

# Reaktionen von $\text{Ph}_2\text{SbH}$ und $p\text{-TolSbH}_2$ mit organischen Verbindungen

H.J. Breunig \*, J. Probst

Universität Bremen, Fachbereich 2, Postfach 330 440, D-28334 Bremen, Germany

Eingegangen am 2 Juli 1998

## Abstract

$p\text{-TolSbH}_2$  reacts with styrene with formation of ethylbenzene and  $(p\text{-TolSb})_n$  ( $n = 4, 5$  in benzene). The action of phenyl acetylene on  $p\text{-TolSbH}_2$  gives styrene. Addition of  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  on phenyl acetylene in the presence of AIBN (azodiisobutyronitrile) yields 95% *trans*- and 5% *cis*- $\text{PhCH}=\text{CHSbPh}_2$ .  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  reacts with benzaldehyde in the presence of AIBN with formation of benzylalcohol (98%) and with various prochiral ketones in the presence of chiral auxiliaries to give alcohols in high optical yields. Benzotrichloride reacts with  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  in the presence of  $\text{PdCl}_2$  to give benzylidene chloride. 1-Bromo adamantane, dibromo cholestanol, 2-chloro acetophenone, cinnamic acid chloride, and chloro acetophenone react with  $\text{Ph}_2\text{SbH}$ /AIBN with substitution of the halogen atoms by hydrogen. Benzylbenzoate is formed by the action of  $\text{Ph}_2\text{SbH}$ /AIBN on benzoyl chloride. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

**Schlüsselwörter:** Organoantimonyhydrides; Hydrogenation; Asymmetric synthesis; Ketones; Aldehydes; Olefines

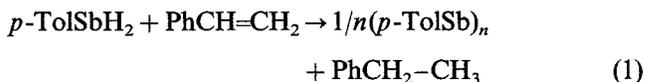
## 1. Einleitung

Über die Anwendungen von Organoantimonhydriden in der organischen Synthese ist bislang nur wenig bekannt [1]. Huang et al. [2] berichteten bereits über die Reduktionen von Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen durch  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  in Gegenwart von Lewisäuren. Issleib und Balszuweit untersuchten die Hydrierung von Styrol und Phenylacetylen mit  $\text{PhSbH}_2$  [3]. In der Gruppe von Nesmeyanov wurde gefunden, daß Diphenylstiban Benzotrichlorid zu Benzylidenchlorid reduziert [4] und an Acetylene addiert werden kann [4]. Wir berichten hier über Reaktionen von  $p\text{-TolSbH}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  mit ungesättigten organischen Verbindungen und mit Organohalogeniden.

## 2. Ergebnisse

### 2.1. Reaktionen von Stibanen mit Styrol und Phenylacetylen

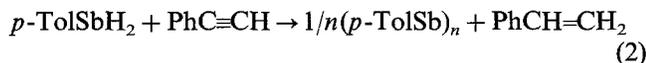
Ähnlich wie  $\text{PhSbH}_2$  [5] entsteht  $p\text{-TolSbH}_2$  als farblose luftempfindliche Flüssigkeit durch Umsetzung von  $p\text{-TolSbCl}_2$  mit  $\text{LiAlH}_4$ . Auch das Reaktionsverhalten von  $p\text{-TolSbH}_2$  und  $\text{PhSbH}_2$  ist wie erwartet sehr ähnlich. Die Reaktion von  $p\text{-TolSbH}_2$  mit Styrol in Benzol ergibt Ethylbenzol in einer Ausbeute von 88%. Daneben wird  $p\text{-Tolylantimon}$  (90%) in Form gelber Nadeln gebildet.



