

84%; 95% ee [1]). Die vereinigten sauren wäßrigen Phasen wurden alkalisch gemacht (10proz. wäßrige KOH) und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  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  $n\text{BuLi}$  (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  $-27^\circ\text{C}$  (Kryostat bei  $-30^\circ\text{C}$ ) 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:  $-27^\circ\text{C}$ ). Nach 30 min Röhren lieferte analoges Aufarbeiten wie bei a) beschrieben (S)-1 (2.98 g, 90% bezogen auf PhSH (86% bezogen auf 5); 89% ee).

Eingegangen am 26. Januar 1993 [Z 5833]

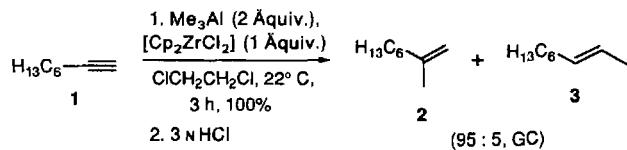
- [1] C. Fehr, I. Stempf, J. Galindo, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 7.
- [2] a) Zu enantioselektiven, durch Amine katalysierten Additionen von Alkoholen an Ketene siehe H. Pracejus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *634*, 9; H. Pracejus, 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. 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 Röhren von 5 mit einer äquimolaren Mischung aus dem Lithiumthiolat und (–)-4 in THF bei  $-60^\circ\text{C}$  (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  $\text{BnSH}$  oder  $n\text{BuSH}$  bei  $-70^\circ\text{C}$  und mit  $\text{PhOH}$ ,  $\text{MeOH}$  oder (–)-4 bei  $20^\circ\text{C}$ .
- [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 ähnlichen nucleophileren 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:  $\text{p}K_a = 6.96$ , Thiophenol:  $\text{p}K_a = 7.76$ ; 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  $n\text{BuSH}$  ( $\text{p}K_a = 12.4$ ); siehe B. Dmochovsky, 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<sup>[1]</sup>. Diese Methode wurde in neuerer Zeit z. B. zur Synthese von Teilstrukturen von Lophotoxin<sup>[2]</sup>, Macbecin<sup>[3]</sup> und FK-506<sup>[4]</sup> verwendet. Während die unkatalysierte Carbaluminierung nicht funktionalisierter Alkine selbst bei erhöhter Temperatur langsam ist, verläuft die Zirconium-katalysierte Variante<sup>[5]</sup> unter milden Bedingungen. Die Methylaluminierung von 1-Octin 1 in Gegenwart von einem Äqui-

valent  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  z. B. liefert nach 3 h bei  $22^\circ\text{C}$  ein 95:5-Gemisch von 2-Methyl-1-octen 2 und 2-Nonen 3<sup>[6]</sup>.



Bei Transmetallierungsreaktionen von Alkenylalananen<sup>[7]</sup> fanden wir nun, daß die Zugabe von ein bis zwei Äquivalenten Wasser zur Reaktionsmischung der Carbaluminierung zu einer beachtlichen Reaktionsbeschleunigung führt. Selbst bei  $-70^\circ\text{C}$  war die Methylaluminierung von 1-Hexin 4 in Gegenwart von 1.5 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}$  innerhalb von 10 min abgeschlossen!

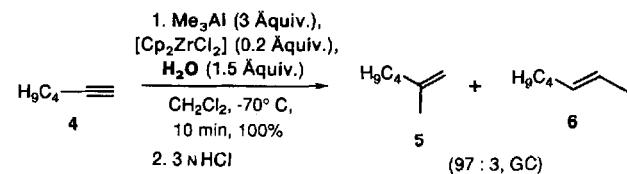


Tabelle 1 demonstriert den Anwendungsbereich dieses neuartigen Wassereffekts bei Carbaluminierungen<sup>[8]</sup>. Einer Lösung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Hexan oder Toluol wird erst  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  sowie  $\text{H}_2\text{O}$  und dann das Alkin 4 zugesetzt. Afsangen des in 10 min bei  $-23^\circ\text{C}$  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). Afsangen mit Propenoxid 12 ergab den Homoallylalkohol 13 in 80% Ausbeute (Nr. 3)<sup>[9]</sup>. 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. Silylthern<sup>[10]</sup> oder Hydroxygruppen, stört den Wassereffekt nicht. Die Methylaluminierung von 16 ist nach weniger als 10 min bei  $-23^\circ\text{C}$  abgeschlossen (Nr. 6). Für Propargyl- und Homopropargylalkohole sind jedoch erhöhte Temperaturen oder längere Reaktionszeiten erforderlich. Die Methylaluminierung von 18 ergibt nach 2 h bei  $-23^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$  und Afsangen mit Chlorameisensäureethylester den Ester 19 in 52% Ausbeute, 20 ergibt nach 18 h bei  $-23^\circ\text{C}$  und Hydrolyse den silylierten Methallylalkohol 21 in 61% Ausbeute (Nr. 7 bzw. 8). Die Umsetzung des Alkohols 22 mit 0.33 Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{Al}$ , gefolgt von Wasserbeschleunigter Carbaluminierung bei  $-23^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$  (1 h) und Afsangen mit  $\text{I}_2$  führt zum Alkenyliodid 23 in 85% Ausbeute (Nr. 9). Bei Abwesenheit von Wasser erfordert die Umwandlung von 22 zum Iodid 23 für den Carbaluminierungsschritt<sup>[5a]</sup> 12 h bei Raumtemperatur und ergibt eine beträchtlich niedrigere Ausbeute an Afsangprodukt (Nr. 10).

