die organische Phase ab, verwirft den größten Teil der wäßrigen Phase und extrahiert das Produkt aus der verbleibenden Emulsion durch dreimaliges Eingießen in eine Mischung aus 300 ml Wasser und 30 ml Chloroform. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält 11,4 g (69 %) 7,7-Dichlornorcaran als farblose Flüssigkeit mit Sdp. (8 mbar):70-74°C.

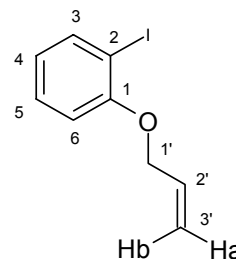
NMR

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 1.88 (m, 2H, H<sub>5</sub>+H<sub>6</sub>); 1.62 (m, 4H, H<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>); 1.19 (dm, 4H, H<sub>1</sub>+H<sub>4</sub>)

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): 67.4 (s, C<sub>7</sub>); 25.8 (d, C<sub>5</sub>+C<sub>6</sub>); 20.1 (t, C<sub>1</sub>+C<sub>4</sub>); 18.8 (t, C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>)

**Versuch Ed3 2-Iodphenylallylether [analog 118]**

Ansatz: 11,0 g (50 mmol) 2-Iodphenol  
 4,8 ml (55 mmol) Allylbromid  
 6,91 g (50 mmol) Kaliumcarbonat  
 20 ml Aceton



Durchführung: In einem 250 ml Zweihalskolben werden Aceton und Kaliumcarbonat vorgelegt, man gibt 2-Iodphenol und schließlich Allylbromid hinzu. Man läßt 7 Stunden unter Rückfluß sieden. Im Anschluß gibt man nach dem Abkühlen 100 ml Wasser zu, extrahiert mit Diethylether (3x30 ml) und trocknet über MgSO<sub>4</sub>. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels



wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält 10,8 g (86 %) 2-Iodphenylallylether als farblose Flüssigkeit mit Sdp. (0,15 torr)=64°C.

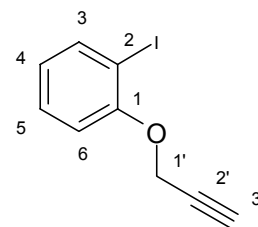
### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.84 (bs, 1H,  $\text{H}_3$ ); 7.32 (bs, 1H,  $\text{H}_5$ ); 6.81 (m, 2H,  $\text{H}_4+\text{H}_6$ ); 6.10 (bs, 1H,  $\text{H}_2'$ ); 5.60 (d, 1H,  $\text{H}_{3'b}$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=17.0$  Hz); 5.38 (d, 1H,  $\text{H}_{3'a}$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=9.0$  Hz); 4.61 (bs, 2H,  $\text{H}_{1'}$ )

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 156.7 (s,  $\text{C}_1$ ); 139.1 (d,  $\text{C}_3$ ); 132.2 (d,  $\text{C}_5$ ); 129.1 (d,  $\text{C}_4$ ); 122.4 (d,  $\text{C}_6$ ); 117.2 (t,  $\text{C}_3'$ ); 112.1 (d,  $\text{C}_2'$ ); 86.4 (s,  $\text{C}_2$ ); 69.2 (t,  $\text{C}_{1'}$ )

### **Versuch Ed4 2-Iodphenylpropargylether [118]**

Ansatz: 11,0 g (50 mmol) 2-Iodphenol  
6,54 g (55 mmol) Propargylbromid  
6,91 g (50 mmol) Kaliumcarbonat  
20 ml Aceton



Durchführung: s. Ed3. Man erhält 8,0 g (62 %) 2-Iodphenylpropargylether mit Sdp. (2 mbar)=133°C.

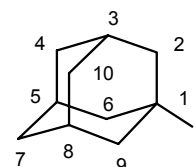
### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.81 (dd, 1H,  $\text{H}_3$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.8$  Hz,  $^4\text{J}(^1\text{H}_3-^1\text{H}_5)=1.5$  Hz); 7.35 (dt, 1H,  $\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.8$  Hz,  $^4\text{J}(^1\text{H}_5-^1\text{H}_3)=1.4$  Hz); 7.02 (dd, 1H,  $\text{H}_6$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=8.3$  Hz,  $^4\text{J}(^1\text{H}_6-^1\text{H}_4)=0.8$  Hz); 6.79 (dt, 1H,  $\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.7$  Hz,  $^4\text{J}(^1\text{H}_4-^1\text{H}_6)=1.0$  Hz); 4.78 (d, 2H,  $\text{H}_{1'}$ ,  $^4\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=2.5$  Hz); 2.58 (t, 1H,  $\text{H}_{3'}$ ,  $^4\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=2.3$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 156.2 (s,  $\text{C}_1$ ); 139.6 (d,  $\text{C}_3$ ); 129.4 (d,  $\text{C}_5$ ); 123.4 (d,  $\text{C}_4$ ); 112.9 (d,  $\text{C}_6$ ); 86.6 (s,  $\text{C}_2$ ); 78.0 (s,  $\text{C}_2'$ ); 76.2 (d,  $\text{C}_3'$ ); 56.8 (t,  $\text{C}_{1'}$ )

### **Versuch Ed5 1-Iodadamantan [119]**

Ansatz: 10,8 g (50 mmol) 1-Bromadamantan  
50 ml (200 mmol) HI-Lösung (57%ig in Wasser)



Durchführung: 1-Bromadamantan wird mit dem vierfachen Überschuß Iodwasserstoff (57%ig in Wasser) vermischt und 30 min bei 105°C gerührt. Im Anschluß wird mit kaltem Wasser gequench und mit Dichlormethan extrahiert (3x100 ml). Man wäscht mit je 100 ml 10%iger Natriumbisulfit-Lösung

## 12. Experimenteller Teil

---

und Wasser, trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und entfernt das Lösungsmittel. Man erhält in ausreichender Reinheit 12,0 g (91 %) 1-Iodadamantan.

### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 2.58 (bs,  $\text{H}_2+\text{H}_9$ ); 1.90 (bs,  $\text{H}_3+\text{H}_5+\text{H}_8$ ); 1.76 (bs,  $\text{H}_4+\text{H}_7+\text{H}_{10}$ )

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 52.3 (t,  $\text{C}_2+\text{C}_9$ ); 50.8 (s,  $\text{C}_1$ ); 35.5 (t,  $\text{C}_4+\text{C}_7+\text{C}_{10}$ ); 32.9 (d,  $\text{C}_3+\text{C}_5+\text{C}_8$ )

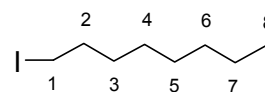
### **Versuch Ed6 1-Iodoctan [120]**

Ansatz: 13,0 g (100 mmol) 1-Octanol

33,2 g (200 mmol) Kaliumiodid

14,61 ml (254 mmol) ortho-Phosphorsäure

5,8 g (41 mmol) Phosphorpentoxid



Durchführung: Man kühlt eine Lösung von Phosphorpentoxid in Phosphorsäure im Eisbad und gibt 1-Octanol sowie Kaliumiodid hinzu und rührt 5,5 h bei  $140^\circ\text{C}$ . Danach werden unter Eiskühlung 20 ml Diethylether und 30 ml Wasser zugegeben. Man trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit 30 ml Diethylether und 80 ml Benzol, wäscht die organischen Phasen mit Natriumbisulfit-Lösung (10%ig) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung, trocknet über  $\text{MgSO}_4$ , entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand. Man erhält 18,3 g (76 %) 1-Iodoctan als farblose Flüssigkeit mit Sdp. (0,15 torr)= $42^\circ\text{C}$ .

### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.12 (t, 2H,  $\text{H}_1$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.0$  Hz); 1.76 (qt, 2H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.4$  Hz); 1.27 (m, 10H,  $\text{H}_3-\text{H}_7$ ); 0.82 (t, 3H,  $\text{H}_8$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.9$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 33.5 (t,  $\text{C}_2$ ); 31.7 (t,  $\text{C}_3$ ); 30.5 (t,  $\text{C}_4$ ); 29.1 (t,  $\text{C}_5$ ); 28.5 (t,  $\text{C}_6$ ); 22.6 (t,  $\text{C}_7$ ); 14.1 (q,  $\text{C}_8$ ); 7.2 (t,  $\text{C}_1$ )

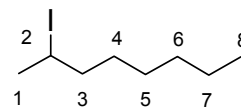
### IR

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 2956 (m), 2924 (s), 2853 (m) [ $\nu(\text{CH}_2)$ ]; 1465 (m) [ $\delta(\text{CH}_2)$ ] (kein  $\nu(\text{OH})$  mehr aus Edukt)

**Versuch Ed7 2-Iodoctan [121]****Ansatz:** 8 ml (50 mmol) 1-Octen

24 ml (96 mmol) HI (57%ig in Wasser)

2,1 g (5 mmol) Benzoldimethylhexadecylammoniumchlorid



**Durchführung:** Eine Mischung aus 1-Octen, Iodwasserstoffsäure (57%ige Lösung in Wasser) und dem Phasentransferkatalysator wird 6 h unter Rückfluß gerührt. Nach beendeter Reaktion wird mit Dichlormethan extrahiert, wobei wegen schlechter Phasentrennung die Mischung mit etwas Wasser verdünnt wird, die organische Phase wird mit Natriumbisulfit-Lösung gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält 8,2 g (68 %) 2-Iodoctan als farblose Flüssigkeit mit  $Sdp.(10\text{ mbar})=90^\circ C$ .

**NMR**

$^1H$  ( $CDCl_3$ , 200 MHz): 4.12 (m, 1H,  $H_2$ ); 1.89 (d, 3H,  $H_1$ ,  $^3J(^1H-^1H)=6.8\text{ Hz}$ ); 1.5-1.9 (m,  $H_3$ ); 1.2-1.3 (m, 8H,  $H_4-H_7$ ); 0.99 (t, 3H,  $^3J(^1H-^1H)=7.2\text{ Hz}$ )

$^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 50 MHz): 42.9 (t,  $C_3$ ); 33.7 (t,  $C_6$ ); 31.6 (t,  $C_5$ ); 30.8 (d,  $C_2$ ); 29.7 (t,  $C_4$ ); 28.9 (q,  $C_1$ ); 22.6 (t,  $C_7$ ); 14.0 (q,  $C_8$ )

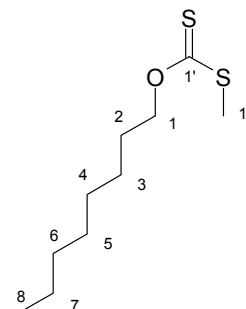
**Versuch Ed8 O-Octyl-S-methyldithiocarbonat [122]****Ansatz:** 1,6 ml (10 mmol) Octanol

0,7 ml (11 mmol) Methyljodid

10 ml 50%ige Natronlauge

10 ml Kohlenstoffdisulfid

1 Spatelspitze Tetra-n-butylammoniumchlorid



**Durchführung:** Octanol und Methyljodid werden zu einer zweiphasigen Mischung aus Kohlenstoffdisulfid und

50%iger Natronlauge, die Tetra-n-butylammoniumchlorid enthält, gegeben, und acht Stunden gerührt. Die Mischung wird mit Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert (dreimal 10 ml), über  $MgSO_4$  getrocknet, das Lösungsmittel wird entfernt. Man erhält 1,2 g (53 %) O-Octyl-S-methyldithiocarbonat als gelbe Flüssigkeit.

## 12. Experimenteller Teil

---

### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 4.51 (t, 2H,  $\text{H}_1$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.7$  Hz); 2.48 (s, 3H,  $\text{H}_{1''}$ ); 1.73 (qt, 2H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.2$  Hz); 1.29 (m, 10H,  $\text{H}_3\text{-H}_7$ ); 0.81 (t, 3H,  $\text{H}_8$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.7$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 214.9 (s,  $\text{C}_{1'}$ ); 73.3 (t,  $\text{C}_1$ ); 28.2 (t,  $\text{C}_2+\text{C}_3$ ); 28.1 (t,  $\text{C}_4$ ); 27.3 (t,  $\text{C}_5$ ); 24.9 (t,  $\text{C}_6$ ); 21.7 (t,  $\text{C}_7$ ); 17.9 (q,  $\text{C}_{1''}$ ); 13.1 (q,  $\text{C}_8$ )

### **Versuch Ed9 O-2-Methylcyclohexyl-S-methyl-dithiocarbonat [122]**

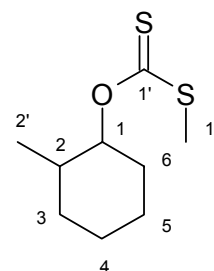
Ansatz: 3,4 g (30 mmol) 2-Methylcyclohexanol

2,1 ml (33 mmol) Methyljodid

30 ml Kohlenstoffdisulfid

30 ml 50%ige Natronlauge

Spatelspitze Tetra-n-butylammoniumchlorid



Durchführung: Analog V. Ed8. Man erhält nach Säulenchromatographie eines Teiles des Rohproduktes (Kieselgel 60 Hexan/Diethylether 30:1) 1,2 g (20 %) reines O-2-Methylcyclohexyl-S-methyl-dithiocarbonat. Das entspricht einer Gesamtausbeute von ca. 60 %.

### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 5.2 (dt, 1H,  $\text{H}_1$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=9.9$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=4.5$  Hz); 2.48 (s, 3H,  $\text{H}_{1''}$ ); 0.8-1.8 (m, 12H,  $\text{H}_2\text{-H}_6$ )

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 215.6 (s,  $\text{C}_{1'}$ ); 88.4 (d,  $\text{C}_1$ ); 37.3 (d,  $\text{C}_2$ ); 33.4 (t,  $\text{C}_6$ ); 30.1 (t,  $\text{C}_3$ ); 25.1 (t,  $\text{C}_5$ ); 24.5 (t,  $\text{C}_4$ ); 18.7 (q,  $\text{C}_{1''}$ ); 14.1 (q,  $\text{C}_2$ )

### **Versuch Ed10 RedSil [92]**

Ansatz: 58 g Kieselgel 60, 35-60 mesh

18 ml (178 mmol) Trichlorsilan

180 ml Dichlormethan abs.

150 ml Methanol abs.

Apparatur: 1000 ml-Dreihalskolben, Trockeneiskühler, Tropftrichter, Rührer

Durchführung: Zu einer Mischung aus getrocknetem Kieselgel (8 h,  $80^\circ\text{C}$ ;  $10^{-3}$  mbar) und abs. Dichlormethan wird frisch destilliertes Trichlorsilan zugetropft (30 min). Anschließend wird auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und langsam 50 ml abs.

Methanol zugetropft (30 min). Die Reaktionsmischung wird filtriert (Büchner-Trichter), das Kieselgel wird fünfmal mit abs. Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

**Bestimmung des Hydrid-Gehaltes:** 1,800 g Silbernitrat werden in 50 ml destilliertem Wasser gelöst (Maßkolben!) und zu 0,975 g RedSil gegeben, der Maßkolben wird mit 20 ml dest. Wasser gespült. Diese Mischung läßt man 72 h im Dunklen rühren, filtriert dann Kieselgel und entstandenes Silber ab, wäscht mit 30 ml Wasser und bestimmt den Restgehalt an Silberionen durch Titration mit Ammoniumthiocyanidlösung [123].

Originalmenge  $\text{AgNO}_3$  - Restmenge  $\text{AgNO}_3$  = Verbrauch  $\text{Ag}^+$  = Menge  $\text{H}^-$

Man erhält einen Hydridgehalt von 1,7 mmol  $\text{H}^-/\text{g}$  RedSil.

### Versuch Ed11 2,6-Di-t-butyl-4-dichlormethyl-cyclohexa-2,5-dienon (E) [50]

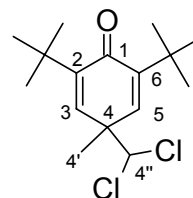
**Ansatz:** 22,04 g (100 mmol) 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol

0,4 g (2 mmol) Cetyltrimethylammoniumbromid

39,4 g (330 mmol) Chloroform

30,8 g (308 mmol) Natriumhydroxid

70 ml Wasser



**Durchführung:** Zu einer Mischung aus Phenol, Phasentransferkatalysator und Chloroform wird bei 50°C eine Lösung von Natriumhydroxid in Wasser zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 5 h bei derselben Temperatur gerührt. Danach wird die Mischung mit verdünnter HCl neutralisiert, die Phasen werden getrennt, die wäßrige wird mit Diethylether extrahiert. Man trocknet über  $\text{MgSO}_4$ , entfernt das Lösungsmittel und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Man erhält 5,0 g (23 %) 2,6-Di-t-butyl-4-dichlormethyl-cyclohexa-2,5-dienon (gelber Feststoff) als Reinsubstanz ( $1,6 \cdot 10^{-2}$  mbar, 90°C), sowie eine Fraktion, die aus einem 1:1-Gemisch aus Produkt und Edukt besteht.

### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 6.47 (s, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_5$ ); 5.56 (s, 1H,  $\text{H}_{4''}$ ); 1.27 (d, 3H,  $\text{H}_{4'}$ ,  $^4\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=1.25$  Hz); 1.17 (bs, 18H, 2xt-Butyl)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 185.7 (s,  $\text{C}_1$ ); 149.1 (s,  $\text{C}_2+\text{C}_6$ ); 139.7 (d,  $\text{C}_3+\text{C}_5$ ); 78.7 (d,  $\text{C}_{4''}$ ); 46.3 (s,  $\text{C}_4$ ); 35.1 (s, 2xBu-C); 29.3 (q, 6xBu- $\text{CH}_3$ ); 22.9 (q,  $\text{C}_{4'}$ )

**Versuch Ed12 4-Dichlormethyl-2,4,6-trimethyl-4-cyclohexa-2,5-dienon (C) bzw. 2-Dichlor-methyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dienon (D) [50]**

Ansatz: 13,6 g (100 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol

39,4 g (330 mmol) Chloroform

30,8 g (308 mmol) Natriumhydroxid

70 ml Wasser

0,4g (2 mmol) Cetyltrimethylammoniumbromid

Durchführung: Analog Versuch Ed11. Man erhält 15 g (68 %) eines Isomerengemisches (A:B 1:1), Sdp.( $2 \cdot 10^{-3}$  mbar)=80°C.

NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):

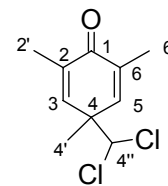
A: 6.61 (s, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_5$ ); 5.60 (s, 1H,  $\text{H}_{4''}$ ); 1.87 (s, 6H,  $\text{H}_2+\text{H}_6$ ); 1.35 (s, 3H,  $\text{H}_{4'}$ )

B: 6.69 (s, 1H,  $\text{H}_3$ ); 6.14 (s, 1H,  $\text{H}_5$ ); 5.98 (s, 1H,  $\text{H}_{4''}$ ); 1.94 (s, 3H,  $\text{H}_2$ ); 1.82 (s, 3H,  $\text{H}_6$ ); 1.19 (s, 3H,  $\text{H}_{4'}$ )

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):

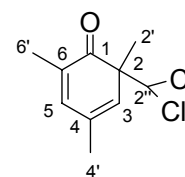
A: 181.1 (s,  $\text{C}_1$ ); 143.8 (d,  $\text{C}_3+\text{C}_5$ ); 136.8 (s,  $\text{C}_2+\text{C}_6$ ); 77.8 (d,  $\text{C}_{4''}$ ); 47.2 (q,  $\text{C}_4$ ); 22.5 (q,  $\text{C}_{4'}$ ); 16.3 (q,  $\text{C}_2+\text{C}_6$ )

B: 200.7 (s,  $\text{C}_1$ ); 132.3 (s,  $\text{C}_2$ ); 131.8 (d,  $\text{C}_3$ ); 131.2 (s,  $\text{C}_4$ ); 129.0 (d,  $\text{C}_5$ ); 77.8 (d,  $\text{C}_{2''}$ ); 56.6 (s,  $\text{C}_6$ ); 24.4 (q,  $\text{C}_6'$ ); 21.5 (q,  $\text{C}_{4'}$ ); 15.1 (q,  $\text{C}_2'$ )



C

+



D

**Versuch Ed13 4-Dibrommethyl-2,6-di-t-butyl-cyclohexa-2,5-dienon (F) [50]**

Ansatz: 22,04 g (100 mmol) 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol

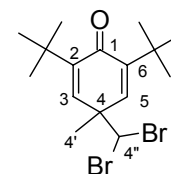
0,4 g (2 mmol) Cetyltrimethylammoniumbromid

83,0 g (330 mmol) Bromoform

30,8 g (308 mmol) Natriumhydroxid

70 ml Wasser

Durchführung: Analog Ed11, aber es wird mit Dichlormethan extrahiert. Man erhält nach Destillation ( $4 \cdot 10^{-3}$  mbar, 90°C) 8,2 g (20 %) reines 4-Dibrommethyl-2,6-di-t-butyl-cyclohexa-2,5-dienon.



NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.16 (s, 1H,  $\text{H}_{4''}$ ); 6.80 (s, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_5$ ); 2.31 (s, 3H,  $\text{H}_{4'}$ ); 1.32 (s, 18H, 6x Bu- $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 194.3 (s,  $\text{C}_1$ ); 151.7 (s,  $\text{C}_2+\text{C}_6$ ); 132.6+130.3 (d,  $\text{C}_3+\text{C}_5$ ); 38.0 (s,  $\text{C}_4'$ ); 31.5 (d,  $\text{C}_4''$ ); 31.4 (q, 6xBu- $\text{CH}_3$ ); 28.0 (q,  $\text{C}_4'$ )

**MS**

$m^+ / z$ : 313 / 311 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ , 81 % / 100 %)

**IR**

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ : 2997 (w), 2963 (s), 2949 (s), 2904 (m), 2868 (m) [ $\nu(\text{CH}/\text{CH}_3)$ ]; 1641 [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -ungesättigtes Keton]; 1602 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton]

**Versuch Ed14 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon (B) bzw. 2-Dibrom-methyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dienon (A) [50]**

Ansatz: 13,6 g (100 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol

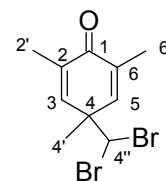
83,0 g (330 mmol) Bromoform

30,8 g (308 mmol) Natriumhydroxid

70 ml Wasser

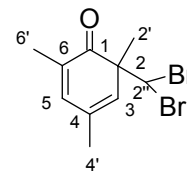
0,4 g (2 mmol) Cetyltrimethylammoniumbromid

Durchführung: Analog Ed11, aber es wird mit Dichlormethan extrahiert. Man erhält 18,4 g (68 %) eines Isomerengemisches (A:B 1:1), Sdp.( $9 \cdot 10^{-2}$  mbar)=80°C, sowie 3,8 g A ( $4 \cdot 10^{-2}$  mbar; 100°C); Gesamtausbeute: 72 %.



B

+



A

**NMR**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):

A: 6.69 (s, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_5$ ); 5.56 (s, 1H,  $\text{H}_4''$ ); 1.88 (s, 6H,  $\text{H}_2+\text{H}_6$ ); 1.37 (s, 3H,  $\text{H}_4'$ )

B: 6.60 (s, 1H,  $\text{H}_3$ ); 6.16 (s, 1H,  $\text{H}_5$ ); 5.86 (s, 1H,  $\text{H}_4''$ ); 1.95 (s, 3H,  $\text{H}_2'$ ); 1.83 (s, 3H,  $\text{H}_6$ ); 1.18 (s, 3H,  $\text{H}_4$ )

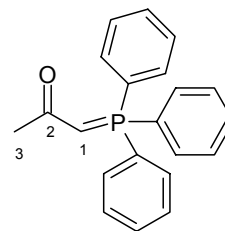
$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):

A: 186.1 (s,  $\text{C}_1$ ); 144.4 (d,  $\text{C}_3+\text{C}_5$ ); 136.7 (s,  $\text{C}_2+\text{C}_6$ ); 52.0 (d,  $\text{C}_4''$ ); 46.5 (s,  $\text{C}_4$ ); 24.3 (q,  $\text{C}_4'$ ); 16.3 (q,  $\text{C}_2+\text{C}_6$ )

B: 200.4 (s,  $\text{C}_1$ ); 142.7 (d,  $\text{C}_6$ ); 133.4 (d,  $\text{C}_5$ ); 132,4 (s,  $\text{C}_4$ ); 128.9 (d,  $\text{C}_3$ ); 56.1 (s,  $\text{C}_2$ ); 51.8 (d,  $\text{C}_2''$ ); 25.8 (q,  $\text{C}_2'$ ); 21.4 (q,  $\text{C}_4'$ ); 15.2 (q,  $\text{C}_6'$ )

**Versuch Ed15 Acetylmethyltriphenylphosphoran [124]**

Ansatz: 32,0 g (90 mmol) Acetyltriphenylphosphoniumchlorid  
 25,0 g (625 mmol) Natriumhydroxid in  
 250 ml Wasser  
 350 ml Wasser  
 40 ml THF



Durchführung: Man legt Acetyltriphenylphosphoniumchlorid in einem Gemisch aus Wasser und THF vor, tropft dann NaOH langsam zu und lässt 1 h rühren. Man extrahiert dreimal mit Essigester, trocknet die organische Phase und entfernt das Lösungsmittel. Das Rohprodukt ist von ausreichender Reinheit zur weiteren Reaktion. Man erhält 26,3 g (92 %) Acetylmethyltriphenylphosphoran.

NMR

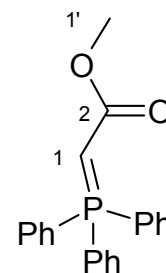
$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.4-7.7 (m, 15 H,  $H_{\text{ar}}$ ); 3.71 (d, 1H,  $H_1$ ,  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})=26.4$  Hz); 2.10 (d, 3H,  $H_3$ ,  $^4J(^{31}\text{P}-^1\text{H})=1.7$  Hz)

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz): 15.4 (s)

**Versuch Ed16 Methoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran [124]**

Ansatz: 8,8 g (21 mmol) Methoxycarbonylmethyltriphenylphosphoniumbromid  
 10 g (250 mmol) in  
 100 ml Wasser  
 150 ml Wasser  
 20 ml THF

Durchführung: Analog Ed15. Man erhält 5,0 g (71 %) Methoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran.

NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.4-7.6 (m, 15 H,  $H_{\text{ar}}$ ); 3.45 (bs,  $H_1$ ); 2.82 (bs, 1H,  $H_1$ )

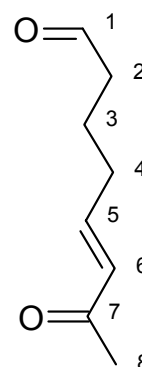
$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz) : 18.6 (s)



**Versuch Ed17 7-Oxo-5-octenal [59]**

Ansatz: 11,3 g (40 mmol) Acetylmethyltriphenylphosphoran  
 50 ml (226 mmol) Glutardialdehyd (50%ig in Wasser)  
 55 ml Dichlormethan

Durchführung: Man legt den Aldehyd in 25 ml Dichlormethan vor und tropft langsam eine Lösung von Acetylmethyl-triphenylphosphoran in 50 ml Dichlormethan zu (ca. 30 min). Man spült den Tropftrichter mit 5 ml Dichlormethan nach und lässt drei Tage bei Raumtemperatur rühren. Danach schüttelt man die Reaktionsmischung dreimal mit Wasser aus, wobei sich ein weißer, voluminöser Niederschlag bildet. Man trennt die Phasen, trocknet die organische mit  $MgSO_4$  und entfernt das Lösungsmittel. Man erhält 24,2 g Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie gereinigt wird (Kieselgel 60, Diethylether). Man erhält 3,0 g (53 %) 7-Oxo-5-*trans*-octenal.

NMR

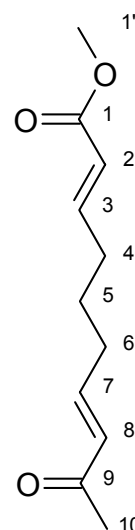
$^1H$  ( $CDCl_3$ , 200 MHz): 9.69 (s, 1H,  $H_1$ ); 6.68 (dt, 1H,  $H_5$ ,  $^3J(^1H-^1H)=6.8$  Hz,  $^3J(^1H-^1H)=15.9$  Hz); 6.00 (dt, 1H,  $H_6$ ,  $^3J(^1H-^1H)=15.9$  Hz,  $^4J(^1H-^1H)=1.5$  Hz); 2.42 (m, 2H,  $H_4$ ); 2.20 (m, 2H,  $H_2$ ); 2.16 (s, 3H,  $H_8$ ); 1.73 (qt, 2H,  $H_3$ ,  $^3J(^1H-^1H)=7.2$  Hz)

$^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 50 MHz): 201.5 (d,  $C_1$ ); 198.4 (s,  $C_7$ ); 146.6 (d,  $C_5$ ); 131.7 (d,  $C_6$ ); 42.8 (t,  $C_2$ ); 31.6 (t,  $C_4$ ); 26.8 (q,  $C_8$ ); 20.2 (t,  $C_3$ )

**Versuch Ed18 9-Oxo-deca-2,7-diensäuremethylester [59]**

Ansatz: 2,0 g (14 mmol) 7-Oxo-5-octenal  
 10 g (30 mmol) Methoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran  
 20 ml Chloroform

Durchführung: Man löst Methoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran in Chloroform, gibt nach vollständiger Lösung 7-Oxo-5-octenal zu und lässt drei Tage rühren. Danach entfernt man das Lösungsmittel und erhält 15,8 g Rohprodukt, das durch SC (Kieselgel 60, Diethylether) gereinigt wird. Man erhält 1,47 g (54 %) 9-Oxo-deca-2,7-diensäuremethylester.