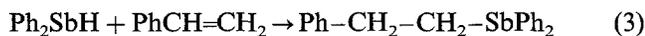
Auch die Hydrierung von Phenylacetylen durch  $p\text{-TolSbH}_2$  verläuft glatt. Dabei entsteht Styrol in 87% Ausbeute. Durch eine gezielte Reaktionsführung und aufgrund der erhöhten Reaktivität von Phenylacetylen gegenüber Styrol findet eine weitere Reaktion gemäß

\* Corresponding author. Tel.: +49 421 2182266; fax: +49 421 2184042.

Gl. (1) nicht mehr statt. Ethylbenzol läßt sich analytisch nicht nachweisen.



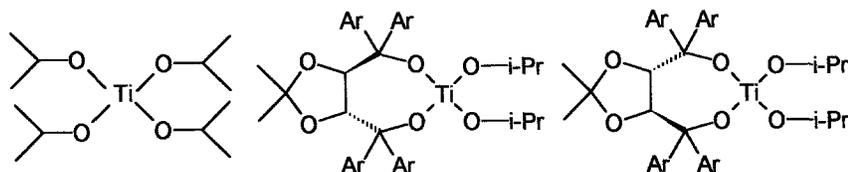
Eine Addition der Sb-H Funktion an die olefinische Doppelbindung wird bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  mit Styrol in Gegenwart von AIBN (10 mol%) erreicht. Der Reaktionsverlauf entspricht der Gl. (3). Dabei wird ausschließlich das Anti-Markovnikovadditionsprodukt erhalten.



Auch die Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  mit Phenylacetylen in Gegenwart von AIBN führt zu Additionen. Dabei entstehen regioselektiv Z- und E- $\text{Ph}_2\text{SbCH}=\text{CH}(\text{Ph})$  im Verhältnis 1: 24. Über die Bildung des E-Isomeren hatte bereits Nesmayanov [4] berichtet.

## 2.2. Reaktionen von $\text{Ph}_2\text{SbH}$ mit Aldehyden und Ketonen

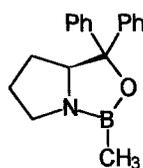
Aldehyde und Ketone reagieren in Gegenwart von AIBN (10 mol%) in moderaten bis guten Ausbeuten zu den entsprechenden Carbinolen. Durch Zusatz der Lewis-Säure Titanetetraisopropoxid **1** kann die Ausbeute gesteigert werden. Im Fall prochiraler Ketone können durch den Einsatz der chiralen Titanalkoxide **2–4** [6], (*S*)-Oxazaborolidin **5** [7] und (*S*)-ip-Pybox **6** [8] teilweise hohe Enantiomerenüberschüsse erreicht werden. Beispiele sind in der Tabelle 1 aufgelistet.



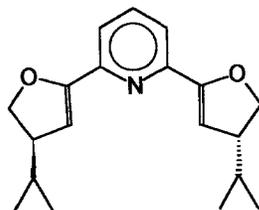
2 Ar = Ph (R,R)

3 Ar =  $\beta$ -Naphthyl (R,R)

4 Ar =  $\beta$ -Naphthyl (S,S)



5

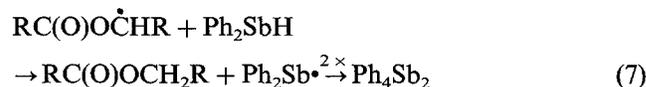
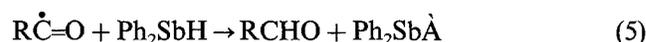
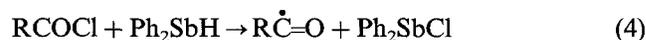


