

84 %; 95 % ee [1]). Die vereinigten sauren wäßrigen Phasen wurden alkalisch gemacht (10proz. wäßrige KOH) und mit Et₂O extrahiert. Destillation lieferte zurückgewonnenes (–)-4 (2.70 g, 98 %).

b) (S)-1 unter katalytischen Bedingungen (5 Mol-% (–)-4; Tabelle 1, Nr. 3): Eine farblose Lösung von (–)-4 (322 mg, 0.67 mmol) in THF (5 mL), die einen Kristall 1,10-Phenanthrolin enthielt, wurde mit 1.60 M nBuLi (0.42 mL, 0.67 mmol) versetzt, bis sie sich violett färbte. Bei Zugabe des ersten Tropfens PhSH (55 mg, 0.05 mL, 0.50 mmol in 0.2 mL THF) entfärbte sich die Lösung wieder. Sie wurde mit THF (35 mL) verdünnt, auf –27 °C (Kryostat bei –30 °C) gekühlt und mit dem Keten 5 (2.00 g, 13.33 mmol) versetzt. Innerhalb von 3 h wurde PhSH (1.35 g, 1.25 mL, 12.30 mmol (Gesamtmenge: 12.80 mmol, 0.96 Moläquiv.) in 5 mL THF) mit Hilfe einer Spritzenpumpe zugegeben (Temperatur: –27 °C). Nach 30 min Rühren lieferte analoges Aufarbeiten wie bei a) beschriebenen (S)-1 (2.98 g, 90 % bezogen auf PhSH (86 % bezogen auf 5); 89 % ee).

Eingegangen am 26. Januar 1993 [Z 5833]

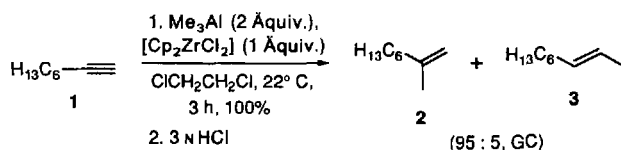
- [1] C. Fehr, I. Stempf, J. Galindo, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 7.
- [2] a) Zu enantioselektiven, durch Amine katalysierten Additionen von Alkoholen an Ketene siehe H. Pracejus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 634, 9; H. Pracejus, G. Kohl, *ibid.* **1969**, 722, 1; A. Tille, H. Pracejus, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 196; b) zu diastereoselektiven Additionen chiraler Alkohole an Ketene siehe U. Salz, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4017; J. Jähme, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 885; R. D. Larsen, E. G. Corley, P. Davis, P. J. Reider, E. J. Grabowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7650; c) Übersichten über Additionen an Ketene: T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 273; H. Buschmann, H. D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 477.
- [3] Für die Thio-Michael-Addition/enantioselektive Protonierung siehe A. Kumar, R. V. Salunkhe, R. A. Rane, S. Y. Dike, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 485.
- [4] So lieferte dreistündiges Rühren von 5 mit einer äquimolaren Mischung aus dem Lithiumthiolat und (–)-4 in THF bei –60 °C (S)-1 oder (S)-3 mit einer geringeren Enantioselektivität von 81 bzw. 94 % ee. Geringe enantiofaciale Differenzierungen (10–40 % ee) resultierten auch aus den Umsetzungen von 5 mit BnSH oder nBuSH bei –70 °C und mit PhOH, MeOH oder (–)-4 bei 20 °C.
- [5] Für eine enantioselektive Protonierung mit intramolekularer Protonenrückkehr siehe E. Vedejs, N. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5483.
- [6] Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Einklang mit dem ähnlicher nucleophiler Additionen an Ketene, siehe [2a, c].
- [7] Katalysierte enantioselektive Additionen von Thiolen an Cycloalkenone beschreiben H. Hiemstra, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 417.
- [8] *p*-Chlorthiophenol: *pK_a* = 6.96, Thiophenol: *pK_a* = 7.76; siehe F. G. Bordwell, H. M. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6019. Aminkatalysierte Additionen von Thiolen an Maleinsäureanhydrid verlangen ebenfalls eine vorherige Dissoziation des Thiols: Die Geschwindigkeit der Addition von Thiolen ist proportional zur Säurestärke des Thiols; so reagiert *p*-Chlorthiophenol rascher als nBuSH (*pK_a* = 12.4); siehe B. Dmuhovsky, B. D. Vineyard, F. B. Zienty, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2874.

