

Die Beschleunigung von Mehrfachreaktionen durch einen einzigen Katalysator ist von großer Bedeutung. In einigen sequenziellen Reaktionen sind Katalysatoren in mehr als einer Umsetzung wirksam,<sup>[14–18]</sup> doch wird in jedem Schritt nur eine Reaktion durchgeführt, und deshalb brauchen die Katalysatoren nicht mehrere Reaktionen gleichzeitig zu katalysieren. Bei der parallelen Erkennung dagegen müssen die Katalysatoren simultan ablaufende Reaktionen gezielt fördern. Da jedoch viele Katalysatoren verfügbar sind, die mehrere Arten von Reaktionen aktivieren können, sollte das Konzept der parallelen Erkennung eine Vielzahl von Anwendungen finden, wenn die Reaktionsbedingungen geeignet gewählt werden.

## Experimentelles

Intermolekulare parallele Erkennung [Gl. (8)] (allgemeine Vorschrift): Zu einer Lösung von **1** (31 mg, 0.05 mmol) in Dichlormethan (3 mL) wurde bei –78 °C eine Lösung von **2** (2.5 mmol) und **3** (0.5 mmol) in Dichlormethan (2 mL) gegeben. Anschließend wurden **4** (0.5 mmol) und **5** (0.65 mmol) in Dichlormethan (2 mL) hinzugefügt. Nach 4 h Rühren wurde Wasser (2 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde gaschromatographisch analysiert.

Intramolekulare parallele Erkennung [Gl. (9)] (repräsentative Vorschrift): Zu einer Lösung von **1** (122 mg, 0.2 mmol) und Ketoacetal **8** (122 mg, 0.55 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wurde bei –78 °C eine Lösung von **4** (101 mg, 0.5 mmol) und **5a** (384 mg, 2.0 mmol) in Dichlormethan (2 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 7 h gerührt. Anschließend wurde Wasser hinzugefügt, mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert (8/1 Hexan/Ethylacetat). Die erhaltene Verbindung **9** (210 mg, 82 %) wurde in einer Lösung aus HF/CH<sub>3</sub>CN bei Raumtemperatur 7 h gerührt. Nach Standardaufarbeitung und Säulenchromatographie erhielt man quantitativ das desilylierte Produkt (Ethyl-8-benzoyl-3-hydroxy-7-methoxy-3-phenyloctanoat): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.42–1.82 (m, 6H, 3CH<sub>2</sub>), 2.77–3.24 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 3.25, 3.26 (1:1-Diastereomerengemisch, s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.78 (m, 1H, CH), 4.00 (q, 2H, J = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.40 (br., 1H, OH), 7.20–7.57 (m, 8H<sub>arom</sub>), 7.91 (m, 2H<sub>arom</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ<sup>[19]</sup> = 13.85, 19.01 (19.07), 34.25 (34.35), 42.99 (43.06), 45.28 (45.33), 57.11, 60.62, 74.88, 77.28, 124.92, 126.67, 128.05 (128.08), 128.47, 132.98, 137.18, 145.15, 145.19, 172.77, 198.90; HRMS: ber. für C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub> [(M+1)+] 399.2171, gef. 399.2188; C,H-Analyse ber. für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>: C 72.34, H 7.59; gef.: C 72.39, H 7.34.

**11**: <sup>1</sup>H-NMR<sup>[20]</sup> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (s, 9H, *t*Bu), 1.12 (s, 9H, *t*Bu), 1.24 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.65–1.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.54–2.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.24 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.89–3.93 (m, 1H, CH), 4.08 (q, 2H, J = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –2.08 (–1.96),<sup>[19]</sup> 14.16, 18.05, 25.75, 26.08, 27.40, 42.34, 44.30, 47.10, 48.57, 56.58, 60.08, 73.99, 74.46, 170.94, 214.16; HRMS: ber. für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>Si [(M–CH<sub>3</sub>)+] 387.2567, gef. 387.2558; C,H-Analyse ber. für C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>Si: C 62.64, H 10.51; gef.: C 62.87, H 10.68.

**12**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.84 (s, 9H, *t*Bu), 1.24 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.87–2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.28 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.09 (q, 2H, J = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.61 (t, 1H, J = 5.0 Hz, CH); C,H-Analyse ber. für C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>Si: C 57.45, H 10.24; gef.: C 57.02, H 9.89.