6

## 2.3. Reduktion von Organohalogenverbindungen

Zur Überprüfung wurde zunächst die Umsetzung von  $\text{PhCCl}_3$  mit  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  in Gegenwart von  $\text{PdCl}_2$  durchgeführt. Wie von Nesmayanov beschrieben

entsteht dabei  $\text{PhCHCl}_2$  [4]. Die Reaktionen von  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  mit den übrigen ausgewählten Halogenverbindungen wurden in Gegenwart von AIBN (10 mol%) durchgeführt. Beispiele zeigt die Tabelle 2. Dabei erfolgt auch im Fall von Chloracetophenon und 1-Bromadamantan die Substitution der Halogenatome durch Wasserstoff. Sowohl Halogensubstitution als auch die Hydrierung der Doppelbindung findet bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  mit Zimtsäurechlorid statt. Dibromcholestanol wird zu Cholesterin debromiert. Die überraschende Produktbildung bei der Umsetzung von Benzoylchlorid zu Benzylbenzoat (Eingang 2) kann gemäß den Gleichungen (4–7) über einen Radikalkettenmechanismus beschrieben werden, in dessen Verlauf Acylradikalintermediate gebildet werden, die an nach Gl. (5) gebildete Aldehydmoleküle addieren. Die abschließende Addition eines Wasserstoffradikals ergibt Benzylbenzoat Gl. (7).

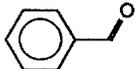
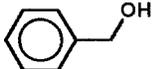
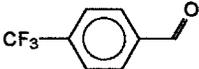
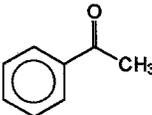
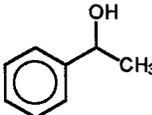
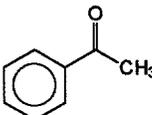
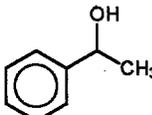
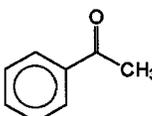
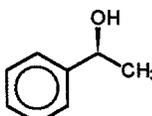
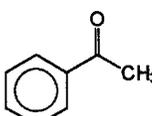
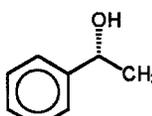
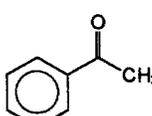
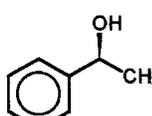
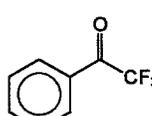
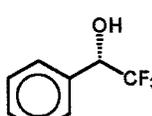
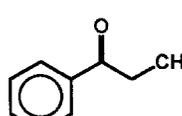
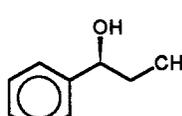


Versuche, den Reaktionsverlauf durch Verwendung von Pd(0)-Katalysatoren zum gewünschten Benzaldehyd zu lenken, lassen sich nicht realisieren.

## 3. Experimenteller Teil

Die Messungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden mit dem Gerät Bruker WH 360 durchgeführt. Die EI-Massenspektren wurden am Gerät Finnigan

Tabelle 1  
Reduktion von Carbonylverbindungen mit  $\text{Ph}_2\text{SbH/AIBN}$

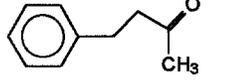
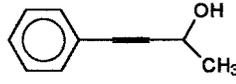
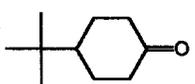
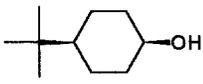
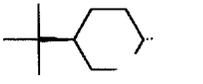
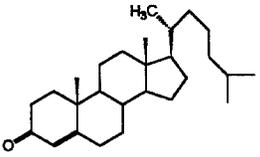
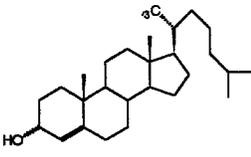
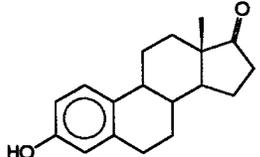
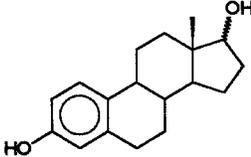
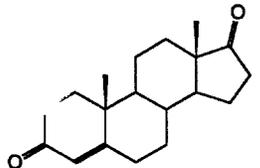
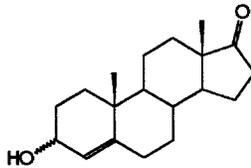
Eingang	Edukt	Auxiliar	Produkt	Ausbeute [%]	ee <sup>b,c</sup> [%]
1		–		98	–
2		–		98	–
3		–		95	–
4		–		48	–
5		1		67	–
6		3 a		37	97 (S) <sup>d</sup>
7		5		87	96 (R) <sup>d</sup>
8		6		79	97,8 (S) <sup>d</sup>
9		3 a		96	27,5 (S) <sup>d</sup>
10		3		39,5	89 (S) <sup>d</sup>

