

- Diederich, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1964; j) K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8399; k) R. G. Khoury, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1057; l) L. Ruhlmann, S. Lobstein, M. Gross, A. Giraudeau, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1352; m) O. Mongin, A. Gossauer, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6835; n) M. O. Senge, X. Feng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165.
- [2] a) M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 39; b) M. J. Crossley, P. L. Burn, *Chem. Commun.* **1991**, 1569; c) M. J. Crossley, L. J. Govenlock, J. K. Praker, *Chem. Commun.* **1995**, 2379.
- [3] a) L. Jaquinod, O. Siri, R. G. Khoury, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, 1261; b) M. G. H. Vicente, M. T. Cancilla, C. B. Lebrilla, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, 2355.
- [4] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 135.
- [5] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Chem. Commun.* **1998**, 337.
- [6] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 176.
- [7] P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 386.
- [8] Eine MALDI-TOF-MS-Analyse ergab relative Molekülmassen von 2260 (monochlorierte Triporphyrine) und 2295 (dichlorierte Triporphyrine) für die Triporphyrinfraction sowie 2970 (Tetraporphyrine), 3000 (monochlorierte Tetraporphyrine) und 3032 (dichlorierte Tetraporphyrine) für die Tetraporphyrinfraction. Die Triporphyrin- und die Tetraporphyrinfraction absorbieren bei 405, 555, 765 und 899 nm bzw. bei 407, 559, 776 und 910 nm.
- [9] N. Yoshida, H. Shimidzu, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1998**, 55.
- [10] 1:1-Gemisch aus *meso*-chloriertem und -bromiertem Porphyrin.
- [11] Kristallstrukturdaten von **8**: $C_{124}H_{140}N_8Ni_2 \cdot 4C_6H_{14}$, $M_r = 2204.63$, Kristall aus $CHCl_3/C_6H_{14}$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.25$ mm, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 14.807(1)$, $b = 15.293(1)$, $c = 16.595(1)$ Å, $\alpha = 68.256(4)^\circ$, $\beta = 77.287(5)^\circ$, $\gamma = 75.368(5)^\circ$, $V = 3344$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.09$ g cm⁻³, $\mu_{\text{Mo}} = 3.23$ cm⁻¹, $\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$. 11 968 gemessene Reflexe, $R_1 = 0.093$ für 8446 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $wR_2 = 0.114$ für alle gemessenen Reflexe. Die Beugungsdaten wurden mit einem Flächenzähler-Diffraktometer Mac Science DIP-2020K gesammelt (105 K, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit allen beobachteten Reflexen gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen einbezogen. Verwendete Programme: Strukturbestimmung mit SIR92 und Verfeinerung mit teXane für Windows. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-133210“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] In diesem Fall wurde kein *meso*-chloriertes Produkt erhalten. Ein möglicher Mechanismus für die *meso*-Bromierung verläuft angesichts der Tatsache, dass BAHA die einzige verfügbare Bromquelle ist, über die Abstraktion eines Bromatoms durch ein Metalloporphyrin-*meso*-Radikal.
- [13] M. Terazima, H. Shimidzu, A. Osuka, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 2946.
- [14] J. R. Reimers, T. X. Lü, M. J. Crossley, N. S. Hush, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 353.
- [15] Die Redoxpotentiale wurden cyclovoltammetrisch in $CHCl_3$ gegen $AgClO_4/Ag$ gemessen.
- [16] Nach dem Einreichen dieses Beitrags erfuhren wir, dass bei der Reaktion von **1** mit $TeCl_4$ das analoge doppelt *meso*- β -verknüpfte Diporphyrin ohne Chlorsubstituent in der *meso*-Position gebildet wurde: K. Sugiura, T. Matsumoto, S. Ohkouchi, Y. Naitoh, T. Kawai, Y. Takai, K. Ushiroda, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 1967.