## 12. Experimenteller Teil

### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 6.83 (dt, 1H,  $\text{H}_7$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=15.6$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.8$  Hz); 6.67 (dt, 1H,  $\text{H}_3$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=15.9$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.0$ ); 5.96 (dt, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=15.9$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H}-\text{H})=1.3$  Hz); 5.72 (dm, 1H,  $\text{H}_8$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=15.6$  Hz); 3.61 (s, 3H,  $\text{H}_{11}$ ); 2.0-2.25 (m,  $\text{H}_4+\text{H}_6+\text{H}_{10}$ ); 1.55 (qt, 2H,  $\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.4$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 198.2 (s,  $\text{C}_9$ ); 166.7 (s,  $\text{C}_1$ ); 148.1 (d,  $\text{C}_7$ ); 146.9 (d,  $\text{C}_3$ ); 131.5 (d,  $\text{C}_8$ ); 121.4 (d,  $\text{C}_2$ ); 51.2 (q,  $\text{C}_{11}$ ); 31.5 (t,  $\text{C}_6$ ); 31.3 (t,  $\text{C}_4$ ); 26.6 (q,  $\text{C}_{10}$ ); 26.1 (t,  $\text{C}_5$ )

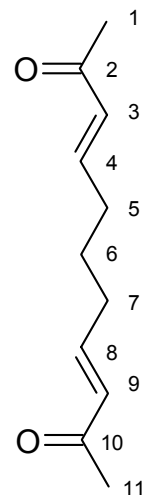
### **Versuch Ed19 Undeca-3,8-dien-2,10-dion [59]**

Ansatz: 8,47 g (30 mmol) Acetylmethyltriphenylphosphoran  
1,36 ml (7,5 mmol) Glutardialdehyd (50%ig in Wasser)  
30 ml Chloroform

Durchführung: Analog Ed17. Man erhält 1,1 g (81 %) Undeca-3,8-dien-2,10-dion.

### NMR

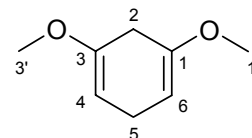
$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 6.70 (dt, 2H,  $\text{H}_4+\text{H}_8$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=16.0$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.0$  Hz); 6.00 (dm, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_9$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=15.9$  Hz); 2.1-2.2 (m, 10H,  $\text{H}_1+\text{H}_5+\text{H}_7+\text{H}_{11}$ ); 1.59 (q, 2H,  $\text{H}_6$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.3$  Hz)



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 198.3 (s,  $\text{C}_2+\text{C}_{10}$ ); 146.9 (d,  $\text{C}_8+\text{C}_4$ ); 131.5 (d,  $\text{C}_9+\text{C}_3$ ); 31.5 (t,  $\text{C}_5+\text{C}_7$ ); 26.8 (q,  $\text{C}_1+\text{C}_{11}$ ); 26.2 (t,  $\text{C}_6$ )

### **Versuch Ed20 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien [116]**

Ansatz: 700 ml Ammoniak  
30,0 g (1,3 mol) Natrium  
32,0 g (232 mmol) Resorcindimethylether



Apparatur: Der Versuch wird in einem 2000 ml-Dreihalskolben durchgeführt, der mit einem kühlbaren Tropftrichter (Trockeneis-kühlung), einem Gaseinleitungsrohr (das nach der Einkondensierung gegen einen Stopfen ausgetauscht wird) und einem KPG-Rührer ausgestattet ist. Der Kolben wird durch ein Trockeneis-Petrolether-Bad gekühlt.

Durchführung: Man kondensiert ca. 700 ml Ammoniak ein, gibt dann über einen Zeitraum von ca. 30 min 30,0 g Natrium zu und rührt weitere 30 min, bevor man

langsam den in einem Gemisch aus Ethanol und Diethylether gelösten Aromaten zutropft (ca. 30 min). Es werden weitere 3 h gerührt, das Trockeisbad wird durch einen zusätzlichen Trockeneiskühler ersetzt, dann werden vorsichtig 75 ml eines 1:1-Gemisches aus Wasser und Ethanol zugetropft, im Anschluß daran noch ca. 100 ml Wasser, bis der Ammoniak farblos geworden ist. Man läßt über Nacht den Ammoniak abdampfen. Die zurückgebliebene Mischung verdünnt man mit gesättigter Kochsalz-Lösung und extrahiert mit einer 1:1-Mischung aus Petrolether (Sdp. 30-60°C) und Diethylether. Man vereinigt die organischen Phasen und wäscht sie nochmals mit gesättigter Kochsalz-Lösung, bevor man sie mit MgSO<sub>4</sub> trocknet, das Lösungsmittel entfernt und den Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält 29,97 g (92 %) 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien, Sdp.(0,5 torr) 83-86°C.

### NMR

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 4.58 (tt, 2H, H<sub>4</sub>+H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=3.5 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=1.2 Hz); 3.49 (s, 6H, H<sub>1</sub>+H<sub>3</sub>); 2.68-2.82 (m, 4H, H<sub>2</sub>+H<sub>5</sub>)

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): 151.8 (s, C<sub>1</sub>+C<sub>3</sub>); 90.4 (d, C<sub>4</sub>+C<sub>6</sub>); 53.8 (q, C<sub>1</sub>+C<sub>3</sub>); 30.9 (t, C<sub>2</sub>); 24.8 (t, C<sub>5</sub>)

### **Versuch Ed21 Diphenylzinndiiodid**

Ansatz: 10,32 g (30 mmol) Diphenylzinndichlorid

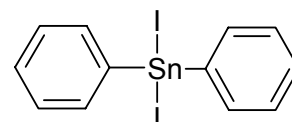
250 ml Wasser

2,4 g (60 mmol) NaOH in

120 ml Wasser

7,9 ml (60 mmol) HI (57%ig in Wasser)

50 ml Toluol



Durchführung: Man suspendiert Diphenylzinndichlorid in 250 ml Wasser und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Nach Erkalten der Mischung tropft man die NaOH-Lösung zu, erhitzt nochmals unter Rückfluß (3 h) und läßt dann über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Der entstandene weiße Feststoff wird abfiltriert und einige Male mit Wasser gewaschen, im Anschluß daran wird er in Toluol suspendiert. Man gibt 7,9 ml HI-Lösung hinzu und erhitzt am Wasserabscheider, bis kein weiteres Wasser mehr entsteht (ca. 6 h). Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Man erhält 11,1 g (70 %) Diphenylzinndiiodid, 144-160°C, ca. 2,2 · 10<sup>-2</sup>mbar.

NMR

$^{119}\text{Sn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 112 MHz): -242.4 (s)

**12.5 Charakterisierung der Produkte**

Angegeben sind:

NMR: Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm

MS/GC-MS: Masse/Ladungsverhältnis ( $m^+/z$ )

IR: Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}$ ) in  $\text{cm}^{-1}$

*12.5.1 Daten zu Kapitel 3.2 (Reduktionen)*

**Dodecan**

GC-MS

168 ( $M^+ - 2$ , 2 %); 139 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{19}^+$ , 2 %); 127 ( $\text{C}_9\text{H}_{19}^+$ , 5 %); 113 ( $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$ , 5 %); 99 ( $\text{C}_7\text{H}_{15}^+$ , 10 %); 85 ( $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$ , 55 %); 71 ( $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ , 80 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 100 %)

**Octan**

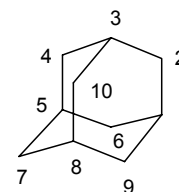
GC-MS

114 ( $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$ , 1 %); 85 ( $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$ , >50 %); 71 ( $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ , 100 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , >50 %)

**Adamantan**

NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 1.80 (bs, 4H,  $\text{H}_1+\text{H}_3+\text{H}_5+\text{H}_8$ ); 1.68 (bs, 12H,  $\text{H}_2+\text{H}_4+\text{H}_6+\text{H}_7+\text{H}_9+\text{H}_{10}$ )



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 36.8 (t,  $\text{C}_2+\text{C}_4+\text{C}_6+\text{C}_7+\text{C}_9+\text{C}_{10}$ ); 27.4 (d,  $\text{C}_1+\text{C}_3+\text{C}_5+\text{C}_8$ )

MS

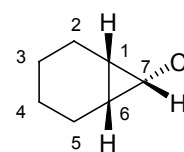
136 ( $M^+$ )

IR

2957 (s), 2926 (s), 2910 (s), 2848(s) [ $\nu(\text{CH}_2)$ ]; 1450 (m) [ $\delta(\text{CH})$ ]

**7-endo/exo-Chlornorcaran [44, 109, 110]**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.17 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})=7.7$  Hz,  $\text{H}_{7(\text{endo-Cl})}$ ); 2.64 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})=3.3$  Hz,  $\text{H}_{7(\text{exo-Cl})}$ ); 1.70 (m, 4H,  $\text{H}_3+\text{H}_4$ ); 1.25 (m, 6H,  $\text{H}_1+\text{H}_2+\text{H}_5+\text{H}_6$ )

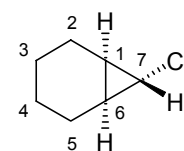


endo

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):

exo: 37.9 (d,  $\text{C}_7$ ); 22.2 (t,  $\text{C}_2+\text{C}_5$ ); 21.0 (t,  $\text{C}_3+\text{C}_4$ ); 13.6 (d,  $\text{C}_1+\text{C}_6$ );

endo: 40.0 (d,  $\text{C}_7$ ); 21.5 (t,  $\text{C}_3+\text{C}_4$ ); 18.3 (t,  $\text{C}_2+\text{C}_5$ ); 12.2 (d,  $\text{C}_1+\text{C}_6$ )



exo

GC-MS

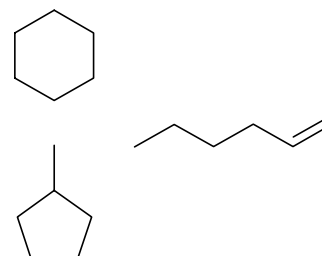
130 ( $\text{M}^+$ , 5 %); 95 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 65 %); 81 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$ , 85 %); 67 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ , 100 %); 53 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}$ , 65 %)

IR

2934 (s), 2871 (s), 2857 (s) [ $\nu(\text{CH}/\text{CH}_2)$ ]; 796 (s) [ $\nu(\text{C-Cl})$ ]

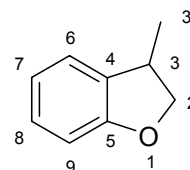
*12.5.2 Daten zu Kapitel 3.3 (Reduktive Cyclisierungen)***Methylcyclopentan/Cyclohexan/1-Hexen**

Die Produktmischung wird gaschromatographisch untersucht, wobei die Zuordnung der Peaks durch Vergleich mit Spektren der Originalsubstanzen erfolgt.



**3-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran [49]**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.02 (dm, 1H,  $\text{H}_6$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=7.5$  Hz); 6.97 (dm, 1H,  $\text{H}_8$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=8.1$  Hz); 6.74 (dt, 1H,  $\text{H}_7$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=7.4$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=0.75$  Hz); 6.67 (d, 1H,  $\text{H}_9$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=8.0$  Hz); 4.52 (dd, 1H,  $\text{H}_{2a}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=9.0$  Hz),  $^2\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=8.5$  Hz); 3.92 (dd, 1H,  $\text{H}_{2b}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=7.5$  Hz,  $^2\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=8.5$  Hz); 3.38 (sx, 1H,  $\text{H}_3$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=7.8$  Hz); 1.19 (d, 3H,  $\text{H}_3$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=6.78$  Hz)



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 159.6 (s,  $\text{C}_5$ ); 132.1 (s,  $\text{C}_4$ ); 127.8 (d,  $\text{C}_6$ ); 123.7 (d,  $\text{C}_8$ ); 120.3 (d,  $\text{C}_7$ ); 109.3 (d,  $\text{C}_9$ ); 78.3 (t,  $\text{C}_2$ ); 36.3 (d,  $\text{C}_3$ ); 19.2 (q,  $\text{C}_3'$ )

GC-MS

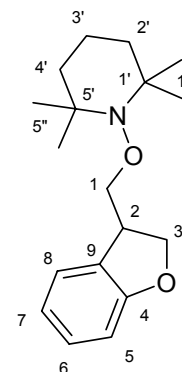
134 ( $\text{M}^+$ , 100 %); 119 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 65 %); 105 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$ , 10 %); 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 35 %); 51 ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$ , 5 %)

IR

3068 (w), 3050 (w), 3030 (w) [ $\nu(\text{CH}_{\text{ar}})$ ]; 2961 (s), 2927 (s) [ $\nu(\text{CH}_2)$ ]; 2872 (m) [ $\nu(\text{CH})$ ]; 1611 (m), 1598 (s), 1482 (S) [ $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$ ]; 1451 (m) [ $\delta(\text{CH}_2)$ ]; 1377 (w) [ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ]; 1227 (s) [ $\nu(\text{C}-\text{O})$ ]; 749 (s) [ $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$ , 1,2-Substitution des Aromaten]

**3-[(2',2',6',6'-Tetramethyl-piperidino)oxy]methyl-2,3-dihydrobenzo-furan**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.24 (d, 1H,  $\text{H}_8$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=6.4$  Hz); 7.04 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ); 6.80 (m, 2H,  $\text{H}_6+\text{H}_7$ ); 4.55 (t, 1H,  $\text{H}_{3a}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=8.9$  Hz); 4.31 (dd, 1H,  $\text{H}_{3b}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=9.1$  Hz,  $^2\text{J}(\text{H}^1\text{H}^1\text{H})=6.1$  Hz); 3.80 (m, 2H,  $\text{H}_1$ ); 3.61 (m, 1H,  $\text{H}_2$ ); 1.34 (m, 6H,  $\text{H}_2'+\text{H}_3'+\text{H}_4'$ ); 1.06 (s, 12H, je 2x  $\text{H}_{1''}+\text{H}_{5''}$ )



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 160.1 (s,  $\text{C}_4$ ); 128.4 (d,  $\text{C}_6$ ); 128.0 (s,  $\text{C}_9$ ); 125.1 (d,  $\text{C}_8$ ); 120.2 (d,  $\text{C}_7$ ); 109.5 (d,  $\text{C}_5$ ); 78.7 (t,  $\text{C}_3$ ); 74.4 (t,  $\text{C}_1$ ); 59.9 (s,  $\text{C}_1'+\text{C}_5'$ ); 41.8 (d,  $\text{C}_2$ ); 39.6 (t,  $\text{C}_2'+\text{C}_4'$ ); 33.2/33.0/20.1/20.0 (s, je 2x  $\text{C}_{1''}$ ,  $\text{C}_{5''}$ ); 17.0 (t,  $\text{C}_3'$ )

MS

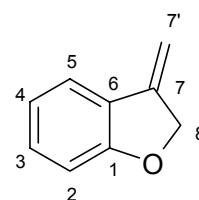
289 ( $M^+$ , 3 %); 156 ( $C_9H_{18}NO^+$ , 4 %); 133 ( $M^+ - C_9H_{18}NO$ , 100 %); 126 ( $C_9H_{18}^+$ , 14 %); 105 ( $C_7H_5O^+$ , 13 %)

IR

3050 (m), 3004 (m) [ $\nu(C_{H_{ar}})$ ]; 2975 (s), 2933 (s), 2890 (m), 2874 (m), 2851 (m) [ $\nu(CH/CH_2/CH_3)$ ]; 1597 (s), 1483 (m) [ $\nu(C=C_{ar})$ ]; 1375 (m), 1360 (m) [ $(C(CH_3)_2)$ ]; 1261 (s) [ $\nu(C-O)$ ]; 734 (s) [ $\gamma(C-H_{ar})$ , 1,2-Substitution des Aromaten]

**3-Methylen-2,3-dihydrobenzofuran [111]**NMR

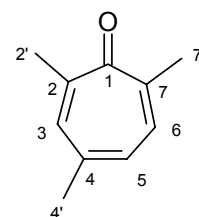
$^1H$  ( $CDCl_3$ , 200 MHz): 6.7-6.9 (m, 4H,  $H_{ar}$ ); 5.30 (t, 1H,  $H_{7'a}$ ,  $J(^1H-^1H)=3.2$  Hz); 4.99 (t, 2H,  $H_8$ ,  $J(^1H-^1H)=3.1$  Hz); 4.88 (t, 1H,  $H_{7'b}$ ,  $J(^1H-^1H)=2.7$  Hz)



$^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 50 MHz): ( $C_1$ : n.b.); 142.2 (s,  $C_7$ ); 130.0 (d,  $C_3$ ); 125.6 (s,  $C_6$ ); 124.5 (d,  $C_5$ ); 123.3 (d,  $C_4$ ); 111.4 (t,  $C_7'$ ); 110.5 (d,  $C_2$ ); 74.8 (t,  $C_8$ )

*12.5.3 Daten zu Kapitel 3.4 (Ringerweiterung zu Troponen)***2,4,7-Trimethyltropon [36, 112]**NMR

$^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz): 7.26 (s, 1H,  $H_3$ ); 7.20 (d, 1H,  $H_6$ ,  $^3J(^1H-^1H)=9.3$  Hz); 6.71 (d, 1H,  $H_5$ ,  $^3J(^1H-^1H)=8.8$  Hz); 2.29 (s, 3H,  $H_{2'}$ ), 2.28 (s, 3H,  $H_{7'}$ ), 2.25 (s, 3H,  $H_{4'}$ )



$^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 101 MHz): 185.7 (s,  $C_1$ ); 147.8 (s,  $C_4$ ); 146.6 (s,  $C_7$ ); 142.1 (s,  $C_2$ ); 138.2 (d,  $C_3$ ); 134.8 (d,  $C_6$ ); 130.2 (d,  $C_5$ ); 26.0 (q,  $C_{2'}$ ); 23.8 (q,  $C_{7'}$ ); 22.9 (q,  $C_{4'}$ )

## 12. Experimenteller Teil

---

### MS

148 ( $M^+$ , 71 %); 120 ( $M^+ - CO$ , 30 %); 105 ( $M^+ - CO - CH_3$ , 100 %); 91 ( $C_7H_7^+$ , 13 %); 79 ( $C_6H_7^+$ , 13 %); 77 ( $C_6H_5^+$ , 19 %); 51 ( $C_4H_3^+$ , 14 %); 43 ( $C_3H_7^+$ , 42 %); 41 ( $C_3H_5^+$ , 11 %); 39 ( $C_3H_3^+$ , 20 %)

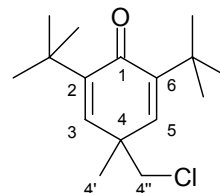
### IR

2985 (m), 2957 (s), 2924 (s), 2857 (m) [ $\nu(CH/CH_3)$ ]; 1602 (m) [ $\nu(C=O)$ ]; 1370 (s) [ $\delta_s(CH_3)$ ]; 733 (S) [(HC=CH<sub>trans</sub>)]

### 4-Chlormethyl-2,7-di-t-butyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien

#### NMR

$^1H$  ( $CDCl_3$ , 200 MHz): 6.47 (s, 2H,  $H_3+H_5$ ); 3.49 (s, 2H;  $H_{4''}$ ); 2.21 (s, 3H,  $H_{4'}$ ); 1.37 (s, 18H, 6xBu- $CH_3$ )



$^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 50 MHz): 194.9 (s,  $C_1$ ); 153.8 ( $C_2+C_6$ ); 142.8 (d,  $C_3+C_5$ ); 52.6 (t,  $C_{4''}$ ); 38.4 (s,  $C_4$ ); 35.1 (2xBu-C); 31.9/31.7 (2xq, 6xBu- $CH_3$ ); 29.7 (q,  $C_{4'}$ )

#### MS

268 ( $M^+$ , 43 %); 233 ( $M^+ - Cl$ , 87 %); 219 ( $M^+ - CH_2Cl$ , 74 %); 211 ( $M^+ - C_4H_9$ , 12 %); 177 ( $M^+ - Cl - C_4H_9$ , 56 %); 105 ( $M^+ - 2xC_4H_9 - CH_2Cl$ , 16 %); 91 ( $C_7H_7^+$ , 17 %); 77 ( $C_6H_5^+$ , 10 %); 57 ( $C_4H_9^+$ , 100 %)

#### IR

2960 (s), 2929 (s), 2873 (s) [ $\nu(CH/CH_2/CH_3)$ ]; 1642 (m) [ $\nu(C=O)$ ]; 1615 (m) [ $\nu(C=C)$ ]; 1391 (w), 1370 (m) [ $\delta_s(C(CH_3)_3)$ ]; 734 (s) [(C-Cl)]

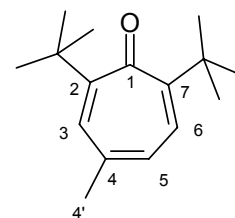
#### EA

Element	theoretisch	gefunden
C	71,5	76,4
H	9,4	9,8



**2,7-Di-*t*-butyl-4-methyltropon [36, 50]**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 6.86 (d, 1H,  $\text{H}_6$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_6-\text{H}_7)=8.3$  Hz); 6.83 (s, 1H,  $\text{H}_3$ ); 6.50 (d, 1H,  $\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_5-\text{H}_4)=8.3$  Hz); 2.30 (s, 3H,  $\text{H}_4'$ ); 2.19 (s, 18H, 6xBu- $\text{CH}_3$ )



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 194.5 (s,  $\text{C}_1$ ); 153.5 (s,  $\text{C}_7$ ); 152.7 (s,  $\text{C}_2$ ); 139.0 (s,  $\text{C}_4$ ); 130.5 (d,  $\text{C}_3$ ); 127.5 (d,  $\text{C}_6$ ); 127.3 (d,  $\text{C}_5$ ); 38.1/37.7 (2x s, Bu-C); 31.6/31.5 (2xs, Bu- $\text{CH}_3$ ); 25.5 (q,  $\text{C}_4'$ )

MS

233 ( $\text{M}^+ + \text{H}$ , 100 %); 177 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ , 3 %); 121 ( $\text{M}^+ - 2\times\text{C}_4\text{H}_9$ , 1 %)

IR

2998 (m), 2959 (s), 2909 (m), 2870 (m) [ $\nu(\text{CH}/\text{CH}_3)$ ]; 1636 [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1614 (m) [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]; 1392 (w), 1370 (m) [ $\delta_s(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ]

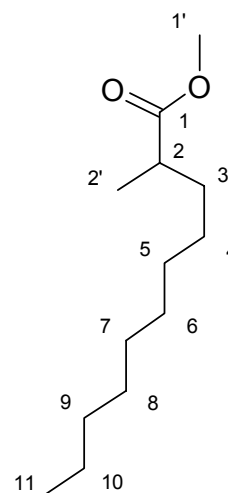
*12.5.4 Daten zu Kapitel 3.5 (Giese-Reaktionen)***2-Methyl-undecansäuremethylester**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.60 (s, 3H,  $\text{H}_{1'}$ ); 2.37 (sx, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_3)=6.9$  Hz); 1.18 (m, 16H,  $\text{H}_3-\text{H}_{10}$ ); 1.08 (d, 3H,  $^3\text{J}(\text{H}_1-\text{H}_2)=7.0$  Hz); 0.81 (t, 3H,  $\text{H}_{11}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_{10}-\text{H}_{11})=6.9$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 177.4 (s,  $\text{C}_1$ ); 51.4 (q,  $\text{C}_{1'}$ ); 39.4 (d,  $\text{C}_2$ ); 33.8, 31.9, 29.5 (3 Signale), 29.3, 27.2, 22.6 (8xt,  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$ ); 17.0 (q,  $\text{C}_2$ ); 14.1 (q,  $\text{C}_{11}$ )

MS

214 ( $\text{M}^+$ , 9 %); 183 ( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ , 5 %); 171 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ , 6 %); 157 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ , 11 %); 143 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ , 8 %); 115 ( $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$ , 5 %); 101 ( $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$ , 37 %); 88 ( $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{18}$ , 100 %); 71 ( $\text{C}_7\text{H}_{15}^+$ , 4 %); 59 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$ , 8 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 18 %); 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , 16 %)



IR

2955 (s), 2967 (S), 2872 (m) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 2856 (s) [ $\nu(\text{CH})$  in  $\text{OCH}_3$ ]; 1741 (S) [ $\nu(\text{CO})$  gesättigter Ester]; 1464 (w), 1435 (w) [ $\delta(\text{CH})$ ], 1196 (m), 1165 (m) [ $\delta_s$  und  $\delta_{as}(\text{COOC})$ ]; 720 [ $\delta(\text{CH}_2)$  rocking]

**2,4-Dimethyl-decansäuremethylester**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.59 (s, 3H,  $\text{H}_{1'}$ ); 2.46 (m, 1H,  $\text{H}_2$ ); 1.63 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ); 1.18 (m, 10H,  $\text{H}_5\text{-H}_9$ );

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 177.5 (s,  $\text{C}_1$ ); 51.4 (q,  $\text{C}_{1'}$ ); 41.5 (t,  $\text{C}_3$ ); 41.0 (t,  $\text{C}_5$ ); 37.3 (d,  $\text{C}_2$ ); 37.0 (t,  $\text{C}_8$ ); 31.9 (t,  $\text{C}_7$ ); 30.7 (d,  $\text{C}_4$ ); 26.7 (t,  $\text{C}_6$ ); 22.6 (t,  $\text{C}_9$ ); 19.5 (q,  $\text{C}_{4'}$ ); 17.9 (q,  $\text{C}_{2'}$ )

GC-MS

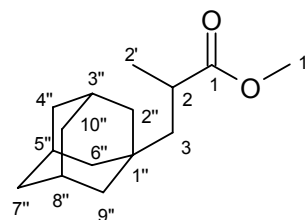
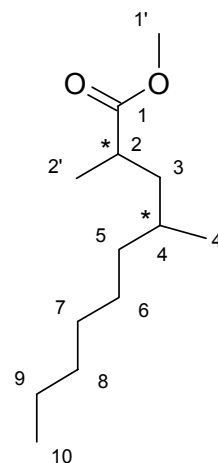
215 ( $\text{M}^+ + \text{H}$ , 10 %); 193 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 5 %); 171 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ , 10 %); 143 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ , 10 %); 129 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ , 10 %); 113 ( $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$ , 2 %); 101 ( $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$ , 50 %); 88 ( $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{18}$ , 100 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 40 %)

IR

2959 (S), 2974 (S), 2874 (s) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 2857 (s) [ $\nu(\text{CH})$  in  $\text{OCH}_3$ ]; 1741 (S) [ $\nu(\text{C=O})$ ]; 1462 (m), 1439 (w) [ $\delta(\text{CH})$ ], 1196 (m), 1170 (m) [ $\delta_s$  und  $\delta_{as}(\text{COOC})$ ]; 731 [ $\delta(\text{CH}_2)$  (rocking)]

**3-Adamantyl-2-methyl-propansäuremethylester**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.58 (s, 3H,  $\text{H}_{1'}$ ); 2.48 (ddt, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_2)=7.0$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_{3a})=9.0$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_{3b})=3.0$  Hz); 1.65 (dd, 1H,  $\text{H}_{3a}$ ,  $^2\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_2)=14.1$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_2)=9.0$  Hz); 1.28-1.60 (m, 14H,  $\text{H}_{2''}\text{-H}_{10''}$ ); 1.07 (d, 3H,  $\text{H}_{2''}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_2)=7.0$  Hz); 0.95 (dd, 1H,  $\text{H}_{3b}$ ,  $^2\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_2)=14.1$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_2)=3.1$  Hz)



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 178.6 (s,  $\text{C}_1$ ); 51.6 (q,  $\text{C}_{1'}$ ); 48.5 (t,  $\text{C}_3$ ); 42.2 (t,  $\text{C}_{2''}+\text{C}_{9''}$ ); 37.0 (t,  $\text{C}_{4''}+\text{C}_{6''}+\text{C}_{7''}+\text{C}_{10''}$ ); 34.2 (d,  $\text{C}_2$ ); 32.6 (q,  $\text{C}_{1''}$ ); 28.6 (d,  $\text{C}_{3''}+\text{C}_{5''}+\text{C}_{8''}$ ); 20.5 (q,  $\text{C}_2$ )

### GC-MS

251 ( $\text{M}^+ + \text{CH}_3$ , 5 %); 237 ( $\text{M}^+ + \text{H}$ , 60 %); 236 ( $\text{M}^+$ , 15 %); 204 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_4\text{O}$ , 10 %); 177 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 2 %); 135 ( $(\text{Ad} - \text{H})^+$ , 100 %); 101 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{15}$ , 5 %)

### IR

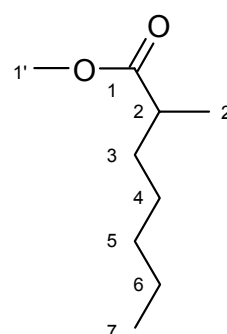
2968 (m), 2904 (s), 2848 (s) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 1741 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]

## 2-Methylheptansäuremethylester

### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.60 (s, 3H,  $\text{H}_{1'}$ ); 2.37 (sx, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.9$  Hz); 1.15-1.25 (m, 8H,  $\text{H}_3-\text{H}_6$ ), 1.08 (d, 3H,  $\text{H}_7$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.0$  Hz); 0.89 (t, 3H,  $\text{H}_7$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.8$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 177.3 (s,  $\text{C}_1$ ); 51.4 (q,  $\text{C}_{1'}$ ), 39.4 (d,  $\text{C}_2$ ); 33.7 (t,  $\text{C}_3$ ); 31.6 (t,  $\text{C}_5$ ); 26.8 (t,  $\text{C}_4$ ); 22.4 (t,  $\text{C}_6$ ); 17.0 (q,  $\text{C}_2'$ ); 14.0 (q,  $\text{C}_7$ )



### GC-MS

159 ( $\text{M}^+ + \text{H}$ , 50 %); 115 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ , 10 %); 101 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ , 20 %); 88 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}$ , 100 %); 73 ( $\text{CH}_2\text{COOCH}_3^+$ , 20 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 70 %)