Schnelle Carbaluminierung von Alkinen in Gegenwart von Wasser**

Von Peter Wipf* und Sungtaek Lim

Die Carbaluminierung von Alkinen gehört zu den vielseitigsten Wegen zur Synthese von Olefinen definierter Konfiguration^[1]. Diese Methode wurde in neuerer Zeit z. B. zur Synthese von Teilstrukturen von Lophotoxin^[2], Macbecin^[3] und FK-506^[4] verwendet. Während die unkatalysierte Carbaluminierung nicht funktionalisierter Alkine selbst bei erhöhter Temperatur langsam ist, verläuft die Zirkonium-katalysierte Variante^[5] unter milden Bedingungen. Die Methylaluminierung von 1-Octin **1** in Gegenwart von einem Äqui-

valent [Cp₂ZrCl₂] z. B. liefert nach 3 h bei 22 °C ein 95:5-Gemisch von 2-Methyl-1-octen **2** und 2-Nonen **3**^[6].



Bei Transmetallierungsreaktionen von Alkenylalanen^[7] fanden wir nun, daß die Zugabe von ein bis zwei Äquivalenten Wasser zur Reaktionsmischung der Carbaluminierung zu einer beachtlichen Reaktionsbeschleunigung führt. Selbst bei –70 °C war die Methylaluminierung von 1-Hexin **4** in Gegenwart von 1.5 Äquivalenten H₂O innerhalb von 10 min abgeschlossen!

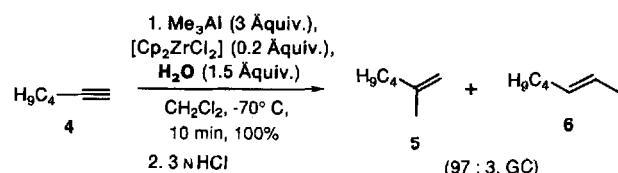


Tabelle 1 demonstriert den Anwendungsbereich dieses neuartigen Wassereffekts bei Carbaluminierungen^[8]. Einer Lösung von Me₃Al in Hexan oder Toluol wird erst [Cp₂ZrCl₂] sowie H₂O und dann das Alkin **4** zugesetzt. Abfangen des in 10 min bei –23 °C gebildeten Vinylalan-Intermediats mit Iod führt zu 1-Iod-2-methyl-1-hexen **7** und 3-Iod-2-hepten **8**, die nach chromatographischer Reinigung im Verhältnis von 98:2 in 89 % Ausbeute isoliert wurden (Nr. 1). Abfangen mit Propenoxid **12** ergab den Homoallylkohol **13** in 80 % Ausbeute (Nr. 3)^[9]. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Methylaluminierung nach Standardvorschriften, die 4–12 h bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion vorschreiben (Versuch Nr. 2 und 4), sind die Ergebnisse der durch Wasser beschleunigten Reaktionen beeindruckend.

Die Gegenwart von entfernten funktionellen Gruppen, z. B. Silylethern^[10] oder Hydroxygruppen, stört den Wassereffekt nicht. Die Methylaluminierung von **16** ist nach weniger als 10 min bei –23 °C abgeschlossen (Nr. 6). Für Propargyl- und Homopropargylalkohole sind jedoch erhöhte Temperaturen oder längere Reaktionszeiten erforderlich. Die Methylaluminierung von **18** ergibt nach 2 h bei –23 °C → 20 °C und Abfangen mit Chlorameisensäureethylester den Ester **19** in 52 % Ausbeute, **20** ergibt nach 18 h bei –23 °C und Hydrolyse den silylierten Methylalkohol **21** in 61 % Ausbeute (Nr. 7 bzw. 8). Die Umsetzung des Alkohols **22** mit 0.33 Äquivalenten Me₃Al, gefolgt von Wasserbeschleunigter Carbaluminierung bei –23 °C → 20 °C (1 h) und Abfangen mit I₂ führt zum Alkenyliodid **23** in 85 % Ausbeute (Nr. 9). Bei Abwesenheit von Wasser erfordert die Umwandlung von **22** zum Iodid **23** für den Carbaluminierungsschritt^[5a] 12 h bei Raumtemperatur und ergibt eine beträchtlich niedrigere Ausbeute an Abfangprodukt (Nr. 10).