Eingegangen am 24. Juni,  
veränderte Fassung am 16. September 1997 [Z10595/10596]

**Stichwörter:** Aldolreaktionen • Carbonyldifferenzierung • Chemo-selektivität • Eintopfreaktionen • Zinn

- [1] G. H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 831.
- [2] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131.
- [3] Themenhefte: *Chem. Rev.* **1996**, 96 (1); *Tetrahedron* **1996**, 52 (35).
- [4] Mori et al. berichteten über eine analoge Erkennung von unterschiedlichen Aldehyden, nicht aber von unterschiedlichen funktionellen Gruppen durch Ketensilylacetal und Trimethylsilylcyano: A. Mori, H. Ohno, S. Inoue, *Chem. Lett.* **1992**, 631. Eine weitere wichtige Anwendung wäre die parallele kinetische Racematspaltung, wenn Enantiomere als unterschiedliche Substrate betrachtet werden: J. Brandt, C. Jochum, I. Ugi, *Tetrahedron* **1977**, 33, 1353; E. Vedejs, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2584.
- [5] J. Chen, K. Sakamoto, A. Orita, J. Otera, *Synlett* **1996**, 877.
- [6] Reaktionsbedingungen: **2a:3a:4:1** = 1.0:1.0:1.3:0.1; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –78 °C, 2 h; Ausbeute an isoliertem Produkt: 91 %.
- [7] Reaktionsbedingungen: **2a:3a:5a:1** = 1.0:1.0:1.3:0.1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –78 °C, 5 h; Ausbeute an isoliertem Produkt: 63 %.
- [8] Reaktionsbedingungen: **2:3:4:5:1** = 5.0:1.0:1.0:1.3:0.1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –78 °C, 4 h. Es ist entscheidend, **2** im Überschuss zu verwenden, um **4** so schnell wie möglich zu verbrauchen. Der Katalysator wird sonst während der Reaktion unweigerlich zerstört, was zu niedrigen Ausbeuten an **7** führt.
- [9] Reaktionsbedingungen: **8:4:5a:1** = 1.1:1.0:4.0:0.4 bzw. **10:4:5b:1** = 1.0:1.0:4.0:0.3; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –78 °C, 7 h. Die Ausbeuten an isoliertem Produkt wurden nach säulenchromatographischer Reinigung bestimmt.
- [10] Nach Abspaltung von TBS (HF/CH<sub>3</sub>CN) in Form des tertiären Alkohols bestimmt.
- [11] T. Sato, J. Otera, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 901.
- [12] J. Otera, N. Dan-oh, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5307.
- [13] J. Otera, J. Chen, *Synlett* **1996**, 321.
- [14] Übersichtsartikel: A. Heumann, M. Réglér, *Tetrahedron* **1996**, 52, 9289.
- [15] R. Grigg, R. Rasul, J. Redpath, D. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4609.
- [16] L. F. Tietze, K. Heitmann, T. Raschke, *Synlett* **1997**, 35.
- [17] K. Mikami, S. Matsukawa, M. Nagashima, H. Funabashi, H. Morishima, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 579.
- [18] A. Kojima, S. Honzawa, C. D. J. Boden, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3455.
- [19] Die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Diastereomere sind in runden Klammern angegeben.
- [20] Es ist möglich, daß Diastereomere entstehen, allerdings gibt das NMR-Spektrum keine Hinweise darauf.

## Phosphinsäure-induzierte Umkehr der Regio-selektivität in der Pd-katalysierten Hydrophosphinylierung von Alkinen mit Ph<sub>2</sub>P(O)H\*\*

Li-Biao Han, Ruimao Hua und Masato Tanaka\*

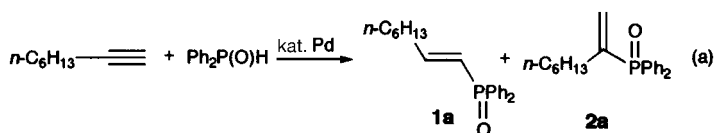
Eines der attraktivsten Merkmale der Übergangsmetallkomplex-katalysierten Addition an C–C-Mehrfachbindungen ist die Möglichkeit der einfachen Feinabstimmung des Liganden zur Verbesserung der Regioselektivität. Eine deutliche Selektivitätsumkehr durch Feinabstimmung des Ligan-

[\*] Prof. Dr. M. Tanaka, Dr. L.-B. Han, Dr. R. Hua  
National Institute of Materials and Chemical Research  
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)  
Telefax: Int. +298/54-4474  
E-mail: mtanaka@ccmail.nimc.go.jp

[\*\*] Wir danken der Japan Science and Technology Corporation (JST) für die finanzielle Unterstützung durch das CREST-Programm (Core Research for Evolutional Science and Technology) und für ein Postdoktorandenstipendium (R.H.). Wir danken Dr. N. Choi für sein Mitwirken in der Anfangsphase dieser Arbeit.