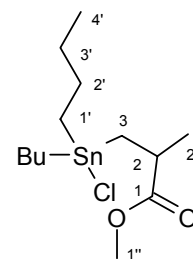
### IR

2957 (s), 2923 (s), 2871 (m) [ $\nu(\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 2854 [ $\nu(\text{CH}, \text{O}-\text{CH}_3)$ ]; 1721 (w) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1462 (m) [ $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 1378 (m) [ $\delta_s(\text{CH}_3)$ ]

### 3-Di-n-butylchlorostannyl-2-methyl-propansäuremethylester

#### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.70 (s, 3H,  $\text{H}_{1''}$ ); 2.92 (sx, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.0$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}^{19}\text{Sn}-\text{H})=83.7$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}^{117}\text{Sn}-\text{H})=80.7$  Hz); 1.6 (m, 4H,  $2\times\text{H}_{2'}$ ); 1.52 (dd, 1H,  $\text{H}_{3a}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.3$  Hz,  $^2\text{J}(\text{H}-\text{H})=13.6$  Hz); 1.30 (m, 8H,  $2\times\text{H}_3+2\times\text{H}_{1'}$ ); 1.22 (d, 3H,  $\text{H}_{2''}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.0$  Hz); 1.14 (dd, 1H,  $\text{H}_{3b}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.7$  Hz,  $^2\text{J}(\text{H}-\text{H})=13.6$  Hz); 0.82 (t, 6H,  $2\times\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.4$  Hz)



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 183.3 (s,  $\text{C}_1$ ); 53.3 (q,  $\text{C}_{1''}$ ); 36.5 (d,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}(\text{H}^{19}\text{Sn}-\text{C})=25.2$  Hz); 27.6 (t,  $\text{C}_{2'}$ ,  $^2\text{J}(\text{H}^{19}\text{Sn}-\text{C})=28.6$  Hz); 26.3 (t,  $\text{C}_{3'}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^{19}\text{Sn}-\text{C})=78.0$  Hz); 21.9 (t,  $\text{C}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{H}^{117}\text{Sn}-\text{C})=393.4$ ,  $^1\text{J}(\text{H}^{119}\text{Sn}-\text{C})=412.5$  Hz); 20.2 (q,  $\text{C}_{2''}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^{19}\text{Sn}-\text{C})=38.5$  Hz); 19.4 (t,  $\text{C}_{1'a}$ ,  $^1\text{J}(\text{H}^{117}\text{Sn}-\text{C})=420.4$ ,  $^1\text{J}(\text{H}^{119}\text{Sn}-\text{C})=439.5$  Hz); 18.2 (t,  $\text{C}_{1'b}$ ,  $^1\text{J}(\text{H}^{19}\text{Sn}-\text{C})=416.6$ ,  $^1\text{J}(\text{H}^{117}\text{Sn}-\text{C})=436.4$  Hz); 13.3 (q,  $\text{C}_{4'}$ )

$^{119}\text{Sn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 149 MHz): 46.1 ppm (s)

#### MS

369 ( $\text{M}^+$ - H, 1 %); 339 ( $\text{M}^+$  -  $\text{OCH}_3$ , 6 %); 335 ( $\text{M}^+$  - Cl, 30 %); 313 ( $\text{M}^+$  -  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 100 %); 269/267 ( $\text{Bu}_2\text{SnCl}^+$ , 6 %/7 %); 255 ( $\text{M}^+$  -  $2\times\text{Bu}$ , 2 %); 221 ( $\text{M}^+$  -  $2\times\text{Bu}$  - Cl, 17 %); 155 ( $\text{Sn}-\text{Cl}^+$ , 19 %); 71 ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ , 9 %); 59 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$ , 2 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 56 %); 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , 5 %)

#### IR

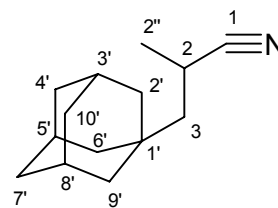
2957 (s), 2924 (s), 2872 (m) [ $\nu(\text{CH})$ ]; 2856 (m) [(O-CH<sub>3</sub>)]; 1686 (S) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1459 (s), 1440 (m), 1418(w), 1377 (m), 1344 (m), 1332 (m) [ $\delta(\text{CH})$ ]; 1260 (m) [ $\delta_s(\text{COOCH}_3)$ ]; 1230 (s) [ $\delta_{as}(\text{COOCH}_3)$ ]; 701 (w) [ $\delta(\text{CH}_2)$  (rocking)]

#### EA

Element	theoretisch	gefunden
C	42,26	42,5
H	7,37	7,1

**3-Adamantyl-2-methyl-propansäurenitril**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 2.56 (ddt, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}_2)=7.3$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}_{3a})=10.0$  Hz),  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}_{3b})=3.0$  Hz); 1.45-1.70 (m, 16H,  $\text{H}_2-\text{H}_{10'}$ ,  $\text{H}_{3a}$ ); 1.26 (d, 3H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.0$  Hz); 1.06 (dd, 1H,  $\text{H}_{3b}$ ,  $^2\text{J}(\text{H}-\text{H})=14.3$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=3.0$  Hz)



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 124.4 (s,  $\text{C}_1$ ); 48.8 (t,  $\text{C}_3$ ); 42.0 (t,  $\text{C}_2+\text{C}_9$ ); 36.7 (t,  $\text{C}_4+\text{C}_6+\text{C}_7+\text{C}_{10'}$ ); 32.5 (s,  $\text{C}_{1'}$ ); 29.0 (d,  $\text{C}_3+\text{C}_5+\text{C}_8$ ); 20.5 (d,  $\text{C}_2$ ); 19.1 (q,  $\text{C}_{2'}$ )

MS

203 ( $\text{M}^+$ , 13 %); 135 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$ ); 107 ( $\text{Ad}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ , 15 %); 93 ( $\text{Ad}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ , 27 %); 79 ( $\text{Ad}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ , 32 %); 67 ( $\text{M}^+ - \text{Ad}$ , 13 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 3 %); 41 ( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ , 22 %)

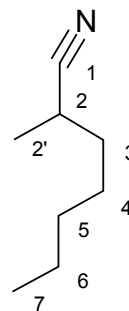
IR

2958 (s), 2904 (s), 2872 (s), 2848 (s) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 2238 (m) [ $\nu(\text{CN})$ ]

**2-Methyl-heptansäurenitril**NMR

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 2.53 (sx, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.9$  Hz); 1.42-1.57 + 1.21-1.32 (m, 8H,  $\text{H}_3-\text{H}_6$ ); 1.24 (d, 3H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.5$  Hz); 0.84 (t, 3H,  $\text{H}_7$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.8$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 122.9 (s,  $\text{C}_1$ ); 33.8 (t,  $\text{C}_3$ ); 31.1 (t,  $\text{C}_5$ ); 26.5 (t,  $\text{C}_4$ ); 25.3 (d,  $\text{C}_2$ ); 22.3 (t,  $\text{C}_6$ ); 17.9 (q,  $\text{C}_2$ ); 13.4 (q,  $\text{C}_7$ )

GC-MS

126 ( $\text{M}^+ + \text{H}$ , 100 %); 110 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 5 %); 96 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ , 20 %); 82 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ , 15 %); 71 ( $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ , 5 %); 68 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ , 10 %); 55 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}$ , 20 %)

IR

2958 (s), 2925 (s), 2871 (s), 2857 (s) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 2248 (w) [ $\nu(\text{CN})$ ]; 1462 (s) [ $\delta(\text{CH})$ ]; 1413(w) [ $\delta(\text{CH})$  neben CN]; 1378 (m) [ $\delta_s(\text{CH}_3)$ ]

**3-(Bromo-di-n-butylstannyl)-2-methyl-propansäuremethylester**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.71 (s, 3H,  $\text{H}_{1''}$ ); 2.92 (sx, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.1$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.1$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.1$  Hz); 1.58 (m, 4H,  $2 \times \text{H}_2$ ); 1.52 (dd, 1H,  $\text{H}_{3a}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.8$  Hz,  $^2\text{J}(\text{H}-\text{H})=13.6$  Hz); 1.30 (m, 8H,  $2 \times \text{H}_3 + 2 \times \text{H}_1$ ); 1.22 (d, 3H,  $\text{H}_{2''}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.9$  Hz); 1.15 (dd, 1H,  $\text{H}_{3b}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.8$  Hz,  $^2\text{J}(\text{H}-\text{H})=13.6$  Hz); 0.84 (t, 6H,  $2 \times \text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.4$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 183.3 (s,  $\text{C}_1$ ); 53.4 (q,  $\text{C}_{1''}$ ); 36.7 (d,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}(\text{H}-\text{C})=25.0$  Hz); 27.9 (t,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}(\text{H}-\text{C})=27.7$  Hz); 26.3 (t,  $\text{C}_3$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{C})=76.6$  Hz); 22.8 (t,  $\text{C}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{H}-\text{C})=385.0$ ,  $^1\text{J}(\text{H}-\text{C})=402.5$  Hz); 20.2 (q,  $\text{C}_{2''}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{C})=40.8$  Hz); 19.8 (t,  $\text{C}_{1'a}$ ,  $^1\text{J}(\text{H}-\text{C})=428.8$  Hz,  $^1\text{J}(\text{H}-\text{C})=410.7$ ); 18.6 (t,  $\text{C}_{1'b}$ ,  $^1\text{J}(\text{H}-\text{C})=411.3$ ,  $^1\text{J}(\text{H}-\text{C})=428.4$  Hz); 13.3 (q,  $\text{C}_4$ )

$^{119}\text{Sn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 149 MHz): 44.6 (s)

MS

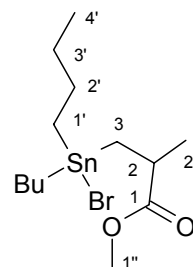
359/357 ( $\text{M}^+$  -  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 7 %); 335 ( $\text{M}^+$  - Br, 15 %); 71 ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ , 5 %); 59 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$ , 1 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 100 %); 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , 4 %)

IR

2956 (s), 2923 (s), 2872 (s) [ $\nu(\text{CH})$ ]; 2856 (m) [(O-CH<sub>3</sub>)]; 1682 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1459 (s), 1440 (m), 1418(w), 1377 (m), 1344 (m), 1332 (m) [ $\delta(\text{C}-\text{H})$ ]; 1261 (s) [ $\delta_s(\text{COOCH}_3)$ ]; 1230 (s) [ $\delta_{as}(\text{COOCH}_3)$ ]; 702 (w) [ $\delta(\text{CH}_2)$  (rocking)]

EA

Element	theoretisch	gefunden
C	37,7	36,9
H	6,57	6,3



### 3-(Acetato-di-n-butylstannyl)-2-methyl-propansäuremethylester

#### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.71 (s, 3H,  $\text{H}_{1''}$ ); 2.91 (sx, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.1$  Hz,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=82.8$  Hz),  $^3\text{J}(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})=78.9$  Hz); 1.60 (m, 8H,  $2\times\text{H}_2'+\text{H}_{3a}'+\text{H}_{2''}$ ); 1.30 (m, 9H,  $2\times\text{H}_3'+2\times\text{H}_1'+\text{H}_{3b}$ ); 1.22 (d, 3H,  $\text{H}_{2''}$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.3$  Hz); 0.85 (t, 6H,  $2\times\text{H}_{4'}$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.3$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 183.4 (s,  $\text{C}_1$ ); 177.4 (s,  $\text{C}_{1''}$ ); 53.6 (q,  $\text{C}_{1''}$ ); 38.4 (q,  $\text{C}_{2''}$ ); 36.9 (d,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=25.9$  Hz); 28.2 (t,  $\text{C}_2'$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=28.4$  Hz); 26.5 (t,  $\text{C}_3$ ,  $^3\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=76.0$  Hz,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=80.2$  Hz); 23.0 (t,  $\text{C}_3$ ,  $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=384.4$  Hz,  $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=401.1$  Hz); 20.4 (q,  $\text{C}_{2''}$ ,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=40.1$  Hz); 19.9 (t,  $\text{C}_{1'a}$ ,  $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=414.0$  Hz,  $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=425.4$  Hz); 18.8 (t,  $\text{C}_{1'b}$ ,  $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=414.0$ ,  $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=425.4$  Hz); 13.5 (q,  $\text{C}_{4'}$ )

$^{119}\text{Sn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 149 MHz): 46.2 (s)

#### MS

335 ( $\text{M}^+$  - Bu, 51 %); 278 ( $\text{M}^+$  -  $\text{CH}_3\text{COO}$  -  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 2 %); 221 ( $\text{M}^+$  -  $2\times\text{Bu}-\text{CH}_3\text{COO}$ , 23 %); 101 ( $\text{M}^+$  -  $\text{Bu}_2\text{SnOAc}$ , 21 %); 71 ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ , 33 %); 69 ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$ , 100 %); 59 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$ , 17 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 73 %); 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , 38 %)

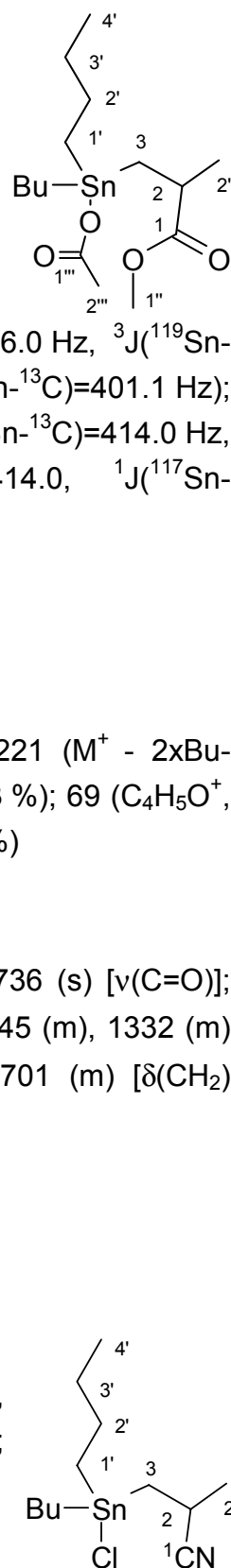
#### IR

2957 (s), 2924 (s), 2872 (s) [ $\nu(\text{CH})$ ]; 2856 (s) [(O-CH<sub>3</sub>)]; 1736 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1682 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1459 (s), 1439 (m), 1418(w), 1377 (s), 1345 (m), 1332 (m) [ $\delta(\text{CH})$ ]; 1260 (s) [ $\delta_s(\text{COOCH}_3)$ ]; 1230 (s) [ $\delta_{as}(\text{COOCH}_3)$ ]; 701 (m) [ $\delta(\text{CH}_2)$  (rocking)]

### 3-Di-n-butylchlorostannyl-2-methyl-propansäurenitril

#### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.04 (sx, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.2$  Hz,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=63.4$  Hz); 1.73 (m, 4H,  $2\times\text{H}_2'$ ); 1.47 (m, 2H,  $\text{H}_3$ ); 1.34 (m,  $2\times\text{H}_1'+2\times\text{H}_3'+\text{H}_{2''}$ ); 0.88 (m,  $2\times\text{H}_{4'}$ )



## 12. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 123.8 (s,  $\text{C}_1$ ); 27.6 (t,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=25.8$  Hz); 26.7 (t,  $\text{C}_{1'}$ ,  $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=397.1$  Hz,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=415.3$  Hz); 26.2 (t,  $\text{C}_3$ ,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=83.5$  Hz); 22.7 (d,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=17.6$  Hz); 22.5 (t,  $\text{C}_3$ ,  $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=279.0$  Hz,  $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=294.2$  Hz); 21.6 (q,  $\text{C}_{2''}$ ,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=36.3$  Hz); 13.5 (q,  $\text{C}_4$ )  
 $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 149 MHz): 107.4 (s)

### GC-MS

335 ( $\text{M}^+$  - H, 5 %); 310 ( $\text{M}^+$  - CN, 40 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 100 %)

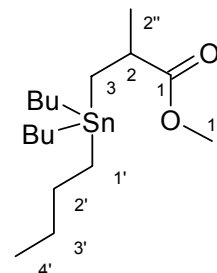
### IR

2959 (s), 2927 (s), 2872 (s), 2872 (s) [ $\nu(\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 2254 (m) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1463 (m) [ $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 1379 (m) [ $\delta_s(\text{CH}_3)$ ]

## 3-(Tri-n-butylstannyl)-2-methyl-propansäuremethylester

### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.59 (s, 3H,  $\text{H}_{1''}$ ); 2.59 (sx, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=42.9$  Hz,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.2$  Hz); 1.39 (qt, 6H,  $\text{H}_2'$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.6$  Hz); 1.23 (sx, 6H,  $\text{H}_3'$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.4$  Hz); 1.11 (d, 3H,  $\text{H}_{2''}$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.0$  Hz); 1.06 (dd, 1H,  $\text{H}_{3a}$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.0$  Hz,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=13.0$  Hz); 0.89 (dd, 1H,  $\text{H}_{3b}$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=8.0$  Hz,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=13.0$  Hz); 0.82 (t, 9H,  $\text{C}_4$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=7.3$  Hz); 0.76 (t, 6H,  $\text{H}_1$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=8.2$  Hz)



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 178.3 (s,  $\text{C}_1$ ); 51.5 (q,  $\text{C}_{1''}$ ); 37.4 (d,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=16.7$  Hz); 29.1 (t,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=18.5$  Hz); 27.4 (t,  $\text{C}_3$ ,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=55.6$  Hz); 21.0 (q,  $\text{C}_{2''}$ ,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=30.6$  Hz); 14.4 (t,  $\text{C}_{1'}$ ,  $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=289.0$  Hz,  $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=276.5$  Hz); 13.7 (q,  $\text{C}_4$ ); 9.3 (t,  $\text{C}_3$ ,  $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=323.3$  Hz,  $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=310.8$  Hz)

$^{119}\text{Sn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 149 MHz): -14.7 (s)

### MS

391 ( $\text{M}^+$ , 1 %); 334 ( $\text{M}^+$  -  $\text{COOCH}_3$ , 100 %); 334 ( $\text{M}^+$  -  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 36 %); 332 ( $\text{M}^+$  -  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 28 %); 277 ( $\text{M}^+$  -  $2\text{xBu}$ , 4 %); 220 ( $\text{M}^+$  -  $3\text{xBu}$ , 2 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 2 %); 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , 1 %)



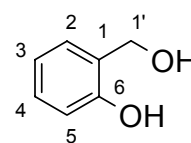
IR

2956 (S), 2925 (S), 2872 (s) [ $\nu(\text{CH})$ ]; 2854 (s) [(O-CH<sub>3</sub>)]; 1738 (S) [ $\nu(\text{C=O})$ ]; 1459 (m), 1434 (w), 1376 (w), 1344 (w) [ $\delta(\text{CH})$ ]; 1260 (w) [ $\delta_s(\text{COOCH}_3)$ ]; 1197 (m) [ $\delta_{as}(\text{COOCH}_3)$ ]

## 12.5.5 Daten zu Kapitel 4.2 (Reduktion von Aldehyden)

**Saligenin**NMR

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.20 (bs, 1H, Ph-OH); 7.14 (dt, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=7.9 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=1.5 Hz); 6.96 (dd, 1H, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=7.5 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=1.3 Hz); 6.82 (d, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=8.3 Hz); 6.79 (dt, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=7.5 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=1.0 Hz); 4.80 (s, 2H, H<sub>1'</sub>); 1.56 (bs, 1H, CH<sub>2</sub>-OH)



<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): 156.5 (s, C<sub>6</sub>); 129.5 (d, C<sub>4</sub>); 127.8 (d, C<sub>2</sub>); 124.6 (s, C<sub>1</sub>); 120.1 (d, C<sub>3</sub>); 116.6 (d, C<sub>5</sub>); 64.7 (t, C<sub>1'</sub>)

MS

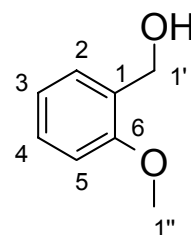
124 (M<sup>+</sup>, 23 %); 106 (M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O, 27 %); 78 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, 100 %); 65 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 8 %); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 18 %); 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 34 %); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 37 %)

IR

3449 (m) [ $\nu(\text{OH})$ ]; 3165 (s) [ $\nu(\text{OH})$ ]; 2971 (m), 2900 (m) [ $\nu(\text{CH}_2)$ ]; 1597 (m) [ $\nu(\text{C=C}_{ar})$ ]; 1459 [ $\delta(\text{CH})$ ]; 1250 (m) [ $\delta(\text{OH})$ ]; 1118 (m) [ $\nu(\text{CO})$ ]; 757 (S) [ $\nu(\text{C-H}_{ar})$ , 1,2-Substitution des Aromaten]

**o-Anisalkohol**NMR

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.16 (m, 2H, H<sub>2</sub>+H<sub>4</sub>); 6.84 (t, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=7.4 Hz); 6.77 (d, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=8.8 Hz); 4.57 (s, 2H, H<sub>1'</sub>); 3.73 (s, 3H, H<sub>1''</sub>)



## 12. Experimenteller Teil

---

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 157.2 (s,  $\text{C}_6$ ); 128.9 (s,  $\text{C}_1$ ); 128.7 (d,  $\text{C}_4$ ); 128.5 (d,  $\text{C}_2$ ); 120.4 (d,  $\text{C}_3$ ); 110.0 (d,  $\text{C}_5$ ); 61.6 (t,  $\text{C}_{1'}$ ); 55.1 (q,  $\text{C}_{1''}$ )

### MS

138 ( $\text{M}^+$ , 100 %); 121 ( $\text{M}^+ - \text{OH}$ , 23 %); 120 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 6 %); 107 ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$ , 42 %); 105 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$ , 53 %); 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 37 %); 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 59 %); 65 ( $\text{C}_5\text{H}_5^+$ , 17 %); 51/52 ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$ , 20 %); 39 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , 14 %)

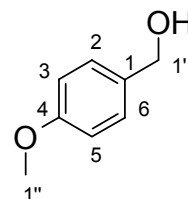
### IR

3374 (s) [ $\nu(\text{O-H})$ ]; 3067 (m), 3051 (m), 3035 (m), 3004 (m) [ $\nu(\text{CH}_{\text{ar}})$ ]; 2957 (s), 2937 (s), 2887 (s), 2873 (s) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 1603 (s), 1590 (s), 1493 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$ ]; 1464 (s), 1439 (s) [ $\delta(\text{CH}_2)$ ]; 1378 (s) [ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ]; 1242 (s) [ $\nu(\text{C-O})$ ]; 1117 (s), 1049 (s), 1031 (s) [(C-O), Alkohol und Ether]; 753 (s) [ $\gamma(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 1,2-Substitution des Aromaten]

## **p-Anisalkohol**

### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.17 (d, 2H,  $\text{H}_2+\text{H}_6$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1-\text{H}^1)=8.5$  Hz); 6.77 (d, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}(\text{H}^1-\text{H}^1)=8.5$  Hz); 4.34 (s, 2H,  $\text{H}_{1'}$ ); 3.60 (s, 3H,  $\text{H}_{1''}$ )



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 159.0 (s,  $\text{C}_4$ ); 130.2 (s,  $\text{C}_1$ ); 129.2 (d,  $\text{C}_2+\text{C}_6$ ); 113.6 (d,  $\text{C}_3+\text{C}_5$ ); 71.2 (t,  $\text{C}_{1'}$ ); 55.0 (q,  $\text{C}_{1''}$ )

### GC-MS

137 ( $\text{M}^+ - 1$ , 10 %); 121 ( $\text{M}^+ - \text{OH}$ , 100 %); 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 10 %); 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 10 %); 65 ( $\text{C}_5\text{H}_5^+$ , 10 %); 51 ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$ , 5 %)

### IR

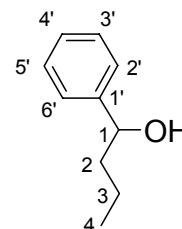
3399 (w) [ $\nu(\text{OH})$ ]; 3033 (m), 2999 (m) [ $\nu(\text{CH}_{\text{ar}})$ ]; 2958 (s), 2929 (s), 2871 (s), 2858 (s) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 2837 [ $\nu(\text{CH})$  in  $\text{O-CH}_3$ ]; 1612 (s), 1586 (m), 1512 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]; 1464 (m), 1442 (m) [ $\delta(\text{CH})$ ]; 1378 (w) [ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ]; 1302 (m) [ $\delta(\text{OH})$ ]; 1248 (s) [ $\nu(\text{CO})$  Ether]; 1081 (m) [ $\nu(\text{CO})$  Alkohol]; 1036 (s) [(C-O) Ether]; 821 (m) [ $\gamma(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 1,4-Substitution des Aromaten]

## 12.5.6 Daten zu Kapitel 4.3 (Reduktion von Ketonen)

**1-Phenylbutanol**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.1-7.2 ppm (m, 5H,  $\text{H}_{1'}\text{-H}_{5'}$ ); 4.46 (t, 1H,  $\text{H}_1$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_2)=6.7$  Hz); 2.86 (s, 1H, OH); 1.51 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ); 1.28 (m, 2H,  $\text{H}_3$ ); 0.79 (t, 3H,  $\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_3\text{-H}_4)=7.4$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 144.7 (s,  $\text{C}_{1'}$ ); 128.1 (d,  $\text{C}_{3'}+\text{C}_{5'}$ ); 127.1 (d,  $\text{C}_{4'}$ ); 125.7 (d,  $\text{C}_{2'}+\text{C}_{6'}$ ); 74.0 (d,  $\text{C}_1$ ); 41.0 (t,  $\text{C}_2$ ); 18.8 (t,  $\text{C}_3$ ); 13.7 (q,  $\text{C}_4$ )

GC-MS

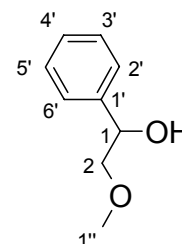
150 ( $\text{M}^+$ , 10 %); 133 ( $\text{M}^+ - \text{OH}$ , 100 %); 132 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 5 %); 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 10 %); 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 5 %); 65 ( $\text{C}_5\text{H}_5^+$ , 5 %); 51 ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$ , 5 %)

IR

3366 (m) [ $\nu(\text{OH})$ ]; 3086 (w), 3064 (w), 3030 (w) [ $\nu(\text{CH}_{\text{ar}})$ ]; 2959 (s), 2931 (s), 2873 (m) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 1607 (w), 1500 (m) [ $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$ ]; 1463 (m), 1455 (m) [ $\delta(\text{CH}_2)$ ]; 1379 (w) [ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ]; 1027 (w) [ $\nu(\text{CO})$  Alkohol]; 700 [ $\gamma(\text{C-H}_{\text{ar}})$  Mono-Substitution des Aromaten]

**1-Phenyl-2-methoxyethanol**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.1-7.3 (m, 5H,  $\text{H}_{1'}\text{-H}_{5'}$ ); 4.7 (dd, 1H,  $\text{H}_1$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_2)=8.8$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_3)=3.3$  Hz); 3.38 (dd, 1H,  $\text{H}_{2\text{a}}$ ,  $^2\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_2)=9.8$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}_1\text{-H}_2)=3.3$  Hz); 3.32 (m, 1H,  $\text{H}_{2\text{b}}$ ); 3.27 (s, 3H,  $\text{H}_{1''}$ )



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 140.3 (s,  $\text{C}_{1'}$ ); 128.1 (d,  $\text{C}_{3'}+\text{C}_{5'}$ ); 127.5 (d,  $\text{C}_{4'}$ ); 125.9 (d,  $\text{C}_{2'}+\text{C}_{6'}$ ); 78.0 (t,  $\text{C}_2$ ); 72.3 (d,  $\text{C}_1$ ); 58.7 (q,  $\text{C}_{1''}$ )

MS

152 ( $\text{M}^+$ , 18 %); 107 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{C}=\text{OCH}_3$ , 100 %); 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 44 %); 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 6 %); 65 ( $\text{C}_5\text{H}_5^+$ , 3 %); 51 ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$ , 16 %); 45 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{OCH}_3^+$ , 11 %); 39 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , 6 %)

## 12. Experimenteller Teil

### IR

3419 (s) [ $\nu(\text{OH})$ ]; 3088 (m), 3064 (m), 3031 [ $\nu(\text{CH}_{\text{ar}}$ )]; 2928 (s), 2895 (s) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 2826 [ $\nu(\text{CH})$  in  $\text{O}-\text{CH}_3$ ]; 1454 (m) [ $\delta(\text{CH})$ ]; 1195 (m) [ $\nu(\text{CO})$  Ether]; 1120 [ $\nu(\text{CO})$  Alkohol]; 1068 [ $\nu(\text{CO})$  Ether]; 701 [ $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$ ), Mono-Substitution des Aromaten]

### 12.5.7 Daten zu Kapitel 4.5 (Reduktion ungesättigter Carbonylverbindungen)

#### Nona-2,7-dien-1,9-disäuredimethylester

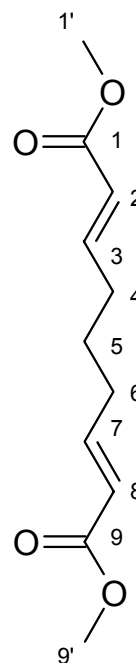
### NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 6.92 (dt, 2H,  $\text{H}_2+\text{H}_7$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=15.6$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.8$  Hz); 5.80 (dt, 2H,  $\text{H}_2+\text{H}_8$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=15.6$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H}-\text{H})=1.5$  Hz); 3.71 (s, 6H,  $\text{H}_1+\text{H}_9$ ); 2.20 (dq, 4H,  $\text{H}_4+\text{H}_6$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.2$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H}-\text{H})=1.7$  Hz); 1.62 (qt, 2H,  $\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.3$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 166.9 (s,  $\text{C}_1+\text{C}_9$ ); 148.3 (d,  $\text{C}_3+\text{C}_7$ ); 121.6 (d,  $\text{C}_2+\text{C}_8$ ); 51.4 (q,  $\text{C}_1+\text{C}_9$ ); 31.4 (t,  $\text{C}_4+\text{C}_6$ ); 26.3 (t,  $\text{C}_5$ )