Die Standard-Methylaluminierung mit Me₃Al in Gegenwart von [Cp₂ZrCl₂] liefert im allgemeinen recht zufriedenstellende Regioselektivitäten^[5]. Sehr langsame Reaktionen und mäßige Regioselektivitäten werden jedoch bei der Carbaluminierung mit Alanen mit größeren Alkylgruppen, z. B. mit Et₃Al, beobachtet. Daher haben wir den Einfluß von Wasser bei Ethylaluminierungen des Alkins **4** untersucht. Wie erwartet wird die Umsatzzahl drastisch erhöht: Nach

[*] Prof. Dr. P. Wipf, S. Lim
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15260 (USA)
Telefax: Int. + 412/624-8552

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Pittsburgh gefördert. Wir danken Professor H. Yamamoto für anregende Diskussionen.

Tabelle 1. Vergleich der wasserkatalysierten (Methoden A und B) und der Standard-Carbaluminierung (Methode C) von Alkinen.

| Nr. | Alkin | Trialkylalan | Methode | Abfangreagens | Produkt | Ausb. [a] [%] | Lit. |
|-----|---|--------------------|---------------------------|----------------------|---------|------------------|------|
| 1 | 4 | Me ₃ Al | A | I ₂ | | 89 | – |
| 2 | Ph–≡ 9 | Me ₃ Al | C | I ₂ | | 73 | [6] |
| 3 | 4 | Me ₃ Al | A | | | 80 [b] | – |
| 4 | 1 | Me ₃ Al | C | I ₂ /12 | | 87 | [11] |
| 5 | 4 | Me ₃ Al | A | ClCO ₂ Et | | 67 | – |
| 6 | | Me ₃ Al | A | H ₂ O | | 95 | – |
| 7 | | Me ₃ Al | A [c] | ClCO ₂ Et | | 52 | – |
| 8 | | Me ₃ Al | A [d] | H ₂ O | | 61 | – |
| 9 | | Me ₃ Al | A [e] | I ₂ | | 85 [b] | – |
| 10 | 22 | Me ₃ Al | C | I ₂ | 23 | 62 [b] | [5a] |
| 11 | 4 | Et ₃ Al | B | I ₂ | | 74 | – |
| 12 | H ₁₁ C ₅ –≡ 26 | Et ₃ Al | C | H ₂ O | | 31 | [12] |
| 13 | 26 | Et ₃ Al | [(TPP)ZrCl ₂] | H ₂ O | 27 + 28 | (88: 12, GC) | [12] |
| 14 | 4 | Et ₃ Al | B | 12 | | 53 | – |

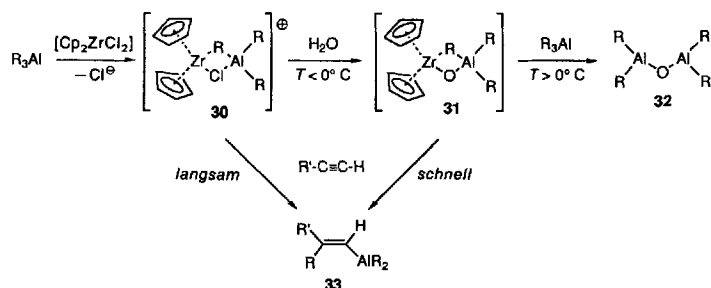
[a] Die Ausbeuten sind für die chromatographisch gereinigten Produkte bezogen auf das eingesetzte Alkin angegeben. [b] 8% Regioisomer laut ¹H-NMR-Spektrum. [c] Carbaluminierung in Gegenwart von 1 Äquiv. [Cp₂ZrCl₂], 2 h bei –23 °C → 20 °C. [d] Carbaluminierung in Gegenwart von 1 Äquiv. [Cp₂ZrCl₂], 18 h bei –23 °C. [e] Der Alkohol wird mit 0.33 Äquiv. Me₃Al vorbehandelt; Carbaluminierung 1 h bei –23 °C → 20 °C.

