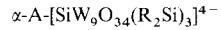


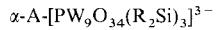
## Rationelle Synthese der gemischten Organosilylderivate $\alpha$ -A-[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(tBuSiO)<sub>3</sub>(RSi)]<sup>3-</sup> und $\alpha$ -B-[AsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>(tBuSiO)<sub>3</sub>(HSi)]<sup>3-</sup> aus dreifach ungesättigten Polyoxowolframaten\*\*

Agnès Mazeaud, Najib Ammari, Francis Robert und René Thouvenot\*

Man geht davon aus, daß derivatisierte Polyoxometallate eine zunehmend größere Rolle in der Katalyse, der Chemotherapie und der Molekülchemie spielen werden<sup>[1]</sup>. Besonders Heteropolyoxometallate mit einer am Oxometallrückgrat verankerten organischen, organometalloiden oder metallorganischen Gruppe sind attraktive Ausgangsverbindungen für die Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien. Sie waren unter den allersten beschriebenen metallorganischen Derivaten der Polyoxometallate<sup>[2, 3a, b, 4a]</sup>. Eine Anzahl Organozinnderivate des Lindqvist<sup>[5]</sup>, Keggin<sup>[3, 4]</sup> und Dawson-Strukturtyps<sup>[4]</sup> sind jetzt charakterisiert worden. Organosiliciumderivate sind vergleichsweise wenig beachtet worden. Jedoch sind Derivate des Keggin-Typs der allgemeinen Formel [SiW<sub>11</sub>O<sub>40</sub>(RSi)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> (R = Et, CH=CH<sub>2</sub>, N≡N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Ph, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) beschrieben worden, in denen eine (RSi)<sub>2</sub>O<sup>4+</sup>-Einheit eine WO<sup>4+</sup>-Einheit ersetzt<sup>[3a, 6]</sup>. Wir untersuchen gegenwärtig die Reaktionen der Chlorsilane mit dreifach ungesättigten Polyoxowolframaten<sup>[7]</sup>. Unter Phasentransfer-Bedingungen reagieren Dichlorsilane mit  $\alpha$ -A-[XW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>n-</sup>-Ionen (X = Si, n = 10; X = P, n = 9) zu den Ionen **1** bzw. **2**, welche durch Mehrkern-

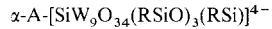


**1a**: R = Me, **1b**: R = Ph

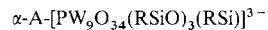


**2a**: R = Me, **2b**: R = Ph

NMR-Spektroskopie charakterisiert worden sind<sup>[7a]</sup>. Die vorgeschlagene Struktur mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie ist durch Röntgenstrukturanalyse von (nBu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>**1a** bestätigt worden<sup>[7c]</sup>. Unter ähnlichen Bedingungen führen Reaktionen mit Trichlorsilanen zu den Ionen **3** bzw. **4**. Die nach einer sorgfältigen Mehrkern-



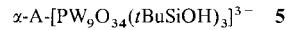
**3a**: R = H, **3b**: R = Me, **3c**: R = Et, **3d**: R = nBu



**4a**: R = H, **4b**: R = Me, **4c**: R = Et, **4d**: R = nBu

NMR-Studie vorgeschlagene Struktur mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie von **3a**<sup>[7b]</sup> ist durch die Röntgenstrukturanalyse von  $\alpha$ -A-(nBu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**3c** bestätigt worden<sup>[7c]</sup>. Diese Studien sind nun auf einige andere Chlorsilane, z.B. tBuSiCl<sub>3</sub> und andere dreifach reaktive Polyoxowolframate, z.B.  $\alpha$ -B-[HAsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>]<sup>8-</sup> ausgedehnt worden.