den ist jedoch nicht immer leicht zu erreichen, da die Regioselektivität gewöhnlich vom Zentralmetall des Katalysators abhängt.<sup>[1]</sup> Wir haben kürzlich Palladium-katalysierte Additionen von Diphenylphosphanoxid an Alkine entwickelt,<sup>[2]</sup> die einen effizienten Zugang zu Alkenylphosphanoxiden von biologischem und präparativem Interesse eröffnen.<sup>[3]</sup> Hier berichten wir über eine Umkehr der Regioselektivität; die Addition von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  an terminale Alkine, die normalerweise selektiv zu den (*E*)- $\beta$ -Addukten führt, wird allein durch Zugabe von nur einem Tropfen  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  zum Reaktionssystem „umgeschaltet“, so daß nun selektiv die  $\alpha$ -Addukte entstehen.

Wie zuvor berichtet,<sup>[2]</sup> wurden beim zweistündigen Erhitzen eines Gemisches von Diphenylphosphanoxid und 1-Octin in  $\text{C}_6\text{D}_6$  in Gegenwart von *cis*- $[\text{Me}_2\text{Pd}(\text{PPhMe}_2)_2]$  (5 Mol-% relativ zum Substrat) auf 70 °C die isomeren Produkte **2a** und **1a** mit 75% Gesamtausbeute (NMR) in einem Verhältnis von 12/88 gebildet [Gl. (a)]. Überraschenderweise war die Regioselektivität vollständig umgekehrt, wenn die gleiche Reaktion in Gegenwart einer Spur von Diphenylphosphinsäure wiederholt wurde. So ergab die Reaktion in Gegenwart



von nur 1 Mol-% (relativ zum Substrat)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  92% Gesamtausbeute und ein Verhältnis für **2a/1a** von 79/21.<sup>[4]</sup> Die Regioselektivität für **2a** wurde mit steigender Menge  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  weiter verbessert, wobei in Gegenwart von 5 Mol-%  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  eine nahezu quantitative Bildung der Addukte in einem Verhältnis von 95/5 erreicht wurde. Neben der Phosphinsäure ergaben auch Dibutylphosphat (92%, **2a/1a** = 90/10) und Phosphorige Säure (89%, **2a/1a** = 85/15) **2a** als Hauptprodukt. Eine solche Umkehr blieb jedoch aus, wenn Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) (76%, **2a/1a** = 13/87), Essigsäure (73%, **2a/1a** = 20/80) oder Benzoesäure (76%, **2a/1a** = 13/87) eingesetzt wurden.

Tabelle 1 legt nahe, daß die von Palladium-Komplexen mit sterisch weniger anspruchsvollen und basischeren Phosphan-

Tabelle 1. Hydrophosphinylierung von 1-Octin<sup>[a]</sup>.

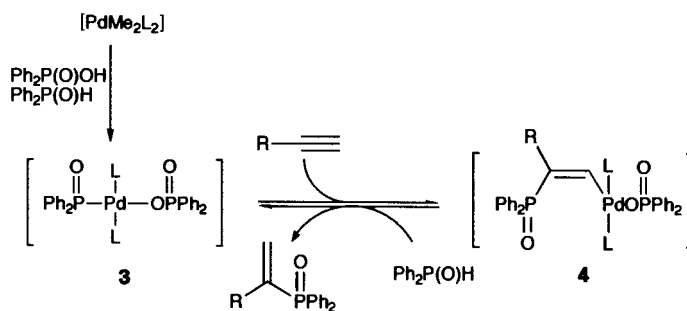
Katalysator	Bed.	Ausb. [%] mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ ( <b>2a/1a</b> ) <sup>[b]</sup>	Ausb. [%] ohne $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ ( <b>2a/1a</b> )
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$	70 °C, 3 h	89 (33/67)	54 (8/92)
<i>cis</i> - $[\text{PdMe}_2(\text{PPh}_3)_2]$	70 °C, 3 h	73 (37/63)	43 (9/91)
<i>cis</i> - $[\text{PdMe}_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$	70 °C, 3 h	100 (84/16)	56 (10/90) <sup>[c]</sup>
<i>cis</i> - $[\text{PdMe}_2(\text{PPhMe}_2)_2]$	70 °C, 2 h	93 (95/5)	75 (12/88)
$[\text{PdMe}_2(\text{PEt}_3)_2]$ <sup>[d]</sup>	70 °C, 2 h	95 (91/9)	51 (13/87)
$[\text{PdMe}_2(\text{dmpe})]$ <sup>[e]</sup>	100 °C, 6 h	93 (92/8)	~ 0