30 min bei –23 °C lieferte das Abfangen der Alkenylaluminiumverbindung mit I₂ die Alkenyliodide **24** und **25** im Verhältnis von 73:27 in 74% Ausbeute (Nr. 11). Im Gegensatz dazu wurden aus **26** durch Carbaluminierung ohne Wasserzugabe nach 24 h bei 20 °C und anschließender Hydrolyse die Regioisomere **27** und **28** im Verhältnis von 61:39 in nur 31% Ausbeute erhalten (Nr. 12). Eine effizientere Variante der Reaktion wurde kürzlich von Inoue et al. beschrieben. Unter Verwendung eines Zr^{IV}-Komplexes von Tetraphenylporphyrin (TPP), [(TPP)ZrCl₂], anstelle von [Cp₂ZrCl₂] wurde die Umsatzzahl von **26** mit Et₃Al geringfügig verbessert; nach 24 h in Benzol wurden die Ethylaluminierungsprodukte **27** und **28** im Verhältnis von 88:12 in 52% Ausbeute isoliert (Nr. 13). Verglichen mit dieser modifizierten Vorgehensweise zeigt unsere wasserbeschleunigte Ethylaluminierung zwar eine geringere Regioselektivität, aber eine deutlich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit und eine bessere Ausbeute. Abfangen der intermediären Alkylaluminiumverbindung aus der Tieftemperatur-Ethylaluminierung von 1-Hexin mit Propenoxid führte z. B. – nach chromatographischer Ab-

trennung des Unterschußisomers (20% Ausbeute) – zu dem reinen Homoallylalkohol **29** in 53% Ausbeute (Nr. 14).

Den geschwindigkeitserhöhenden Effekt bei Zr-katalysierten Carbaluminierungen scheint allein Wasser zu bewirken. Wir haben H₂S, Alkohole, Silanole, Diphenylborinsäure (Ph₂BOH) sowie Bis(diisobutylaluminium)oxid verwendet, doch keiner dieser Zusätze zeigte den Effekt des Wassers. Zirconocendichlorid ist als Cokatalysator erforderlich. Der Wassereffekt ist nicht auf die Bildung von Methylalumoxan ((AlMeO)_x, MAO) zurückzuführen, das ein sehr bekannter, hochaktiver Cokatalysator bei Polymerisationen von α-Olefinen ist^[13, 14]. Unabhängig hergestellte Methylalumoxane wiesen keinen beschleunigenden Effekt bei Tieftemperatur-Carbaluminierungen auf. Wird nämlich die gelbliche Reaktionsmischung, die man nach der Zugabe von [Cp₂ZrCl₂] und H₂O zu Trialkylalanen erhält, von –23 °C auf Raumtemperatur erwärmt, wobei vermutlich das Alkylalumoxan **32** gebildet wird, so wird ein Medium mit stark verringerter Aktivität zur Carbaluminierung erhalten. Demzufolge schlagen wir vor, daß im Gemisch von Trialkylalan, Zirconocen-

dichlorid und Wasser unter 0 °C die Bildung eines thermodynamisch labilen, jedoch katalytisch hochaktiven, oxo-verbrückten Dimers **31** eintritt (Schema 1).



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung einer katalytisch hochaktiven Spezies bei der wasserbeschleunigten Zr-katalysierten Carbaluminierung von Alkinen.

Wir haben eine neuartige Geschwindigkeitserhöhung durch Wasser bei der Tieftemperatur-Carbaluminierung von Alkinen beschrieben. Dabei werden innerhalb von Minuten bei –23 °C Alkenylalane erzeugt, die als Ausgangsverbindungen für die stereoselektive Synthese funktionalisierter trisubstituierter Alkene dienen. Es handelt sich um ein weiteres Beispiel für die einzigartigen und dennoch im Grunde unerschlossenen Effekte von Wasser bei Reaktionen mit Organometallverbindungen^[15].