MAT 8222 aufgenommen. Zur Bestimmung der optischen Drehwerte wurde das Polarimeter 243 der Fa. Perkin-Elmer benutzt.

Sämtliche Operationen wurden in absolutierten Lösungsmitteln und unter einer Argon Schutzgasatmosphäre durchgeführt. *p*-TolSbH<sub>2</sub> und Ph<sub>2</sub>SbH [5] wurden stets frisch dargestellt. Sämtliche Aus-

gangssubstrate und resultierenden Produkte sind bekannte Verbindungen und kommerziell erhältlich. Die Substrate wurden mit Argon gesättigt und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die ee-Werte wurden mit dem Lanthanidenshiftreagenz Pr(hfc)<sub>3</sub> [9] und über die optische Reinheit bestimmt [10].

Tabelle 1 (Continued)

11		3		31	
				50	- <sup>e</sup>
12		1		69	
				19	-
13		1		93	- <sup>e</sup>
14		1		91	- <sup>e</sup>
15		1		90	- <sup>e</sup>

<sup>a</sup> ähnlicher Verlauf auch mit **2** oder **4**; <sup>b,c</sup> die ee-Werte wurden durch LSR-Experimente und durch Messung der optischen Drehwerte bestimmt; <sup>d</sup> die absolute Konfiguration der Produkte wurde durch Vergleich der gemessenen Rotationen mit den Literaturwerten bestimmt; <sup>e</sup> nicht bestimmt.

### 3.1. Darstellung von *p*-Tolylstiban

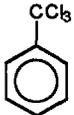
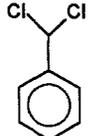
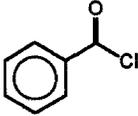
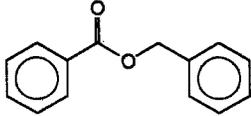
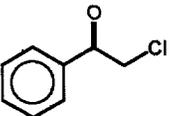
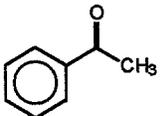
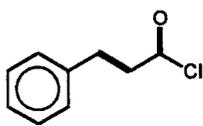
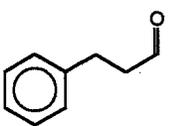
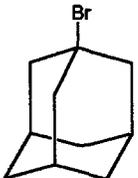
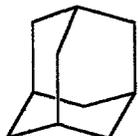
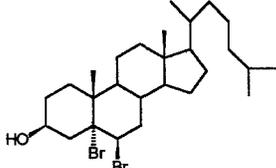
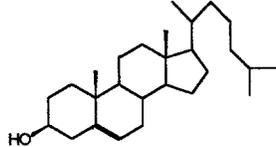
Zu einer auf  $-60^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Suspension von 10 g (35.3 mmol) *p*-TolSbCl<sub>2</sub> in 150 ml Diethylether wurde unter Rühren eine auf  $-25^{\circ}\text{C}$  gekühlte Mischung von 1.92 g (88.1 mmol) LiBH<sub>4</sub> in 25 ml Diethylether innerhalb einer Minute zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam erwärmt. Bei  $-50^{\circ}\text{C}$  setzte eine lebhafte Gasentwicklung ein. Alle flüchtigen Anteile wurden im Hochvakuum bei  $-40^{\circ}\text{C}$  entfernt. Der Rückstand wurde fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad:  $+20^{\circ}\text{C}$ , 1. Vorlage:  $70^{\circ}\text{C}$ , 2. Vorlage:  $-196^{\circ}\text{C}$ ). Es wurde eine 52.5% Lösung von *p*-Tolylstiban in Diethylether erhalten. Durch eine erneut durchgeführte zweimalige fraktionierte Kondensation wurden 3.4 g (45% d. Th.) lösungsmittelfreies *p*-Tolylstiban erhalten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> erscheint das Signal für