[a] Alle Reaktionen wurden in einem verschlossenem NMR-Röhrchen mit äquimolaren Mengen  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  und 1-Octin (0.25 mmol) gelöst in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  in Gegenwart von 5 Mol-% Pd-Katalysator durchgeführt. [b] In Gegenwart von 5 Mol-%  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ . Bei den Reaktionen mit und ohne  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  wurde die Ausbeute NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Reaktionszeit = 2.5 h. [d] *cis/trans* = 1.1. [e] dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphano)ethan.

Liganden katalysierten Reaktionen empfindlicher durch  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  beeinflusst werden. Z.B. erhöhte sich bei Zugabe von 5 Mol-%  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  zu *cis*- $[\text{PdMe}_2(\text{PPh}_3)_2]$ -katalysierten Reaktionen das Verhältnis **2a/1a** von 9/91 ohne  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  auffallend, aber ohne Umkehr der Regioselektivität, auf ein Verhältnis von 37/63. Wie schon beschrieben, induzierte die Zugabe von 5 Mol-%  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  zum *cis*- $[\text{PdMe}_2(\text{PPhMe}_2)_2]$ -katalysierten System dagegen eine Umkehr des Verhältnisses von 12/88 auf 95/5. In *cis*- $[\text{PdMe}_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ -katalysierten Reaktionen beeinflusste weder ein Absenken der Reaktionstemperatur von 70 °C auf 45 °C noch der Wechsel des Lösungsmittels von Benzol zu THF die Regioselektivität.

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  verstärkt zudem die katalytische Aktivität. Zum Beispiel katalysierte  $[\text{PdMe}_2(\text{dmpe})]$ , das in Abwesenheit von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  nahezu inaktiv war, die Addition bei 100 °C. Aus Tabelle 1 entnimmt man, daß auch die Aktivitäten anderer Palladium-Phosphan-Komplexe gesteigert wurden. Ein scheinbar rätselhafter Aspekt ist, daß schon 1%  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  ausreichend war, die Regioselektivität umzukehren, ungeachtet einer größeren Menge (5%) von *cis*- $[\text{Me}_2\text{Pd}(\text{PPhMe}_2)_2]$  im Reaktionssystem (siehe oben). Dies ist wahrscheinlich auf neue, bei Zugabe der Phosphinsäure gebildete Palladium-Spezies zurückzuführen, die katalytisch aktiver sind.

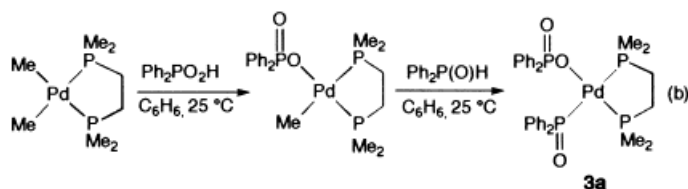
Diese Ergebnisse weisen stark darauf hin, daß die OH-Gruppe eine entscheidende Rolle bei der Auslösung dieses verblüffenden Effekts durch  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  (und verwandte Verbindungen) spielt.<sup>[5]</sup> Wir gehen von dem in Schema 1 gezeigten Ablauf dieser Reaktionen aus: 1) Bildung einer neuen reaktiven Pd-Spezies **3**, 2) Insertion einer  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit in die Pd-P(O) $\text{Ph}_2$ -Bindung (Phosphinylpalladierung),



Schema 1. Vorschlag für den Mechanismus der Pd-katalysierten Hydrophosphinylierung ( $\text{L} = \text{PR}_3$ ).

wobei eine Alkenylpalladium-Spezies **4** gebildet wird und 3) nachfolgende Protolyse von **4** mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ,<sup>[6]</sup> die bei gleichzeitiger Regenerierung von **3** zum  $\alpha$ -Addukt führt.<sup>[7]</sup> Eine Protolyse einer C-Pd-Bindung bei der Bildung von **3** aus  $[\text{PdMe}_2\text{L}_2]$  und seiner Rückbildung aus **4** erscheint sinnvoll, denn es sind ähnliche Protolysen mit einer Reihe von aciden Reagentien bekannt.<sup>[8]</sup> Wir konnten solche Reaktionen mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  und  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  bestätigen. Wenn  $[\text{PdMe}_2(\text{PEt}_3)_2]$  und  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}]$  (4 Äquiv.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 25 °C gemischt wurden, so entwickelte sich sofort Methan, und die farblose Lösung wurde schwach gelb. Das Ausgangsmaterial  $[\text{PdMe}_2-$

