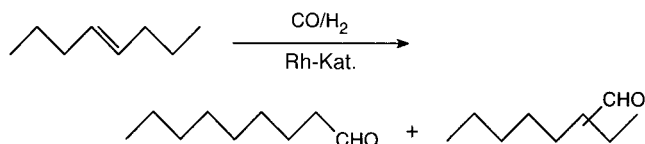


Neuartige Rhodiumkatalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden**

Lars A. van der Veen, Paul C. J. Kamer und
Piet W. N. M. van Leeuwen*

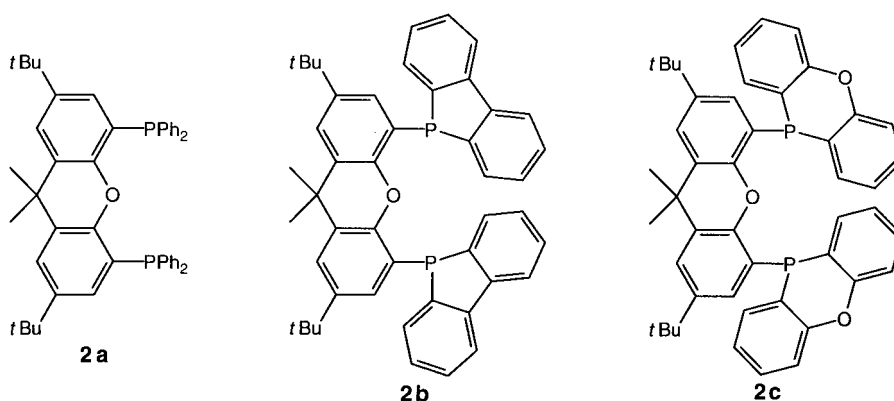
Die Hydroformylierung ist einer der bedeutendsten homogen katalysierten Prozesse in der Industrie, mit dem jedes Jahr über sechs Millionen Tonnen Aldehyde und Alkohole produziert werden.^[1] Da die erwünschten Produkte lineare Aldehyde sind, ist die Kontrolle der Regioselektivität in diesem Prozeß ein wesentlicher Gesichtspunkt. Hohe Selektivitäten bei der Hydroformylierung terminaler Alkene wurden sowohl mit Diphosphit- als auch mit Diphosphanliganden erzielt.^[2] Die selektive Hydroformylierung interner Alkene, die sowohl für die Industrie als auch in der organischen Synthese von großem Interesse ist, ist dagegen noch recht unerforscht (Schema 1). Es gibt bislang nur wenige Rhodiumkatalysatoren, die interne Alkene mit akzeptabler Geschwindigkeit hydroformylieren, und noch weniger solche, die vor allem lineare Aldehyde liefern.^[3] Beträchtliche Fortschritte wurden mit sperrigen Diphosphiten als Hilfsliganden erzielt.^[4] Aufgrund der geringen Langzeitstabilität von Phosphiten bleibt die Entwicklung neuer, effizienter Katalysatoren für die Hydroformylierung interner Alkene zu linearen Aldehyden ein wichtiges Ziel.



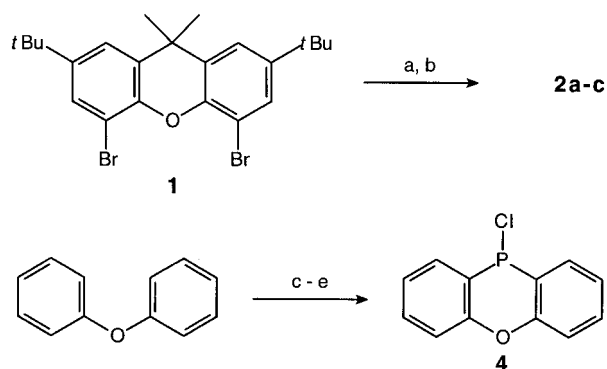
Schema 1. Die Hydroformylierung von *trans*-4-Octen zum linearen und zu verzweigten Aldehyden.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung von Liganden, die hohe Regioselektivitäten bei rhodiumkatalysierten Hydroformylierungen induzieren, haben wir neue Diphosphanliganden mit großen Bißwinkeln vorgestellt.^[2f] Diese Arbeiten sowie Untersuchungen von Casey und Mitarbeitern ergaben, daß