### MS

212 ( $\text{M}^+$ , 20 %); 181 ( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ , 63 %); 166 ( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{CH}_3$ , 14 %); 152 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , 66 %); 148 ( $\text{M}^+ - 2\times\text{CH}_4\text{O}$ , 28 %); 141 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ); 138 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ , 13 %); 93 ( $\text{C}_7\text{H}_9^+$ , 51 %); 81 ( $\text{C}_6\text{H}_9^+$ , 100 %); 74 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ , 24 %); 68 ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$ , 39 %); 59 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$ , 32 %); 55 ( $\text{C}_4\text{H}_7^+$ , 30 %); 53 ( $\text{C}_4\text{H}_5^+$ , 28 %); 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , 32 %); 41 ( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ , 27 %); 39 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , 20 %)



### IR

2994 (m), 2952 (s), 2860 (m) [ $\nu(\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 1724 (S) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1658 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]; 1321 (s) [ $\delta_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}_{\text{Ester}})$ ]; 1266 (S) [ $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}_{\text{Ester}})$ ]; 1175 (S) [ $\nu_{\text{as}}(\text{RCO}-\text{O}-\text{CH}_3)$ ]; 983 (s) [ $\gamma(\text{HC}=\text{CH}_{\text{trans}})$ ]

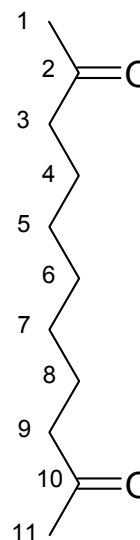
**2,10-Undecadion**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 2.32 (t, 4H,  $\text{H}_3+\text{H}_9$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.4$ ); 2.03 (s, 6H,  $\text{H}_1+\text{H}_{11}$ ); 1.46 (qt, 4H,  $\text{H}_4+\text{H}_8$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.9$  Hz); 1.16 (m, 6H,  $\text{H}_5-\text{H}_7$ )

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 209.2 (s,  $\text{C}_2+\text{C}_{10}$ ); 43.5 (t,  $\text{C}_3+\text{C}_9$ ); 30.1 (q,  $\text{C}_1+\text{C}_{11}$ ); 29.0 (t,  $\text{C}_6$ ); 28.7 (t,  $\text{C}_5+\text{C}_7$ ); 23.5 (t,  $\text{C}_4+\text{C}_8$ )

IR

3000 (m), 2931 (s), 2854 (s) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 1715 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1361 (s) [ $\delta_s(\text{CH}_3)$ ]

**10-Hydroxy-2-undecanon**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 3.72 (sx, 1H,  $\text{H}_{10}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.1$  Hz); 2.37 (t, 2H,  $\text{H}_3$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=7.2$  Hz); 2.08 (s, 3H,  $\text{H}_1$ ); 1.84 (bs, 1H, OH); 1.2-1.6 ppm (m, 12H,  $\text{H}_4-\text{H}_9$ ); 1.13 (d, 3H,  $\text{H}_{11}$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.3$  Hz)

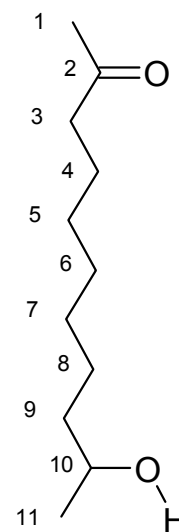
$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 209.4 (s,  $\text{C}_2$ ); 67.9 (d,  $\text{C}_{10}$ ); 43.6 (t,  $\text{C}_3$ ); 39.2 (t,  $\text{C}_9$ ); 30.2 (q,  $\text{C}_1$ ); 29.7, 29.3, 28.9 (t,  $\text{C}_5-\text{C}_7$ ); 25.6 (t,  $\text{C}_8$ ); 23.7 (t,  $\text{C}_4$ ); 22.9 (q,  $\text{C}_{11}$ )

MS

186 ( $\text{M}^+$ , 1 %); 168 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 2 %); 85 ( $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$ , 8 %); 82 ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$ , 14 %); 71 ( $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ , 51 %); 58 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$ , 52 %); 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 10 %); 45 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ , 24 %); 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , 100 %)

IR

3468 (m) [ $\nu(\text{OH})$ ]; 2931 (s), 2857 (m) [ $\nu(\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 1712 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1470 (m) [ $\delta(\text{CH}_2)$ ]; 1383 (m) [ $\delta_s(\text{CH}_3)$ ]; 1108 (m) [ $\nu(\text{C}-\text{OH})$ ]

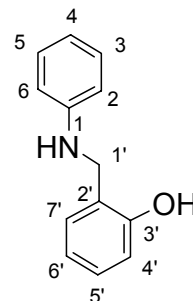


## 12.5.8 Daten zu Kapitel 5.2 (Reduktive Aminierung)

**N-(2-Hydroxybenzyl)-anilin**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 8.34 (bs, 1H, Ph-OH); 7.03-7.18 (m, 4H,  $\text{H}_4\text{-H}_7$ ); 6.70-6.85 (m, 5H,  $\text{H}_2\text{-H}_6$ ); 4.29 (s, 2H,  $\text{H}_{1'}$ ); 3.86 (bs, 1H, NH)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 156.6 (s,  $\text{C}_{3'}$ ); 147.0 (s,  $\text{C}_1$ ); 122.9 (s,  $\text{C}_2$ ); 129.3, 129.1, 128.7, 120.7, 120.0, 116.5, 115.8 (d,  $\text{C}_{4'}$ - $\text{C}_{7'}$ ,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ ); 48.6 (t,  $\text{C}_{1'}$ )

MS

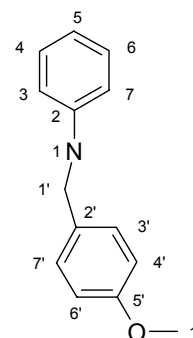
199 ( $\text{M}^+$ , 44 %); 181 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 2 %); 107 ( $\text{M}^+ - \text{PhNH}$ , 15 %); 93 ( $\text{Ph-OH}^+$ , 100 %); 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 19 %); 65 ( $\text{C}_5\text{H}_5^+$ , 4 %); 39 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , 3 %)

IR (KBr-Pressling)

3264 (s) [ $\nu(\text{OH})$ ]; 3066 (m), 3053 (m) [ $\nu(\text{CH}_{\text{ar}})$ ]; 2955 (s), 2924 (S), 2854 (s) [ $\nu(\text{CH}_2_{\text{Alkyl}})$ ]; 1594 (s), 1499 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$ ]; 1388 (s) [ $\delta(\text{O-H})$ ]; 755 (S) [1,2-Substitutionsmuster am Aromaten]; 727(s), 689 (s) [Mono-Substitution des Aromaten]

**N-(4-Methoxybenzyl)-anilin**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.18 (d, 2H,  $\text{H}_{3'}+\text{H}_{7'}$ ,  $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H})=8.5$  Hz); 7.07 (t, 2H,  $\text{H}_4+\text{H}_6$ ,  $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H})=7.1$  Hz); 6.77 (d, 2H,  $\text{H}_{4'}+\text{H}_{6'}$ ,  $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H})=8.5$  Hz); 6.62 (t, 1H,  $\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H})=7.3$  Hz); 6.53 (d, 2H,  $\text{H}_3+\text{H}_7$ ,  $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H})=7.8$  Hz); 4.13 (s, 2H,  $\text{H}_{1'}$ ); 3.68 (s, 3H,  $\text{H}_{1''}$ ); (N-H: n. b.)



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz): 158.8 (s,  $\text{C}_{5'}$ ); 148.0 (s,  $\text{C}_2$ ); 131.2 (s,  $\text{C}_2$ ); 129.2 (d,  $\text{C}_3+\text{C}_7$ ); 128.8 (d,  $\text{C}_4+\text{C}_6$ ); 117.5 (d,  $\text{C}_5$ ); 113.9 (d,  $\text{C}_{4'}+\text{C}_{6'}$ ); 112.8 (d,  $\text{C}_3+\text{C}_7$ ); 55.2 (q,  $\text{C}_{1''}$ ); 47.7 (t,  $\text{C}_{1'}$ )

MS

213 ( $M^+$ , 20 %); 135 ( $M^+$  - Ph, 2 %); 121 ( $C_8H_9O_2^+ = M^+$  - NHPPh, 100 %); 92 ( $C_6H_6N^+$ , 3 %); 91 ( $C_7H_7^+$ , 10 %); 77 ( $C_6H_5^+$ , 23 %); 65 ( $C_5H_5^+$ , 8 %); 51 ( $C_4H_3^+$ , 10 %); 39 ( $C_3H_3^+$ , 10 %)

IR

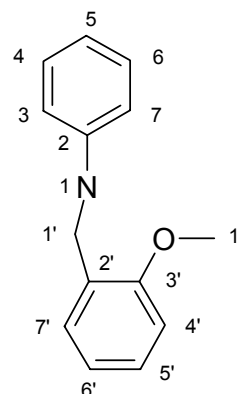
3417 (s) [ $\nu(N-H)$ ]; 3050 (s), 3020 (s), 3003 (s) [ $\nu(Car)$ ]; 2954 (s), 2932 (s), 2835 (s) [ $\nu(CH_2/CH_3)$ ]; 1246 (s) [ $\nu(C-O)$ ]; 1033 [(C-O) Ether]; 823 (s) [ $\gamma(C-H_{ar})$ , 1,4-Substitution des Aromaten]; 750 (s), 693 (s) [ $\gamma(C-H_{ar})$ , Mono-Substitution des Aromaten]

EA

Element	theoretisch	gefunden
N	6,6	6,3
C	78,8	78,9
H	7,1	7,2

**N-(2-Methoxybenzyl)-anilin**NMR

$^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz): 7.32 (dd, 1H,  $H_7$ ,  $^3J(^1H-^1H)=7.5$  Hz,  $^4J(^1H-^1H)=1.5$  Hz); 7.26 (td, 1H,  $H_5$ ,  $^3J(^1H-^1H)=7.9$  Hz,  $^4J(^1H-^1H)=1.0$  Hz); 7.20 (dd, 2H,  $H_4+H_6$ ,  $^3J(^1H-^1H)=8.8$  Hz,  $^4J(^1H-^1H)=1.3$  Hz); 6.91 (td, 1H,  $H_6$ ,  $^3J(^1H-^1H)=7.4$  Hz,  $^4J(^1H-^1H)=1.0$  Hz); 6.89 (d, 1H,  $H_4$ ,  $^3J(^1H-^1H)=8.0$  Hz); 6.77 (dt, 1H,  $H_5$ ,  $^3J(^1H-^1H)=7.3$  Hz,  $^4J(^1H-^1H)=1.0$  Hz); 6.73 (dd, 2H,  $H_3+H_7$ ,  $^3J(^1H-^1H)=8.53$  Hz,  $^4J(^1H-^1H)=1.0$  Hz); 4.36 (s, 2H,  $H_{1'}$ ); 3.87 (s, 3H,  $H_{1''}$ ); (N-H: n. b.)



$^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 101 MHz): 157.4 (s,  $C_3$ ); 148.1 (s,  $C_2$ ); 129.2, 129.0, 128.3, 120.5, 117.6, 113.3, 110.3 (d,  $C_4-C_7$ ,  $C_3-C_7$ ); 127.1 (s,  $C_2$ ); 55.3 (q,  $C_{1''}$ ); 37.2 (t,  $C_{1'}$ )

MS

213 ( $M^+$ , 74 %); 196 ( $M^+$  -  $NH_3$  5 %); 182 ( $M^+$  -  $OCH_3$ , 2 %); 121 ( $C_8H_9O_2^+ = M^+$  - NHPPh, 100 %); 92 ( $C_6H_6N^+$ , 7 %); 91 ( $C_7H_7^+$ , 67 %); 77 ( $C_6H_5^+$ , 17 %); 65 ( $C_5H_5^+$ , 15 %); 51 ( $C_4H_3^+$ , 8 %); 39 ( $C_3H_3^+$ , 6 %)

IR

3408 (S) [ $\nu(\text{N-H})$ ]; 3052 (w), 3009 (m) [ $\nu(\text{CH}_{\text{ar}})$ ]; 2963 (m), 2943 (w), 2916 (w), 2839 (w) [ $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ ]; 1240 (s) [ $\nu(\text{C-O})$ ]; 1025 (s) [(C-O) Ether]; 747 (S) [ $\gamma(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 1,2-Substitution des Aromaten]; 750 (S), 691(s) [ $\gamma(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , Mono-Substitution des Aromaten]; 715 (w) [ $\delta(\text{CH}_2)$  (rocking)]

EA

Element	theoretisch	gefunden
N	6,6	6,5
C	78,8	78,4
H	7,1	6,9

## 12.5.9 Daten zu Kapitel 8.1 (Synthese fluoriger Zinnverbindungen)

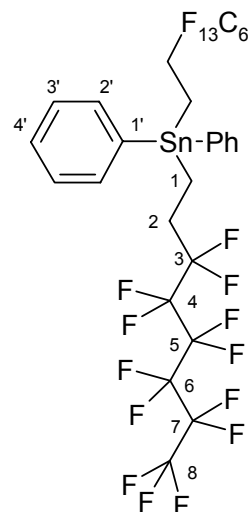
**Di-(2-perfluorhexylethyl)-diphenylstannan**NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.4-7.6 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ); 2.35 (tt, 4H,  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=9.0$  Hz,  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H})=17.8$  Hz); 1.48 (m, 4H,  $\text{H}_1$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=54.0$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 136.5 (s,  $\text{C}_1$ ,  $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=498$  Hz,  $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=475$  Hz); 136.5 (d,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=34$  Hz); 129.5 (d,  $\text{C}_4$ ,  $^4\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=11$  Hz); 128.9 (d,  $\text{C}_3$ ,  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=50$  Hz); 120.8 (t,  $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})=31$  Hz); 118.5 (q,  $\text{C}_8$ ,  $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})=32$  Hz); 115.8 (t,  $\text{C}_F$ ,  $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})=34$  Hz); 113.7 (m,  $\text{C}_F$ ); 111.0 (m,  $\text{C}_F$ ); 108.5 (m,  $\text{C}_F$ ); 27.8 (t,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})=24$  Hz); -1.2 (t,  $\text{C}_1$ ,  $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=362$  Hz,  $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=347$  Hz)

$^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 188 MHz): -81.4 (t,  $\text{F}_8$ ,  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})=9.6$  Hz); -117.0 (tm,  $\text{F}_3$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^{19}\text{F})=17.8$  Hz); -122.5 (m,  $\text{F}_4$ ); -123.4 (m,  $\text{F}_5$ ); -123.8 (m,  $\text{F}_6$ ); -126.7 (m,  $\text{F}_7$ )

$^{119}\text{Sn}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 112 MHz): -64.5 (s)





MS

(M<sup>+</sup> n.b.); 888 (M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>, 1 %); 621 (M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, 16 %); 619 (M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> - 2H, 100 %); 292 (M<sup>+</sup> - 2xC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> + HF, 64 %); 272 (619 - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, 1 %); 196 (SnPh<sup>+</sup>, 12 %); 139 (HSnF<sup>+</sup>, 7 %); 119 (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>, 3 %); 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 10 %); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 6 %); 51 (CHF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 6 %)

IR

3069 (m) [ν(CH<sub>ar</sub>)]; 2928 (m) [ν(CH<sub>2</sub>)]; 1241 (S), 1210 (S) [ν<sub>s</sub>(C-F)]; 1145 (S) [ν<sub>as</sub>(C-F)]

**1,4-Di-perfluorhexyl-butan**NMR

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 2.10 (tm, <sup>3</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>1</sup>H)=18.2 Hz); 1.70 (tm, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)=8.1 Hz)

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): 120.6 (m, C<sub>F</sub>); 118.1 (m, C<sub>F</sub>); 115.8 (m, C<sub>F</sub>); 113.2 (m, C<sub>F</sub>); 111.0 (m, C<sub>F</sub>); 108.3 (m, C<sub>F</sub>); 30.1 (t, C<sub>1</sub>, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C)=23 Hz); 19.9 (t, C<sub>2</sub>)

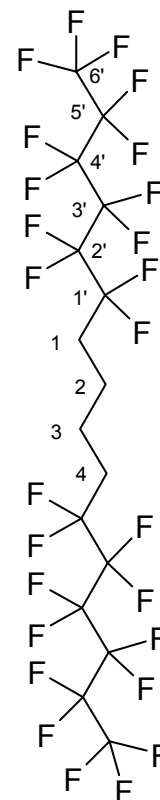
<sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, 188 MHz): -81.3 (t, F<sub>6'</sub>); -114.8 (m, F<sub>1'</sub>); -122.4 (m, F<sub>2'</sub>); -123.4 (m, F<sub>3'</sub>); -124.0 (m, F<sub>4'</sub>); 126.6 (m, F<sub>5'</sub>)

MS

692 (M<sup>+</sup> - 2H, 1 %); 654 (M<sup>+</sup> - 2H - 2HF, 22 %); 554 (M<sup>+</sup> - 2H - 2CF<sub>3</sub>, 1 %); 504 (M<sup>+</sup> - 2H - 2CF<sub>3</sub> - CF<sub>2</sub>, 1 %); 452 (M<sup>+</sup> - 2H - 2CF<sub>3</sub> - 3CF<sub>2</sub> - 2H, 1 %); 404 (M<sup>+</sup> - 2H - 2CF<sub>3</sub> - 3CF<sub>2</sub>, 100 %); 384 (M<sup>+</sup> - 2H - 2CF<sub>3</sub> - 3CF<sub>2</sub> - HF, 41 %); 341 (M<sup>+</sup> - 2H - 2CF<sub>3</sub> - 3CF<sub>2</sub> - 3HF, 38 %)

IR

3007 (m), 2961 (m) [ν(CH<sub>2</sub>)]; 1241 (S), 1224 (S) [ν<sub>s</sub>(C-F)]



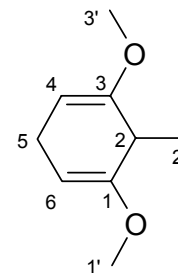
12.5.10 Daten zu Kapitel 8.2 (Synthese eines stannylierten  
Cyclohexadiens)

**1,3-Dimethoxy-2-methyl-cyclohexa-3,5-dien**

NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 4.59 (t, 2H,  $\text{H}_4+\text{H}_6$ ); 3.52 (s, 6H,  $\text{H}_{1'}+\text{H}_{3'}$ );  
2.79 (m, 3H,  $\text{H}_2+\text{H}_5$ ); 1.22 (d, 3H,  $\text{H}_2'$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})=6.6$  Hz)

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 156.3 (s,  $\text{C}_1+\text{C}_3$ ); 89.7 (d,  $\text{C}_4+\text{C}_6$ ); 54.1 (q,  $\text{C}_{1'}+\text{C}_{3'}$ );  
35.9 (d,  $\text{C}_2$ ); 24.3 (t,  $\text{C}_5$ ); 18.0 ( $\text{C}_{2'}$ )

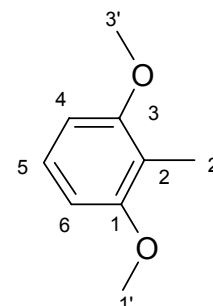


**2-Methyl-1,3-dimethoxybenzol**

NMR

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.20 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ); 6.5 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ); 3.82  
(s, 6H,  $\text{H}_{1'}+\text{H}_{3'}$ ); 2.13 (s, 3H,  $\text{H}_{2'}$ )

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 158.2 (s,  $\text{C}_1+\text{C}_3$ ); 126.1 (d,  $\text{C}_5$ ); 114.3 (s,  $\text{C}_2$ );  
103.3 (d,  $\text{C}_4+\text{C}_6$ ); 55.5 (q,  $\text{C}_{1'}+\text{C}_{3'}$ ); 7.9 (q,  $\text{C}_{2'}$ )



GC-MS

152 ( $\text{M}^+$ , 100 %); 137 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 22 %); 109 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  ( $\text{CH}_3 + \text{CO}$ ), 15 %);  
91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 22 %); 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 35 %)

IR

3093 (w) [ $\nu(\text{CH}_{\text{ar}})$ ]; 2999 (s), 2935 (s), 2836 (s) [ $\nu(\text{CH}_3)$ ]; 2858 (s) [( $\text{OCH}_3$ )];  
1376 (m) [ $\delta_s(\text{CH}_3)$ ]; 1254 (s) [( $\text{C-O-C}$ )]

### 12.6 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV1: Reduktionen und Additionen mit  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$

Apparatur: Zweihalskolben mit Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetprüher  
Man läst  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  und  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  30 min im angegebenen Lösungsmittel rühren und bringt anschließend ggf. auf Reaktionstemperatur. Dann wird die zu reduzierende Verbindung, ein Gemisch der zu reduzierenden Verbindungen bzw. die Olefinkomponente zugegeben und gerührt. Gegebenenfalls wird ein Katalysator zugesetzt.

AAV1A: Reduktionen mit Tri-n-butylzinnhydrid

Apparatur: 50-ml-Zweihalskolben mit Rührkern, ggf. Dimroth-Kühler, Argon-T-Stück, Magnetprüher

Äquimolare Mengen an Tri-n-butylzinnhydrid und der zu reduzierenden Verbindung werden 3 h bei  $140^\circ\text{C}$  (bzw. 18 h bei  $0^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$ ) gerührt. Gegebenenfalls wird die angegebene Menge Katalysator zugesetzt.

AAV2: Giese-Reaktionen mit  $\text{Bu}_2\text{SnHX}$

Apparatur: Zweihalskolben, Tropftrichter (Druckausgleich und Argon-Anschluß), Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetprüher

Das Halogenalkan,  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$ , die Olefinkomponente sowie ein Teil des Lösungsmittels werden vorgelegt, man tropft langsam das mit Lösungsmittel verdünnte Zinnhydrid zu, ggf. wird während der Zugabe gekühlt. Nach beendeter Zugabe läst man ca. 14 h bei Raumtemperatur rühren.

AAV3: Umsetzungen mit RedSil

Apparatur: Zweihalskolben, Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetprüher

Die Edukte werden gemeinsam mit dem Lösungsmittel vorgelegt, man kühlt gegebenenfalls, gibt RedSil zu und läst bei der angegebenen Temperatur rühren. Nach beendeter Reaktion filtriert man und entfernt das Lösungsmittel.

AAV4: Versuche mit PMHS

Zu einer Lösung von Bis-di-n-butylchlorostannoxan in Toluol werden die restlichen Edukte gegeben. Es wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

## 12.7 Die Experimente

### 12.7.1 Versuche zu Kapitel 3.2 (Reduktionen)

#### Synthese von Dodecan

##### Versuch 1

Ansatz: 1,3 g (5 mmol) 1-Bromdodecan  
0,90 g (3 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,60 ml (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1; nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum (12 mbar) fraktioniert. Man erhält 0,4 g (47 %) Dodecan (Sdp. 85°C).

##### Versuch 2

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 1-Bromdodecan  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 1. Man erhält eine Mischung mehrerer Substanzen, davon sind 1,6 g (95 %) Dodecan als farblose Flüssigkeit.

#### Synthese von Octan

##### Versuch 3

Ansatz: 1,2 g (5 mmol) 1-Iodoctan  
0,75 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion wird das gebildete Octan mit dem Lösungsmittel entfernt. Man erhält eine Gemisch mit einem Anteil von 0,55 g (97 %) Octan (Sdp. 85°C).

**Versuch 4**

Ansatz: 1,20 g (5 mmol) 2-Iodoctan

0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; nach beendeter Reaktion wird die Mischung mit 5 ml 20%iger wäßriger KF-Lösung hydrolysiert. Man läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren, filtriert durch Kieselgel, wäscht mit jeweils 20 ml Wasser, Toluol und Aceton. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 0,03 g (5 %) Octan.

**Versuch 5**

Ansatz: 1,20 g (5 mmol) 2-Iodoctan

0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: Analog V. 3. Man erhält 0,50 g (89 %) Octan.

**Synthese von Adamantan****Versuch 6**

Ansatz: 1,1 g (5 mmol) 1-Bromadamantan

0,90 g (3 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,60 ml (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1; Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, die trübe Lösung wird mit einer Lösung von 0,70 g (12 mmol) KF in Wasser versetzt. Nach 12 h Rühren wird der entstandene Feststoff abfiltriert, die Phasen werden getrennt, die Organische getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 0,23 g (34 %) Adamantan.

### Versuch 7

Ansatz: 1,1 g (5 mmol) 1-Bromadamantan  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,3 ml 9-BBN-Lösung in Benzol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung mit einer Lösung von 0,70 g (12 mmol) KF in 20 ml Wasser versetzt, zusätzlich werden 10 ml Benzol zugegeben, da der entstandene Niederschlag sehr voluminös ist. Nach 12 h Rühren wird der entstandene Feststoff abfiltriert, die Phasen werden getrennt, die Organische getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 0,48 g (71 %) Adamantan.

### Versuch 8

Ansatz: 1,3 g (5 mmol) 1-Iodadamantan  
0,90 g (3 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,60 ml (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, Zugabe  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  bei 0°C, 18 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 7. Man erhält 0,24 g (37 %) Adamantan.

### Versuch 9

Ansatz: 1,3 g (5 mmol) 1-Iodadamantan  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 4; Man erhält 0,44 g (66 %) Adamantan.

### Versuch 10

Ansatz: 1,1 g (5 mmol) 2-Bromadamantan  
0,90 g (3 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,60 ml (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, Zugabe  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  bei 0°C, 18 h Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand wird in

Chloroform aufgenommen, die trübe Lösung wird mit einer Lösung von 0,70 g (12 mmol) KF in Wasser versetzt. Nach 12-stündigem Rühren wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen, die Phasen werden getrennt, die Organische getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 0,36 g (53 %) Adamantan.

### Versuch 11

Ansatz: 1,1 g (5 mmol) 2-Bromadamantan  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol ( $c=0,7 \text{ mol/l}$ )  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h  $-78^\circ\text{C}$ , 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 4. Man erhält 0,25 g (38 %) Adamantan.

### Versuch 12

Ansatz: 1,10 g (5 mmol) 2-Bromadamantan  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol ( $c=0,7 \text{ mol/l}$ )  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h  $-78^\circ\text{C}$ , 14 h Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion rührt man das Reaktionsgemisch 3 h mit 10 ml 10%iger KF-Lösung, trennt die Phasen, wäscht zweimal mit je 30 ml KF-Lösung, trocknet die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$ , entfernt das Lösungsmittel und untersucht den Rückstand spektroskopisch. Man erhält 485 mg (71 %) Adamantan.

## Synthese von *exo*- und *endo*-7-Chlornorcaran

### Versuch 13

Ansatz: 1,32 g (8 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,8 ml (4 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,22 g (4 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, Zugabe von  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ , dann Rühren bei Raumtemperatur, nach beendeter Reaktion wird das Gemisch durch Destillation im Vakuum (12 mbar) fraktioniert. Man erhält 0,2 g eines

Substanzgemisches, das aus 0,17 g 7,7-Dichlornorcaran sowie aus 0,03 g 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran (3 %, Verhältnis 4:1) besteht.

### Versuch 14

Ansatz: 1,32 g (8 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
2,43 g (8 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1,60 ml (8 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, Zugabe von  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  bei 0°C, dann Rühren bei Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 13. Man erhält 1,4 g eines Gemisches, das neben Edukt nur Spuren von 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran enthält, mit einem Verhältnis von 2,6:1.

### Versuch 15

Ansatz: 0,83 g (5 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV1. Nach beendeter Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es ist kein Umsatz erfolgt.

### Versuch 16

Ansatz: 0,83 g (5 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,3 ml 9-BBN-Lösung in Benzol ( $c=0,7 \text{ mol/l}$ )  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, Zugabe  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  bei 0°C, 18 h Raumtemperatur, Aufarbeitung s. V. 13. Das so erhaltene Gemisch aus Edukt und Produkten (0,4 g) enthält 0,06 g (7 %) 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran, mit einem Verhältnis von 5,1:1.



**Versuch 17**

Ansatz: 0,83 g (5 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,3 ml 9-BBN-Lösung in Benzol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur, Aufarbeitung: s. V. 13. Man erhält ein Gemisch, das 0,17 g (27 %) 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran enthält, mit einem Verhältnis von 2,2:1.

**Versuch 18**

Ansatz: 0,83 g (5 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)  
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV1. Nach beendeter Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Ca. 25 % des 7,7-Dichlornorcarans wurden zu 7-*exo/endo*-Chlornorcaran reduziert, mit einem *exo-endo*-Verhältnis von 4:1.

**Versuch 19**

Ansatz: 1,32 g (8 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,8 ml (4 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,57 g (4 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, Zugabe von  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  bei 0°C, dann Rühren bei Raumtemperatur; Aufarbeitung s. V. 13. Man erhält 1,1 g eines Substanzgemisches, das nur Spuren von 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran (Verhältnis 2,7:1) enthält.

**Versuch 20**

Ansatz: 1,32 g (8 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,80 ml (4 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,57 g (4 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, aber  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  wird vorgelegt und  $\text{Bu}_2\text{SnBr}_2$  durch Tropftrichter bei 0°C zugegeben, dann Rühren bei Raumtemperatur,

Aufarbeitung: s. V. 13. Es wird hauptsächlich Ausgangsmaterial zurückerhalten, es sind aber auch Spuren an 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran enthalten (3,2:1).

### Versuch 21

Ansatz: 1,32 g (8 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,80 ml (4 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,57 g (4 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
8 ml Benzol (abs.)