( $\text{PET}_3$ )<sub>2</sub> verschwand innerhalb von 0.5 h, und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte Signale eines neuen Pd-Komplexes neben den Signalen für verbleibendes  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  ( $\delta = 17.2$ ) und für freies  $\text{PET}_3$  ( $\delta = -19.6$ ). Obwohl die Isolierung des Komplexes nicht gelang, konnte auf der Basis von NMR-Daten die Formel  $[\text{PdMe}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PET}_3)]$  bestimmt werden, wobei die Sauerstoffatome durch O-H-O-Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Ähnlich bildete sich, wenn man bei 25 °C  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  zu *trans*- $[\text{PdMe}_2(\text{PET}_3)_2]$  (1 Äquiv.) in Benzol gab, Methan, und es entstand quantitativ *trans*- $[\text{PdMe}\{\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}(\text{PET}_3)_2]$  in Form eines farblosen Öls.<sup>[9]</sup> Eine ähnliche Reaktion unter Einsatz von *cis*- $[\text{PdMe}_2(\text{dmpe})]$  erlaubte uns, *cis*- $[\text{PdMe}\{\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2\}(\text{dmpe})]$  als weißen Feststoff analysenrein zu isolieren. Der resultierende Komplex reagierte sogar bei 70 °C mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  im Überschuß nicht weiter. Die Protolyse des Komplexes mit einem Äquivalent  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  bei Raumtemperatur verlief jedoch überraschend leicht, und *cis*- $[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\}\{\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2\}(\text{dmpe})]$  **3a** wurde als weißer Feststoff in guter Ausbeute bei Freisetzung eines weiteren Moleküls Methan gebildet [Gl. (b)].<sup>[10]</sup> Wir waren nicht in der



Lage, die via Insertion einer  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit in die Pd-P(O) $\text{Ph}_2$ -Bindung gebildeten Zwischenstufen in Reaktionen von **3a** mit Acetylenen zu detektieren. **3a** katalysierte jedoch die Addition von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  an 1-Octin bei 100 °C in Abwesenheit von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ , was den in Schema 1 vorgeschlagenen Mechanismus stark unterstützt; die Addukte wurden nach 10 h mit 95% Ausbeute (NMR) und einem Verhältnis für **2a**/**1a** von 90/10 erhalten, was in Einklang mit den beobachteten Werten in der  $[\text{PdMe}_2(\text{dmpe})]$ -katalysierten Addition in Gegenwart von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  steht (Tabelle 1).

Wie in Tabelle 2 aufgeführt, kann dieses neue Reaktionskonzept auf zahlreiche aliphatische und aromatische, terminale Alkine angewendet werden, wobei eine Vielfalt an 1-Alken-2-ylphosphanoxiden regioselektiv und mit guten Ausbeuten erhalten wird. Funktionalitäten wie Amino-, Cyan- und Hydroxygruppen wurden unter den Reaktionsbedingungen toleriert. Wie in Eintrag 7 gezeigt, konnten zwei Phosphinylgruppen effizient in die beiden C-C-Dreifachbindungen eingeführt werden. Unter den Reaktionsbedingungen sind C-C-Doppelbindungen gegenüber der Hydrophosphinylierung inert. So verlief die Addition mit Ethinylcyclohexan (Eintrag 8) selektiv an der Dreifachbindung. Wie bei der Regioselektivität ist die Reaktion mit (Trimethylsilyl)acetylen eine Ausnahme: Nur das terminale Kohlenstoffatom wird phosphinyliert, wahrscheinlich aufgrund der sterischen Hinderung am internen Kohlenstoffatom. Acetylene mit internen  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten (Tabelle 2, Einträge 10 und 11) reagierten auch, wenngleich langsam, wobei die entsprechenden Produkte selektiv erhalten wurden. Aus präparativer Sicht erwähnenswert ist auch, daß die Reaktion in Gegenwart von Phos-

Tabelle 2. Hydrophosphinylierung von Alkinen<sup>[a]</sup>.