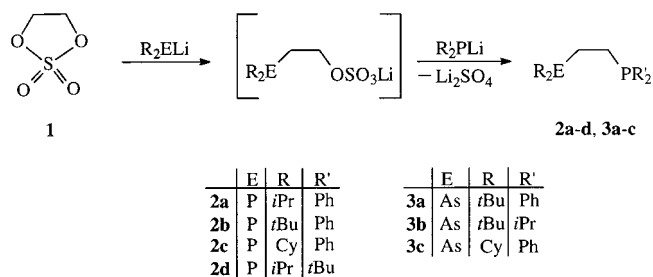
Ein neuer Weg zu unsymmetrischen 1,2-Bis(phosphanyl)ethanen und 1-Arsanyl-2-phosphanylethanen mit und ohne stereogenes Zentrum**

Guido Fries, Justin Wolf, Matthias Pfeiffer, Dietmar Stalke und Helmut Werner*

Professor Egon Uhlig zum 70. Geburtstag gewidmet

Ditertiäre Phosphane der allgemeinen Zusammensetzung 1,2- $C_2H_4(PR_2)_2$ zählen zu den am häufigsten verwendeten Chelatliganden in der Koordinationschemie.^[1] Die bekanntesten, 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) und 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan (dmpe), werden nach etablierten Verfahren entweder aus 1,2- $C_2H_4Cl_2$ und $NaPPh_2$,^[2] aus 1,2- $C_2H_4Br_2$, $HPPPh_2$ und $NaOH$ ^[3] oder aus 1,2- $C_2H_4(PCI_2)_2$ und CH_3MgI im Überschuss^[4] hergestellt. 1,2-Bis(phosphanyl)ethane mit unterschiedlichen Substituenten an den Phosphoratomen wie $Me_2PCH_2CH_2PPh_2$, $Me_2PCH_2CH_2P(CH_2CMe_3)_2$ oder $Ph_2PCH_2CH_2PnBu_2$ sind durch schrittweise Umsetzung von Dimethylvinylthiophosphoran mit HPR'_2 und $LiAlH_4$ ^[5] oder durch Reaktion von $Ph_2P(CH=CH_2)$ mit $LiPR'_2$ und nachfolgende Hydrolyse zugänglich.^[6] Die Ausbeuten sind hierbei allerdings in den meisten Fällen recht mäßig (Ausnahme: $Me_2PCH_2CH_2PPh_2$), selten erreichen sie mehr als 50 %.

Wir haben uns bei der Suche nach reaktiven, koordinativ ungesättigten Rhodium- und Rutheniumkomplexen, die für Metall-katalysierte C-C-Verknüpfungen eingesetzt werden können,^[7] für die Ligandeneigenschaften von unsymmetrisch substituierten 1,2-Bis(phosphanyl)ethanen interessiert und stellen hier eine einfache und allgemein anwendbare Eintopfsynthese für diese Verbindungen vor. Ausgangsverbindung für **2a–d** ist das cyclische Sulfat **1** (Schema 1), das bei



Schema 1. Synthese von **2a–d** und **3a–c**. Cy = Cyclohexyl.

der Umsetzung von 1,2-Ethandiol mit $SOCl_2$ und anschließender katalytischer Oxidation mit $NaIO_4$ entsteht.^[8, 9] Die Spaltung einer der C-O-Bindungen von **1** und die damit einhergehende Öffnung des Fünfrings erfolgt bei Zugabe des Lithiumphosphids $LiPR_2$ zu einer Lösung von **1** in THF bei

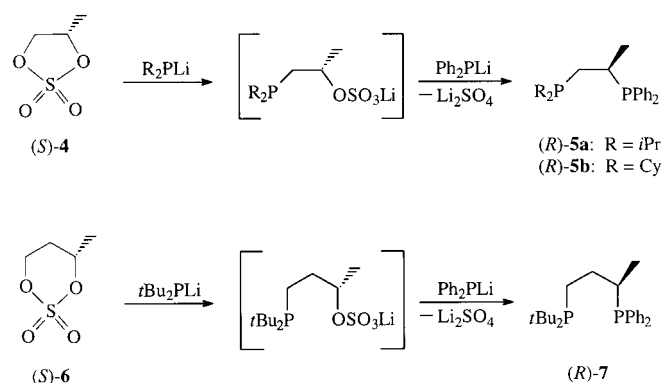
[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. G. Fries, Dr. J. Wolf, Dipl.-Chem. M. Pfeiffer, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4605
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.

–70 °C rasch und quantitativ. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und erneutem Abkühlen auf –70 °C wird das zweite P-Nucleophil LiPR'_2 zugegeben, das die Substitution der Sulfatgruppe durch die PR'_2 -Einheit bewirkt. Die hydrolytische Aufarbeitung liefert schließlich einen öligen Rückstand, der im Kugelrohr bei 2.5 mbar destilliert wird. Im Fall von **2a**, **2b** und **2d** erhält man farblose, hoch viskose Flüssigkeiten, während **2c** nach Umkristallisieren aus Methanol in Form farbloser Kristalle isoliert wird. Die Ausbeuten betragen für **2a–c** 65–75 % und für **2d** 30 %.