Experimentelles

Methode A: 7: Zu einer Lösung von 5 mL (10 mmol) einer 2 M Lösung von Trimethylaluminium in Hexan und 208 mg (0.71 mmol) [Cp₂ZrCl₂] in 12 mL Dichlormethan wurden bei –23 °C unter kräftigem Rühren langsam 90 µL (5 mmol) Wasser hinzugegeben. **Vorsicht: exotherme Reaktion!** Nach 10 min wurde eine Lösung von 265.8 mg (3.23 mmol) 1-Hexin in 5 mL Dichlormethan zugefügt. Nach weiterem 10 min Rühren bei –23 °C wurde eine Lösung von 983 mg (3.88 mmol) Iod in 5 mL THF tropfenweise addiert. 10 min später wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, und 1 mL gesättigte K₂CO₃-Lösung wurde unter heftigem Rühren langsam hinzugegeben. Nach 15 min fügte man 2 g MgSO₄ hinzu, filtrierte und schüttelte mit Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck eingeeengt und an Kieselgel chromatographiert (Petrolether). 641.9 mg (89%) **7** wurden als farbloses Öl erhalten. **7:** ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ = 5.85 (s, 1H; CH), 2.20 (t, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 2H; CH₂), 1.82 (s, 3H; CH₃), 1.44–1.37 (m, 2H; CH₂), 1.33–1.22 (m, 2H; CH₂), 0.89 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ = 148.4, 74.4, 39.4, 29.9, 23.8, 22.2, 13.9; IR (Film): ν̄ = 2957, 2930, 2870, 2859, 1617, 1456, 1377, 1267, 1142, 764, 668 cm^{–1}; MS (70 eV): m/z 224 (20%, [M⁺]), 182 (18), 168 (4), 97 (15), 84 (10), 55 (100).

Methode B: 24: Zu einer Lösung von 3 mL (5.7 mmol) einer 1.9 M Lösung von Triethylaluminium in Toluol und 122 mg (0.42 mmol) [Cp₂ZrCl₂] in 12 mL Dichlormethan wurden bei –23 °C unter kräftigem Rühren langsam 56 µL (3.1 mmol) Wasser hinzugegeben. **Vorsicht: exotherme Reaktion!** Nach 30 min wurde eine Lösung von 155 mg (1.89 mmol) 1-Hexin in 3 mL Dichlormethan zugefügt. Nach weiterem 30 min Rühren bei –23 °C wurde eine Lösung von 575 mg (2.26 mmol) Iod in 4 mL THF tropfenweise addiert. 10 min später wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, und 1 mL gesättigte K₂CO₃-Lösung wurde unter heftigem Rühren langsam hinzugegeben. Aufarbeitung nach Methode A lieferte 332.3 mg (74%) eines Gemisches von **24** und **25** im Verhältnis von 73:27 als farbloses Öl. **24:** ¹H-NMR: δ = 5.80 (s, 1H; CH), 2.17 (m, 4H; 2CH₂), 1.44–1.25 (m, 4H; 2CH₂), 1.00 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H; CH₃), 0.90 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 3H; CH₃); ¹³C-NMR: δ = 153.1, 73.6, 36.5, 30.5, 30.0, 22.3, 13.9, 11.8; IR (Film): ν̄ = 2961, 2930, 2872, 1462, 1377, 1244, 1142, 762, 668 cm^{–1}; MS (70 eV): m/z: 238 (25%, [M⁺]), 196 (15), 167 (10), 84 (8), 69 (100), 55 (40).

Eingegangen am 20. Januar 1993 [Z 5818]

- [1] Übersichtsartikel: a) J. F. Normant, A. Alexakis, *Synthesis* **1981**, 841; b) G. Zweifel, J. A. Miller, *Org. React.* **1984**, 32, 375; c) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 65; d) E. Negishi, T. Takahashi, *Synthesis* **1988**, 1; e) P. Knochel in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 865.
[2] I. Paterson, M. Gardner, *Tetrahedron* **1989**, 45, 5283.
[3] R. Baker, J. L. Castro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 378.