Eintrag	Alkin	Addukt	Ausb. [%] (2/1) <sup>[b]</sup>
1	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{---}\equiv$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{---}\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{CH}_2$	92 (95/5)
2	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ [c]	$\text{CH}_2=\text{CH}\text{---}\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	54
3	$\text{Ph}\text{---}\equiv$	$\text{Ph}\text{---}\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{CH}_2$	78 (98/2)
4	$p\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{---}\equiv$	$p\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{---}\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{CH}_2$	86 (97/3)
5	$\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\equiv$	$\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{CH}_2$	90 (94/6)
6	$\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{---}\equiv$	$\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{CH}_2$	93 (93/7)
7	$\equiv\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}\equiv$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{---}\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{---}\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{CH}_2$	85 [d]
8			89 (98/2)
9	$\text{Me}_3\text{Si}\text{---}\equiv$	$\text{Me}_3\text{Si}\text{---}\text{CH}=\text{CH}\text{---}\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	63 [e, f]
10	$n\text{Pr}\text{---}\equiv\text{---}n\text{Pr}$	$n\text{Pr}\text{---}\text{CH}=\text{CH}\text{---}\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	81 [g]
11	$\text{Ph}\text{---}\equiv\text{---}\text{Ph}$	$\text{Ph}\text{---}\text{CH}=\text{CH}\text{---}\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	94 [h]

[a] Bedingungen: äquimolar  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  und Alkin in Benzol ( $\sim 0.5$  M), 3–4 Mol-% *cis*- $[\text{PdMe}_2(\text{PPhMe}_2)_2]$ ,  $\sim 5$  Mol-%  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ , 70 °C, 2–4 h. [b] Isolierte Ausbeuten nach Säulenchromatographie oder präparativer Gelpermationschromatographie (GPC). Isomerenverhältnisse wurden durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie des rohen Reaktionsgemisches bestimmt. [c] 1 atm  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ , 70 °C, 5 h. [d] Es wurden 2.2 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  eingesetzt. Regio-selektivität > 95%. [e] Es wurde *cis*- $[\text{PdMe}_2(\text{PPhMe}_2)_2]$  als Katalysator verwendet. [f] Nur *trans*-Isomer. [g] 36 h erhitzt. [h] 12 h erhitzt.

phinsäure eindeutig verläuft. Dagegen bildeten sich bei Reaktionen ohne die Phosphinsäure besonders bei höheren Temperaturen nicht identifizierbare Nebenprodukte.<sup>[2]</sup>

Anwendungen dieser Ergebnisse auf andere Übergangsmetallkomplex-katalysierte Additionsreaktionen werden gegenwärtig untersucht.

### Experimentelles

Katalytische Addition von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ : 1-Diphenylphosphanoxid (202 mg, 1.0 mmol), 1-Octin (110 mg, 1.0 mmol), Diphenylphosphinsäure (11 mg, 5 Mol-%) und *cis*- $[\text{PdMe}_2(\text{PPhMe}_2)_2]$  (12 mg, 3 Mol-%) wurden unter

Argon in 2 mL wasserfreiem Benzol gelöst. Die Lösung wurde 4 h auf 70 °C erhitzt und anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt, wobei ein gelbes Öl zurückblieb, das durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/Hexan = 1/1) gereinigt wurde. Man erhielt die Addukte in Form eines farblosen Öls mit einer Gesamtausbeute von 92% (287 mg, 0.92 mmol, **2a/1a** = 95/5). Die zwei Regioisomere (**2a** und **1a**) konnten nach präparativer Dünnschichtchromatographie PTLC (Silicagel, Hexan/EtOAc = 2/3, **2a**: 250 mg, 80% Ausbeute; **1a**: 11 mg, 4% Ausbeute) isoliert werden.

**2a**: Farbloses Öl. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.77–7.83 (m, 4H), 7.05–7.16 (m, 6H), 5.60 (d, 1H, *J*(H,P) = 42.1 Hz), 5.55 (d, 1H, *J*(H,P) = 20.4 Hz), 2.30–2.38 (m, 2H), 1.39–1.49 (m, 2H), 1.01–1.21 (m, 6H), 0.80 (t, 3H, *J* = 6.8 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz): δ = 145.8 (*J*(C,P) = 90.8 Hz), 133.4 (*J*(C,P) = 99.8 Hz), 132.2 (*J*(C,P) = 9.3 Hz), 131.5 (*J*(C,P) = 2.7 Hz), 128.5 (*J*(C,P) = 11.6 Hz), 127.8 (*J*(C,P) = 9.6 Hz), 32.6 (*J*(C,P) = 15.0 Hz), 31.9, 29.2, 28.7 (*J*(C,P) = 4.9 Hz), 22.9, 14.2; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz): δ = 27.9; IR (in Substanz/NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 3058, 2930, 2860, 1437, 1191, 1120, 940, 727, 696 cm<sup>-1</sup>. HRMS für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>OP (ber., gef.): *m/z* 312.1642, 312.1624.