lineare Aldehyde mit hoher Selektivität gebildet werden, wenn starre Diphosphanliganden mit Bißwinkeln um 120° verwendet werden.^[2c, 5] Wir beschreiben hier die Synthese der neuen Dibenzophospholyl- und Phenoxaphosphanyl-substituierten Xanthenliganden **2b** und **2c** sowie deren hohe Aktivität und Selektivität bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen zu linearen Produkten. Noch wichtiger ist, daß **2b** und **2c** Katalysatoren mit bislang nicht gekannter hoher Aktivität und Selektivität bei der Hydroformylierung von *trans*-2- und -4-Octen zu linearem Nonanal bilden. Soweit wir wissen, sind die mit **2b** und **2c** erhaltenen Rhodiumkatalysatoren die ersten mit modifizierten Phosphanliganden für die selektive Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden.



Die Diphosphate **2a–c** wurden durch zweifache Lithiierung von 4,5-Dibrom-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen **1** mit *n*-Butyllithium in THF bei –60°C und anschließende Reaktion mit den entsprechenden Chlorphosphanen synthetisiert (Schema 2).^[6] Die natürlichen Bißwinkel von **2a–c** sind 110, 120 bzw. 119°. ^[7] 9-Chlordibenzo[*b,d*]phosphol **3** wurde



Schema 2. Synthese von **2a–c** und von **4**. a) *n*BuLi, THF, 1 h bei –60°C; b) Ph₂PCl oder **3** oder **4**, THF, 1 h bei –60°C, dann 16 h bei 20°C, 81% (**2a**), 67% (**2b**), 75% (**2c**); c) *n*BuLi, TMEDA, Et₂O/Hexan (1/2), 1 h bei 0°C, dann 16 h bei 20°C; d) *i*Pr₂NPCl₂, Hexan, 1 h bei –60°C, dann 16 h bei 20°C; e) PCl₃, 16 h Rückfluß, 54%.

nach Lit. [8] hergestellt. 10-Chlorphenoxaphosphan **4** wurde in 54% Ausbeute aus Diphenylether synthetisiert. Dieser wurde dazu zunächst mit *n*-Butyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in Diethylether/Hexan

[*] Prof. Dr. P. W. N. M. van Leeuwen, L. A. van der Veen,
Dr. P. C. J. Kamer
Institute of Molecular Chemistry
University of Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+20) 525-6456
E-mail: pwnm@anorg.chem.uva.nl

[**] Diese Arbeit wurde von SON/STW unterstützt.

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

(1/1) bei Raumtemperatur zweifach lithiiert und dann bei -60°C mit Diisopropylphosphoramidodichlorid umgesetzt. Das entstandene 10-(Diisopropylamino)phenoxaphosphan wurde durch Erhitzen unter Rückfluß in Phosphortrichlorid chloriert.

Die Aktivität und die Selektivität der Liganden **2a–c** wurden zunächst bei der Hydroformylierung von 1-Octen getestet (Tabelle 1). Unter milden Reaktionsbedingungen

Tabelle 1. Hydroformylierung von 1-Octen.^[a]

Ligand	Isomerisierung [%] ^[b]	l:b ^[b,c]	Selektivität [%] ^[b,d]	TOF ^[e]
PPh ₃	1.2	3.1:1	74	1880
2a	3.9	49 :1	94	250
2b	16	65 :1	83	360
2c	13	68 :1	86	1100

[a] Die Reaktionen wurden in einem 180-mL-Autoklaven aus rostfreiem Stahl bei 80°C in Toluol unter CO/H_2 (1/1) bei 20 bar Ausgangsdruck durchgeführt. Vorstufe des Katalysators war $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{dpm})]$ (dpm = Dipivaloylmethan-Enolat), $[\text{Rh}] = 1.0 \text{ mm}$, $\text{Rh}:\text{P}:\text{1-Octen} = 1:10:673$. [b] Gaschromatographisch mit Decan als internem Standard bestimmt. [c] Im l:b-Verhältnis sind alle verzweigten Aldehyde berücksichtigt. [d] Selektivität zugunsten der linearen Aldehyds. [e] Die Umsatzfrequenzen (turnover frequencies) sind als Menge an Aldehyd [mol] pro Menge an Katalysator [mol] und pro Stunde bei 20–30 % Umsatz angegeben.