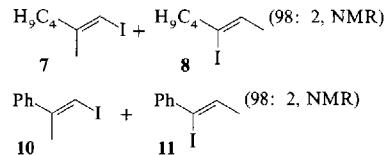
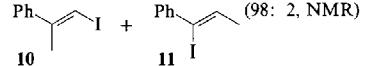
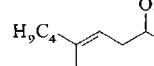
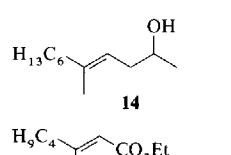
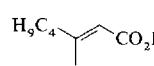
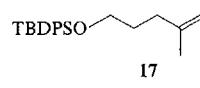
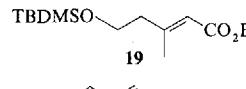
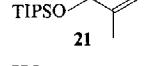
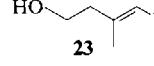
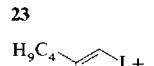
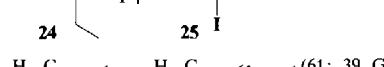
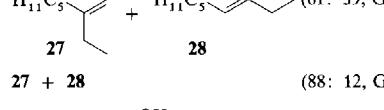
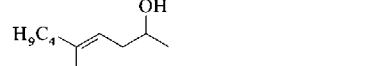
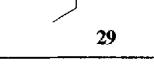
Die Standard-Methylaluminierung mit  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Gegenwart von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  liefert im allgemeinen recht zufriedenstellende Regioselektivitäten<sup>[5]</sup>. Sehr langsame Reaktionen und mäßige Regioselektivitäten werden jedoch bei der Carbaluminierung mit Alanen mit größeren Alkylgruppen, z. B. mit  $\text{Et}_3\text{Al}$ , 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	Trialkylalalan	Methode	Abfangreagens	Produkt	Ausb. [a] [%]	Lit.
1	4	Me <sub>3</sub> Al	A	I <sub>2</sub>		89	-
2	Ph <sub>2</sub> C≡ 9	Me <sub>3</sub> Al	C	I <sub>2</sub>		73	[6]
3	4	Me <sub>3</sub> Al	A			80 [b]	-
4	1	Me <sub>3</sub> Al	C	I <sub>2</sub> /12		87	[11]
5	4	Me <sub>3</sub> Al	A	ClCO <sub>2</sub> Et		67	-
6	TBDPSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C≡ 16	Me <sub>3</sub> Al	A	H <sub>2</sub> O		95	-
7	TBDMSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C≡ 18	Me <sub>3</sub> Al	A [c]	ClCO <sub>2</sub> Et		52	-
8	TIPSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C≡ 20	Me <sub>3</sub> Al	A [d]	H <sub>2</sub> O		61	-
9	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C≡ 22	Me <sub>3</sub> Al	A [e]	I <sub>2</sub>		85 [b]	-
10	22	Me <sub>3</sub> Al	C	I <sub>2</sub>		62 [b]	[5a]
11	4	Et <sub>3</sub> Al	B	I <sub>2</sub>		74	-
12	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C≡ 26	Et <sub>3</sub> Al	C	H <sub>2</sub> O		31	[12]
13	26	Et <sub>3</sub> Al	[(TPP)ZrCl <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> O		52	[12]
14	4	Et <sub>3</sub> Al	B	12		53	-

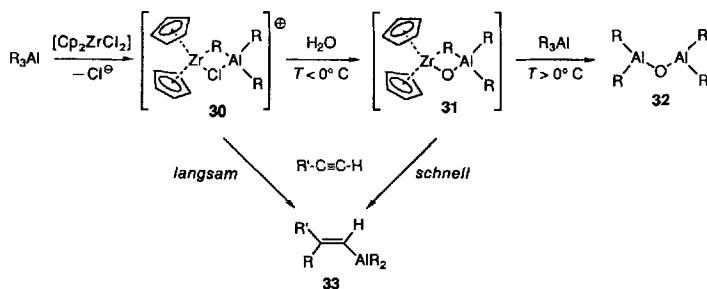
[a] Die Ausbeuten sind für die chromatographisch gereinigten Produkte bezogen auf das eingesetzte Alkin angegeben. [b] 8 % Regioisomer laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. [c] Carbaluminierung in Gegenwart von 1 Äquiv. [Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>], 2 h bei -23 °C → 20 °C. [d] Carbaluminierung in Gegenwart von 1 Äquiv. [Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>], 18 h bei -23 °C. [e] Der Alkohol wird mit 0.33 Äquiv. Me<sub>3</sub>Al vorbehandelt; Carbaluminierung 1 h bei -23 °C → 20 °C.