#### Durchführung:

Apparatur: 50-ml-Zweihalskolben mit Rührkern, 10-ml-Tropftrichter, Argon-T-Stück, Magnetrührer

Im Kolben wird Di-n-butylzinndibromid gelöst in 4 ml abs. Benzol vorgelegt, eine Lösung der äquimolaren Menge Di-n-butylzinndihydrid in 4 ml abs. Benzol wird bei Raumtemperatur zugetropft. Man läßt 10 min rühren, tropft anschließend die ebenfalls äquimolare Menge der zu reduzierenden Verbindung zu und rührt 18 h bei Raumtemperatur. Es wird mit 15 ml H<sub>2</sub>O hydrolysiert, die Phasen werden getrennt, die wäßrige wird zweimal mit Diethylether extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen wird getrocknet, und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht, 7-Chlornorcaran ist nicht enthalten.

### Versuch 22

Ansatz: 1,32 g (8 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,80 ml (4 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,57 g (4 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
8 ml Benzol (abs.)

Durchführung: Analog V. 21, aber es wird mit 15 ml Methanol gequench, die flüchtigen Substanzen werden entfernt, der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Man erhält 0,33 g eines Substanzgemisches (Sdp. 60°C, 7 mbar), mit einem Anteil von 0,07 g 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran (6,0:1).

### Versuch 23

Ansatz: 0,66 g (4 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,4 ml (2 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,79 g (2 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
4 ml Benzol (abs.)  
0,1 ml Pyridin

Durchführung: AAV1, Zugabe von  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ ; Aufarbeitung: s. V. 13. Es ist kein 7-Chlornorcaran entstanden.

Beobachtung: Nach der Zugabe von Pyridin setzt eine heftige Gasentwicklung ein.

#### Versuch 24

Ansatz: 0,66 g (4 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,40 ml (2 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,79 g (2 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
4 ml Benzol (abs.)  
0,03 ml Pyridin

Durchführung: AAV1, 4 h  $0^\circ\text{C}$ , 14 h Raumtemperatur, Aufarbeitung: s. V. 13. Es ist kein 7-Chlornorcaran entstanden.

Beobachtung: Nach der Zugabe von Pyridin setzt eine heftige Gasentwicklung ein.

#### Versuch 25

Ansatz: 0,66 g (4 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
0,40 ml (2 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,70 g (2 mmol) Di-n-butylzinndiacetat  
4 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h  $0^\circ\text{C}$ , 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 13. Es gelingt nicht, 7-Chlornorcaran zu isolieren.

#### Versuch 26

Ansatz: 1,32 g (8 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
2,30 g (8 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid

Durchführung: AAV1A,  $140^\circ\text{C}$ , 3 h; Aufarbeitung s. V. 13. Man erhält 0,36 g (34 %) einer farblosen Flüssigkeit, bestehend aus 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran, mit einem Verhältnis von 2,5:1.

#### Versuch 27

Ansatz: 1,3 g (8 mmol) 7,7-Dichlornorcaran  
2,3 g (8 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
0,5 ml 9-BBN-Lösung in Benzol ( $c=0,7$  mol/l)

Durchführung: AAV1, zusätzlich Zugabe von 9-BBN, Aufarbeitung: s. V. 13, man erhält durch Vakuumdestillation 0,3 g (29 %) 7-*endo*- und 7-*exo*-Chlornorcaran, mit einem Verhältnis von 3,0:1.

12.7.2 Versuche zu Kapitel 3.3 (Reduktive Cyclisierungen)

**Synthese von 1-Hexen/Methylcyclopentan/Cyclohexan**

**Versuch 28**

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; nach beendeter Reaktion werden die Produkte gemeinsam mit einem Teil des Lösungsmittels destillativ aus der Reaktionsmischung entfernt. Die Zusammensetzung wird mittels GC analysiert. Man erhält ein Gemisch aus Lösungsmittel und Produkten, das 0,37 g (88 %) 1-Hexen und Methylcyclopentan (Verhältnis 83:17) sowie Spuren Cyclohexan enthält.

**Versuch 29**

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 28. Man erhält ein Gemisch aus Lösungsmittel und Produkten, das 0,40 g (98 %) 1-Hexen und Methylcyclopentan (Verhältnis 93:7) sowie Spuren Cyclohexan enthält.

**Versuch 30**

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 18 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 28. Nach beendeter Reaktion erhält man ein Gemisch aus Lösungsmittel und Produkten, das 0,18 g (42 %) 1-Hexen, Methylcyclopentan und Cyclohexan (Verhältnis 86:13:1) enthält.

**Versuch 31**

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1 1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 28. Man erhält ein Gemisch aus Lösungsmittel und Produkten, das 0,28 g (67 %) 1-Hexen und Methylcyclopentan (Verhältnis 83:17) sowie Spuren Cyclohexan enthält.

**Versuch 32**

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h 0°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 28. Man erhält ein Gemisch aus Lösungsmittel und Produkten, das 0,33 g (78 %) 1-Hexen und Methylcyclopentan (Verhältnis 79:21) sowie Spuren Cyclohexan enthält.

**Versuch 33**

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h 0°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 28. Man erhält ein Gemisch aus Lösungsmittel und Produkten, das 0,37 g (89 %) 1-Hexen und Methylcyclopentan (Verhältnis 90:10) sowie Spuren Cyclohexan enthält.

**Versuch 34**

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
50 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1; Aufarbeitung: s. V. 28. Man erhält ein Gemisch aus Lösungsmittel und Produkten, das 0,07 g (16 %) 1-Hexen und Methylcyclopentan (Verhältnis 67:33) sowie Spuren Cyclohexan enthält. Während der Destillation zersetzt sich nicht umgesetztes Di-n-butylzinnhydridchlorid.

### Versuch 35

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
50 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1; Aufarbeitung: s. V. 28. Man erhält ein Gemisch aus Lösungsmittel und Produkten, das 0,40 g (98 %) 1-Hexen und Methylcyclopentan (Verhältnis 60:40) sowie Spuren Cyclohexan enthält.

### Versuch 36

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml THF (abs.)

Durchführung: AAV1; man quencht mit 5 ml Methanol, gibt anschließend 5 ml Toluol hinzu und destilliert (s. V. 28). Man erhält ein Gemisch, das 0,34 g Produktgemisch enthält (Hexen: Methylcyclopentan: Cyclohexan 88:8,5:3,5).

### Versuch 37

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
1,46 g (5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1A, aber sofort nach Vermischen Destillation. Im so erhaltenen Gemisch sind 0,40 g (98 %) 1-Hexen, Methylcyclopentan und Cyclohexan im Verhältnis 48:49:1 enthalten.

### Versuch 38

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
1,46 g (5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
10 ml Toluol (abs.)

---

Durchführung: AAV1A, 4h 0°C, 14 h Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion wird ein Gemisch aus Lösungsmittel und Produkten bei Raumtemperatur und 10 mbar in einen mit Stickstoff gekühlten Kolben destilliert. Im Gemisch enthalten sind 8 mg (2 %) 1-Hexen.

### Versuch 39

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
1,46 g (5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1A, 4h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 38. Man erhält 1 mg (0,2 %) 1-Hexen.

### Versuch 40

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
1,46 g (5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1A, 18 h Raumtemperatur. Aufarbeitung: s. V. 28. Im Gemisch enthalten sind 0,40 g (98 %) 1-Hexen, Methylcyclopentan und Cyclohexan im Verhältnis 55:44:1.

## Synthese von 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran

### Versuch 41

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iod-phenylallylether  
0,60 ml (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,90 g (3 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1; nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch Vakuumdestillation (12 mbar) fraktioniert. Man erhält 0,5 g (75 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 90°C.

### Versuch 42

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iod-phenylallylether  
0,60 ml (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,90 g (3 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, zusätzlich wird Luft durch die Reaktionsmischung geleitet, Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,4 g (60 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran.

### Versuch 43

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iodphenyl-allylether  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,8 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Benzol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,56 g (83 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran.

### Versuch 44

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iodphenyl-allylether  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1 Spatelspitze Bis-(2,6-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,55 g (79 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran (Sdp.(9 mbar)= 90°C).

### Versuch 45

Ansatz: 0,65 g (2,5 mmol) 2-Iodphenyl-allylether  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,76 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur. Der im Verlauf der Reaktion entstandene Niederschlag wird abgetrennt, mit Hexan gewaschen und mit Diethylether aufgenommen. Beide Lösungen werden eingeeengt und die Rückstände spektroskopisch untersucht. Während die Hexan-Lösung (1,12 g) ein Gemisch aus Edukt, Produkt und zinnorganischen Nebenprodukten enthält, (Edukt:Produkt 1:2), sind im Niederschlag (40 mg) nur Edukt und zinnorganische Substanzen enthalten (Umsatz ca. 60 %).



**Versuch 46**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iod-phenylallylether  
0,60 g (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,0 g (3 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1; Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,2 g (30 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran.

**Versuch 47**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iodphenyl-allylether  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,0 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Benzol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1; Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,65 g (97 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran.

**Versuch 48**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iodphenyl-allylether  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,99 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,65 g (97 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran (Sdp.(9 mbar)=90°C).

**Versuch 49**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iodphenyl-allylether  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,99 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
1 Spatelspitze Bis-(2,6-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,50 g (75 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran.

**Versuch 50**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iod-phenylallylether  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,90 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndiacetat  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1; Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,32 g (48 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran.

**Versuch 51**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iodphenyl-allylether  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndiacetat  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,20 g (30 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran.

**Versuch 52**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iodphenyl-allylether  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndiacetat  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Benzol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,60 g (90 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran.

**Versuch 53**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iodphenyl-allylether  
1,46 g (5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1A, 18 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 41. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur hat keine Umsetzung stattgefunden.

**Versuch 54**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iodphenyl-allylether  
1,46 g (5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Benzol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Benzol (abs.)

Durchführung: AAV1A; Aufarbeitung: s. V. 41. Man erhält 0,57 g (85 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran.

### **Synthese von 3-[(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)oxy]methyl-2,3-dihydro-benzofuran**

#### **Versuch 55**

Ansatz: 0,26 g (1 mmol) 2-Iodphenylallylether  
0,78 g (5 mmol) TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl, Radikal)  
0,59 g (1,5 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
0,31 ml (1,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
35 ml Benzol

Durchführung: In einem separaten Kolben stellt man  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$  in 15 ml Benzol her und tropft dies in 3 Portionen zu einer Lösung von 2-Iodphenyl-allylether und TEMPO in 20 ml Benzol (30 min Abstände). Es wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohproduktgemisch (1,8 g) wird durch zweimalige SC gereinigt. Durch die erste Säule (Kieselgel 60, Hexan/Essigester 9:1) wird nur eine grobe Abtrennung der zinnorganischen Nebenprodukte bewirkt, man erhält ein Gemisch aus 2-Iodphenylallylether und 3-[(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)oxy]methyl-2,3-dihydrobenzofuran, das durch die zweite Säule (Kieselgel 60, Hexan) getrennt wird. Man erhält 30 mg (10 %) Abfangprodukt.

Beobachtung: Die tiefrote Lösung entfärbt sich mit Zugabe von  $\text{Bu}_2\text{SnHBr}$ , im Verlauf der Reaktion trübt sie sich.

### **Synthese von 2,3-Dihydro-3-methylenbenzofuran**

#### **Versuch 56**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iod-phenylpropargylether  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol ( $c=0,7 \text{ mol/l}$ )  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h  $-78^\circ\text{C}$ , 14 h Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 18 h hat keine Umsetzung stattgefunden.

### Versuch 57

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iod-phenylpropargylether  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1 Spatelspitze 9-BBN  
10 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 56.  
Man erhält ein Gemisch, das Edukt und Produkt im Verhältnis 6:1 enthält.

### Versuch 58

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iod-phenylpropargylether  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,80 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1A, 18 h Raumtemperatur. Aufarbeitung: s. V. 56. Nach 18 h hat keine Umsetzung stattgefunden.

### Versuch 59

Ansatz: 0,52 g (2 mmol) 2-Iod-phenylpropargylether  
0,2 ml (1 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,30 g (1 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1 Spatelspitze AIBN  
6 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein Gemisch, das ca. 20 % cyclisierte Produkte enthält (2,3-Dihydro-3-methylenbenzofuran und 3-Methylbenzofuran, entstanden durch Umlagerung). Durch SC (Kieselgel 60, Hexan) wird das Gemisch nicht vollständig aufgetrennt.

Es werden Hinweise gefunden auf ein Hydrostannierungsprodukt ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz: 6,2 ppm, m, 1H; 5,8 ppm, m, 1H,  $^n\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})=80$  Hz). Des Weiteren enthält das Rohprodukt das Cyclisierungsprodukt sowie das Umlagerungsprodukt ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz: 2,2 ppm, d,  $^4\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H})=1,3$  Hz [49]). Im Rohproduktgemisch sind 2 Iodphenyl-propargylether, 3-Methylen-2,3-dihydrobenzofuran, 3-Methylbenzofuran und das Hydro-stannierungsprodukt im Verhältnis 27:1:4:1 enthalten. Es liegt ein Umsatz von ca. 20 % vor.

**Versuch 60**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iod-phenylpropargylether  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,98 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
1 Spatelspitze 9-BBN  
10 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 56. Man erhält ein Gemisch, das Edukt und Produkt im Verhältnis 5:1 enthält, ebenso Spuren eines Additionsproduktes (vgl. V. 59).

**Versuch 61**

Ansatz: 1,25 g (5 mmol) 2-Iod-phenylpropargylether  
1,46 g (5 mmol) Tri-n-butylzinhydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1A, 18 h Raumtemperatur. Aufarbeitung: s. V. 56. Nach 18 h hat keine Umsetzung stattgefunden.

**Versuch 62**

Ansatz: 0,65 g (2,5 mmol) 2-Iodphenyl-propargylether  
0,73 g (2,5 mmol) Tri-n-butylzinhydrid  
82 mg AIBN  
25 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1A. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird versucht, den Rückstand (nach Anfertigung eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums) durch SC zu reinigen (Kieselgel 60, Hexan/Diethylether 4:1). Trotz vollständigen Umsatzes gelingt es nicht, das Cyclisierungsprodukt zu isolieren.

*12.7.3 Versuche zu Kapitel 3.4 (Ringerweiterung zu Troponen)***Synthese von 1,4,7-Trimethyltropon****Versuch 63**

Ansatz: 1,54 g (5 mmol) 2-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dienon  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Hexan) gereinigt. Man erhält ein Gemisch, das sowohl Edukt als auch verschiedene Reaktionsprodukte enthält. Die spektroskopischen Daten deuten u.a. auf 1,4,7-Trimethyltropon und das einfach debromierte Edukt ( $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400,13 MHz) 3,30 ppm, s,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ). Das Edukt wurde zu ca. 90 % umgesetzt. Der Umsatz zum Tropon beträgt ca. 20 %.

### Versuch 64

Ansatz: 0,77 g (2,5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,2 ml 9-BBN in Toluol ( $c=0,7$  mol/l)  
5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4h  $-78^\circ\text{C}$ , 14 h RT. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Es ist kein Umsatz zum Tropon erkennbar, das Edukt hat sich zu ca. 70 % umgesetzt, aber zu nicht identifizierbaren Nebenprodukten.

### Versuch 65

Ansatz: 1,54 g (5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV1. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angefertigt. Man erhält 2,93 g eines Gemisches, das u.a. Edukt und Produkt im Verhältnis 2:1 enthält. Außerdem kann man Spuren weiterer Nebenprodukte erkennen, die aber nicht identifiziert werden können. Der Umsatz zum Tropon erfolgt (bezogen auf  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ ) zu ca. 20 %, der Umsatz des Eduktes beträgt 75 %.

### Versuch 66

Ansatz: 1,54 g (5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
1,52 g (5,0 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1,0 ml (5,0 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze 9-BBN  
20 ml Hexan (abs.)

---

Durchführung: AAV1. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält auch hier ein Gemisch, das Edukt, Spuren des Tropons sowie das einfach debromierte Edukt enthält (4-Brommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon,  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz): 3,37 ppm, s,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ). Der Umsatz zum Tropon erfolgt zu ca. 10 %, das Edukt wurde zu 80 % umgesetzt.

### Versuch 67

Ansatz: 0,77 g (2,5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Es erfolgte vollständiger Umsatz, jedoch zu mehreren Produkten, die nicht eindeutig identifiziert werden können. Vermutlich ist neben Spuren des Tropons auch 4-Brommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon enthalten ( $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.31 ppm, s,  $\text{CH}_2\text{Br}$ )).

### Versuch 68

Ansatz: 0,77 g (2,5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4h  $0^\circ\text{C}$ , 14 h RT. Nach Ende der Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Das Edukt hat sich vollständig zum Tropon umgesetzt. Nach SC von 0,45 g der 2,37 g Rohprodukt (Kieselgel 60, Hexan/Toluol 1:1) erhält man 50 mg 2,4,7-Tri-methyltropon, das entspricht einer Ausbeute von 74 %.

### Versuch 69

Ansatz: 0,27 g (1,25 mmol) 4-Dichlormethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4h 0°C, 14 h RT. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein Rohproduktgemisch, das durch SC (Kieselgel 60, Hexan) teilweise getrennt wird, man gewinnt jedoch nur reines Edukt zurück sowie ein Gemisch mehrerer Substanzen (GC-Analyse). Das Edukt wurde zu 90 % umgesetzt, aber es ist kein Umsatz zum Tropon festzustellen.

### Versuch 70

Ansatz: 1,54 g (5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,98 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV1. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum angefertigt. Man erhält ein Gemisch (3,35 g), das sowohl Edukt als auch 2,4,7-Trimethyltropon enthält (4:1). Außerdem sind Signale zu erkennen, die zu weiteren Nebenprodukten gehören, aber nicht zugeordnet werden können. Der Umsatz zum Tropon beträgt (bezogen auf Bu<sub>2</sub>SnHCl) ca. 20 %, das Edukt wurde zu ca. 70 % umgesetzt. Auch hier sind die Nebenprodukte nicht identifizierbar.

### Versuch 71

Ansatz: 1,54 g (5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
1,96 g (5 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze 9-BBN  
20 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV1. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es wird vergeblich versucht, einen Teil des so erhaltenen Gemisches (insgesamt 4,88 g, enthalten sind Edukt und Tropon (20 %) im Verhältnis von ca. 1:2,5, außerdem weiterhin Spuren von anderen Nebenprodukten, Umsatz ca. 90 %) durch SC (2,2 g aufgetragen, Kieselgel 60, Hexan/Toluol 7:3) zu reinigen. Das restliche Rohprodukt wird mit 20 ml 10%iger wässriger KF-Lösung behandelt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Diethylether extrahiert, anschließend werden die organischen Phasen vereint und getrocknet. Man erhält wiederum ein Gemisch (1,53 g), das ähnlich zusammengesetzt ist wie vor der Hydrolyse.



**Versuch 72**

Ansatz: 0,77 g (2,5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,98 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 0°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 2,32 g Rohprodukt, das spektroskopisch untersucht wird. Dieses Gemisch enthält neben Tropon (ca. 20 %) und zinnorganischen Nebenprodukten weitere Substanzen, die nicht eindeutig identifiziert werden können. Das Edukt wurde vollständig umgesetzt.

**Versuch 73**

Ansatz: 0,77 g (2,5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
1,34 ml (5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
82 mg AIBN  
25 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Man tropft bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,34 ml Tri-n-butylzinnhydrid in 5 ml absolutiertem Toluol zu in 20 ml Toluol gelöstem 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon und AIBN. Im Anschluß daran wird die Reaktionsmischung 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird zunächst ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum angefertigt. Das Rohproduktgemisch enthält neben 2,4,7-Trimethyltropon nur zinnorganische Nebenprodukte. Es wird versucht das Rohproduktgemisch durch SC zu trennen.

Säule 1: Kieselgel 60, Hexan pur; es gelingt nur einen Teil der zinnorganischen Nebenprodukte abzutrennen. Man erhält jedoch wiederum ein Gemisch des Tropons mit Tributylzinnverbindungen.

Säule 2: Kieselgel 60, Hexan/Diethylether 4:1; man erhält 200 mg eines Gemisches, das aus Tropon und zinnorganischem Nebenprodukt im Verhältnis von ca. 10:1 besteht. Die Ausbeute an Tropon beträgt somit ca. 40 %.

**Versuch 74**

Ansatz: 0,39 g (1,25 mmol) 4-Dibrommethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,67 g (2,5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Nach Vermischen der Edukte erhitzt man 4 h unter Rückfluß. Man versetzt die Reaktionsmischung mit 10 ml 1 M NaOH und läßt 1 h heftig rühren, woraufhin Trübung eintritt. Im Anschluß daran trennt man die Phasen, extrahiert noch einmal mit 10 ml NaOH, vereint die Phasen, trocknet mit MgSO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel. Man erhält ein Gemisch, das neben dem gewünschten Tropon Verunreinigungen durch zinnorganische Verbindungen enthält (Verhältnis ca. 1:1, Umsatz 100 %).

### **Versuch 75**

Ansatz: 0,27 g (1,25 mmol) 4-Dichlormethyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,67 ml (2,5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Nach Vermischen der Edukte erhitzt man 4 h unter Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand spektroskopisch untersucht und anschließend mit 5 ml Diethylether aufgenommen und 1 h mit gesättigter KF-Lösung gerührt. Man trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase zwei Mal mit gesättigter KF-Lösung, vereint die organischen Phasen, trocknet mit MgSO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel. Der so erhaltene Rückstand (750 mg) wird nochmals spektroskopisch untersucht und anschließend durch SC gereinigt (Kieselgel 60, Hexan/Essigester 9:1). Während vor der Hydrolyse im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch nicht identifizierbare Nebenprodukte (Signale bei 4,8 ppm (s) und 5,7 ppm (qt)) zu erkennen sind, ist nach der Hydrolyse mit KF nur noch Tropon enthalten, abgesehen von zinnorganischen Nebenprodukten. Man erhält nach SC 100 mg (54 %) 2,4,7-Trimethyltropon, bei einem Umsatz des Eduktes von 100 %.

### **Synthese von 2,7-Di-t-butyl-4-methyltropon**

#### **Versuch 76**

Ansatz: 1,51 g (5 mmol) 2,6-Di-t-butyl-4-dichlormethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Es hat keine Umsetzung stattgefunden.

**Versuch 77**

Ansatz: 0,38 g (1,25 mmol) 4-Dichlormethyl-2,6-di-t-butyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4h 0°C, 14 h RT. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird zunächst ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rückstandes (450 mg) angefertigt, danach wird dieser durch SC gereinigt (Kieselgel 60, Hexan). Das Spektrum des Rohproduktes zeigt, daß sowohl Tropon als auch das Dehalogenierungsprodukt im Verhältnis 1:1 enthalten sind. Man erhält 160 mg (48 %) 4-Chlormethyl-2,6-di-t-butyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dienon. Es gelingt nicht, das Tropon zu isolieren.

**Versuch 78**

Ansatz: 0,38 g (1,25 mmol) 4-Dichlormethyl-2,6-di-t-butyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,50 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1. Das Lösungsmittel wird aus dem Reaktionsgemisch, das sich über Nacht getrübt hat, entfernt und der Rückstand wird spektroskopisch untersucht. Man erhält wie bei V. 77 nicht das Tropon, sondern 4-Chlormethyl-2,6-di-t-butyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dienon. Die Zusammensetzung des Rückstandes entspricht der aus V. 77.

**Versuch 79**

Ansatz: 0,98 g (2,5 mmol) 2,6-Di-t-butyl-4-dibrommethyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,2 ml 9-BBN in Toluol (c=0,7 mol/l)  
5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4h -78°C, 14 h RT. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand durch SC (Kieselgel 60, Toluol/Hexan 1:2) gereinigt. Man erhält bei vollständigem Umsatz 220 mg (76 %) 2,7-Di-t-butyl-4-methyltropon.

### **Versuch 80**

Ansatz: 0,98 g (2,5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,6-di-t-butyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze 9-BBN  
15 ml Hexan (abs.)

Durchführung: Man tropft eine Lösung des Zinnhydrids in 5 ml Hexan zu einer Mischung der restlichen Edukte und läßt 18 h bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel wird entfernt und man erhält 2,21 g eines Gemisches, das spektroskopisch untersucht wird. Das Gemisch enthält Edukt und Tropon im Verhältnis 1:1, was einem Umsatz von 100 % entspricht (bezogen auf  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ ).

### **Versuch 81**

Ansatz: 0,38 g (1,25 mmol) 4-Dichlormethyl-2,6-di-t-butyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dienon  
0,67 g (2,5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Analog V. 75. Man erhält ca. 190 mg (50 %) 2,7-Di-t-butyl-4-methyltropon.

### **Versuch 82**

Ansatz: 0,98 g (2,5 mmol) 4-Dibrommethyl-2,6-di-t-butyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dienon  
1,34 g (5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
82 mg AIBN  
25 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Analog V. 73. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird spektroskopisch untersucht. Das Edukt hat sich vollständig zu 2,7-Di-t-butyl-4-methyltropon umgesetzt.

---

#### 12.7.4 Versuche zu Kapitel 3.5 (Giese-Reaktionen)

### Synthese von 2-Methyl-undecansäuremethylester

#### Versuch 83

Ansatz: 1,20 g (5 mmol) 1-Iodoctan  
1,0 g (10 mmol) Methacrylsäuremethylester  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2 (2x15 ml Toluol), Zugabe bei 0°C. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand fraktioniert. Man erhält eine Flüssigkeit (0,9 g, Sdp. (1,2 torr)=124°C), die zum größten Teil aus zinnorganischen Nebenprodukten sowie 13 % Alkyl-Addukt (2-Methylundecansäuremethylester) und 5 % Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propan-säuremethylester) besteht.

#### Versuch 84

Ansatz: 1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
2,0 g (20 mmol) Methacrylsäuremethylester  
2,40 g (10 mmol) 1-Iodoctan  
30 ml Toluol (abs.)  
1 Spatelspitze Bis-(2,6-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan

Durchführung: AAV2 (2x15 ml Toluol). Durch das Bis-(2,6-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan verfärbt sich die Lösung gelb, die Farbe verblaßt, während das Hydrid zugetropft wird. Man gibt 5 ml 20%iger wäßriger KF-Lösung und 10 ml Wasser zu, rührt eine Stunde, filtriert den entstandenen Niederschlag durch Kieselgel ab, trennt die Phasen, trocknet über MgSO<sub>4</sub>, entfernt das Lösungsmittel und fraktioniert den Rückstand. Man erhält 886 mg (41 %) 2-Methylundecansäuremethylester (Sdp. (0,08 torr)=64°C).

#### Versuch 85

Ansatz: 0,60 (2,5 mmol) 1-Iodoctan  
2,7 g (27 mmol) Methacrylsäuremethylester  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
30 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV2, 25 ml Hexan vorlegen,  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  in 5 ml Hexan zutropfen. Nach Ende der Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Man erhält ein Gemisch, das sich im Verhältnis 1,5:1:9 aus 2-Methylundecansäuremethylester, dem Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methylpropansäuremethylester) und zinnorganischen Nebenprodukten zusammensetzt. Der Umsatz liegt bei 28 %.

### **Synthese von 2,4-Dimethyl-decansäuremethylester**

#### **Versuch 86**

Ansatz: 2,0 g (20 mmol) Methacrylsäuremethylester

2,40 g (10 mmol) 2-Iodoctan

1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

1 Spatelspitze Bis-(2,6-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan

Durchführung: AAV2. Aufarbeitung: s. V. 84. Man erhält 0,56 g (26 %) 2,4-Dimethyl-decansäuremethylester (Sdp.(0,15 torr)=64°C). Im GC-MS sind vier Isomere gleicher Masse (Diastereoisomere) zu erkennen.

### **Synthese von 3-(2-Adamantyl)-2-methyl-propansäuremethylester**

#### **Versuch 87**

Ansatz: 2,0 g (20 mmol) Methacrylsäuremethylester

2,15 g (10 mmol) 2-Bromadamantan

1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

1 Spatelspitze Bis-(2,6-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan

Durchführung: AAV2, 2x15 ml Toluol, Zutropfen des Hydrids bei 0°C. Aufarbeitung zunächst wie bei V. 84, nach der Destillation erhält man jedoch 1,1 g eines Substanzgemisches (Sdp. (0,5 torr)=155°C), das durch SC (Kieselgel 60, Hexan/Diethylether 20:1) weiter aufgetrennt wird und aus Spuren 3-(2-Adamantyl)-2-methyl-propansäuremethylester, 2-Bromadamantan, dem Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäuremethylester) und zinnorganischen Nebenprodukten besteht. Es entsteht hauptsächlich das Hydrostannierungsprodukt (0,94 g, 26 %) und nicht das

gewünschte Produkt. 3-(2-Adamantyl)-2-methyl-propansäuremethylester ist im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum erkennbar, kann aber nicht isoliert werden.

### **Synthese von 3-Adamantyl-2-methyl-propansäuremethylester**

#### **Versuch 88**

Ansatz: 2,0 g (20 mmol) Methacrylsäuremethylester

2,15 g (10 mmol) 1-Bromadamantan

1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

1 Spatelspitze Bis-(2,6-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan

Durchführung: AAV2, 2x15 ml Toluol, Zutropfen des Hydrids bei 0°C. Aufarbeitung zunächst wie bei V. 84, nach der Destillation erhält man jedoch 2,5 g eines Substanzgemisches (Sdp.(0,4 torr)=140°C), das durch SC (Kieselgel 60, Hexan) weiter aufgetrennt wird und aus 1-Bromadamantan, dem Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäuremethylester) und zinnorganischen Nebenprodukten besteht. Es entsteht hauptsächlich das Zinn-Addukt (1,6 g, 41 %), 3-Adamantyl-2-methyl-propansäuremethylester entsteht nur in geringer Menge (ca. 4 %).