wiesen die Diphosphane **2b** und **2c** beide eine höhere Aktivität und ein größeres Verhältnis von linearen zu verzweigten Produkten (linear:branched, l:b) als die Stammverbindung **2a** auf. Durch seine außergewöhnlich hohe Aktivität gehört **2c** sogar zu den aktivsten bislang bekannten Diphosphanen. Da sich die Katalysatorkomplexe der Liganden **2b** und **2c** sterisch nicht sonderlich unterscheiden, ist die höhere Aktivität von **2c** möglicherweise sehr kleinen Bißwinkeleffekten oder elektronischen Charakteristika der Phosphorheterocyclen zuzuschreiben.

Die großen l:b-Quotienten der Liganden **2b** und **2c** sind in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Befunden, wonach Diphosphane mit Bißwinkeln von etwa 120° sehr selektive Katalysatoren bilden.^[2f] Trotzdem ist die Selektivität der Bildung linearer Aldehyde sowohl bei **2b** als auch bei **2c** deutlich geringer als bei **2a**. Ursache ist die erhebliche Zunahme der Geschwindigkeit der Isomerisierung von 1-Octen zu internen Alkenen, die nicht hydroformyliert werden, solange noch 1-Octen vorliegt. Es ist noch nicht ganz klar, warum **2b** und **2c** verglichen mit **2a** eine so hohe Aktivität bei der Isomerisierung aufweisen, möglicherweise ist dies auf die größere Starrheit und die größeren Bißwinkel der erstgenannten Liganden zurückzuführen.

Die hohe Aktivität der Diphosphane **2b** und **2c**, das große l:b-Verhältnis und die hohe Geschwindigkeit der Isomerisierung zu internen Alkenen waren Anlaß, die Liganden auch in der Hydroformylierung einfacher, wenig reaktiver interner Alkene zu testen. Um die Isomerisierung gegenüber der ebenfalls möglichen Hydroformylierung der internen Alkene zu begünstigen, wurden die Reaktionen bei relativ hoher Temperatur und geringem Druck durchgeführt. Bei der Hydroformylierung von *trans*-2-Octen sind sowohl **2b** als auch **2c** sehr aktiv und führen sehr selektiv zur Bildung von

linearem Nonanal (Tabelle 2). Die Hydroformylierung des in situ durch Isomerisierung gebildeten 1-Octens war gegenüber der Hydroformylierung des im großen Überschuß vorliegenden 2-Octens stark favorisiert, Hydrierungsprodukte wurden

Tabelle 2. Hydroformylierung von *trans*-2- und von *trans*-4-Octen.^[a]

Ligand	Substrat	<i>t</i> [h]	Umsatz [%] ^[b]	l:b ^[d]	1-Nonanal [%] ^[c]	TOF ^[d]
PPh ₃	2-Octen	1.0	8.5	0.9:1	46	39
2b	2-Octen	1.0	10	9.5:1	90	65
2c	2-Octen	1.0	22	9.2:1	90	112
PPh ₃	4-Octen	17	9.0	0.3:1	23	2.4
2b	4-Octen	17	54	6.1:1	86	15
2c	4-Octen	17	67	4.4:1	81	20

[a] Siehe Tabelle 1, allerdings mit $T = 120^{\circ}$ und $p = 2 \text{ bar}$. [b] Gaschromatographisch mit Decan als internem Standard bestimmt. [c] Anteil an linearem Nonanal an allen Produkten (außer Octenen). [d] Siehe Tabelle 1, Fußnote [c] bzw. [e].

nicht beobachtet. Die hohe Selektivität der Liganden **2b** und **2c** war noch deutlicher bei der Hydroformylierung von *trans*-4-Octen zu sehen. Obwohl eine Isomerisierung über drei Bindungen der Hydroformylierung vorangehen mußte, war die Selektivität der Bildung linearen Nonanals größer als 80 %.