Die Eintopfsynthese der erstmals hergestellten unsymmetrischen 1,2-Bis(phosphanyl)ethane **2a–d** zeichnet sich nicht nur durch einfache Durchführbarkeit, kurze Reaktionszeiten und hohe Effizienz (Ausnahme **2d**) aus, sondern sie lässt sich auch auf 1-Arsanyl-2-phosphanylethane übertragen (siehe Schema 1). Von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{R}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2$ waren bisher nur $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ^[10] und $\text{Me}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ^[11] bekannt, wobei von letzterem noch keine genaue Synthesevorschrift und keine analytischen Daten vorliegen. Nach der von uns entwickelten Methode sind die Chelatliganden **3a–c** problemlos und mit guten Ausbeuten erhältlich. Bei der Herstellung von **2a–c** sowie von **3a** und **3c** ist lediglich zu beachten, dass zuerst das stärkere Nucleophil (z. B. LiPr_2 für **2a** oder $\text{LiAs}t\text{Bu}_2$ für **3a**) und danach das schwächere (LiPPh_2 für **2a** und **3a**) zugesetzt wird. Ändert man diese Reihenfolge, so werden Produktgemische erhalten.

Nach den bis jetzt vorliegenden Ergebnissen gehen wir davon aus, dass sowohl für die 1,2-Bis(phosphanyl)ethane als auch für die As,P-Analoga das Substitutionsmuster an den Donoratomen breit variierbar ist. Ebenso wichtig wie die Variierbarkeit der Substituenten R und R' erscheint jedoch vor allem im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der Katalyse^[12] die Tatsache, dass nach der hier vorgestellten Synthesemethode auch chirale unsymmetrische Chelatliganden des Typs $\text{R}_2\text{PCH(R'')CH}_2\text{PR}'_2$ zugänglich sind. In Schema 2 sind hierfür zwei Beispiele angegeben. Zunächst haben



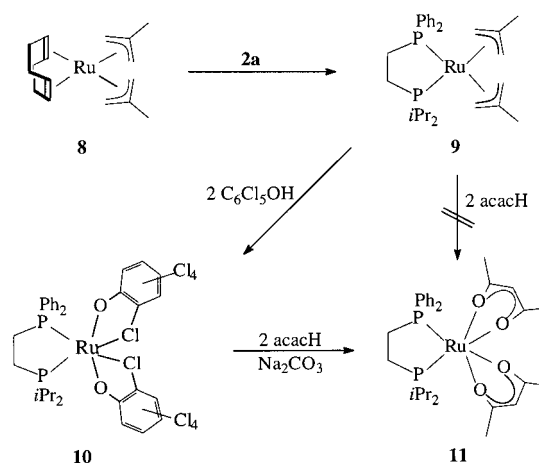
Schema 2. Synthese von **5a**, **5b** und **7**.

wir das Racemat des cyclischen Sulfats **4** eingesetzt und das Produkt nach analoger Aufarbeitung wie für **2a–d** isoliert. Bei Verwendung des (S)-Enantiomers von **4** entsteht in einer völlig regioselektiven, unter Inversion am stereogenen Zentrum verlaufenden Reaktion das (R)-Enantiomer **5a** bzw. **5b**. Die Ausbeute von **5a** und **5b** beträgt knapp 40 % und ist mit

der von **PROPHOS**^[13] und **CYCPHOS**^[14] (beide Verbindungen wurden aus dem entsprechenden chiralen Bis(tosylat) und zwei Äquivalenten LiPPh_2 hergestellt) vergleichbar. Die Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$ von **5a** und **5b** betragen in CH_2Cl_2 +201° und +167°, was dem Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +186^\circ$ von **PROPHOS** entspricht.^[13]