Während nBuSiCl<sub>3</sub> mit  $\alpha$ -A-[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>-Ionen zu **4d** reagiert, ergibt die analoge Reaktion mit tBuSiCl<sub>3</sub> vermutlich wegen sterischer Überbeanspruchung nur **5**. Auf ähnlichem Weg



ist **7** durch Reaktion von tBuSiCl<sub>3</sub> mit  $\alpha$ -B-[HAsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>]<sup>8-</sup>-Ionen erhalten worden. Die Ionen **5** und **7** sind kristallographisch

in Form ihrer Tetrabutylammoniumsalze charakterisiert worden<sup>[8]</sup>. Beide sind ungefähr C<sub>3v</sub>-symmetrisch und die Polyoxowolframatgerüste weisen dieselben Strukturen wie in den Reaktanten auf<sup>[9]</sup>. Jede der drei chemisch gleichwertigen tBuSi(OH)-Einheiten ist über zwei W-O-Si-Brücken mit dem Polyoxowolframatgerüst verknüpft (Abb. 1). Der Unterschied in

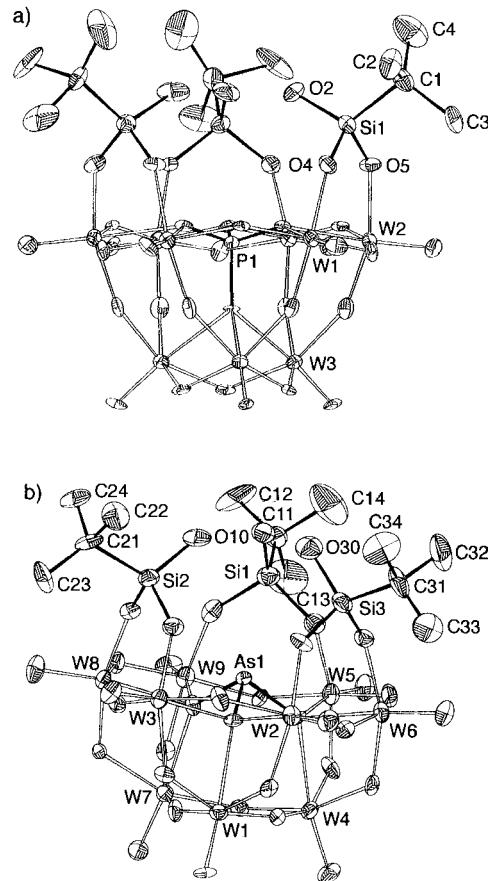
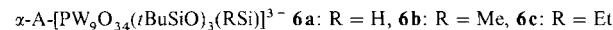


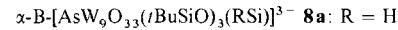
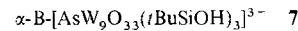
Abb. 1. a) Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (jeweils Durchschnittswerte): W-O<sub>term</sub> 1.67, W-O(W) (gemeinsame Ecke) 1.90, W-O(W) (gemeinsame Kante) 1.92, W-O(Si) 1.92, W-O(P) 2.36, Si-O(W) 1.64, Si-O(H) 1.68; W-O-Si 138.2, W-O-W (gemeinsame Ecke) 152.1, W-O-W (gemeinsame Kante) 122.6; b) Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (jeweils Durchschnittswerte): W-O<sub>term</sub> 1.69, W-O(W) (gemeinsame Ecke) 1.90, W-O(W) (gemeinsame Kante) 1.91, W-O(Si) 1.88, W-O(As) 2.34, Si-O(W) 1.66, Si-O(H) 1.63; W-O-Si 139.8, W-O-W (gemeinsame Ecke) 152.3, W-O-W (gemeinsame Kante) 122.6.

der Zusammensetzung zwischen den Organosilicium- und den Organozinnderivaten, z.B. **4** gegenüber  $[\{\alpha\text{-A-(PW}_9\text{O}_{34})\}_2\text{(PhSnOH)}_3]$ <sup>9-</sup><sup>[3d]</sup> oder  $[\{\beta\text{-A-(PW}_9\text{O}_{34})\}_2\text{(PhSnOH)}]$ <sup>12-</sup><sup>[4b]</sup> kann auf die unterschiedlichen Koordinationspräferenzen von Si und Sn zurückgeführt werden. <sup>29</sup>Si- und <sup>183</sup>W-NMR-Spektren zufolge bleiben die Strukturen von **5** und **7** in Lösung erhalten (Tabelle 1 und 2).