#### **Versuch 89**

Ansatz: 1,0 g (10 mmol) Methacrylsäuremethylester

1,31 g (5 mmol) 1-Iodadamantan

0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 2x15 ml Toluol. Aufarbeitung: s. V. 84, ohne Fraktionierung des Rückstandes. Man erhält ein Gemisch aus Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäuremethylester), 3-Adamantyl-2-methyl-propansäuremethylester (Verhältnis 1:7) und zinnorganischen Nebenprodukten (Umsatz: 46 %).

### **Versuch 90**

Ansatz: 2,0 g (20 mmol) Methacrylsäuremethylester

2,62 g (10 mmol) 1-Iodadamantan

1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

1 Spatelspitze Bis-(2,6-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan

Durchführung: AAV2, 2x15 ml Toluol, Aufarbeitung: s. V. 84. Man erhält 0,9 g (38 %) 3-(1-Adamantyl)-2-methyl-propansäuremethylester (Sdp. (0,2 torr)=75°C).

### **Synthese von 2-Methylheptansäuremethylester**

#### **Versuch 91**

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) 1-Brombutan

1,0 g (10 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, Zugabe bei -78°C, 2x15 ml Toluol. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mittels SC (Kieselgel 60; Hexan/Diethylether 10:1) gereinigt. Man erhält 1,42 g (77 %) einer gelben Flüssigkeit, die als Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methylpropansäuremethylester) identifiziert wird.

#### **Versuch 92**

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) 1-Brombutan

0,5 g (5 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 2x15 ml Toluol. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält 1,6 g (87 %) 3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methylpropansäuremethylester.



**Versuch 93**

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) 1-Brombutan

1,0 g (10 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,83 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndibromid

0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, Zugabe bei -78°C, 2x15 ml Toluol. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mittels SC (Kieselgel 60; Hexan/Diethylether 10:1) gereinigt. Man erhält 1,2 g (58 %) einer gelben Flüssigkeit, die als 3-(Di-n-butylbromostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester identifiziert wird.

**Versuch 94**

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) 1-Brombutan

1,0 g (10 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,90 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndiacetat

0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, Zugabe bei -78°C, 2x15 ml Toluol. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mittels SC (Kieselgel 60; Hexan/Diethylether 10:1) gereinigt. Man erhält 0,7 g (36 %) einer gelben Flüssigkeit, die als 3-(Acetato-di-n-butylstannyl)-2-methyl-propansäuremethylester identifiziert wird.

**Versuch 95**

Ansatz: 0,92 g (5 mmol) n-Butyliodid

1,0 g (10 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

40 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 2x20 ml Toluol. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand per SC gereinigt (Kieselgel 60, Hexan). Man erhält 51 mg (6 %) 2-Methylheptansäuremethylester.

### **Versuch 96**

Ansatz: 0,46 g (2,5 mmol) n-Butyliodid

0,5 g (5 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

120 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 100 ml Toluol werden vorgelegt, 20 ml zugetropft. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Das Reaktionsgemisch enthält 2-Methylheptansäuremethylester (16 %) und das Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester, 1 %).

### **Versuch 97**

Ansatz: 0,46 g (2,5 mmol) n-Butyliodid

5,0 g (50 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 25 ml Toluol werden vorgelegt, 5 ml zugetropft. Aufarbeitung: s. V. 96. Das Reaktionsgemisch enthält 2-Methylheptansäuremethylester (50 %) und das Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester, 10 %).

### **Versuch 98**

Ansatz: 0,46 g (2,5 mmol) n-Butyliodid

5,0 g (50 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

75 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 50 ml Toluol werden vorgelegt, 25 ml zugetropft. Aufarbeitung: s. V. 96. Das Reaktionsgemisch enthält 2-Methylheptansäuremethylester (26 %) und das Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester, 4 %).

**Versuch 99**

Ansatz: 0,46 g (2,5 mmol) n-Butyliodid

1,25 g (12,5 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 25 ml Toluol werden vorgelegt, 5 ml zugetropft.

Aufarbeitung: s. V. 96. Das Reaktionsgemisch enthält 2-Methylheptansäuremethylester (30 %) und das Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester, 5 %).

**Versuch 100**

Ansatz: 0,46 g (2,5 mmol) n-Butyliodid

2,5 g (25 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 25 ml Toluol werden vorgelegt, 5 ml zugetropft.

Aufarbeitung: s. V. 96. Das Reaktionsgemisch enthält 2-Methylheptansäuremethylester (29 %) und das Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester) (4 %).

**Versuch 101**

Ansatz: 0,46 g (2,5 mmol) n-Butyliodid

5,0 g (50 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV2, 25 ml Hexan vorlegen,  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  in 5 ml Hexan zutropfen.

Nach Ende der Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Neben 2-Methylheptansäuremethylester und 3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester (Verhältnis ca. 7:1) sind zinnorganische Nebenprodukte enthalten, es hat ca. 35 % Umsatz zum gewünschten Giese-Addukt stattgefunden.

### **Versuch 102**

Ansatz: 0,74 g (4 mmol) n-Butyliodid

0,2 g (2 mmol) Methacrylsäuremethylester

1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

25 ml Hexan (abs.)

Durchführung: In einem separaten Kolben wird  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  (in 5 ml Hexan) erzeugt. Im Reaktionskolben wird bei  $-78^\circ\text{C}$  Methacrylsäuremethylester in Hexan gelöst, dazu wird n-Butyliodid zugegeben und abschließend das Hydrid zugetropft. Man läßt 4 h bei  $-78^\circ\text{C}$  rühren, dann 14 h bei Raumtemperatur. Aufarbeitung: Analog V. 74. Das resultierende Gemisch (400 mg) enthält neben zinnorganischen Nebenprodukten nur das Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester, Umsatz zum Hydrostannierungsprodukt ca. 75 %).

### **Versuch 103 [52]**

Ansatz: 1,11 g (6 mmol) n-Butyliodid

0,2 g (2 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,91 g (3 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,6 ml (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

25 ml Hexan (abs.)

Durchführung: Analog V. 102. Aufarbeitung: s. V. 74. Das resultierende Gemisch (300 mg) setzt sich aus dem Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester) und 2-Methylheptansäuremethylester im Verhältnis 1:2 sowie Spuren n-Butyliodid zusammen. Es erfolgte vollständiger Umsatz von MMA zu den Addukten, d.h. 67 % zu 2-Methylheptansäuremethylester und 33 % zum Hydrostannierungsprodukt.

### **Versuch 104 [51]**

Ansatz: 1,11 g (6 mmol) n-Butyliodid

0,2 g (2 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,91 g (3 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,6 ml (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

25 ml Hexan (abs.)

Durchführung: Analog V. 102, aber bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Das erhaltene Rohproduktgemisch (2,4 g) enthält nur Spuren der Additionsprodukte (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester und 2-Methylheptan-

säuremethylester, < 3 %) und besteht hauptsächlich aus zinnorganischen Nebenprodukten.

### **Versuch 105**

Ansatz: 1,11 g (6 mmol) n-Butyliodid

0,2 g (2 mmol) Methacrylsäuremethylester

0,91 g (3 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,6 ml (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

25 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Analog V. 102, aber bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Wie bei V.104 enthält das Rohproduktgemisch nur einen geringen Anteil an Additionsprodukten (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäure-methylester und 2-Methylheptan-säuremethylester, <10 %).

### **Synthese von 3-Adamantyl-2-methyl-propansäurenitril**

#### **Versuch 106**

Ansatz: 0,4 ml (5 mmol) Methacrylnitril

1,31 g (5 mmol) 1-Iodadamantan

0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 2x15ml Toluol. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand per SC gereinigt (Kieselgel 60, Hexan/Essigsäureethylester 10:1). Man erhält 264 mg (26 %) 3-Adamantyl-2-methyl-propansäurenitril.

### **Synthese von 2-Methyl-heptansäurenitril**

#### **Versuch 107**

Ansatz: 0,34 g (5 mmol) Methacrylnitril

0,68 g (5 mmol) 1-Brombutan

0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 2x15 ml Toluol, Zutropfen bei -78°C. Aufarbeitung: s. V. 95, Hexan/Essigsäureethylester 10:1. Im Rohproduktgemisch ist nur das Hydrostannierungsprodukt erkennbar, auch nach SC kann ausschließlich 3-Di-

n-butylchlorostannyl-2-methyl-propansäurenitril in geringer Menge (65 mg, 4 %) isoliert werden.

### Versuch 108

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) 1-Brombutan  
0,34 g (5 mmol) Methacrylnitril  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 2x15 ml Toluol, Zutropfen bei -78°C. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Im Rohproduktgemisch kann man das Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methylpropansäurenitril) in geringer Menge erkennen, ebenso das Alkyl-Addukt (2-Methyl-heptansäurenitril), die Umsetzung erfolgte zu ca. 15 % (Verhältnis Hydrostannierungsprodukt zu Alkyl-Addukt 1:0,04).

### Versuch 109

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) 1-Brombutan  
0,34 g (5 mmol) Methacrylnitril  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
30 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 2x15 ml Toluol. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht, daraufhin wird durch SC (Kieselgel 60, Hexan) gereinigt. Im Rohproduktgemisch kann man das einen nur kleinen Anteil Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methylpropansäure-nitril) erkennen, nach SC erhält man jedoch 2-Methylheptansäurenitril nur in Spuren mit zinnorganischen Nebenprodukten.

### Versuch 110

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) 1-Brombutan  
0,34 g (5 mmol) Methacrylnitril  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
30 ml Toluol (abs.)  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol

---

Durchführung: AAV2, 2x15 ml Toluol, Aufarbeitung: s. V. 95, SC (Hexan/Essigsäureethylester 10:1). Man erhält 320 mg (19 %) 3-Di-n-butylchlorostannyl-2-methyl-propansäurenitril.

### Versuch 111

Ansatz: 0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,92 g (5 mmol) n-Butyliodid  
0,67 g (10 mmol) Methacrylnitril  
40 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 2x20 ml Toluol, Aufarbeitung: s. V. 95. Man erhält 2-Methylheptansäurenitril mit 4 % Ausbeute, aus dem Rohproduktspektrum (<sup>1</sup>H-NMR) kann man einen Umsatz von 25 % zu Methylheptansäurenitril abschätzen.

## Hydrostannierungen

### Versuch 112

Ansatz: 0,5 g (5 mmol) Methacrylsäuremethylester  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält 2,2 g (95 %) 3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäuremethylester, es sind keine Nebenprodukte zu erkennen.

### Versuch 113

Ansatz: 0,90 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndiacetat  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,5 g (5 mmol) Methacrylsäuremethylester  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h -78°C, 14 h Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält 1,9 g eines Gemisches, das 0,4 g (20 %) 3-(Acetato-di-n-butylstannyl)-2-methyl-propansäure-methylester enthält sowie Zersetzungsprodukte.

### Versuch 114

Ansatz: 0,73 g (2,5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid  
0,5 g (5 mmol) Methacrylsäuremethylester  
10 ml Toluol (abs.)  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1A, 18 h RT. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mittels SC (Kieselgel 60; Hexan) gereinigt. Man erhält 0,5 g (98 %) einer gelben Flüssigkeit, die als 3-(Tri-n-butylstannyl)-2-methylpropansäuremethylester identifiziert wird.

### Versuch 115

Ansatz: 1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,68 g (10 mmol) Methacrylnitril  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV2, 4h bei -78°C, danach RT. Das Reaktionsgemisch wird NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 24 h kann man erkennen, daß ein Umsatz zum Hydrostannierungsprodukt (3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methylpropansäurenitril) zu etwa 14 % stattgefunden hat, des weiteren ist zu sehen, daß noch ein sehr hoher Anteil an  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  sowie  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  und  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  vorhanden ist. Daher wird nach 48 h ein weiteres Spektrum angefertigt, jedoch hat keine weitere Umsetzung mit Methacrylnitril stattgefunden. Immer noch ist eine große Menge des gemischten Hydrids vorhanden, es finden sich jedoch erheblich mehr Zersetzungsprodukte.

### 12.7.5 Versuche zu Kapitel 4.2 (Reduktion von Aldehyden)

#### Synthese von Saligenin

##### Versuch 116

Ansatz: 0,53 ml (5 mmol) Salicylaldehyd  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur. Danach werden 25 ml Ethanol sowie 2 ml 20%ige KF-Lösung zugegeben, das Gemisch wird



eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert, die Phasen werden getrennt, die Organische wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Man erhält 3,0 g einer Mischung aus Saligenin (190 mg, 31 %) und zinnorganischen Nebenprodukten.

### Versuch 117

Ansatz: 0,53 ml (5 mmol) Salicylaldehyd  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol ( $c=0,7$  mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , 14 h bei Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mittels SC gereinigt (Kieselgel 60, Hexan/Essigsäure-ethylester 10:1). Man erhält 368 mg Saligenin (59 %).

### Synthese von o-Anisalkohol

#### Versuch 118

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) o-Anisaldehyd  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol ( $c=0,7$  mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , 14 h bei Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 116, aber Hexan/Essigsäureethylester 3:1. Man erhält ein Gemisch, das neben 0,42 g (61 %) o-Anisalkohol zinnorganische Nebenprodukte enthält.

#### Versuch 119

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) o-Anisaldehyd  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol ( $c=0,7$  mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , 14 h bei Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 117. Man erhält 600 mg (87 %) o-Anisalkohol.

### Versuch 120

Ansatz: 0,17 g (1,25 mmol) o-Anisaldehyd  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml n-Hexan (abs.)

Durchführung: AAV1; ca. 30 min nach Zugabe des Aldehyds beginnt sich ein weißer Niederschlag zu bilden. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und anschließend mit Diethylether aufgenommen. Von beiden Lösungen wird das Lösungsmittel entfernt und die Rückstände werden spektroskopisch untersucht. In beiden Fällen handelt es sich um Gemische des o-Anisalkohol mit  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$ . Die Hexan-Lösung (600 mg) enthält Alkohol und Stannoxan im Verhältnis 1:1,3, der Niederschlag (100 mg) im Verhältnis 1:0,5.

### Synthese von p-Anisalkohol

#### Versuch 121

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) p-Anisaldehyd  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol ( $c=0,7 \text{ mol/l}$ )

Durchführung: AAV1, 4 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , 14 h bei Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 116. Man erhält ein Gemisch, das neben 0,4 g (57 %) p-Anisalkohol zinnorganische Nebenprodukte enthält.

#### Versuch 122

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) p-Anisaldehyd  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol ( $c=0,7 \text{ mol/l}$ )

Durchführung: AAV1, 4 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , 14 h bei Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 117. Man erhält 326 mg (47 %) p-Anisalkohol.

---

### 12.7.6 Versuche zu Kapitel 4.3 (Reduktion von Ketonen)

#### Synthese von 1-Phenylbutanol

##### Versuch 123

Ansatz: 0,74 g (5 mmol) Butyrophenon  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 116. Man erhält ein Gemisch, das neben 590 mg (79 %) 1-Phenylbutanol zinnorganische Nebenprodukte enthält.

##### Versuch 124

Ansatz: 0,74 g (5 mmol) Butyrophenon  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 117. Man erhält 524 mg (70 %) 1-Phenylbutanol.

#### Synthese von 1-Phenyl-2-methoxyethanol

##### Versuch 125

Ansatz: 0,75 g (5 mmol)  $\omega$ -Methoxyacetophenon  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur; Aufarbeitung: s. V. 116. Man erhält ein Gemisch, das neben 490 mg (65 %)  $\omega$ -Methoxy-1-phenylethanol zinnorganische Nebenprodukte enthält.

### **Versuch 126**

Ansatz: 0,75 g (5 mmol)  $\omega$ -Methoxyacetophenon

1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

10 ml Toluol (abs.)

0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur; Aufarbeitung:

s. V. 117. Man erhält 583 mg (77 %)  $\omega$ -Methoxy-1-phenylethanol

#### *12.7.7 Versuche zu Kapitel 4.4 (Konkurrenzexperimente)*

### **Versuch 127 p-Anisalkohol/o-Anisalkohol**

Ansatz: 0,68 g (5 mmol) p-Anisaldehyd

0,68 g (5 mmol) o-Anisaldehyd

1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

10 ml Toluol (abs.)

0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur; Aufarbeitung:

s. V. 116. Man erhält ein 1:1-Gemisch beider Alkohole mit einer Ausbeute von 450 mg (3,3 mmol, 33 %).

### **Versuch 128 p-Anisalkohol/o-Anisalkohol**

Ansatz: 0,17 g (1,25 mmol) p-Anisaldehyd

0,17 g (1,25 mmol) o-Anisaldehyd

0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid

0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

10 ml Toluol (abs.)

0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur, die Aldehyde werden als Gemisch zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum angefertigt. Man erhält ein 1:1-Gemisch beider Alkohole, die Aldehyde haben sich vollständig umgesetzt.

**Versuch 129 p-Anisalkohol/o-Anisalkohol**

Ansatz: 0,34 g (2,5 mmol) p-Anisaldehyd  
0,34 g (2,5 mmol) o-Anisaldehyd  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur, die Aldehyde werden als Gemisch zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält ein Gemisch von o-Anisalkohol mit o- und p-Anisaldehyd sowie  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$ , dabei beträgt das Verhältnis der Aldehyde 1:5.

**Versuch 130 p-Anisalkohol/o-Anisalkohol**

Ansatz: 0,17 g (1,25 mmol) p-Anisaldehyd  
0,17 g (1,25 mmol) o-Anisaldehyd  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Hexan (abs.)  
1 Spatelspitze 9-BBN

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur, die Aldehyde werden als Gemisch zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält ein 1:1-Gemisch beider Alkohole, die Aldehyde haben sich vollständig umgesetzt.

**Versuch 131 p-Anisalkohol/o-Anisalkohol**

Ansatz: 0,34 g (2,5 mmol) p-Anisaldehyd  
0,34 g (2,5 mmol) o-Anisaldehyd  
0,33 ml (1,63 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,50 g (1,63 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Hexan (abs.)  
1 Spatelspitze 9-BBN

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur, die Aldehyde werden als Gemisch zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält ein Gemisch, das aus o- und p-Anisalkohol sowie p-Anisaldehyd im Verhältnis 2:1:0,6 besteht.

### **Versuch 132 p-Anisalkohol/o-Anisalkohol**

Ansatz: 0,17 g (1,25 mmol) p-Anisaldehyd  
0,17 g (1,25 mmol) o-Anisaldehyd  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur, die Aldehyde werden als Gemisch zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält ein 1:1-Gemisch beider Alkohole, beide Aldehyde haben sich vollständig umgesetzt.

### **Versuch 133 1-Phenylbutanol/1-Phenyl-2-methoxyethanol**

Ansatz: 0,75 g (5 mmol)  $\omega$ -Methoxyacetophenon  
0,74 g (5 mmol) Butyrophenon  
1,0 ml (5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,84 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur, die Ketone werden als Gemisch zugegeben. Aufarbeitung: s. V. 116. Man erhält ein Gemisch, das 1,3 g (84 %)  $\omega$ -Methoxy-1-phenylethanol sowie Butyrophenon und  $\omega$ -Methoxyacetophenon enthält.

### **Versuch 134 1-Phenylbutanol/1-Phenyl-2-methoxyethanol**

Ansatz: 0,38 g (2,5 mmol)  $\omega$ -Methoxyacetophenon  
0,38 g (2,5 mmol) Butyrophenon  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Toluol (abs.)  
0,4 ml 9-BBN-Lösung in Toluol (c=0,7 mol/l)

Durchführung: AAV1, 4 h bei -78°C, 14 h bei Raumtemperatur, die Ketone werden als Gemisch zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand (1,8 g) NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält ein Gemisch, das aus 1-Phenyl-2-methoxyethanol und Butyrophenon sowie zinnorganischen Nebenprodukten besteht,  $\omega$ -Methoxyacetophenon hat sich vollständig umgesetzt.

**Versuch 135 1-Phenylbutanol/1-Phenyl-2-methoxyethanol**

Ansatz: 0,38 g (2,5 mmol)  $\omega$ -Methoxyacetophenon  
0,38 g (2,5 mmol) Butyrophenon  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Hexan (abs.)

Durchführung: AAV1, 4 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , 14 h bei Raumtemperatur, die Ketone werden als Gemisch zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand (1,8 g) NMR-spektroskopisch untersucht. Der Rückstand besteht aus 1-Phenyl-2-methoxyethanol,  $\omega$ -Methoxyacetophenon und Butyrophenon (Verhältnis 1:0,3:1,3) sowie zinnorganischen Nebenprodukten.

*12.7.8 Versuche zu Kapitel 4.5 (Reduktion ungesättigter Carbonylverbindungen)***Umsetzungen von 9-Oxo-deca-2,7-diensäuremethylester****Versuch 136**

Ansatz: 0,20 g (1 mmol) 9-Oxo-deca-2,7-diensäuremethylester  
0,18 g (0,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,10 ml (0,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1,  $0^{\circ}\text{C}$ . Nach beendeter Reaktion entfernt man das Lösungsmittel und fertigt vom Rohproduktgemisch (500 mg) ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum an. Der Rückstand wird durch SC gereinigt (Kieselgel 60, Hexan/Essigsäureethylester 1:4). Man erhält 80 mg (40 %) einer Substanz, die als 2,7-Nonadien-disäuremethylester identifiziert wird. Zur Charakterisierung wurden NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT, H-H-COSY, HMQC, HMBC), Massenspektren sowie IR-Spektroskopie herangezogen.

**Versuch 137**

Ansatz: 0,20 g (1 mmol) 9-Oxo-deca-2,7-diensäuremethylester  
0,36 g (1 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,2 ml (1 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 0°C. Man entfernt das Lösungsmittel und fertigt vom Rohproduktgemisch (500 mg) ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an. Das Rohproduktgemisch zeigt eine nahezu identische Zusammensetzung wie bei V. 136, daher wird auf weitere Aufarbeitung verzichtet.

### Versuch 138

Ansatz: 0,20 g (1 mmol) 9-Oxo-deca-2,7-diensäuremethylester  
0,54 g (1,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,3 ml (1,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 0°C. Man entfernt das Lösungsmittel und fertigt vom Rohproduktgemisch (500 mg) ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an. Der Rückstand wird durch SC (Kieselgel 60, Hexan/Essigsäureethylester 1:4) gereinigt. Die Zusammensetzung des Rohproduktgemisches ist sehr ähnlich wie bei V. 136, jedoch sind weitere Signale vorhanden, die auf die Gegenwart eines weiteren Reduktionsproduktes (9-Hydroxydecansäuremethylester;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.74 ppm, s,  $\text{OCH}_3$ ; 1.14 ppm, d,  $\text{CH-CH}_3$ ) schließen lassen. Dieses kann jedoch nicht isoliert werden.

### Versuch 139

Ansatz: 0,20 g (1 mmol) 9-Oxo-deca-2,7-diensäuremethylester  
0,54 g (1,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,3 ml (1,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, 0°C. Man hydrolysiert mit 20%iger KF-Lösung, wäscht die organische Phase zweimal mit KF-Lösung, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und entfernt das Lösungsmittel. Man erhält 660 mg Rohprodukt, das durch SC (Kieselgel 60, Hexan:Essigsäureethylester 9:1) gereinigt wird. Man erhält 40 mg (20 %) 2,7-Nonadien-disäuremethylester.

### Versuch 140

Ansatz: 0,20 g (1 mmol) 9-Oxo-deca-2,7-diensäuremethylester  
0,87 g (3 mmol) Tri-n-butylzinhydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Benzol



Durchführung: AAV1A, 8h bei 80°C. Nach beendeter Reaktion läßt man abkühlen, hydrolysiert mit 50 ml Wasser, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit Diethylether (3x je 20 ml). Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel entfernt und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktgemisches (780 mg) angefertigt. Eine vollständige Abtrennung der zinnorganischen Nebenprodukte durch SC (Kieselgel 60, Hexan/Diethylether 9:1) gelang nicht. Aufgrund guter Übereinstimmung mit Literaturdaten für *trans*-2-(2'-Oxopropyl)-cyclopentyl-essigsäuremethylester wird das Cyclisierungsprodukt identifiziert. Der Umsatz erfolgte zu ca. 95 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 3.63 (s, 3H); 2.15-2.65 (m, 4H); 2.11 (s, 3H); 1.89 (m, 4H), weitere Peaks werden durch Signale des Nebenproduktes überdeckt.

### Umsetzungen von Undeca-3,8-dien-2,10-dion

#### Versuch 141

Ansatz: 0,36 g (2 mmol) Undeca-3,8-dien-2,10-dion  
0,36 g (1 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,2 ml (1 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 1,14 g Rohprodukt, von dem ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum angefertigt wird. Im Anschluß daran wird versucht, das Gemisch durch SC (Kieselgel 60, Hexan/Essigsäureethylester 4:1) zu trennen. Man erhält 200 mg Undeca-2,10-dion mit leichten Verunreinigungen, Ausbeute ca. 50 %.

#### Versuch 142

Ansatz: 0,36 g (2 mmol) Undeca-3,8-dien-2,10-dion  
1,08 g (3 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,6 ml (3 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
1 Spatelspitze AIBN  
20 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1. Man entfernt das Lösungsmittel, fertigt ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum an und reinigt das Gemisch durch SC (Kieselgel 60, 1. Hexan/Essigsäureethylester 9:1, es gelingt nur eine Vorreinigung; 2. Hexan/Essigsäureethylester 4:1 / 2:1 / 1:1 je 300 ml). Man erhält 80 mg (21 %) 10-Hydroxy-undecan-2-on. Die Umsetzung erfolgte vollständig, eine

Restmenge Produkt wurde vermisch mit zinnorganischen Nebenprodukten erhalten (1. Säule).

### **Umsetzung von 7-Oxo-5-octenal**

#### **Versuch 143**

Ansatz: 0,71 g (5 mmol) 7-Oxo-5-octenal  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
20 ml n-Hexan  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, aufgrund der schlechten Löslichkeit des Eduktes in Hexan wurde Toluol zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand zunächst spektroskopisch untersucht. Das Edukt wurde vollständig umgesetzt, die olefinischen Protonen sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht mehr vorhanden. Die Reinigung eines Produktes durch SC (Kieselgel 60, Hexan/Essigsäureethylester 4:1) gelang nicht, die erhaltenen Spektren deuten auf eine cyclische Verbindung ( $^1\text{H-NMR}$ , 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ : diverse Signale zwischen 4 und 5 ppm), in einem Nebenprodukt bleibt das Aldehyd-Proton erhalten.

### *12.7.9 Versuche zu Kapitel 5.2 (Reduktive Amininierung)*

#### **Synthese von N-(2-Hydroxybenzyl)-anilin**

##### **Versuch 144**

Ansatz: 0,53 ml (5 mmol) Salicylaldehyd  
0,47 g (5 mmol) Anilin  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung:  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  wird nach AAV1 erzeugt, dann wird zunächst das Aldehyd und dann das Amin zugegeben. Bei Zugabe des Aldehyds zum Zinnhydrid verfärbt sich die Lösung gelb, die Farbe intensiviert sich bei Zugabe von Anilin. Es tritt Wärmetönung auf. Nach ca. 1 h beginnt ein weißer Niederschlag auszufallen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand zunächst NMR-spektroskopisch untersucht und dann mittels SC

---

gereinigt (Kieselgel 60, Hexan/Diethylether 4:1). Man erhält 942 mg (95 %) N-(2-Hydroxybenzyl)-anilin.

### Versuch 145

Ansatz: 0,53 ml (5 mmol) Salicylaldehyd  
0,47 g (5 mmol) Anilin  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Analog zu V. 144, aber hier wird zunächst Anilin und dann Salicylaldehyd zugegeben. 1-(2-Hydroxyphenyl)-1-aminophenylmethan entsteht nahezu quantitativ.

### Synthese von N-(4-Methoxybenzyl)-anilin

#### Versuch 146

Ansatz: 0,60 ml (5 mmol) p-Anisaldehyd  
0,47 g (5 mmol) Anilin  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Analog V. 144. Es entsteht nicht ausschließlich N-(4-Methoxybenzyl)-anilin, zusätzlich sind N-(4-Methoxybenzyliden)-anilin und p-Anisalkohol enthalten, das Verhältnis beträgt 4:1:0,4. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhält man keine Signale für p-Anisaldehyd, der Umsatz ist also vollständig.

#### Versuch 147

Ansatz: 0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,28 ml (2,5 mmol) p-Anisaldehyd  
10 ml Hexan (abs.)

Durchführung: Analog V. 144. Man erhält 460 mg N-(4-Methoxybenzyl)-anilin (86 %).

### Synthese von N-(2-Methoxybenzyl)-anilin

#### Versuch 148

Ansatz: 0,60 ml (5 mmol) o-Anisaldehyd  
0,47 g (5 mmol) Anilin  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Analog V. 144. Es entsteht ein Gemisch, das aus N-(2-Methoxybenzyliden)-anilin, N-(2-Methoxybenzyl)-anilin und Alkohol im Verhältnis 1:2:3 besteht.

#### Versuch 149

Ansatz: 0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,28 ml (2,5 mmol) o-Anisaldehyd  
0,25 ml (1,25 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
10 ml Hexan (abs.)

Durchführung: Analog V. 144. Der im Verlauf der Reaktion entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird entfernt. Die so erhaltenen Feststoffe werden spektroskopisch untersucht. Der Niederschlag (500 mg, 94 %) wird als N-(2-Methoxybenzyl)-anilin identifiziert, der Rückstand, der aus dem Filtrat gewonnen wurde, besteht zum größten Teil aus den zinnorganischen Nebenprodukten und einer kleinen Menge N-(2-Methoxybenzyl)-anilin. N-(2-Methoxybenzyl)-anilin ist bei dieser Reaktion so rein erhalten worden, daß vor der Analytik (MS, EA, NMR) keine weitere Aufarbeitung notwendig ist.