die SbH<sub>2</sub>-Protonen bei 3.65 ppm. (Zum Vergleich: PhSbH<sub>2</sub> in CDCl<sub>3</sub> 3.85 ppm [11]). Weitere analytische Daten konnten aufgrund der Empfindlichkeit des Stibans nicht erhalten werden.

### 3.2. Umsetzung von *p*-TolSbH<sub>2</sub> mit Styrol

Eine Lösung 0.2 g (1 mmol) *p*-Tolylstiban und 0.1 g (1 mmol) Styrol in 5 ml Benzol wurde 1 h auf  $80^{\circ}\text{C}$  erwärmt, wobei sich die Lösung schnell nach Orange verfärbte. Nach dem Abkühlen wurde das bei der Hydrierung in Form gelb-oranger Kristalle entstandene *p*-Tolylantimon abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Filtrats (0.09 g) ergaben eine Verteilung von 82.65 mol% Ethylbenzol (87.6% d. Th.) zu 17.35 mol% nicht umgesetztes Styrol. Das Nebenprodukt *p*-Tolylstiban

Tabelle 2  
Reduktion von Organohalogenverbindungen mit  $\text{Ph}_2\text{SbH}$

Eingang	Edukt	Zusatz (10 mol %)	Produkt	Ausbeute (%)
1		$\text{PdCl}_2$		95
2		AIBN		60
3		AIBN		98
4		AIBN		53
5		AIBN		53
6		AIBN		97

$[(p\text{-TolSb})_6]$  (0.18 g, 90% d. Th.) wurde  $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopisch charakterisiert. Die jeweiligen spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten [12].

### 3.3. Umsetzung von $p\text{-TolSbH}_2$ mit Phenylacetylen

Zu einer bei  $-60^\circ\text{C}$  eingefrorenen Lösung von 2.58 g (12 mmol)  $p$ -Tolylstiban in 5 ml Benzol wurden 0.82 g (mmol) Phenylacetylen injiziert, unter Rühren langsam aufgetaut, 1 h auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt und anschließend 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das bei der Hydrierung ausschließlich entstandene Styrol (0.72 g, 86.5% d. Th.) destillativ vom gelb-orangen öligen Nebenprodukt abgetrennt.

### 3.4. Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{SbH}$ mit Styrol

Eine Lösung von 3 g (10.8 mmol) Diphenylstiban, 0.17 g (10 mol%) AIBN und 0.55 g (5.3 mmol) Styrol in 10 ml Toluol wurde 16 h bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt bei  $230^\circ\text{C}$  und  $8 \times 10^{-3}$  Torr im Kugelrohr destilliert. Es wurden 1.71 g eines Gemisches aus 84%  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  ( $m/z = 352$ ) und 16% Diphenyl-2-phenylstibylethan als gelbes Öl erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  2,0 (m, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Sb}$ ), 2.75 (m, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6.95–7.60 (m, 15 H, Ph), MS (EI, 70 eV,  $180^\circ\text{C}$ )  $m/z$  380 ( $\text{M}^+$ , 22%), 275 ( $\text{SbPh}_2^+$ , 44%), 198 ( $\text{SbPh}^+$ , 73%), 154 ( $\text{Ph}_2^+$ , 100%), 105 ( $\text{PhC}_2\text{H}_4$ , 51%).