**5** und **7**, die „offene“ Strukturen aufweisen, reagieren glatt mit RSiCl<sub>3</sub> in DMF zu **6** bzw. **8**. Im ersten Fall ist die Reaktion



**6d**: R = CH=CH<sub>2</sub>,  
**6e**: R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl



\* Dr. R. Thouvenot, A. Mazeaud, Dr. N. Ammari, F. Robert  
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition  
URA CNRS 419, case 42, Université Pierre et Marie Curie  
4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)  
Telefax: Int. + 33/44273841  
E-mail: rth@ccr.jussieu.fr

\*\* Diese Arbeit wurde durch das Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt.

Tabelle 1. NMR-Daten von **5** und **6a–e** (Lösungsmittel: DMF/[D<sub>6</sub>]DMSO).

	$\delta$ <sup>31</sup> P	$\delta$ <sup>29</sup> Si		$\delta$ <sup>183</sup> W [a]	
	<i>t</i> BuSi [b]	RSi [c]	3 W [d]	6 W [e]	
<b>5</b>	–15.9	–46.42	–	–81.2	–156.4
<b>6a</b>	–16.91	–59.06 <sup>3</sup> J <sub>Si-H</sub> = 3.8 Hz [f]	–96.86 <sup>1</sup> J <sub>Si-H</sub> = 299.7 Hz	–77.8	–153.7
<b>6b</b>	–16.8	–60.16	–80.08 <sup>2</sup> J <sub>Si-H</sub> = 8.8 Hz	–80.0	–154.5
<b>6c</b>	–16.78	–60.21	–80.24	–78.0	–155.7
<b>6d</b>	–16.74	–59.63	–94.12	–78.7	–155.5
<b>6e</b>	–17	–60.07	<sup>1</sup> J <sub>Si-H</sub> = 9.7 Hz –81.90	–77.9	–155.9

[a] Wolfram-Wolfram-Kopplung ca. 22 Hz. [b] Komplexes Multiplett (<sup>3</sup>J<sub>Si-H</sub> ca. 6.7 Hz); Wolfram-Satellitensignale in den protonenentkoppelten Spektren (<sup>2</sup>J<sub>Si-W</sub> ca. 7 Hz). [c] In Abhängigkeit von R mehr oder weniger komplexes Multiplett: **6a** Dublett, **6b** Quartett, **6d** Pseudoquintett. [d] Dublett (<sup>2</sup>J<sub>P-W</sub>) ca. 1 Hz. [e] Dublett (<sup>2</sup>J<sub>P-W</sub>) ca. 1.6 Hz. [f] Dublett im selektiv entkoppelten Spektrum (Kopplung mit HSi).

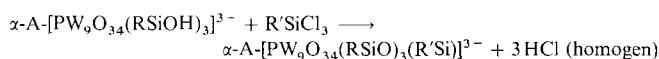
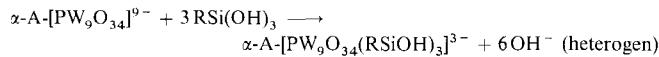
Tabelle 2. NMR-Daten von **7** und **8a** (Lösungsmittel: DMF/[D<sub>6</sub>]DMSO).