- [4] R. E. Ireland, T. K. Highsmith, L. D. Gegnas, J. L. Gleason, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5071.
[5] a) C. L. Rand, D. E. Van Horn, M. W. Moore, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4093; b) E. Negishi, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 2333; c) E. Negishi, D. E. Van Horn, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6639.
[6] D. E. Van Horn, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2252.
[7] a) P. Wipf, J. H. Smitrovich, C.-W. Moon, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3178; b) P. Wipf, *Synthesis*, **1993**, im Druck.
[8] Sämtliche Carbaluminierungen wurden bei –23 °C (Trockeneis/CCl₄-Bad) durchgeführt. Durch diese Vorgehensweise werden Schwierigkeiten vermieden, die durch das rasche Gefrieren des Wassers unter –30 °C entstehen. Alle Produkte wurden durch ihre ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.
[9] Wie die Ausbeuten der Abfangreaktionen zeigen, wird das intermediäre Vinylalan nicht von Wasserresten in der Reaktionsmischung hydrolysiert. In einem Kontrollversuch wurden anstelle von H₂O 1.5 Äquivalente D₂O bei der beschleunigten Methylaluminierung des Alkins **18** eingesetzt. Nach Zugabe des Alkins bei –23 °C, wurde die Reaktionsmischung 3 h bei 0 °C gerührt bevor das Abfangreagens (I₂) hinzugefügt wurde. Nur 3.4% der deuterierten Verbindung **i** wurden neben 66% des Iodids **ii** ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



- [10] TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl, TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TIPS = Triisopropylsilyl.
[11] M. Kobayashi, L. F. Valente, E. Negishi, *Synthesis* **1980**, 1034. Gemäß dieser Versuchsbeschreibung wird der Homoallylalkohol **14** durch Metallierung (*n*BuLi) des intermediären Vinyliodids und anschließende Umsetzung mit Propenoxid im Überschuss erhalten.
[12] K. Shibata, T. Aida, S. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1077.
[13] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99; b) S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, 9, 429; c) G. Erker, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 393.
[14] a) D. W. Harney, A. Meisters, T. Mole, *Aust. J. Chem.* **1974**, 27, 1639; b) A. Storr, K. Jones, A. W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3173.
[15] Verwandte Effekte von Wasser bei Organometall-Reagentien: a) D. E. Ward, Y. Gai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1851; b) M. Miyashita, M. Hoshino, A. Yoshikoshi, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6483; c) E. J. Corey, F. J. Hannon, N. W. Boaz, *Tetrahedron* **1989**, 45, 545.

Ein neuer Zugang zu wasserlöslichen Phosphanen mit *para*-sulfonierten Phenylsubstituenten – Kristallstruktur von P(C₆H₄-*p*-SO₃K)₃ · KCl · 0.5H₂O **

Von Oliver Herd, Klaus Peter Langhans, Othmar Stelzer*, Norbert Weferling und William S. Sheldrick

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Sulfonierte Triphenylphosphane haben seit dem Einsatz wasserlöslicher Rh^I-Komplexe von P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)₃ (tppts) als Katalysatoren bei der großtechnisch durchgeführten Hydroformylierung von Propen im Zweiphasensystem Wasser/organisches Lösungsmittel nach dem Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren zunehmend an Bedeutung gewonnen^[1, 2]. Aufgrund seiner extremen Wasserlöslichkeit kann der Rh-Katalysator [HRh(CO)(tppts)₃] auf einfache Weise von den hydrophoben Produkten abgetrennt und in den Prozeß zurückgeführt werden.

[*] Prof. Dr. O. Stelzer, O. Herd, K. P. Langhans
Fachbereich 9, Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal
Telefax: Int. + 202/439-2901

Dr. N. Weferling
Hoechst AG, Werk Knapsack
Prof. Dr. W. S. Sheldrick
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum

[**] Wasserlösliche Phosphane, 1. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.