### 3.5. Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{SbH}$ mit Phenylacetylen

Zu einer Lösung von 0.62 g (6 mmol) Phenylacetylen und 0.1 g (10 mol%) AIBN in 5 ml Toluol wurden unter Rühren 1.68 g (6 mmol) Diphenylstiban injiziert. Die Reaktionsmischung wurde 16 h auf 90°C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand über Silicagel 60 (Ethylacetat/Hexan 1:5) chromatographiert. Kugelrohrdestillation des Rohprodukts bei 200°C und  $2 \times 10^{-2}$  Torr ergab 1.42 g eines Gemisches aus Diphenyl-2-phenylethenylstiban (60%) in einer Verteilung von 95,85% *trans*- zu 4,15% *cis*-Isomer und Triphenylstiban (40%,  $m/z = 352$ , 100%).  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6.71 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.92$  Hz, *cis*-Isomer), 6,90 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 12.35$  Hz, *trans*-Isomer), 6,95–7,56 (m, 15H, Ph), 7,59 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 12.35$  Hz, *trans*-Isomer), 7,725 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.92$  Hz, *cis*-Isomer), MS (EI, 70 eV, 41°C)  $m/z$  378 ( $\text{M}^+$ , 85%), 301 ( $\text{M}^+ - \text{Ph}$ , 1%), 275  $\text{SbPh}_2^+$ , 19%), 224 ( $\text{M}^+ - 2\text{Ph}$ , 9%), 154 ( $\text{Ph}_2^+$ , 26%).

### 3.6. Standardvorschrift für die Reduktion von Aldehyden mit Diphenylstiban

Zu einer Lösung von 1.8–5.47 mmol des jeweiligen Aldehyds und 10 mol% AIBN in 2 ml Toluol (die Reduktion von 4-Trifluormethylbenzaldehyd wurde ohne Lösungsmittel durchgeführt) wurden 2 eq  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  injiziert und die Reaktionsmischung 16 h bei 90°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen, mit 5 ml HCl hydrolysiert, 2 × mit je 20 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 20 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde über Silicagel 60 (Diethylether) chromatographiert. Kugelrohrdestillation des Rohprodukts ergab die entsprechenden Alkohole.

### 3.7. Standardvorschrift für die Reduktion von Ketonen mit Diphenylstiban in Gegenwart von **1**

Eine Lösung von 1.6–1.8 mmol des jeweiligen Ketons und 1 eq Titan-tetraisopropoxid **1** in 2–5 ml Toluol wurde 1 h bei RT gerührt. Nach Injektion von 2 eq und Zugabe von 10 mol% AIBN wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 90°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen, mit 20 ml 1N HCl hydrolysiert und 4 × mit je 15 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde über Silicagel 60 chromatographiert (Diethylether). Kugel-

rohrdestillation oder Umkristallisation der Rohprodukte ergab die entsprechenden Alkohole.

### 3.8. Reduktion von Acetophenon in Gegenwart von **3**

Die folgende Standardprozedur ist repräsentativ für die in Eingang 6 aufgelisteten Ergebnisse der Reduktionen ausgewählter prochiraler Ketone in Gegenwart von **2–4**.

Zu einer entsprechend Lit. [13] aus 1 g (1.5 mmol, 1.1 eq) Tetranaphthyl-TADDOL und 0.37 g (1.3 mmol, 1 eq) Titan-tetraisopropoxid dargestellten Lösung von **3** in 10 ml Hexan wurden 0.156 g (1.3 mmol) Acetophenon gegeben und 1 h bei RT gerührt. Nach Injektion von 0.72 g (2.6 mmol, 2 eq) Diphenylstiban und Zugabe von 41 mg (10 mol%) AIBN wurde die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen, mit 25 ml 1N HCl hydrolysiert und 4 × mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 15 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde über Silicagel 60 (Diethylether) chromatographiert. Kugelrohrdestillation des Rohprodukts bei 100°C und  $2 \times 10^{-2}$  Torr ergab 0.15 g eines Gemisches bestehend aus 37% (*S*)-(–)-Phenylethanol (97% ee) und 63% nicht umgesetztes Acetophenon.