	$\delta$ <sup>29</sup> Si		$\delta$ <sup>183</sup> W [a]	
	<i>t</i> BuSi [b]	RSi	3 W	6 W
<b>7</b>	–44.56	–	–127.1	–132.7
<b>8a</b>	–55.51 <sup>1</sup> J <sub>Si-H</sub> = 308.8 Hz	–90.66 (d)	–125.3	–136.4

[a] Wolfram-Wolfram-Kopplung ca. 9 Hz. [b] Komplexes Multiplett (<sup>3</sup>J<sub>Si-H</sub> ca. 6.7 Hz); Wolfram-Satellitensignale in den protonenentkoppelten Spektren (<sup>2</sup>J<sub>Si-W</sub> ca. 9.5 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt worden, wobei festgestellt wurde, daß die Reaktivität von RSiCl<sub>3</sub> in der Reihenfolge H > Me > Et abnimmt. Die Ionen **6** und **8** sind durch Mehrkern-NMR-Spektroskopie charakterisiert worden (Tabelle 1 und 2). **6a** ist ein typisches Beispiel. Dessen <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum in Lösung weist zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1 (Abb. 2) auf. Das niederfrequente Dublett (1 Si,  $\delta$  = –96.86, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 299.7 Hz) wird dem Siliciumzentrum der überdachenden HSi-Gruppe zugeordnet, und das hochfrequente Signal (3 Si,  $\delta$  = –59.06) erscheint infolge der Kopplung mit den 9 Protonen der *t*Bu-Gruppe (<sup>3</sup>J<sub>Si-H</sub> ca. 6.7 Hz) und dem einen H-Atom der überdachenden HSi-Gruppe als ein schlecht aufgelöstes Multiplett: Im selektiv entkoppelten Spektrum erscheint dieses Signal als Dublett (<sup>3</sup>J<sub>Si-H</sub> = 3.8 Hz) (Abb. 2 b). Wolfram-Satellitensignale treten in der Nähe des hochfrequenten Signals im protonenentkoppelten Spektrum auf (<sup>2</sup>J<sub>Si-W</sub> ca. 7 Hz). Das <sup>183</sup>W-NMR-Spektrum von **6a** zeigt zwei Signale im Verhältnis 2:1 und eine gegenseitige Kopplung <sup>2</sup>J<sub>W-W</sub> von ca. 22 Hz (Abb. 3); zusätzlich wird jede Linie infolge der Kopplung mit dem Phosphoratom in ein Dublett aufgespalten (<sup>2</sup>J<sub>P-W</sub> ca. 1.6 bzw. 1 Hz). Insgesamt sind diese Daten konsistent mit einer „geschlossenen“ Struktur mit *C<sub>3v</sub>*-Symmetrie, ähnlich der von **3**<sup>[7b]</sup>.

Die Charakterisierung von **5** und **7** und die Bildung von **6** und **8** aus **5** bzw. **7** unterstützen den in Schema 1 gezeigten Reaktionsverlauf der Trichlorsilane mit dreifach ungesättigten Polyoxowolframaten.



Schema 1.

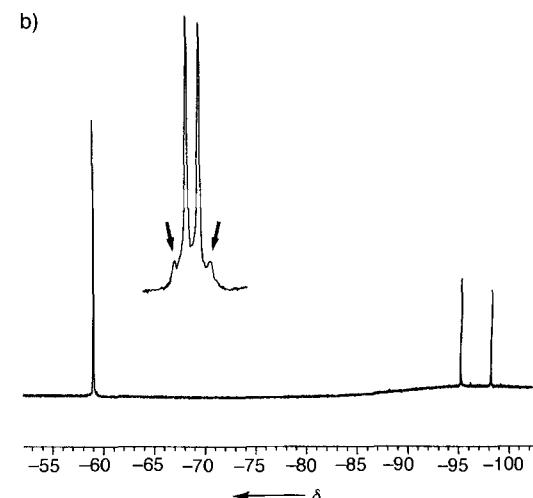
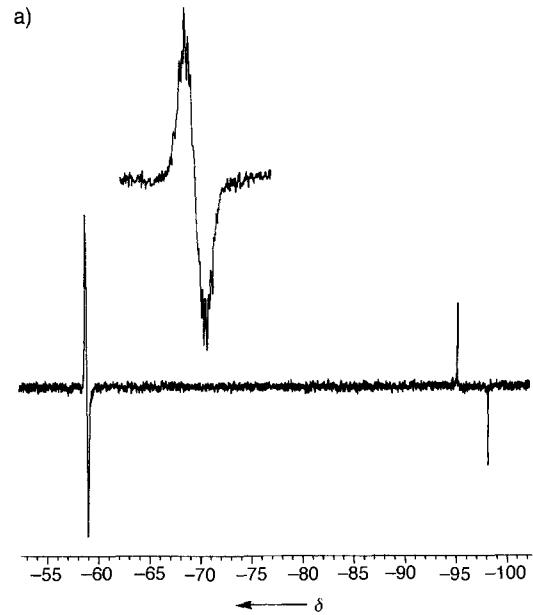