Wie diese bemerkenswerten Ergebnisse zeigen, können für die selektive Hydroformylierung interner Alkene zu linearen Produkten, einem Gebiet, daß kaum zugänglich schien, Diphosphanrhodiumkomplexe sehr effektiv sein. Die hohe Aktivität und die hohe Selektivität, die mit Komplexen der Diphosphane **2b** und **2c** erzielt wurden, könnten eine ganze Reihe neuer Anwendung für Diphosphanrhodium-katalysierte Hydroformylierungen eröffnen. Eine mögliche industrielle Anwendung könnte die Hydroformylierung von „Raffinat 2“, einer Mischung aus Butenen, die beim Dampf-Cracken anfällt, zu linearen Produkten sein.^[1d]

Eingegangen am 17. August 1998 [Z12298]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 336–338

Stichwörter: Homogene Katalyse • Hydroformylierungen • Phosphorheterocyclen • Rhodium

- [1] a) G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley, New York, **1980**; b) C. A. Tolman, J. W. Faller in *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes* (Hrsg.: L. H. Pignolet), Plenum, New York, **1983**, S. 81–109; c) M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 104, 17–85; d) C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Two Volumes, Vol. 1* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, New York, **1996**, S. 27–104.
- [2] a) G. J. H. Buisman, E. J. Vos, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 719–738; b) A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, 15, 835–847; c) C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535–5543; d) C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, L. M. Petrovich, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11817–11825;

- e) G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2066–2068; f) M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081–3089.
- [3] a) P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 343–350; b) A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 34–43; c) B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2681–2682.
- [4] a) E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant (Union Carbide Corp.), EP 213639, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 7392r]; b) P. M. Burke, J. M. Garner, W. Tam, K. A. Kreutzer, A. J. J. M. Teunissen, C. S. Snijder, C. B. Hansen (DSM, Du Pont), WO 97/33854, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 294939r].
- [5] C. P. Casey, L. M. Petrovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6007–6014.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Experimentelle Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [7] C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299–304.
- [8] H. T. Teunissen, F. Bickelhaupt, *Phosphor Sulphur Silicon* **1996**, *118*, 309–312.

Synthese, Struktur und Radikalanion des ersten stabilen *p*-Phosphachinons**

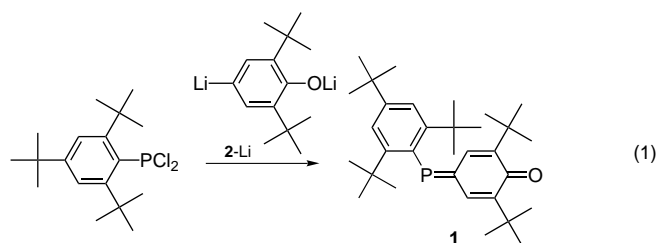
Shigeru Sasaki, Fumiki Murakami und Masaaki Yoshifuji*

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Chinoide Verbindungen stoßen wegen ihrer einzigartigen Strukturen und Eigenschaften sowie ihrer breiten Anwendungsmöglichkeiten schon seit langem auf großes Interesse.^[1] So hat eine Reihe chinoider Verbindungen, z.B. Chinone, Chinodimethane und Chinodiimine, eine wichtige Rolle in etlichen Forschungsgebieten gespielt. Dennoch sind stabile chinoide Verbindungen mit schwereren Hauptgruppenelementen erst seit kurzem bekannt, obwohl der Fortschritt in der Chemie dieser Elemente inzwischen so weit ist, daß Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und den wichtigsten Hauptgruppenelementen zugänglich sind. Über die Matrix-isolierung^[2] reaktiver chinoider Verbindungen und deren Isomere wie Tetrathiotetrazen^[3] gibt es mehrere Arbeiten. Das einzige stabile Chinon mit einem schwereren Hauptgruppenelement ist aber *p*-Diphosphachinon, das von Märkl et al. beschrieben wurde.^[4] Diese Verbindung konnte jedoch