30 min bei -23 °C lieferte das Abfangen der Alkenylaluminiumverbindung mit I<sub>2</sub> 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<sup>IV</sup>-Komplexes von Tetraphenylporphyrin (TPP), [(TPP)ZrCl<sub>2</sub>], anstelle von [Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] wurde die Umsatzzahl von **26** mit Et<sub>3</sub>Al 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 Unterschüßisomers (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 H<sub>2</sub>S, Alkohole, Silanole, Diphenylborinsäure (Ph<sub>2</sub>BOH) 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)<sub>x</sub>, MAO) zurückzuführen, das ein sehr bekannter, hochaktiver Cokatalysator bei Polymerisationen von  $\alpha$ -Olefinen ist<sup>[13, 14]</sup>. Unabhängig hergestellte Methylalumoxane wiesen keinen beschleunigenden Effekt bei Tieftemperatur-Carbaluminierungen auf. Wird nämlich die gelbliche Reaktionsmischung, die man nach der Zugabe von [Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] und H<sub>2</sub>O zu Trialkylalalen erhält, von -23 °C auf Raumtemperatur erwärmt, wobei vermutlich das Alkylalumoxan **32** gebildet wird, so wird ein Medium mit stark verringelter 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<sup>[1,5]</sup>.

### 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)  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  in 12 mL Dichlormethan wurden bei –23 °C unter kräftigem Rühren langsam 90  $\mu\text{L}$  (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  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung wurde unter heftigem Rühren langsam hinzugegeben. Nach 15 min fügte man 2 g  $\text{MgSO}_4$  hinzu, filtrierte und schüttete mit Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter verminderter Druck eingeengt und an Kieselgel chromatographiert (Petrolether). 641.9 mg (89%) **7** wurden als farbloses Öl erhalten. **7**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C):  $\delta$  = 5.85 (s, 1 H;  $\text{CH}$ ), 2.20 ( $t$ ,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.2 Hz, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.44–1.37 (m, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 1.33–1.22 (m, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 0.89 ( $t$ ,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.3 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C):  $\delta$  = 148.4, 74.4, 39.4, 29.9, 23.8, 22.2, 13.9; IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2930, 2870, 2859, 1617, 1456, 1377, 1267, 1142, 764, 668  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  224 (20%,  $[\text{M}^+]$ ), 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)  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  in 12 mL Dichlormethan wurden bei –23 °C unter kräftigem Rühren langsam 56  $\mu\text{L}$  (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  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -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**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 5.80 (s, 1 H;  $\text{CH}$ ), 2.17 (m, 4 H;  $2\text{CH}_2$ ), 1.44–1.25 (m, 4 H;  $2\text{CH}_2$ ), 1.00 ( $t$ ,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.6 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.90 ( $t$ ,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.1 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 153.1, 73.6, 36.5, 30.5, 30.0, 22.3, 13.9, 11.8; IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2961, 2930, 2872, 1462, 1377, 1244, 1142, 762, 668  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$ : 238 (25%,  $[\text{M}^+]$ ), 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/CCl<sub>4</sub>-Bad) durchgeführt. Durch diese Vorgehensweise werden Schwierigkeiten vermieden, die durch das rasche Gefrieren des Wassers unter –30 °C entstehen. Alle Produkte wurden durch ihre  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und Massenspektren charakterisiert.  
 [9] Wie die Ausbeuten der Abfangreaktionen zeigen, wird das intermedäre Vinylalan nicht von Wasserresten in der Reaktionsmischung hydrolysiert. In einem Kontrollversuch wurden anstelle von  $\text{H}_2\text{O}$  1.5 Äquivalente  $\text{D}_2\text{O}$  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 ( $\text{I}_2$ ) hinzugefügt wurde. Nur 3.4% der deuterierten Verbindung **i** wurden neben 66% des Iodids **ii**  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen.



- [10] TBDSO = *tert*-Butyldiphenylsilyl, TBDMs = *tert*-Butyldimethylsilyl, TIPS = Triisopropylsilyl.  
 [11] M. Kobayashi, L. F. Valente, E. Negishi, *Synthesis* **1980**, 1034. Gemäß dieser Versuchsbeschreibung wird der Homoallylkohol **14** durch Metallierung (*nBuLi*) des intermedären Vinyliodids und anschließende Umsetzung mit Propenoxid im Überschub 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*-sulfonierte Phenylsubstituenten – Kristallstruktur von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-SO}_3\text{K})_3 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}^{**}$

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<sup>I</sup>-Komplexe von  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na})_3$  (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<sup>[1, 2]</sup>. Aufgrund seiner extremen Wasserlöslichkeit kann der Rh-Katalysator  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{tppts})_3]$  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.