### 3.9. Reduktion von Acetophenon in Gegenwart von **1** und (*S*)-Diphenyloxazaborilidin **5**

Eine Lösung von 1 eq (2.66 mmol) nach Lit. [14] dargestelltem (*S*)-Oxazaborilidin **5**, 0,32 g (2.66 mmol, 1 eq) Acetophenon und 0.756 g (2.66 mmol, 1 eq) Titan-tetraisopropoxid **1** in 10 ml Toluol wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 1,46 g (5.32 mmol, 2 eq) Diphenylstiban injiziert und die Reaktionsmischung 16 h bei 90°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen, mit 25 ml 1N HCl hydrolysiert, der farblose voluminöse Niederschlag abfiltriert und 2 × mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und über Silicagel 60 chromatographiert. Kugelrohrdestillation des Rohprodukts bei 90°C und  $1 \times 10^{-3}$  Torr ergab 0.32 g eines Gemisches bestehend aus 8.6 mol% nicht umgesetztes Acetophenon und 91.4 mol% (*R*)-(+)-Phenylethanol (87.3% d. Th.), ee = 96%.

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

Eine Lösung von 0.544 g (1.8 mmol, 1 eq) (*S*)-*ip*-Pybox **6**, 0.217 g (1.8 mmol, 1 eq) Acetophenon und 0.565 g (1.987 mmol, 1.1 eq) Titan-tetraisopropoxid **1** in 5 ml Toluol wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde **1** (3.6 mmol, 2 eq)  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  injiziert und die Reaktionsmischung nach Zugabe von 60 mg (10 mol%) AIBN 16 h bei 90°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen, mit 25 ml 1 N HCl hydrolysiert und 2 × mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und über Silicagel 60 (Diethylether) chromatographiert. Kugelrohrdestillation des Rohprodukts bei 90°C und  $1 \times 10^{-3}$  Torr ergab 0.21 g eines Gemisches bestehend aus 17 mol% nicht umgesetztes Acetophenon und 83 mol% (*S*)-(–)-Phenylethanol (79.4% d. Th.), ee = 97.8%.

### 3.11. $\text{PdCl}_2$ -katalysierte Reduktion von Benzotrichlorid mit Diphenylstiban

Zu einer Lösung von 2.79 g (10 mmol) Diphenylstiban in 15 ml Hexan wurden 0.985 g (5 mmol) Benzotrichlorid injiziert. Nach Zugabe von 0.17 g (10 mol%)  $\text{PdCl}_2$  wurde die Reaktionsmischung unter Gasentwicklung 10 min bei RT und anschließend 12 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen, filtriert und über Silicagel 60 (Diethylether/Hexan 1:1) chromatographiert. Kugelrohrdestillation des Rohprodukts bei 90°C und  $7 \times 10^{-2}$  Torr ergab 0.77 g (95% d. Th.) Benzyliden-chlorid.

### 3.12. Standardvorschrift für die Reduktion von Organohalogenverbindungen mit $\text{Ph}_2\text{SbH}$

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

wurden bei RT 2 eq  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  injiziert (im Fall von Eingang 7, Tabelle 2 wurden 4 eq  $\text{Ph}_2\text{SbH}$  eingesetzt) und die Reaktionsmischung 16–20 h bei 90°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen und über Silicagel 60 (Petrolether/Diethylether 3:1) chromatographiert. Kugelrohrdestillation oder Umkristallisation der Rohprodukte ergab die reduzierten Produkte.

### Anerkennung

Wir danken der Volkswagen-Stiftung für die finanzielle Unterstützung.

### Bibliographie

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