### Reduktive Aminierung mit $\text{Bu}_3\text{SnH}$

#### Versuch 150

Ansatz: 0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
1,34 ml (2,5 mmol) Tri-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)  
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: Die Edukte werden zusammengegeben und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Reaktionskontrolle, die die Bildung des Imins zeigt, aber kein Reduktionsprodukt, wird AIBN zugefügt und 4 h erhitzt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Nach Erhitzen in Gegenwart eines Radikalstarters wird das N-(2-Hydroxybenzyliden)-anilin vollständig reduziert.

#### 12.7.10 Versuche zu Kapitel 6.2 (Barton-McCombie-Reaktionen)

### Synthese von Octan

#### Versuch 151

Ansatz: 1,10 g (5 mmol) O-Octyl-S-methyldithiocarbonat  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1. Die Reaktionsmischung wird durch Destillation fraktioniert. Es kann keine Umsetzung zu Octan nachgewiesen werden. Die zunächst gelbe Lösung entfärbte sich innerhalb der 18 h fast vollständig, verfärbte sich im Verlauf der Destillation jedoch schwarz.

### Synthese von Methylcyclohexan

#### Versuch 152

Ansatz: 0,94 g (5 mmol) O-(2-Methylcyclohexyl)-S-methyldithiocarbonat  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, Aufarbeitung: s. V. 151. Es kann keine Umsetzung zu Methylcyclohexan nachgewiesen werden. Auch in diesem Fall färbt sich die Reaktionsmischung im Verlauf der Reaktion schwarz.

### Umsetzung von $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ mit $\text{CS}_2$

#### Versuch 153

Ansatz: 0,38 g (5 mmol) Kohlenstoffdisulfid  
0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,5 ml (2,5 mmol) Di-n-butylzinndihydrid  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV1, es wird ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung angefertigt. Das Gemisch verfärbt sich rot.

$^{119}\text{Sn}$  ( $\text{D}_2\text{O}$  Inlock, 112 MHz): 133,3 ( $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ , 43 %); 126,6 ( $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ , 35 %); 42,1 ( $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ , 18 %); -92,3, -145,2 ( $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$ , 4 %).

### 12.7.11 Versuche zu Kapitel 7.2 (Reaktionen mit Triethylsilan)

#### **Versuch 154**

Ansatz: 1,82 g (6 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

0,47 g (4 mmol) Triethylsilan

Durchführung: Zu in Benzol vorgelegtem Di-n-butylzinndichlorid wird bei  $0^\circ\text{C}$  Triethylsilan zugetropft. Es wird eine Stunde bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt, dann bei Raumtemperatur. Nach 4 Stunden wird ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum angefertigt, in dem keine Signale für  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$  erkennbar sind. Nach weiteren 20 h werden  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren gemessen, in denen ebenfalls nur Signale für die Edukte zu erkennen sind.

#### **Versuch 155**

Ansatz: 2,36 g (6 mmol) Di-n-butylzinndibromid

0,47 g (4 mmol) Triethylsilan

0,28 g (1,2 mmol) Zirkoniumtetrachlorid

Durchführung: Zirkoniumtetrachlorid wird in Benzol vorgelegt, die heterogene Mischung wird auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt, dann nacheinander Di-n-butylzinndibromid und Triethylsilan zugegeben. Es wird eine Stunde bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt, dann bei Raumtemperatur. Nach 18 Stunden werden  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren vermessen, die nur Eduktsignale zeigen.

#### **Versuch 156**

Ansatz: 1,52 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid

5,8 g (50 mmol) Triethylsilan

0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen

10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Die Edukte werden vermischt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird destillativ getrennt. Das erhaltene Substanzgemisch enthält nur Lösungsmittel und Edukte (GC).

---

*12.7.12 Versuche zu Kapitel 7.3 (Reaktionen mit Siloxanen)***Umsetzungen mit Tetramethyldisiloxan****Versuch 157**

Ansatz: 1,30 g (5 mmol) 2-Iodphenylallylether  
0,33 g (2,5 mmol) Tetramethyldisiloxan  
1,38 g (2,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Die Edukte werden zusammengegeben und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Hexan:Diethylether 30:1) aufgetrennt. Die Fraktionen werden NMR-spektroskopisch untersucht. Man gewinnt 2-Iodphenylallylether zurück, 3-Methyl-2,3-dihydro-benzofuran ist nicht nachweisbar.

**Versuch 158**

Ansatz: 0,33 g (2,5 mmol) Tetramethyldisiloxan  
1,38 g (2,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Die Edukte werden zusammengegeben und die Mischung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt, daß keine Umsetzung stattgefunden hat.

**Umsetzungen mit Polymethylhydrogensiloxan****Versuch 159**

Ansatz: 0,4 ml (6 mmol H<sup>+</sup>) PMHS  
1,38 g (2,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4. Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt, daß die Umsetzung zu Di-n-butylzinnhydridchlorid zu ca. 20 % stattgefunden hat, weiterhin sind in der Mischung zu ca. 8 % Di-n-butylzinndichlorid und Di-n-butylzinndihydrid enthalten.

**Versuch 160**

Ansatz: 0,40 g (2,5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,76 g (5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1,6 g (=25 mmol H<sup>+</sup>) PMHS  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Im Anschluß erfolgt eine Destillation, bei der Lösungsmittel und Produktgemisch vom Zinn- und Siloxanrückstand abgetrennt werden. Das erhaltene Gemisch wird per Gaschromatographie durch Vergleich mit Reinsubstanzen analysiert. Man erhält ein Gemisch, das aus Toluol und 14 mg (6 %) Produktgemisch besteht (davon 17 % 1-Hexen und 83 % Methylcyclopentan, GC).

### **Versuch 161**

Ansatz: 0,62 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinnoxid  
0,8 g (=12,5 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,40 g (2,5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Während der Destillation erfolgt Zersetzung, das vorher weiße Gemisch verfärbt sich schwarz, das Destillat enthält nur Toluol.

### **Versuch 162**

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Es hat keine Umsetzung stattgefunden.

### **Versuch 163**

Ansatz: 0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,62 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinnoxid  
1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
10 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Di-n-butylzinndichlorid und Di-n-butylzinnoxid werden in Toluol vermischt. Nachdem die Lösung klar geworden ist, werden nacheinander PMHS und 6-Brom-1-hexen zugegeben und die Mischung 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung: s. V. 160. Das so erhaltene Gemisch enthält 0,37 g Reduktionsprodukte, 1-Hexen und Methylcyclopentan im Verhältnis 89:11, insgesamt beträgt die Ausbeute 99 %.



**Versuch 164**

Ansatz: 1,38 g (2,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
10 ml Toluol (abs.)  
1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen

Durchführung: AAV4. Aufarbeitung: Analog V. 160. Das so erhaltene Gemisch enthält 0,40 g (95 %) Reduktionsprodukte, davon 76 % 1-Hexen und 24 % Methylcyclopentan.

**Versuch 165**

Ansatz: 0,276 g (0,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
2 ml Toluol (abs.)  
1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
8 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Auch hier erhält man ein Gemisch aus Toluol und 0,14 g (36 %) Reduktionsprodukte (davon 68 % 1-Hexen und 32 % Methylcyclopentan).

**Versuch 166**

Anmerkung: In diesem und den folgenden Versuchen (bis V. 182) wird eine Lösung von Bis-di-n-butylchlorostannoxan in Toluol (c=0,25 mol/l) verwendet.

Ansatz: 0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,138 g (0,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
1 ml Toluol (abs.)  
1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
9 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Man erhält ein Gemisch, das aus Toluol und 0,10 g (27 %) Produktgemisch besteht (davon 52 % 1-Hexen und 48 % Methylcyclopentan, GC), da aber nur 0,05 Äquivalente Stannoxan zugegeben wurden (entsprechend 0,1 Äquivalenten Bu<sub>2</sub>SnHCl) muß es zur Regeneration des Hydrids gekommen sein.

### Versuch 167

Ansatz: 69,1 mg (0,125 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
0,5 ml Toluol (abs.)  
0,8 g (=12,5 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,40 g (2,5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,1 ml 9-BBN in Toluol (c=0,7 mol/l)  
9,4 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Man erhält ein Gemisch von Toluol und Methylcyclopentan (60 mg, 29 %) (GC).

### Versuch 168

Ansatz: 69,1 mg (0,125 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
0,5 ml Toluol (abs.)  
1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
9,5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Man erhält ein Gemisch, das neben Toluol 50 mg (12 %) Reduktionsprodukte enthält (77 % 1-Hexen und 23 % Methylcyclopentan). Bei 5 mol% Zinnhydrid muß eine Regeneration stattgefunden haben (1 bis 2 mal).

### Versuch 169

Ansatz: 138,2 mg (0,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
1 ml Toluol (abs.)  
3,2 g (=50 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
9 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Das so erhaltene Gemisch enthält 80 mg (19 %) Reduktionsprodukte (64 % 1-Hexen und 36 % Methylcyclopentan).

### Versuch 170

Ansatz: 0,138 mg (0,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
1 ml Toluol (abs.)  
4,8 g (=75 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,81 g (5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
9 ml Toluol (abs.)

---

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Das erhaltene Gemisch enthält neben Lösungsmittel 60 mg (14 %) Reduktionsprodukte (davon 51 % 1-Hexen und 49 % Methylcyclopentan).

**Versuch 171**

Ansatz: 0,345 g (0,625 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
2,5 ml Toluol (abs.)  
0,8 g (=12,5 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,40 g (2,5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
2 ml Ethanol

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Man erhält ein Gemisch von Lösungsmittel, Ethanol und Reduktionsprodukten mit einer Ausbeute von 99 % (90 % 1-Hexen und 10 % Methylcyclopentan, GC).

**Versuch 172**

Ansatz: 69,1 mg (0,125 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
0,5 ml Toluol (abs.)  
0,8 g (=12,5 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,40 g (2,5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,2 ml Ethanol  
9,5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Man erhält ein Gemisch von Lösungsmittel, Ethanol und Reduktionsprodukten, diese sind mit einer Ausbeute von <1 % enthalten (GC).

**Versuch 173**

Ansatz: 0,40 g (2,5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,345 g (0,625 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
2,5 ml Toluol (abs.)  
1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
1 ml Ethanol  
9 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Es erfolgt keine Umsetzung.

### Versuch 174

Ansatz: 0,40 g (2,5 mmol) 6-Brom-1-hexen

0,345 g (0,625 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in

2,5 ml Toluol (abs.)

1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS

2 ml Ethanol

8 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Man erhält ein Gemisch aus 1-Hexen und Methylcyclopentan (5:1) mit Toluol und Ethanol. Die Ausbeute beträgt 0,11 g (51 %). Cyclohexan ist nicht nachweisbar.

### Versuch 175

Ansatz: 0,40 g (2,5 mmol) 6-Brom-1-hexen

0,345 g (0,625 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in

2,5 ml Toluol (abs.)

1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS

10 ml Ethanol

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 160. Das erhaltene Gemisch enthält Hexen und Methylcyclohexan im Verhältnis 4:1, Cyclohexan ist nicht nachweisbar. Die Ausbeute beträgt 0,14 g (66 %).

### Versuch 176

Ansatz: 1,38 g (2,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in

10 ml Toluol (abs.)

1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS

1,30 g (5 mmol) 2-Iodphenylallylether

Durchführung: AAV4. Das Lösungsmittel wird entfernt, worauf eine gelartige Mischung zurückbleibt. Man gibt wiederum 2 ml Toluol hinzu, dann wird nach kurzem Rühren die überstehende Lösung abpipettiert und fraktioniert. Es ist nicht möglich, 2-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran zu isolieren.

### Versuch 179

Ansatz: 1,38 g (2,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in

10 ml Toluol (abs.)

1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS

1,30 g (5 mmol) 2-Iodphenylallylether

---

Durchführung: AAV4. Das Lösungsmittel wird entfernt, der gelartige Rückstand wird einer Destillation unterworfen (p=10 mbar). Es ist nicht möglich, das gewünschte Produkt zu isolieren.

### **Versuch 178**

Ansatz: 1,38 g (2,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
10 ml Toluol (abs.)  
1,6 g (=25 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
1,30 g (5 mmol) 2-Iodphenylallylether

Durchführung: AAV4. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende gelartige Rückstand wird in 20 ml THF aufgenommen, man tropft langsam (30 min) unter Kühlung 20 ml 2 N NaOH zu und läßt 8 h rühren [analog 95]. Im Anschluß daran werden die Phasen getrennt, die wäßrige wird mit Diethylether extrahiert (2 x 30 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1 N HCl (2 x 30 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen und im Anschluß über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Da man nach Entfernen des Lösungsmittels wieder einen gelartigen Rückstand erhält, wird die Prozedur wiederholt, allerdings wird der mit Diethylether aufgenommene Rückstand mit 50 ml NaOH versetzt und 72 h gerührt. Der erhaltene Rückstand wird im Vakuum (10 mbar) fraktioniert. Es ist nicht möglich das gewünschte Produkt zu isolieren.

### **Versuch 179**

Ansatz: 0,33 g (0,6 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
2,5 ml Toluol (abs.)  
0,19 g (=3 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
1,30 g (5 mmol) 2-Iodphenylallylether

Durchführung: AAV4. Zur Reaktionsmischung werden 5 ml wäßriger KF-Lösung (20 Gew%) und 1 ml 2N NaOH zugegeben. Man läßt 2 rühren, gibt 20 ml Diethylether hinzu und trennt die Phasen, wäscht die organische Phase mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird fraktioniert. Es gelingt nicht, das erwartete Produkt zu isolieren.

### **Versuch 180**

Ansatz: 0,42 g (0,75 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
3 ml Toluol (abs.)  
0,38 g (=3 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
1,30 g (5 mmol) 2-Iodphenylallylether  
2 ml Ethanol

Durchführung: AAV4. Die Reaktionsmischung wird destilliert, zunächst bei Normaldruck, um Lösungsmittel zu entfernen, dann bei 10 mbar, es ist jedoch keine Isolierung des Produktes möglich. Daraufhin wird der Rückstand durch SC (Kieselgel 60/Hexan) gereinigt. Es wird nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

### **Versuch 181**

Ansatz: 0,33 g (0,6 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
2,5 ml Toluol (abs.)  
0,2 g (=3 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
1,30 g (5 mmol) 2-Iodphenylallylether  
2 ml Ethanol

Durchführung: AAV4, Aufarbeitung: Analog V. 179. Man erhält 0,3 g (75 %) 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran.

### **Versuch 182**

Ansatz: 1,38 g (2,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
10 ml Toluol  
0,68 g (5 mmol) Brombutan  
0,38 g (=3 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
1,0 g (10 mmol) Methacrylsäuremethylester

Durchführung: AAV4. Man entfernt das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in Hexan auf, gibt Kieselgel dazu und läßt diese Mischung 8 h rühren. Im Anschluß daran wird das Lösungsmittel entfernt, so daß das Rohproduktgemisch auf dem Kieselgel imprägniert ist. Dieses wird nun auf eine Säule (Kieselgel 60, Hexan/Diethylether 20:1) aufgebracht und die Mischung eluiert. Man erhält 300 mg (27 %) 3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-methacrylsäure-methylester.

**Versuch 183**

Ansatz: 1,38 g (2,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
10 ml Toluol  
0,38 g (=3 mmol H<sup>-</sup>) PMHS  
0,5 g (5 mmol) Methacrylsäuremethylester

Durchführung: AAV4. Aufarbeitung: s. V. 182. Es ist nicht möglich, das Produkt zu isolieren.

*12.7.13 Versuche zu Kapitel 7.4 (Reaktionen mit RedSil)***Generierung von Bu<sub>2</sub>SnHX (X=Cl, Br)**

Anmerkung: Für die genaue Zusammensetzung der Lösungen (V. 185-188, 192-194) siehe Tabelle 12.2.

**Versuch 184**

Ansatz: 0,76 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
1,50 g (=2,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil  
5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: Die Edukte werden vermischt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt, danach wird von der Reaktionsmischung ein <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum angefertigt. Es erfolgt keine Umsetzung.

<sup>119</sup>Sn-NMR (D<sub>2</sub>O-Inlock, 112 MHz): 123,8 ppm (Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>)

**Versuch 185**

Ansatz: 0,38 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinndichlorid  
0,31 g (1,25 mmol) Di-n-butylzinnoxid  
1,50 g (=2,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil  
5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: s. V. 184. Die Mischung enthält einen Anteil von 12 % Bu<sub>2</sub>SnHCl.

<sup>119</sup>Sn-NMR (Toluol, D<sub>2</sub>O-Inlock, 112 MHz): 123,7 (Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>), 44,5 (Bu<sub>2</sub>SnHCl), -92,3 und -145,3 ppm (Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O).

**Versuch 186**

Anmerkung: In diesem und in den entsprechenden nachfolgenden Versuchen wird eine Lösung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$  in Toluol ( $c=0,25 \text{ mol/l}$ ) verwendet.

Ansatz: 0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)

1,50 g (=2,5 mmol  $\text{H}^+$ ) RedSil

Durchführung: s. V. 184. Die Mischung enthält einen Anteil von 14 % an  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ .

**Versuch 187**

Ansatz: 0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)

3,0 g (=5 mmol  $\text{H}^+$ ) RedSil

Durchführung: s. V. 184. Die Mischung enthält einen Anteil von 27 % an  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ .

**Versuch 188**

Ansatz: 0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)

4,5 g (=7,5 mmol  $\text{H}^+$ ) RedSil

5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: s. V. 184. Die Mischung enthält einen Anteil von 15 % an  $\text{Bu}_2\text{SnHCl}$ .

**Versuch 189**

Ansatz: 1,38 g (2,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
11 ml Hexan (abs.)

3,0 g (=5 mmol  $\text{H}^+$ ) RedSil

Durchführung: s. V. 184. Es findet keine Umsetzung statt.

**Versuch 190**

Ansatz: 0,99 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndibromid

1,50 g (=2,5 mmol  $\text{H}^+$ ) RedSil

5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: s. V. 184. Es erfolgt kein Umsatz.



**Versuch 191**

Ansatz: 0,99 g (2,5 mmol) Di-n-butylzinndibromid  
 3,0 g (=5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil  
 5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: s. V. 184. Es erfolgt kein Umsatz.

**Versuch 192**

Anmerkung: In diesem und in den entsprechenden nachfolgenden Versuchen wird eine Lösung von Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O in Toluol (c=0,25 mol/l) verwendet.

Ansatz: 0,69 g (1,25 mmol) Bis-brom-di-n-butylstannoxan in  
 5 ml Toluol (abs.)  
 1,5 g (=2,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil  
 5 ml Toluol (abs.)

Durchführung: s. V. 184. Die Mischung enthält 10 % Bu<sub>2</sub>SnHBr.

<sup>119</sup>Sn-NMR (Toluol, D<sub>2</sub>O-Inlock, 112 MHz): 86,1 (Bu<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>); 16,1 (Bu<sub>2</sub>SnHBr);  
 -85,3, -136,8 (Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O)

**Versuch 193**

Ansatz: 0,69 g (1,25 mmol) Bis-brom-di-n-butylstannoxan in  
 5 ml Toluol (abs.)  
 3,0 g (=5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: s. V. 184. Die Mischung enthält 16 % Bu<sub>2</sub>SnHBr.

**Versuch 194**

Ansatz: 0,69 g (1,25 mmol) Bis-brom-di-n-butylstannoxan in  
 5 ml Toluol (abs.)  
 4,5 g (=7,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: s. V. 184. Die Mischung enthält 7 % Bu<sub>2</sub>SnHBr.

Tab. 12.2 Zusammensetzung der Reaktionsgemische

V. Nr.	X	Bu <sub>2</sub> SnX <sub>2</sub> / %	Bu <sub>2</sub> SnHX / %	Bu <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> X <sub>2</sub> O / %	Bu <sub>2</sub> SnO / %
185	Cl	25,8	11,6	36,9	25,8
186	Cl	27,7	14,2	30,5	27,7
187	Cl	31,7	27,3	9,1	31,7
188	Cl	34,5	14,6	16,4	34,5
192	Br	32,0	9,8	26,3	32,0
193	Br	42,1	15,8	0	42,1
194	Br	46,7	6,5	0	46,7

### Versuch 195

Ansatz: RedSil

7,9 ml (60 mmol) HI (57%ig in Wasser)

100ml Toluol (abs.)

Durchführung: RedSil-Rückstände aus ca. 15 Versuchen werden gesammelt, gespült, in 250 ml Diethylether aufgekocht und anschließend filtriert. Man wäscht mit Hexan und Diethylether, nimmt dann in 100 ml Toluol auf, gibt wäßrige HI-Lösung zu und erhitzt so lange am Wasserabscheider, bis kein Wasser mehr entsteht. Man läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren, filtriert dann das Kieselgel ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird spektroskopisch untersucht. Es ist Di-n-butylzinndiodid entstanden.

<sup>119</sup>Sn-NMR (Toluol, D<sub>2</sub>O-Inlock, 112 MHz): -63,0 ppm

### Umsetzung von *in situ* generiertem Bu<sub>2</sub>SnHCl

#### Versuch 196

Ansatz: 0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in

5 ml Toluol (abs.)

1,5 g (=2,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

0,46 g (2,5 mmol) n-Butyliodid

0,50 g (5 mmol) Methacrylsäuremethylester

Durchführung: AAV3. Die Umsetzung erfolgt nur in geringem Ausmaß, die Mischung enthält sowohl 2-Methylheptansäuremethylester (6 %) als auch das Hydrostannierungsprodukt, 3-(Di-n-butylchlorostannyl)-2-methyl-propansäuremethylester (<< 1 %).

#### Versuch 197

Ansatz: 0,28 g (0,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in

2 ml Toluol (abs.)

1,2 g (=2 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

0,184 g (1 mmol) n-Butyliodid

0,2 g (2 mmol) Methacrylsäuremethylester

8 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV3. Die Umsetzung erfolgt zu ca. 40 %, dabei ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kein Hydrostannierungsprodukt erkennbar, sondern nur 2-Methylheptansäuremethylester.

**Versuch 198**

Ansatz: 0,28 g (0,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
2 ml Toluol (abs.)  
1,2 g (=2 mmol H<sup>-</sup>) RedSil  
0,184 g (1 mmol) n-Butyliodid  
2 g (20 mmol) Methacrylsäuremethylester  
8 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV3. Man erhält 295 mg eines Gemisches, das 35 mg (24 %) 2-Methylheptansäuremethylester, Spuren an Hydrostannierungsprodukt sowie nicht umgesetzte Edukte enthält.

**Versuch 199**

Ansatz: 0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)  
1,5 g (=2,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil  
0,46 g (2,5 mmol) n-Butyliodid  
0,34 g (5 mmol) Methacrylnitril

Durchführung: AAV3. Es ist eine Umsetzung zum Alkyl-Addukt erfolgt (8 %), ebenso ist Hydrostannierungsprodukt entstanden, allerdings nur in Spuren.

**Versuch 200**

Ansatz: 0,28 g (0,5 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
2 ml Toluol (abs.)  
1,2 g (=2 mmol H<sup>-</sup>) RedSil  
0,1 g (2 mmol) Methacrylsäuremethylester  
8 ml Toluol (abs.)

Durchführung: AAV3. Die Umsetzung zu 1-Di-n-butylchlorostannyl-propan-3-säuremethylester erfolgt zu 23 %, die Mischung enthält außerdem Bu<sub>2</sub>SnO, Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (je 27 %) und Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O (23 %).

**Reduktionen****Versuch 201**

Ansatz: 0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)  
1,5 g (=2,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil  
0,63 g (2,5 mmol) 2-Iodphenylallylether

Durchführung: AAV3. Die Umsetzung zu 2,3-Dihydro-3-methyl-benzofuran erfolgt zu ca. 20 %.

### Versuch 202

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,07 g (0,125 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
0,5 ml Toluol (abs.)  
4,5 ml Toluol (abs.)  
1,50 g (2,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Es erfolgt eine Umsetzung von 4 % des Aldehyds zum Alkohol, entsprechend einer Menge von 8 % umgesetzten Hydrids.

### Versuch 203

Ansatz: 0,41 ml (2,5 mmol) 6-Brom-1-hexen  
0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)  
5 ml Toluol (abs.)  
3,1 g (5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Man erhält ein Gemisch aus Toluol und 1-Hexen, Methylcyclopentan und Cyclohexan, das 90 mg (42 %) der Reduktionsprodukte enthält im Verhältnis 69:27:4 (GC).

## Reduktive Aminierung

### Versuch 204

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
5 ml Toluol (abs.)  
1,5 g (=2,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Man erhält eine Mischung aus N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin und N-(2-Hydroxy-benzyl)-anilin mit einem Verhältnis von 34:1. Imin und Amin werden aufgrund charakteristischer Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifiziert.

N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 13.37 ppm (bs, 1H, OH); 8.63 (s, 1H, CH=N)

**Versuch 205**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)  
1,5 g (=2,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. 38 % des N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilins sind zum N-(2-Hydroxy-benzyl)-anilin reduziert worden, das entspricht einem Umsatz von Bu<sub>2</sub>SnHCl von 38 %.

**Versuch 206**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)  
5 ml Toluol (abs.)  
3,1 g (=5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Es fand vollständiger Umsatz zum N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin statt, die Reduktion erfolgte jedoch nur teilweise. Das Imin-Amin-Verhältnis beträgt 1:3, entsprechend einem Umsatz von 75 %.

**Versuch 207**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,07 g (0,125 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
0,5 ml Toluol (abs.)  
4,5 ml Toluol (abs.)  
3,1 g (=5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Bei vollständigem Umsatz zum N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin erfolgte die Reduktion zu N-(2-Hydroxy-benzyl)-anilin zu ca. 60 %, das Verhältnis von Imin zu Amin beträgt 1:1,4.

### **Versuch 208**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,07 g (0,125 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
0,5 ml Toluol (abs.)  
4,5 ml Toluol (abs.)  
1,5 g (=2,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. 22 % des N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilins sind zu N-(2-Hydroxybenzyl)-anilin reduziert worden, das entspricht einem Umsatz von Bu<sub>2</sub>SnHCl von 22 %.

### **Versuch 209**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)  
10 ml Toluol (abs.)  
4,4 g (=7,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Der Umsatz von N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin zu N-(2-Hydroxybenzyl)-anilin erfolgte zu 66 %, das Imin-Amin-Verhältnis beträgt 1:1,9.

### **Versuch 210**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,14 g (0,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
1,0 ml Toluol (abs.)  
14 ml Toluol (abs.)  
4,4 g (=7,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Es erfolgte vollständiger Umsatz zum N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin, nach Reduktion beträgt das Imin-Amin-Verhältnis 1:0,7. Dies entspricht einem Umsatz von 41 %.

**Versuch 211**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
69 mg (0,125 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
0,5 ml Toluol (abs.)  
14,5 ml Toluol (abs.)  
4,4 g (=7,5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Bei vollständigem Umsatz zum N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin erfolgte die Reduktion zum N-(2-Hydroxy-benzyl)-anilin nur zu ca. 50 %, das Verhältnis von Imin zu Amin beträgt 1:1.

**Versuch 212**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)  
10 ml Toluol (abs.)  
2,2 g (=3,7 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Bei vollständigem Umsatz zum N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin erfolgt die Reduktion zu 33 % (Imin-Amin-Verhältnis 1:0,5).

**Versuch 213**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
69 mg (0,125 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
0,5 ml Toluol (abs.)  
14,5 ml Toluol (abs.)  
2,2 g (=3,7 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Das Imin-Amin-Verhältnis beträgt bei vollständigem Umsatz zum N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin 1:0,4, entsprechend 29 % Umsatz bei der Reduktion.

### **Versuch 214**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)  
10 ml Toluol (abs.)  
3,0 g (=5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Es erfolgte vollständiger Umsatz zum N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin, nach Reduktion beträgt das Imin-Amin-Verhältnis 1:0,8 (Umsatz bei Reduktion 44 %).

### **Versuch 215**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)  
5 ml Toluol (abs.)  
3,0 g (=5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3, aber man legt RedSil vor, fügt die anderen Substanzen zu, als letztes tropft man Bis-di-n-butylchlorostannoxan in 5 ml Toluol zu. Der Umsatz zum N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin erfolgt vollständig, es resultiert eine Mischung mit einem Imin-Amin-Verhältnis von 1:1,3. Dies entspricht einem Umsatz von 57 % zu N-(2-Hydroxy-benzyl)-anilin.

### **Versuch 216**

Ansatz: 0,28 ml (2,5 mmol) Salicylaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
5 ml Toluol (abs.)  
5 ml Toluol (abs.)  
3,0 g (=5 mmol H<sup>-</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3, aber RedSil wird in 6 Portionen á 0,5 g in 30 minütigen Abständen zugegeben. Das Imin-Amin-Verhältnis beträgt 1:2,1, der Umsatz zum N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin erfolgt zu 100 %, zum Amin zu 68 %.



**Versuch 217**

Ansatz: 0,30 ml (2,5 mmol) p-Anisaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,35 g (0,625 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
2,5 ml Toluol (abs.)  
7,5 ml Toluol (abs.)  
3,0 g (=5 mmol H<sup>+</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3, aber man legt RedSil vor, fügt die anderen Substanzen zu, als letztes tropft man Bis-di-n-butylchlorostannoxan in 5 ml Toluol zu. Bei vollständigem Umsatz zum N-(4-Methoxy-benzyliden)-anilin erfolgt die Reduktion zu ca. 55 %, man erhält ein Gemisch mit Imin-Amin-Verhältnis von 1:1,2.