Abb. 2. <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren (99.4 MHz) von **6a**. a) Protonengekoppeltes INEPT-Spektrum mit Abszissenspreizung des hochfrequenten *t*BuSi-Signales. b) Umgekehrte gepulstes, selektiv entkoppeltes Spektrum mit Abszissenspreizung des hochfrequenten *t*BuSi-Signals, das die Wolfram-Satellitensignale (Pfeile) zeigt.

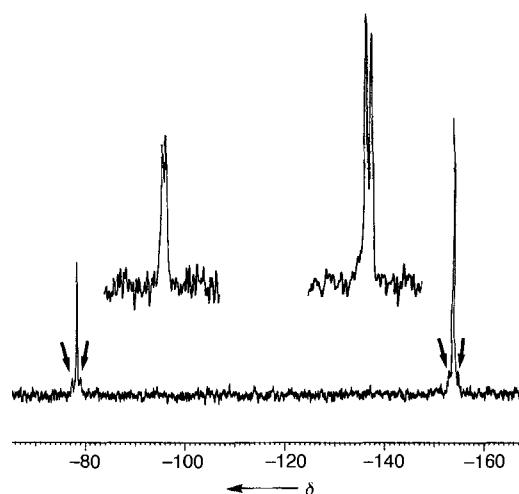


Abb. 3. <sup>183</sup>W-NMR-Spektrum (12.5 MHz) von **6a**. Wolfram-Satellitensignale sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die Abszissenspreizungen (nach Steigerung der Auflösung) zeigen eindeutig die Dublett-Struktur infolge der <sup>2</sup>J<sub>W-P</sub>-Kopplungen.

Diese Ergebnisse eröffnen neue Aussichten in der Chemie der Organosiliciumderivate der Polyoxowolframate. Tatsächlich könnte der Aufbau eines Netzes miteinander verbundener Polyoxometallate durch Reaktion von „offenen“ Molekülen wie z.B. **5** und **7**, mit Polysilanen erreicht werden. Diese Reaktionen sind Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

#### Experimentelles

(*n*Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>**5** · 0.5 MeCN: Zu einer gut gerührten Suspension  $\alpha$ -A-K<sub>9</sub>[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>] · 16H<sub>2</sub>O [10a] (10 g, 3.48 mmol) in trockenem MeCN (200 mL) wurden festes *n*Bu<sub>4</sub>NBr (6 g, 18.6 mmol) und dann *t*BuSiCl<sub>3</sub> (2.1 g, 10.1 mmol) unter Argon gegeben; die Mischung wurde über Nacht bei 0 °C gerührt. Nach Abtrennung des weißen Feststoffs (KCl + KBr) bildeten sich weiße Kristalle von (*n*Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>**5** bei langsamem Verdampfen des Lösungsmittels in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur. Das Rohprodukt wurde aus MeCN umkristallisiert. Ausbeute 7.8 g (67%). **7** wurde auf ähnlichen Wege in 60% Ausbeute aus  $\alpha$ -B-K<sub>8</sub>[HAsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>] · xH<sub>2</sub>O erhalten [10b].