Um den Anwendungsbereich der Methode noch zu erweitern, haben wir auch das chirale unsymmetrische 1,3-Bis(phosphanyl)propan (**R**)-**7** synthetisiert (Schema 2) und hierfür einen Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +39^\circ$ (in CH_2Cl_2) bestimmt. Mit (**R**)-**7** verwandte enantiomerenreine 1,3-Bis(phosphanyl)propan-Derivate $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH(X)CH}_2\text{PR}'_2$ mit einer OH- oder OR-Gruppe am zentralen Kohlenstoffatom wurden in jüngster Zeit von Huttner und Mitarbeitern aus Epichlorhydrinen hergestellt und die entsprechenden kationischen Rhodiumkomplexe $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}\{\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH(X)CH}_2\text{PR}'_2\}]^+$ als Präkatalysatoren bei der enantioselektiven Hydrierung von (*Z*)-Acetamidozimtsäure getestet.^[15] Gulyas, Arva und Bakos berichteten kürzlich über die Synthese des chiralen Sulfats $\text{Ph}_2\text{PCH(Me)CH}_2\text{CH(Me)OSO}_3\text{Li}$, das wasserlöslich ist und in einer Zweiphasenreaktion als Cokatalysator bei der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzt wurde.^[16] Es ähnelt in seiner Zusammensetzung der (nicht isolierten) Zwischenstufe, die bei der Umsetzung von (*S*)-**6** mit $t\text{Bu}_2\text{PLi}$ entsteht. Die Verbindung (**R**)-**7** wurde ebenso wie die Bis(phosphanyl)ethane **2a–d** sowie (**R**)-**5a** und **5b** sowie die 1-Arsanyl-2-phosphanylethane **3a–c** elementaranalytisch und durch die NMR- und Massenspektren (teilweise als Oxide) charakterisiert.

Als Test für die Koordinationseigenschaften der unsymmetrischen 1,2-Bis(phosphanyl)ethane haben wir anknüpfend an Arbeiten von Jolly^[17] und Leitner^[18] die 1,5-Cyclooctadienruthenium-Verbindung **8**^[19] mit **2a** in Hexan (4 h Rückfluss) umgesetzt und das Substitutionsprodukt **9** als gelben, wenig luftempfindlichen Feststoff in 72 % Ausbeute isoliert (Schema 3).



Schema 3. Synthese von **9–11**. acacH = Acetylaceton.

Während **9** auch bei höheren Temperaturen nicht mit Acetylaceton reagiert, bildet sich bei der Umsetzung von **9** mit 2 Äquivalenten Pentachlorphenol nahezu quantitativ der Komplex **10**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **10** (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) beobachtet man sowohl bei 295 K als auch bei 188 K

- [1] a) G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York, **1972**, S. 289–545; b) O. Stelzer, K.-P. Langhans, *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1990**, S. 191–254.
- [2] K. Issleib, D. W. Müller, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 3175–3182.
- [3] K. Issleib, K. Krech, K. Gruber, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2186–2192.
- [4] R. J. Burt, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 203–206.
- [5] a) R. B. King, J. C. Cloyd, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 53–60; b) R. B. King, J. C. Cloyd, Jr., R. H. Reimann, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 972–977.
- [6] S. O. Grim, J. Del Gaudio, R. P. Molenda, C. A. Tolman, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3416–3422.
- [7] Übersichten: H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 435–444; H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 45–55; H. Werner, *Chem. Commun.* **1997**, 903–910.
- [8] G. Caron, G. W.-M. Tseng, R. J. Kaslauskas, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 83–92.
- [9] Ähnliche cyclische Sulfate, jedoch mit vier C-Atomen in der Brücke, wurden von Burk et al. für die Synthese von 1,2-Bis(phospholano)-benzol-Derivaten (DUPHOS) verwendet: M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8518–8519; M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10125–10138.
- [10] W. Levason, C. A. McAuliffe, *Inorg. Synth.* **1976**, 16, 188–192.
- [11] L. S. Chia, W. R. Cullen, J. R. Sams, J. C. Scott, *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 3185–3191.
- [12] a) H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit* **1980**, 14, 177–183; b) H. Brunner, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [13] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5491–5494.
- [14] D. P. Riley, R. E. Shumate, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5187–5193.
- [15] J. Karas, G. Huttner, K. Heinze, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 405–420.
- [16] H. Gulyas, P. Arva, J. Bakos, *Chem. Commun.* **1997**, 2385–2386.
- [17] S. Holle, P. W. Jolly, J. Kuhnigk, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 543, 255–258.
- [18] W. Leitner, C. Six, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 555–558.
- [19] M. O. Albers, E. Singleton, Y. E. Yates, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 253–254.
- [20] Kristallstrukturanalyse von $10 \cdot C_4H_8O: C_{36}H_{36}Cl_{10}O_5P_2Ru$, $M_r = 1034.16$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.381(4)$, $b = 13.088(2)$, $c = 14.374(4)$ Å, $\alpha = 66.69(2)^\circ$, $\beta = 80.19(2)^\circ$, $\gamma = 71.57(2)^\circ$, $V = 2026.7(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.695 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1040$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 193(2)$ K, $\mu = 1.162 \text{ mm}^{-1}$. Die Datensammlung erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreis-Diffraktometer. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgeköhlten Kristall ($0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}$) im Öltropfen^[25] nach der $2\theta/\omega$ -Scan-Methode im Bereich $6 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ durchgeführt. Von 7185 gesammelten Reflexen waren 5269 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0245$) und wurden zur Verfeinerung von 481 Parametern verwendet. Max./min. Restelektronendichte 507/–569 e nm^{-3} , $R1(F > 2\sigma(F)) = 0.035$ und $wR2 = 0.083$ (alle Daten) mit $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{0.5}$. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden (SHELXS-97)^[26] gelöst und mit Vollmatrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-97)^[27] verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-133284“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [21] a) M. A. Tena, O. Nürnberg, H. Werner, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1597–1602; b) M. F. Richardson, G. Wulfsberg, R. Marlow, S. Zaghonni, D. McCorkle, K. Shadid, J. Gagliardi, Jr., B. Farris, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1913–1919; c) W. Beck, K. Schlöter, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 1214–1222; d) R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 99, 89–115.
- [22] C.-W. Chang, P.-C. Ting, Y.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 417–425.
- [23] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 84, 179–185.
- [24] W. Baratta, E. Herdtweck, P. Rigo, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1733–1735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1629–1631.