**1a**: Weißer Feststoff, Schmp. 68–69 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.78–7.85 (m, 4H), 7.05–7.08 (m, 6H), 6.87–7.01 (m, 1H), 6.11 (dd, 1H, *J* = 16.9 Hz, *J*(H,P) = 25.1 Hz), 1.87–1.91 (m, 2H), 1.09–1.21 (m, 8H), 0.82 (t, 3H, *J* = 6.8 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz): δ = 152.2 (*J*(C,P) = 1.7 Hz), 135.4 (*J*(C,P) = 92.9 Hz), 131.6 (*J*(C,P) = 9.5 Hz), 131.3 (*J*(C,P) = 2.7 Hz), 128.5 (*J*(C,P) = 11.7 Hz), 123.1 (*J*(C,P) = 101.8 Hz), 34.6 (*J*(C,P) = 16.6 Hz), 31.8, 29.1, 28.1, 22.9, 14.2; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz): δ = 18.9; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2962, 2928, 2856, 1632, 1439, 1185, 1122, 1002, 814, 745 cm<sup>-1</sup>. HRMS für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>OP (ber., gef.): *m/z* 312.1642, 312.1603.

*cis*-[PdMe{OP(O)Ph<sub>2</sub>}(dmpe)]: Zu einer Lösung von *cis*-[PdMe<sub>2</sub>(dmpe)] (17.2 mg, 0.06 mmol) in einem 1/1-Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungsmittelgemisch (6 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoff Ph<sub>2</sub>P(O)OH (13 mg, 0.06 mmol) gegeben. Beim allmählichen Lösen des festen Ph<sub>2</sub>P(O)OH wurde eine Gasentwicklung aus der Lösung beobachtet. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde eine farblose, klare Lösung erhalten. Einengen der Lösung unter Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens ergab einen weißen Niederschlag von *cis*-[PdMe{OP(O)Ph<sub>2</sub>}(dmpe)] (28.6 mg, 0.058 mmol, 97% Ausbeute). Schmp. 164 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.26–7.94 (m, 10H), 1.74 (br. s, 2H), 1.48–1.55 (m, 14H), 0.55 (dd, 3H, *J*(P,H) = 2.2 Hz, 8.2 Hz); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz): δ = 37.2 (d, *J*(P,P) = 23.0 Hz), 22.6 (s), 21.4 (d, *J*(P,P) = 23.0 Hz); Elementaranalyse: C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>D: gef. (ber.): C 46.63 (46.69), H 5.97 (5.98).

*cis*-[Pd{P(O)Ph<sub>2</sub>}[OP(O)Ph<sub>2</sub>](dmpe)] **3a**: Zu einer Lösung von *cis*-[PdMe<sub>2</sub>(dmpe)] (116.4 mg, 0.406 mmol) in Benzol (4 mL) wurde unter Stickstoff Ph<sub>2</sub>P(O)OH (88.6 mg, 0.406 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Es wurde sofort Gasentwicklung beobachtet. Nachdem das Gemisch 6 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde eine Lösung von Ph<sub>2</sub>P(O)OH (82.1 mg, 0.406 mmol) in Benzol (3 mL) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h gerührt, und man erhielt *cis*-[Pd{P(O)Ph<sub>2</sub>}[OP(O)Ph<sub>2</sub>](dmpe)] **3a** analysenrein als weißen Feststoff (255.1 mg, 0.378 mmol, 93%). Schmp. 198 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.16–7.80 (m, 20H), 1.80 (dd, 6H, *J*(H,P) = 1.8 Hz, 12.0 Hz), 1.71–1.83 (m, 4H), 1.56 (dd, 6H, *J*(H,P) = 3.5 Hz, 10.2 Hz); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz): δ = 66.8 (d, *J*(P,P) = 46.78 Hz), 42.7 (d, *J*(P,P) = 33.4 Hz, 26.1 (d, *J*(P,P) = 9.2 Hz), 20.6 (ddd, *J*(P,P) = 9.2 Hz, 33.4 Hz, 46.78 Hz); Elementaranalyse: C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>P<sub>4</sub>D: gef. (ber.): C 53.57 (53.39); H 5.68 (5.38).