(*n*Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>**6a**: **5** (3 g, 0.91 mmol) wurde in trockenem DMF (10 mL) unter Argon gelöst und HSiCl<sub>3</sub> (0.2 mL, 2 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann stehengelassen. Weiße Kristalle von (*n*Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>**6a** bildeten sich innerhalb einiger Tage. Ausbeute: 1.43 g (70%). **6b**–**e** wurden auf ähnlichen Weg aus MeSiCl<sub>3</sub>, EtSiCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHSiCl<sub>3</sub> bzw. CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> erhalten und **8a** wurde durch Reaktion von HSiCl<sub>3</sub> mit **7** auf ähnliche Weise hergestellt.

Eingegangen am 5. März 1996 [Z 8897]

**Stichworte:** NMR-Spektroskopie · Polyoxometallate · Siliciumverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [2] R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6772.
- [3] a) W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 759; b) W. H. Knoth, *ibid.* **1979**, *101*, 2211; c) P. J. Domaille, W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 818; d) W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. D. Farlee, *Organometallics* **1985**, *4*, 62.
- [4] a) F. Zonneville, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2731; b) F. Xin, M. T. Pope, *Organometallics* **1994**, *13*, 4881.
- [5] B. Krebs, R. Klein in *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994, S. 41.
- [6] P. Judeinstein, C. Deprun, L. Nadjo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1991.
- [7] a) N. Ammari, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1993; b) N. Ammari, G. Hervé, R. Thouvenot, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 607; c) N. Ammari, F. Robert, R. Thouvenot, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Kristalldaten von (*n*Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>**5** · 0.5 MeCN: rhomboedrisch, Raumgruppe R3c,  $M_r = 3284.16$  g,  $Z = 6$ ,  $a = b = 22.420(2)$ ,  $c = 35.807(8)$  Å,  $V = 15.586(82)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.10$  g cm<sup>-3</sup>,  $1 < \theta < 25$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 102.5$  cm<sup>-1</sup>; 3042 unabhängige Reflexe wurden gesammelt, 348 Parameter verfeinert;  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.046$  ( $w = 1.0$ ) für 1861 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ . Kristalldaten von (*n*Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>**7**: monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $M_r = 3291.6$  g,  $Z = 4$ ,  $a = 14.518(5)$ ,  $b = 27.017(7)$ ,  $c = 26.626(7)$  Å,  $\beta = 96.51(2)$ ,  $V = 10.376(29)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.11$  g cm<sup>-3</sup>,  $1 < \theta < 25$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 105.7$  cm<sup>-1</sup>; 18132 unabhängige Reflexe wurden gesammelt, 1011 Parameter verfeinert;  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.064$  ( $w = 1.0$ ) für 5308 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ . Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst; abschließende Verfeinerungen wurden mit anisotropischen thermischen Parametern für alle Atome außer dem MeCN-Molekül im (*n*Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>**5** · 0.5 MeCN ausgeführt; Wasserstoffatome wurden nicht einbezogen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-391005 und -391006 angefordert werden.
- [9] **5** wird auch ausgehend von  $\beta$ -A-Na<sub>8</sub>[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>] · xH<sub>2</sub>O erhalten: R. Massart, R. Contant, J.-M. Fruchart, J.-P. Ciabriani, M. Fournier, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2916. Für den vorliegenden Fall bedeutet dies eine  $\beta \rightarrow \alpha$ -Isomerisierung des Wolframatphosphatgerüsts während der Reaktion.
- [10] a) R. Contant, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 568; b)  $\alpha$ -B-K<sub>8</sub>[HAsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>] · xH<sub>2</sub>O wurde nach der Vorschrift hergestellt, welche für  $\alpha$ -B-Na<sub>8</sub>[HAsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>] · xH<sub>2</sub>O beschrieben wurde, ausgenommen, daß KCl zu der Lösung vor der Kristallisation des Natriumsalzes hinzugefügt wurde: M. Leyrie, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, 1984.