nicht rein erhalten werden, da nicht nur die Chinonstruktur, sondern auch die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und einem schwereren Element zu einer inhärenten Instabilität führt. Wir berichten hier über die Synthese, Struktur, Redoxverhalten und Bildung des Radikalanions des ersten stabilen *p*-Phosphachinons **1**. Die Verwendung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-yliden, eines der am häufigsten verwendeten Strukturelemente in der Chinoidchemie, war sowohl für die Synthese als auch für die wirkungsvolle kinetische Stabilisierung von **1** von grundlegender Bedeutung.

Zum Aufbau des Chinongerüsts von **1** setzten wir das 2,6-Di-*tert*-butyl-4-lithiophenoxid-Ion **2** ein [Gl. (1)]; wir gingen davon aus, daß dessen extrem hohe Nucleophilie^[5] für den



Angriff am Phosphoratom des eingesetzten Phosphans ausreichen würde. Zugleich sollte das Oxid-Ion die Eliminierung der Chlorid-Ionen erleichtern und durch die beiden *tert*-Butylgruppen die resultierende *p*-Phosphachinonstruktur wirkungsvoll sterisch stabilisiert werden. Daher wurde 2,6-Di-*tert*-butyl-4-iodphenol^[6] mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium lithiiert und tropfenweise zu einer Lösung von Dichlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan in THF gegeben.^[7] Zwar ist der Mechanismus unklar, aber die Reaktion verlief erwartungsgemäß, und ³¹P-NMR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß ein Gemisch von **1** und Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphan^[7] im Verhältnis 10:3 entstanden war. Nach wiederholter Extraktion mit *n*-Pentan, Chromatographie an Kieselgel und Reinigung durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) wurde nahezu reines Phosphachinon **1** erhalten. Umkristallisieren in Benzol lieferte analysenreines **1** in 30 % Ausbeute als orangefarbene Plättchen, die luftstabil und für eine kristallographische Analyse geeignet waren.

Das protonengekoppelte ³¹P-NMR-Spektrum von **1** (81 MHz) weist ein Dublett bei $\delta = 327.4$ mit $J(\text{P,H}) = 12.0$ Hz auf. Die starke Entschirmung deutet auf einen niedrig liegenden angeregten Zustand der Chinonstruktur von **1** hin. Die große Kopplung zwischen dem Phosphoratom und dem Proton in *cis*-Stellung zum freien Elektronenpaar ist im Einklang mit der Struktur und mit der empirischen Regel, daß ³¹P-Kerne in Phosphaalkenen mit Kernen in *cis*-Stellung zum freien Elektronenpaar stärker koppeln als mit solchen in *trans*-Stellung.^[8] Im ¹H-NMR-Spektrum von **1** ließen sich die Signale bei $\delta = 7.41$ ($J(\text{H,H}) = 2.3$, $J(\text{P,H}) = 12.5$ Hz) und 5.74 ($J(\text{H,H}) = 2.3$, $J(\text{P,H}) = 4.1$ Hz) anhand der Kopplungen mit den Vinylprotonen in *cis*- und *trans*-Stellung zum freien Elektronenpaar des Phosphors leicht zuordnen. Die zur 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe *cis* stehenden Vinyl- und *tert*-Butylprotonen sind stark abgeschirmt – vermutlich durch

[*] Prof. Dr. M. Yoshifuji, Dr. S. Sasaki, F. Murakami
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tohoku University
Aoba, Sendai 980-8578 (Japan)
Fax: (+81)22-217-6562
E-mail: yoshifj@mail.cc.tohoku.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde von der Japan Securities Scholarship Foundation, dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant 08454193 und 09239101) und der Shin-Etsu Chemical Company (Silicium-Chemikalien) unterstützt. Wir danken dem Instrumental Analysis Center for Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, für die 600-MHz-NMR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalysen. Einige der Experimente wurden im Advanced Instrumental Laboratory for Graduate Research des Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, durchgeführt.