- [25] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615–619; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 465–468; c) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171–178.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–470.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Strukturverfeinerung, **1997**, Universität Göttingen.

Ein neuartiger, in Wasser hoch aktiver polymergebundener Scandiumkatalysator**

Satoshi Nagayama und Shū Kobayashi*

Die Durchführung organischer Reaktionen in Wasser ohne Verwendung von gesundheitsschädlichen organischen Lösungsmitteln ist von großem Interesse für die organische Synthese.^[1] Während eine Reihe nützlicher Reaktionen in wässrigem Medium unter Zusatz von organischen Cosolventien beschrieben wurde,^[1,2] verlaufen die meisten Reaktionen in reinem Wasser nur träge, wahrscheinlich wegen der eingeschränkten Löslichkeit der meisten organischen Reagentien in Wasser.^[3] Zur Lösung dieses Problems haben wir Katalysatoren bestehend aus einer Lewis-Säure und einem Tensid (Lewis acid–surfactant combined catalysts (LASCs)) entwickelt wie Scandiumtris(dodecylsulfat) und Scandiumtris(dodecansulfonat).^[4,5] In Gegenwart katalytischer Mengen eines LASC bilden organische Substanzen rasch kolloidale Systeme in Wasser, und Aldolreaktionen von Silylenolthern mit Aldehyden verlaufen glatt ohne Zusatz organischer Lösungsmittel. Dies ist das erste Beispiel einer Lewis-Säure-katalysierten Reaktion in reinem Wasser. Ein Nachteil dieser Reaktionsführung besteht jedoch in der aufwändigen Wiedergewinnung des Katalysators. Hier möchten wir nun über eine Lösung dieses Problems berichten: eine neuartige polymergebundene Scandium-Lewis-Säure, die in Wasser eine hohe Aktivität aufweist und einfach wiedergewonnen und mehrfach verwendet werden kann.

Bekanntermaßen bieten polymergebundene Katalysatoren bei präparativen Arbeiten Vorteile wie die einfache Aufarbeitung und ihre leichte Abtrennung, Isolierung und Wiederverwendung.^[6] Unsere Idee war es nun, den hydrophoben Teil eines LASC durch Polymerketten zu ersetzen, die „Spacer“

[*] Prof. Dr. S. Kobayashi, S. Nagayama
Graduate School of Pharmaceutical Sciences
The University of Tokyo, CREST
Japan Science and Technology Corporation (JST)
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033 (Japan)
Fax: (+81) 3-5684-0634
E-mail: skobayashi@mol.f.u-tokyo.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Forschungsstipendium vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. S.N. dankt der Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) für ein Japanese-Junior-Scientists-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.