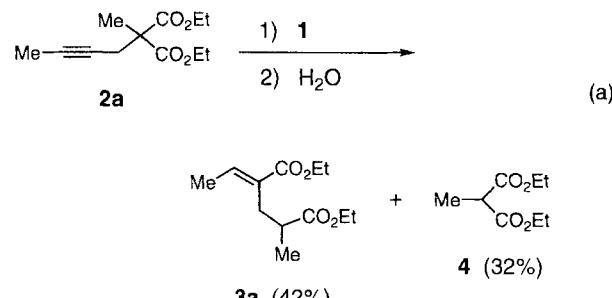
#### Reaktion von $\beta$ , $\gamma$ - und $\gamma$ , $\delta$ -ungesättigten Estern mit dem Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub>/2*i*PrMgCl-Reagens: Bildung von $\beta$ -titanierten Estern, $\beta$ -titanierten Cyclobutanonen oder Acyltitan-Verbindungen

Aleksandr Kasatkin, Takanori Yamazaki und Fumie Sato\*

Kürzlich haben wir gefunden, daß substituierte Allylmalonsäureester durch Behandlung mit dem Komplex **1**, der leicht in situ aus Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> und zwei Äquivalenten *i*PrMgCl zugänglich ist, desalyliert werden<sup>[1]</sup>. Dies eröffnet die Möglichkeit, einen Allylrest als Schutzgruppe für das acide Proton in substituierten Malonsäureestern zu nutzen<sup>[2]</sup>. Plausibler Mechanismus der Desalylierung ist ein Ligandenaustausch des in **1** koordinierten Propens mit der olefinischen Einheit des Substrats und die nachfolgende  $\beta$ -Eliminierung des Malonsäure-Carbonions.



Wegen dieser Ergebnisse erwarteten wir, daß die Reaktion von **1** mit substituierten Propargylmalonsäureestern **2** zur Abspaltung der Propargylgruppe führen würde<sup>[3]</sup>. Behandlung von 2-Butinyl(methyl)malonsäurediethylester **2a** mit **1** und anschließender Hydrolyse lieferte jedoch den Ester **3a** mit olefinischem Grundgerüst neben dem erwarteten entschützten Produkt **4** ([Gl. (a)] und Beispiel 1 in Tabelle 1). Ebenso erhielten wir aus



den Methyl(propargyl)malonsäurediethylestern **2b**, **c** Mischungen aus **4** und den  $\alpha$ -Alkylidenglutaräurediethylestern **3b**, **c** (Beispiele 2 und 3 in Tabelle 1). Diese neue reduktive Umlagerung von Propargylmalonsäureestern in  $\alpha$ -Alkylidenglutaräureester kann mit dem in Schema 1 gezeigten Mechanismus erklärt werden. Durch intramolekulare Carbonyladdition des aus **1** und **2** gebildeten Titanacyclopren-Intermediats **5**<sup>[4]</sup>, entsteht **6**; Eliminierung des Titan-Enolats führt zur Spaltung des Cyclobutanrings und liefert **7**. Daß die Reaktion über die Alkenyltitan-Verbindung **7** verläuft, wurde durch Deuterolyse bestätigt; wir erhielten doppelt deuteriertes **3a** mit einem Deuteriumgehalt > 95% sowohl in der Alkenyl- als auch in den  $\alpha$ -Positionen (Beispiel 1 in Tabelle 1). Obwohl die Ausbeuten an **3** nur mäßig waren, ist die Methode sowohl wegen des hohen synthetischen Nutzens als auch aufgrund der guten Zugänglichkeit

[\*] Prof. F. Sato, Dr. A. Kasatkin<sup>[+]</sup>, T. Yamazaki  
Department of Biomolecular Engineering  
Tokyo Institute of Technology  
4259 Nagatsuta-cho  
Midori-ku Yokohama, Kanagawa 226 (Japan)  
Telefax: Int. + 45/924-5826  
E-mail: fsato@bio.titech.ac.jp

[+] Beurlaubt vom Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Science.