Eingegangen am 4. Juli 1997 [Z10638]

**Stichwörter:** Alkine • Homogene Katalyse • Palladium • Phosphor • Regioselektivität

- [1] Teilweise Umkehr der Regioselektivität in der Hydrosilylierung: a) K. H. Pannell, J. Rozell, J. Lii, S.-Y. Tien-Mayr, *Organometallics* **1988**, 7, 2524; b) M. Rivera-Claudio, J. Rozell, J. E. Ramirez-Oliva, J. Cervantes, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 267.  
[2] L.-B. Han, N. Choi, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, 15, 3259.  
[3] a) *Handbook of Organophosphorus Chemistry* (Hrsg.: R. Engel), Marcel Dekker, New York, **1992**; b) C. R. Johnson, T. Imamoto, *J.*

*Org. Chem.* **1987**, 52, 2170; c) K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, W. Wisniewski, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 49–50, 263; d) K. M. Pietrusiewicz, W. Wisniewski, M. Zablocka, *Tetrahedron* **1989**, 45, 337; e) K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1991; f) H. Brunner, S. Limmer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 173; g) J. Berlan, J.-P. Battioni, K. Koosha, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3351; h) K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *ibid.* **1988**, 29, 937; i) A. Brandi, S. Cicchi, A. Goti, *ibid.* **1991**, 32, 3265.

- [4] Ohne den Katalysator wurden unter sonst gleichen Bedingungen weder **1a** noch **2a** erhalten.  
[5] Die Möglichkeit der durch Ph<sub>2</sub>P(O)OH katalysierten Isomerisierung von **1a** zu **2a** als Ursache für die Umkehr kann ausgeschlossen werden, denn **1a** isomerisierte gar nicht zu **2a**, wenn es mit Ph<sub>2</sub>P(O)OH (13 Mol-% relativ zu **1a**) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 4 h auf 70 °C erhitzt wurde. Ebenso wurde die Isomerisierung nicht beobachtet, wenn reines **1a** zu der Lösung der *cis*-[PdMe<sub>2</sub>(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-katalysierten Reaktion von Ph<sub>2</sub>P(O)H mit 1-Octin in Gegenwart von 5 Mol-% Ph<sub>2</sub>P(O)OH (Tabelle 1) gegeben wurde und nochmals 2 h auf 70 °C erhitzt wurde.  
[6] Sekundäre Phosphanoxide existieren in zwei tautomeren Formen, P(=O)H und P–OH, wobei die erstere Form im Gleichgewicht dominiert. Siehe: a) W. J. Bailey, R. B. Fox, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 531; b) W. J. Bailey, R. B. Fox, *ibid.* **1964**, 29, 1013; c) L. A. Hamilton, P. S. Landis in *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 4 (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley, New York, **1972**, Kap. 11.  
[7] Die Hydrophosphinylierung von Alkinen verläuft in Abwesenheit von Ph<sub>2</sub>P(O)OH über die Hydropalladierung. Siehe Lit. [2].  
[8] a) Y.-J. Kim, K. Osakada, A. Takenaka, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1096; b) F. Kawataka, Y. Kayaki, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, 13, 3517.  
[9] Die Reaktion des *cis*-[PdMe<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Komplexes ergab das gleiche Produkt. Der Komplex reagierte sogar beim zweistündigen Erhitzen mit Ph<sub>2</sub>P(O)OH im Überschuß auf 70 °C nicht weiter.  
[10] Komplex **3a** wurde in gleicher Weise erhalten, wenn zuerst Ph<sub>2</sub>P(O)H zu [PdMe<sub>2</sub>(dmpe)] gegeben wurde, gefolgt von der Zugabe von Ph<sub>2</sub>P(O)OH.

## Molekulares Aluminophosphonat: isotype Modellverbindung für die sekundäre Doppel-6-Ring(D6R)-Baueinheit von Zeolithen\*\*

Yu Yang, Mrinalini G. Walawalkar, Jiri Pinkas, Herbert W. Roesky\* und Hans-Georg Schmidt

Professor Herbert D. Kaesz zum 65. Geburtstag gewidmet

Phosphate der Elemente Al und Ga interessieren unter anderem als neue Materialien, weil man ihre Porenform und -weite selektiv variieren kann. Seit der ersten erfolgreichen Synthese von Aluminophosphaten mit Hilfe von strukturdirektierenden Zusätzen im Jahre 1982<sup>[1]</sup> gab es eine Reihe von Arbeiten, in denen diese Verbindungen bevorzugt auf hydrothermale Weg hergestellt wurden.<sup>[2–5]</sup> Um die Struktur der

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Y. Yang, M. G. Walawalkar, Dr. J. Pinkas, H.-G. Schmidt  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. +551/393373  
E-mail: hroesky@gwdg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. J.P. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Y.Y. dankt Dr. Balaji Jagirdar für wertvolle Diskussionen.