**Versuch 218**

Ansatz: 0,30 ml (2,5 mmol) o-Anisaldehyd  
0,23 ml (2,5 mmol) Anilin  
0,35 g (0,625 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan in  
2,5 ml Toluol (abs.)  
7,5 ml Toluol (abs.)  
3,0 g (=5 mmol H<sup>+</sup>) RedSil

Durchführung: Analog V. 217. Man erhält ein Gemisch mit Imin-Amin-Verhältnis von 1:2,8 (bei 100 % Umsatz zu N-(2-Methoxy-benzyliden)-anilin, 74 % Umsatz zu Bu<sub>2</sub>SnHCl).

**Versuch 219**

Ansatz: 0,092 ml (1 mmol) Salicylaldehyd  
1,12 ml (1 mmol) Anilin  
0,69 g (1,25 mmol) Bis-di-n-butylchlorostannoxan  
20 ml Toluol (abs.)  
3,7 g (=6,2 mmol H<sup>+</sup>) RedSil

Durchführung: AAV3. Es erfolgt vollständiger Umsatz zu N-(2-Hydroxy-benzyliden)-anilin.

12.7.14 Versuche zu Kapitel 8.1 (Synthese fluoriger Zinnverbindungen [48])

**Synthese von Di-(2-perfluorhexylethyl)-diphenylstannan [96]**

**Versuch 220**

Ansatz: 658 mg (27 mmol) Magnesium

10,0 g (21 mmol) 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid

5,28 g (10 mmol) Diphenylzinndiiodid

25 ml Diethylether (abs.)

15 ml Benzol (abs.)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben, Tropftrichter, Dimroth-Kühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer

Durchführung: Die Apparatur wird mit Magnesium befüllt, ausgeheizt und mit Argon gefüllt. Man läßt die Späne zur Aktivierung über Nacht rühren. Es werden 3 ml Diethylether und einige Körnchen Iod zu den Magnesium-Spänen gegeben, man gibt einige Tropfen Alkyljodid hinzu, bis die Reaktion einsetzt. Dann wird eine Lösung des restlichen Alkyljodids in 20 ml abs. Diethylether zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Im Anschluß daran wird eine Lösung von Diphenylzinndiiodid in Benzol (15 ml) bei 0°C zugetropft, man erhitzt nochmals 4 h unter Rückfluß und läßt über Nacht bei Raumtemperatur nachrühren. Es wird mit Ammoniumchlorid hydrolysiert, der entstandene Niederschlag wird mit verd. HCl aufgelöst. Man trennt die Phasen, extrahiert einmal mit Diethylether, wäscht mit Wasser und trocknet mit MgSO<sub>4</sub>. Schließlich wird das Lösungsmittel entfernt. Es wird mit Ammoniumchlorid hydrolysiert, der entstandene Niederschlag wird mit verd. HCl aufgelöst. Man trennt die Phasen, extrahiert einmal mit Diethylether, wäscht mit Wasser und trocknet mit MgSO<sub>4</sub>. Schließlich wird das Lösungsmittel entfernt und <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren vom Rückstand angefertigt. Das Rohproduktgemisch wird mit Diethylether aufgenommen und mit Kieselgel vermischt, dann wird das Lösungsmittel vorsichtig entfernt, so daß das Produkt nun auf Kieselgel imprägniert ist. Dies wird auf eine Säule aufgetragen (Kieselgel 60, Hexan) und eluiert. Man erhält 3,6 g (50 %) 1,4 Di-(perfluorhexyl)butan (Wurtz-Kupplungsprodukt) und 1,13 g (12 %) Di-(2-perfluorhexylethyl)-diphenylstannan.

**Versuch 221**

Ansatz: 658 mg (27 mmol) Magnesium

10,0 g (21 mmol) 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid

3,44 g (10 mmol) Diphenylzinndichlorid

25 ml Diethylether (abs.)

15 ml Benzol (abs.)

Durchführung: Analog V. 220, Aufarbeitung: Analog V. 220, es wird jedoch nur eine Teilmenge (900 mg) des Rohproduktes durch SC gereinigt. Man erhält 190 mg des Wurtz-Produktes und 110 mg Di-(2-perfluorhexylethyl)-diphenylstannan, auf die Gesamtmenge umgerechnet, entspricht dies ca. 80 % Ausbeute an Wurtz-Kupplungsprodukt und ca. 8 % Di-(2-perfluorhexylethyl)-diphenylstannan.

**Versuch 222**

Ansatz: 658 mg (27 mmol) Magnesium

10,0 g (21 mmol) 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid

4,3 g (10 mmol) Diphenylzinndibromid

25 ml Diethylether (abs.)

15 ml Benzol (abs.)

Durchführung: Analog V. 220. Nach SC erhält man 3,5 g (50 %) Wurtz-Kupplungsprodukt und 1,3 g (13 %) Di-(2-perfluorhexylethyl)-diphenylstannan.

**Versuch 223 [98]**

Ansatz: 2,91 g (120 mmol) Magnesium

28,4 g (60 mmol) 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid

8,25 g (24 mmol) Diphenylzinndichlorid

110 ml Diethylether (abs.)

30 ml Benzol (abs.)

Apparatur: 500 ml Dreihalskolben, Argon-T-Stück, Dimroth-Kühler, Innenthermometer, Tropftrichter

Durchführung: Die Apparatur wird mit Magnesium-Spänen befüllt und ausgeheizt, anschließend gibt man 20 ml Diethylether und 1 ml 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid zu. Diese Mischung behandelt man 45 min mit Ultraschall (Wasserbad: 30°C), gibt anschließend 70 ml Diethylether zu und eine Lösung des restlichen Alkyljodids in 45 ml Diethylether, diese wird so zugegeben, daß die Innentemperatur zwischen 25 und 30°C bleibt. Danach läßt man 2,5 h bei 50°C rühren. Man löst Diphenylzinndichlorid in 30 ml Benzol und tropft diese Lösung langsam (1 h, Eisbad) zu, so daß die Innentemperatur

15 °C nicht übersteigt. Danach rührt man über Nacht bei 50°C. Nach beendeter Reaktion werden zunächst die Magnesium-Reste abfiltriert, dann wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird dreimal mit je 200 ml 3%iger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren angefertigt. Man erhält ein Rohproduktgemisch (14,4 g), das sich je zur Hälfte aus dem Wurtz-Kupplungsprodukt und Di-(2-perfluorhexylethyl)-diphenylstannan zusammensetzt, dies entspricht einer Ausbeute von ca. 30 % an letzterem.

### **Synthese von Tetrakis-(2-perfluorhexylethyl)stannan [96]**

#### **Versuch 224**

Ansatz: 658 mg (27 mmol) Magnesium

10,0 g (21 mmol) 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid

1,30 g (5 mmol) Zinntetrachlorid

20 ml Diethylether (abs.)

20 ml Benzol (abs.)

Durchführung: Analog V. 220, jedoch Zugabe von Zinntetrachlorid an Stelle von Diphenylzinndiiodid und keine SC. Man erhält das Wurtz-Kupplungsprodukt zu über 90 %.

#### *12.7.15 Versuche zu Kapitel 8.2 (Synthese stannylsubstituierter Cyclohexadiene)*

### **Synthese von 1,5-Dimethoxy-2-methyl-1,4-cyclohexadien [116]**

#### **Versuch 225**

Ansatz: 1,40 g (10 mmol) 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien

8,5 ml (12 mmol) n-Butyllithium (Lösung in n-Hexan, c=1,42mol/l)

1,86 g (13,1 mmol) Methyljodid

1,36 g (11,7 mmol) N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA)

80 ml THF

Durchführung: Zu einer Lösung von n-Butyllithium in THF bei -78°C wird 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien zugetropft und die resultierende Lösung wird 1 h gerührt. Man gibt TMEDA hinzu, läßt weitere 20 min rühren und fügt dann Methyljodid zu. Nach beendeter Zugabe läßt man die Mischung auf

Raumtemperatur erwärmen. Es resultiert eine farblose Lösung, aus der sich ein weißer Niederschlag abscheidet. Nach Zugabe von 50 ml gesättigter Kochsalz-Lösung löst sich der Niederschlag wieder auf, man erhält eine gelbliche Flüssigkeit, die mit n-Pentan (3 mal 50 ml) extrahiert und nach Vereinigung der organischen Phasen mit zweimal 150 ml gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen wird. Es wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Es hat keine Umsetzung stattgefunden.

### Versuch 226

Ansatz: 1,40 g (10 mmol) 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien

8,5 ml (12 mmol) n-Butyllithium (Lösung in n-Hexan,  $c=1,42\text{mol/l}$ )

1,86 g (13,1 mmol) Methyljodid

1,78 g (11,7 mmol) 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU)

80 ml THF

Durchführung: Analog V. 225, aber mit DBU anstelle von TMEDA. Während bei V. 225 keine Farbreaktionen eintraten, verfärbt sich in diesem Fall die Lösung intensiv gelb bei Zugabe des Cyclohexadiens, nach Zugabe von DBU wird die Lösung dunkler und entfärbt sich nach Zugabe von Methyljodid. Man erhält 1,9 g eines Gemisch, das durch SC (Kieselgel 60, Hexan/Diethylether 10:2) nicht vollständig getrennt werden kann und aus Ausgangsmaterial sowie verschiedenen Reaktionsprodukten besteht.

### Versuch 227

Ansatz: 1,40 g (10 mmol) 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien

8,5 ml (12 mmol) n-Butyllithium (Lösung in n-Hexan,  $c=1,42\text{mol/l}$ )

1,35 g (12 mmol) Kalium-t-butylat

1,86 g (13,1 mmol) Methyljodid

1,78 g (11,7 mmol) 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU)

80 ml THF

Durchführung: Analog V. 226, aber zunächst wird Kalium-t-butylat vorgelegt, anschließend wird THF zugetropft und n-Butyllithium zugegeben. Danach wird wie oben verfahren. Ähnlich wie bei V. 226 kommt es auch hier zu Farbwechseln: Beim Mischen von n-Butyllithium mit Kalium-t-butylat färbt sich die Mischung intensiv gelb, wird braun bei der Zugabe des Cyclohexadiens. Bei der Zugabe von DBU bleibt die Farbe erhalten, verblaßt jedoch in Gegenwart von Methyljodid. Man erhält 1,8 g eines Rohproduktgemisches, das aus 3 Substanzen besteht (GC): DBU, Edukt und Produkt. Da Edukt und Produkt ähnliche Siedepunkte und  $r_F$ -Werte haben, wird auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

### Versuch 228

Ansatz: 1,40 g (10 mmol) 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien

17 ml (12 mmol) n-Butyllithium (Lösung in n-Hexan, c=1,42mol/l)

2,70 g (12 mmol) Kalium-t-butylat

1,86 g (13,1 mmol) Methyljodid

3,56 g (23,4 mmol) 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU)

80 ml THF

Durchführung: Analog V. 227, aber über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Man erhält 2,11 g Rohprodukt, das 2-Methyl-1,3-dimethoxybenzol, Spuren von Resorcindimethylether sowie Ausgangsmaterial enthält.

### Versuch 229

Ansatz: 1,40 g (10 mmol) 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien

17 ml (12 mmol) n-Butyllithium (Lösung in n-Hexan, c=1,42mol/l)

2,70 g (12 mmol) Kalium-t-butylat

3,72 g (26,2 mmol) Methyljodid

1,78 g (11,7 mmol) 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU)

80 ml THF

Durchführung: Analog V. 228. Das so erhaltene Rohprodukt erweist sich als 1,5-Dimethoxy-2-methyl-1,4-cyclohexadien, das sich bei Destillation zersetzt.

### Synthese von 2,6-Dimethoxy-1-tributylstannyl-1-methyl-2,5-cyclohexadien

#### Versuch 230

Ansatz: 1,40 g (10 mmol) 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien

17 ml (12 mmol) n-Butyllithium (Lösung in n-Hexan, c=1,42mol/l)

2,70 g (12 mmol) Kalium-t-butylat

3,72 g (26,2 mmol) Methyljodid

1,78 g (11,7 mmol) 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU)

80 ml THF

17 ml (12 mmol) n-Butyllithium (Lösung in n-Hexan, c=1,42mol/l)

2,7 g (12 mmol) Kalium-t-butylat

3,70 g (10 mmol) Tri-n-butylzinnbromid

Durchführung: Zunächst analog V. 228, jedoch wird vor der Hydrolyse nochmals gekühlt, und wieder N-Butyllithium sowie Kalium-t-butylat zugefügt, woraufhin sich die Mischung braun verfärbt. Man läßt zwei Stunden rühren, gibt Tri-n-butylzinnbromid zu und läßt über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei den vorigen

Versuchen. Ähnlich wie bei V. 228 erhält man auch hier 2-Methyl-1,3-dimethoxybenzol mit zinnorganischen Nebenprodukten.

### **Synthese von 2,6-Dimethoxy-1-tributylstannyl-2,5-cyclohexadien**

#### **Versuch 231**

Ansatz: 1,40 g (10 mmol) 1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien

17 ml (12 mmol) n-Butyllithium (Lösung in n-Hexan, c=1,42mol/l)

2,70 g (12 mmol) Kalium-t-butylat

1,78 g (11,7 mmol) 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU)

9,7 g (26,2 mmol) Tri-n-butylzinnbromid

80 ml THF

Durchführung: Analog V. 228, aber mit Tri-n-butylzinnbromid anstelle von Methyljodid. Man erhält eine Mischung aus mehreren Produkten, davon sind etwa 21 % 2,6-Dimethoxy-1-tributylstannyl-2,5-cyclohexadien. Auf eine weitere Aufarbeitung wird verzichtet.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 149 MHz)/ppm: 154,3 ( $\text{Bu}_3\text{SnBr}$ , 24 %); 80,5 ( $\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$ , 1,5 %); 0 ( $\text{Me}_4\text{Sn}$ , 23 %); -12,1 ( $\text{Bu}_4\text{Sn}$ , 18 %); -34,5 (2,6-Dimethoxy-1-tributylstannyl-2,5-cyclohexadien, 21 %) und andere nicht identifizierbare Produkte.

### 13. Literatur

- [1] A. K. Sawyer, H. G. Kuivila  
*Chem. Ind.* (1961) 260.
- [2] W. P. Neumann, J. Pedain  
*Tetrahedron Lett.* 36 (1964) 2461.
- [3] A. K. Sawyer, J. E. Brown, E. L. Hanson  
*J. Organometal. Chem.* 3 (1965) 464.
- [4] A. K. Sawyer, J. S. Brown  
*J. Organomet. Chem.* 28 (1966) 438.
- [5] A. K. Sawyer, H. G. Kuivila  
*J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5958.
- [6] A. G. Davies  
*Organotin Chemistry*, VCH Weinheim 1997.
- [7] W. P. Neumann  
*Die organische Chemie des Zinns*, F. Enke Verlag: Stuttgart 1967.
- [8] T. N. Mitchell, S.-N. Moschref  
*Chem. Commun.* (1998) 1201.
- [9] J. C. Podesta, A. B. Chopa  
*J. Organomet. Chem.* 229 (1982) 223.
- [10] M. Massol, J. Barrau, J. Satge, B. Bouyssieres  
*J. Organomet. Chem.* 80 (1974) 47.
- [11] B. Jousseau, V. Guilloi, N. Noiret, M. Pereyre  
*J. Organometallic Chem.* 450 (1993) 97.
- [12] R. H. Fish, E. C. Kimmel, J. E. Casida  
*J. Organomet. Chem.* 118 (1976) 41.
- [13] M. Schmitz, R. Göller, U. Bergsträßer, S. Leininger, M. Regitz  
*Eur. J. Inorg. Chem.* 227 (1998) 227.
- [14] D. Seyferth, T. C. Masterman  
*Applied Organometallic Chemistry* 8 (1994) 335.
- [15] W. P. Neumann, M. Peterseim  
*Reactive Polymers* 20 (1993) 189.
- [16] L. R. Sita  
*Organometallics* 11 (1992) 1442.
- [17] A. G. Davies, D. K. Ossei-Kissi  
*J. Organomet. Chem.* 474 (1994) C8.



- 
- [18] A. G. Davies, W. J. Kinart, D. K. Ossei-Kissi  
*J. Organomet. Chem.* 474 (1994) C11.
- [19] R. Knocke, W. P. Neumann  
*Liebig's Ann. Chem.* (1974) 1486.
- [20] I. Shibata, A. Baba  
*Reviews on Heteroatom Chemistry* 18 (1998) 247.
- [21] T. Kawakami, T. Sugimoto, I. Shibata, A. Baba, H. Mastuda, N. Sonoda  
*J. Org. Chem.* 60 (1995) 2677.
- [22] I. Shibata, T. Moriuchi-Kawakami, D. Tanizawa, T. Suwa, E. Sugiyama, H. Matsuda, A. Baba  
*J. Org. Chem.* 63 (1998) 383.
- [23] T. Suwa, I. Shibata, K. Nishino, A. Baba  
*Organic Letters* 1 (1999) 1570.
- [24] I. Shibata, T. Suwa, E. Sugiyama, A. Baba  
*Synlett* (1998) 1081.
- [25] T. Suwa, E. Sugiyama, H. Matsuda, A. Baba  
*Synthesis* (2000) 789.
- [26] I. Shibata, T. Yoshida, T. Kawakami, A. Baba, H. Matsuda  
*J. Org. Chem.* 57 (1992) 4049.
- [27] T. Kawakami, I. Shibata, A. Baba  
*J. Org. Chem.* 61 (1996) 82.
- [28] T. Kawakami, I. Shibata, A. Baba, H. Matsuda  
*J. Org. Chem.* 58 (1993) 7608.
- [29] I. Shibata, T. Suwa, K. Ryu, A. Baba  
*J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 4101.
- [30] H. G. Kuivila, L. W. Menapace, C. R. Warner  
*J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3584.
- [31] L. W. Menapace, H. G. Kuivila  
*J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3047.
- [32] H. G. Kuivila  
*Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 299.
- [33] H. G. Kuivila  
*Synthesis* (1970) 499.
- [34] W. P. Neumann  
*Synthesis* (1987) 665.
- [35] D. Griller, K. U. Ingold  
*Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 317.
-

- [36] M. Barbier, D. H. R. Barton, M. Devys, R. S. Topgi  
*Tetrahedron* 43 (1987) 5031.
- [37] M. Barbier, D. H. R. Barton, M. Devys, R. S. Topgi  
*J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1984) 743.
- [38] D. P. Dygutsch, W. P. Neumann, M. Peterseim  
*Synlett* (1994) 363.
- [39] B. Giese  
*Angew. Chem.* 97 (1985) 555.
- [40] C. J. Moody, G. H. Whitman  
Basistext Chemie 4: Reaktive Zwischenstufen, VCH, Weinheim, 1995.
- [41] A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser  
*Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 373.
- [42] C. C. Huval, D. A. Singleton  
*Tetrahedron Lett.* 34 (1993) 3041.
- [43] D. Seyferth, H. Yamazaki, D. L. Alleston  
*J. Org. Chem.* 28 (1963) 703.
- [44] L. F. Tietze, T. Eicher  
*Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*,  
Thieme, New York Stuttgart 1981, 214.
- [45] V. T. Perchyonok, C. H. Schiesser  
*Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 5437.
- [46] Y. Masuda, M. Hoshi, Y. Nunokawa, A. Arase,  
*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 1444.
- [47] D. L. Boger, J. A. McKie  
*J. Org. Chem.* 60 (1995) 1271.
- [48] C. M. Thiele  
*Dissertation*, Universität Dortmund, 2002.
- [49] H. Bhandal, V. F. Patel, G. Pattenden, J. R. Russell  
*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1990) 2691.
- [50] T. Hiyama, Y. Ozaki, H. Nozaki  
*Tetrahedron* 30 (1974) 2661.
- [51] P. Renaud, E. Lacôte, L. Quaranta  
*Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 2123.
- [52] A. Hayen, R. Kochi, J. O. Metzger  
*Angew. Chem.* 112 (2000) 2898.
- [53] H. G. Kuivila, O. F. Beumel, Jr.  
*J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1246.

- 
- [54] W. P. Neumann, E. Heymann  
*Liebig's Ann. Chem.* 683 (1965) 11.
- [55] D. T. Tanner, G. E. Diaz, A. Potter  
*J. Org. Chem.* 50 (1985) 2149.
- [56] I. Aoki, Y. Bishibayashi, S. Uemura  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 337.
- [57] D. S. Hays, G. C. Fu  
*J. Org. Chem.* 63 (1998) 6375.
- [58] D. S. Hays, G. C. Fu  
*J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7283.
- [59] E. J. Enholm, K. S. Kinter  
*J. Org. Chem.* 60 (1995) 4850.
- [60] E. J. Enholm, K. S. Kinter  
*J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7784.
- [61] E. J. Enholm, P. E. Whitley  
*Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 559.
- [62] E. J. Enholm, P. E. Whitley, Y. Xie  
*J. Org. Chem.* 61 (1996) 5384.
- [63] T. Ooi, D. Uruguchi, N. Kagoshima, K. Maruoka  
*J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5327.
- [64] I. F. Lutsenko, Y. I. Baukov, I. Y. Belavin  
*J. Organometal. Chem.* 24 (1970) 359.
- [65] T. Suwa, K. Nishino, M. Miyatake, I. Shibata, A. Baba  
*Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 3403.
- [66] T. Suwa, E. Sugiyama, I. Shibata, A. Baba  
*Synlett* 4 (2000) 556.
- [67] C. Stetin, B. de Jeso, J. C. Pommier  
*Synth. Commun.* 12 (1982) 495.
- [68] W. P. Neumann, E. Heymann  
*Liebig's Ann. Chem.* 683 (1965) 24.
- [69] W. P. Neumann  
*Angew. Chem.* 76 (1964) 849.
- [70] D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi  
*Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 3991.
- [71] M. D. Bachi, E. Bosch  
*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1998) 1571.
- [72] S. Z. Zard  
*Angew. Chemie* 109 (1997) 724.
-

- [73] D. H. R. Barton, S. W. MacCombie  
*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1975) 1574.
- [74] D. Crich, L. Quintero  
*Chem. Rev.* 89 (1989) 1413.
- [75] M. Oba, K. Nishiyama  
*Synthesis* (1994) 624.
- [76] P. Boussaguet, B. Delmond, G. Dumartin, M. Pereyre  
*Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 3377.
- [77] T. Laue, A. Plagens  
*Namen- und Schlagwortreaktionen in der Organischen Chemie*, 2. Durchges. Auflage, Teubner: Stuttgart, 1995.
- [78] R. St.-Louis, S. d. Mora, E. Pelletier, B. Doidge, D. Leclair, I. Mikaelian, D. Martineau  
*Applied Organometallic Chem.* 14 (2000) 218.
- [79] P. A. Baguely, J. C. Walton  
*Angew. Chem.* 110 (1990) 3272.
- [80] Y. Apeloig, M. Nakash  
*J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10781.
- [81] D. S. Hays, G. C. Fu, M. Scholl  
*J. Org. Chem.* 61 (1996) 6751.
- [82] E. Vedejs, S. M. Duncan, A. R. Haight,  
*J. Org. Chem.* 58 (1993) 3046.
- [83] N. J. Lawrence, M. D. Drew, S. M. Bushell  
*J. Chem. Soc Perkin Trans. 1* (1999) 3381.
- [84] S. Nitzsche, M. Wick  
*Angew. Chem.* 69 (1957) 96.
- [85] G. L. Grady, H. G. Kuivila  
*J. Org. Chem.* 34 (1969) 2014.
- [86] D. S. Hays, G. C. Fu  
*J. Org. Chem.* 61 (1996) 4.
- [87] D. S. Hays, G. C. Fu  
*Tetrahedron* 55 (1999) 8815.
- [88] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo  
*Organometallics* 5 (1986) 388.
- [89] S. Kobayashi, H. Yasuda, I. Haduya  
*Chem. Lett.* (1996) 407.
- [90] I. Terstiege, R. E. Maleczka, Jr.  
*J. Org. Chem.* 64 (1999) 342.

- 
- [91] R. E. Maleczka, Jr., L. R. Terrell, D. H. Clark, S. L. Whitehead, W. P. Gallagher, I. Terstiege  
*J. Org. Chem.* **64** (1999) 5958.
- [92] J. J. Reed-Mundell, D. V. Nadkarnie, J. M. Kunz, Jr., C. W. Fry, J. L. Fry  
*Chem. Mater.* **7** (1995) 1655.
- [93] V. Gevorgyan, J. Xian-Liu, Y. Yamamoto  
*Chem. Commun.* **1** (1998) 37.
- [94] J. Lipowitz, S. A. Bowman  
*J. Org. Chem.* **38** (1973) 162.
- [95] R. M. Lopez, D. S. Hays, G. C. Fu  
*J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 6949.
- [96] D. P. Curran, S. Hadida, S.-Y. Kim, Z. Luo  
*J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 6607.
- [97] D. P. Curran, S. Hadida  
*J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 2531.
- [98] A. Crombie, S.-Y. Kim, S. Hadida, D. P. Curran  
*Organic Synthesis*, in Druck (2001).
- [99] A. Studer, S. Amrein  
*Angew. Chem.* **112** (2000) 3196.
- [100] H. Nagano, S. Toi, T. Yajima  
*Synlett* (1999) 53.
- [101] T. B. Lowinger, L. Weiler  
*J. Org. Chem.* **57** (1992) 6099.
- [102] N. Baldovini, M.-P. Bertrand, A. Carrière, R. Nouguier, J.-M. Plancher  
*J. Org. Chem.* **61** (1996) 3205.
- [103] T. Tokoroyama, T. Aoto  
*J. Org. Chem.* **63** (1998) 4151.
- [104] J. S. Bryans, J. M. Large, A. F. Parsons  
*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1999) 2897.
- [105] J. S. Bryans, J. M. Large, A. F. Parsons  
*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1999) 2905.
- [106] P. Dowd, W. Zhang  
*J. Org. Chem.* **57** (1992) 7163.
- [107] D. P. Curran, W. Liu  
*Synlett* (1999) 117.
- [108] D. P. Curran, A. E. Gabarda  
*Tetrahedron* **55** (1999) 3327.
-

- [109] T. Ishihara, T. Ando, T. Muranaka, K. Saito  
*J. Org. Chem.* 24 (1977) 666.
- [110] G. F. Meijs  
*J. Org. Chem.* 52 (1987) 3923.
- [111] W. J. M. v. Tilborg, J. R. v. d. Vecht, H. Steinberg, Th. J. d. Boer  
*Tetrahedron Lett.* 17 (1972) 1681.
- [112] H. Takaya, Y. Hayakawa, S. Makino, R. Noyoni  
*J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1778.
- [113] Autorenkollektiv  
*Organikum*, 20. Auflage, J. A. Barth Verlag: Heidelberg, Leipzig 1996.
- [114] D. D. Perrin, W. L. F. Amarego  
*Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>rd</sup> Ed., Pergamon Press: Oxford, 1988.
- [115] G. M. Whitesides, C. d. Caesy, J. K. Krieger  
*J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1379.
- [116] E. Piers, J. R. Grierson  
*J. Org. Chem.* 42 (1977) 3755.
- [117] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten  
*J. Appl. Chem.* (1957) 366.
- [118] F.-T. Luo, R.-T. Wang  
*Heterocycles* 31 (1990) 2181.
- [119] M. Namavari, N. Satyamurthy, M. E. Phelps, J. R. Barrio  
*Tetrahedron Lett.* 35 (1990) 4973.
- [120] N. O. Brace, L. W. Marshall, C. J. Pinson, G. v. Wingerden  
*J. Org. Chem.* 49 (1984) 2361.
- [121] D. Landini, F. Rolla  
*J. Org. Chem.* 45 (1980) 3527.
- [122] A. W. M. Lee, W. H. Chan, H. C. Wang, M. S. Wong  
*Synth. Commun.* 19 (1989) 547.
- [123] G. Jander, K. S. Jahr  
*Maßanalyse*, fortgeführt von G. Schulze, J. Simon, 15. Auflage, de Gruyter: Berlin, New York, 1989.
- [124] S. Diekmann  
*Diplomarbeit*, Universität Dortmund, 1998.

## **Dipl.-Chem. Sandra Kalveram (geb. Diekmann)**

geboren am 22.2.1974 in Unna  
Familienstand verheiratet mit Dr.-Ing. Stefan Kalveram

Eltern Karl Heinz Diekmann  
geb. am 01.11.1941  
Baufacharbeiter  
  
Marie-Luise Diekmann, geb. Nowotka  
geb. am 24.05.1941  
Hausfrau

Geschwister Birgit Diekmann  
geb. am 17.09.1966

### **Ausbildung**

August 1980 bis Juli 1984  
Falk-Grundschule in Unna

August 1984 bis Juli 1993  
Pestalozzi-Gymnasium in Unna  
Abschluß mit der Allgemeinen Hochschulreife

Oktober 1993 bis Juli 1998  
Universität Dortmund  
Studium der Chemie, abgeschlossen mit dem Diplom

Januar bis Juni 1998  
University College London (GB)  
Praktische Arbeiten zur Diplomarbeit: „Synthesis of Calixarenes and Reactions in Aqueous and Micellar Media“

Juli 1998 bis Juli 2001  
Universität Dortmund  
Praktische Arbeiten zur Dissertation

Februar 2002  
Promotionsprüfung

### **Beruflicher Werdegang**

15.09.1996-15.09.1997  
Studentische Hilfskraft am Arbeitsgebiet Mikrostrukturtechnik von Prof. Dr. A. Neyer an der Universität Dortmund

01.07.1998-30.09.2001  
Mitarbeit am Lehrstuhl für Metallorganische Chemie und Spektroskopie von Prof. Dr. T. N. Mitchell:  
01.07.1998-31.07.1998 Studentische Hilfskraft  
01.08.1998-31.07.1999 Wissenschaftliche Hilfskraft  
01.08.1999-30.09.2001 Wissenschaftliche Angestellte