

Einfachheit dieser Methode, so sollte sie zur Herstellung einer Vielzahl von Peptidthioestern gut geeignet sein, die am C-Terminus Glycin enthalten, wie es in der Proteinsynthese oftmals der Fall ist.^[1, 9, 13, 14]

Eingegangen am 6. April 2001 [Z16912]

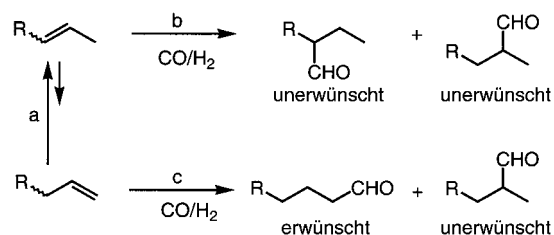
Hoch selektive Katalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden**

Holger Klein, Ralf Jackstell, Klaus-Diether Wiese, Cornelia Borgmann und Matthias Beller*

Professor Manfred Michalik zum 60. Geburtstag gewidmet

- [1] Aktuelle Übersicht: P. E. Dawson, S. B. H. Kent, *Annu. Rev. Biochem.* **2000**, *69*, 923–960.
- [2] a) Y. Shao, W. Y. Lu, S. B. H. Kent, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3911–3914; b) J. A. Camarero, T. W. Muir, *Chem. Commun.* **1997**, 1369–1370.
- [3] a) J. Shao, J. P. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3893–3899; b) L. S. Zhang, J. P. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3311–3320.
- [4] S. Aimoto, *Biopolymers* **1999**, *51*, 247–265.
- [5] Aktuelle Übersicht: C. J. Noren, J. M. Wang, F. B. Perler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 458–476; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 450–466.
- [6] *Fmoc Solid Phase Peptide Synthesis: A Practical Approach*, Vol. 222 (Hrsg.: W. C. Chan, P. D. White), Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [7] X. Li, T. Kawakami, S. Aimoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8669–8672.
- [8] a) J. Alsina, T. S. Yokum, F. Albericio, G. Barany, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8761–8769; b) K. J. Jensen, J. Alsina, M. F. Songster, J. Vagner, F. Albericio, G. Barany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5441–5452; c) J. Alsina, T. S. Yokum, F. Albericio, G. Barany, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7277–7280.
- [9] Y. Shin, K. A. Winans, B. J. Backes, S. B. H. Kent, J. A. Ellman, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11684–11689.
- [10] R. Ingenito, E. Bianchi, D. Fattori, A. Pessi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11369–11374.
- [11] D. Swinnen, D. Hilvert, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2439–2442.
- [12] B. A. Bunin, *The Combinatorial Index*, Academic Press, San Diego, **1998**, S. 9–76.
- [13] a) L. Z. Yan, P. E. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 526–533; b) A. Brik, E. Keinan, P. E. Dawson, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3829–3835; c) W. Y. Lu, M. Randal, A. Kossiakoff, S. B. H. Kent, *Chem. Biol.* **1999**, *6*, 419–427; d) G. J. Cotton, B. Ayers, R. Xu, T. W. Muir, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1100–1101; e) P. E. Dawson, M. J. Churchill, M. R. Ghadiri, S. B. H. Kent, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4325–4329; f) M. Baca, S. B. H. Kent, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 11638–11642; g) H. Hojo, S. Aimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 3055–3063.
- [14] W. Y. Lu, M. A. Starovasnik, S. B. H. Kent, *FEBS Lett.* **1998**, *429*, 31–35.
- [15] M. Ferrer, C. Woodward, G. Barany, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1992**, *40*, 194–207.
- [16] B. Kassel, *Methods Enzymol.* **1970**, *19*, 844–852.
- [17] J. W. Williams, J. F. Morrison, *Methods Enzymol.* **1979**, *63*, 437–467.

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung aliphatischer Olefine zu linearen Aldehyden ist heute mengenmäßig das wichtigste homogenkatalytische Verfahren.^[1] Mehr als 7 Mio. Tonnen verschiedener Aldehyde und Alkohole werden jährlich auf diese Weise hergestellt. Dabei ist die Hydroformylierung von Propen besonders wichtig für die Herstellung von *n*-Butyraldehyd, der eine wertvolle Ausgangsverbindung für 2-Ethylhexanol ist, dem momentan bedeutendsten Weichmacheralkohol. Derzeit gibt es ein steigendes Interesse an der Produktion alternativer Weichmacheralkohole aufgrund ökologischer Bedenken gegenüber den gegenwärtigen Produkten.^[2] Aus ökonomischer Sicht sind interne Olefine oder Gemische aus internen und terminalen Olefinen Ausgangsverbindungen der Wahl für neue Weichmacheralkohole, wobei wegen der besseren physikalischen Eigenschaften der resultierenden Weichmacher möglichst wenig verzweigte Alkohole erwünscht sind. Die selektive Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden ist jedoch sehr schwierig (Schema 1). Zur Herstellung linearer Aldehyde



Schema 1. Selektive Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden: a) Isomerisierung, b) Hydroformylierung eines internen Olefins, c) Hydroformylierung eines terminalen Olefins.

aus internen Olefinen muss der Katalysator eine schnelle Isomerisierung zwischen dem internen und dem terminalen Olefin vermitteln (Schema 1, Reaktion a). Leider enthält das Gemisch im thermodynamischen Gleichgewicht im Allgemeinen weniger als 5% des terminalen Olefins (aus diesem Grund sollte die Isomerisierung beim Einsatz terminaler Olefine vermieden werden). Außerdem muss die Hydrofor-

[*] Prof. Dr. M. Beller, Dipl.-Chem. H. Klein, Dr. R. Jackstell
Institut für Organische Katalyseforschung (IfOK)
an der Universität Rostock e.V.
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-466-9324
E-mail: matthias.beller@ifok.uni-rostock.de
Dr. K.-D. Wiese, C. Borgmann
Oxeno Olefinchemie GmbH
Industriepark Marl, Marl (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Oxeno Olefinchemie GmbH und vom Land Mecklenburg-Vorpommern gefördert. Dr. C. Fischer und Frau S. Buchholz danken wir für ihre exzellente technische Unterstützung.

mylierung des terminalen Olefins (Schema 1, Reaktion c) um ein vielfaches schneller als die des internen Olefins (Schema 1, Reaktion b) und mit hoher *n*-Selektivität verlaufen.

Bis heute kennt man nur wenige Rhodiumkatalysatoren^[3] mit sterisch gehinderten Phosphiten,^[4] die für diesen Zweck geeignet sind. Aufgrund der eingeschränkten thermischen Stabilität und der leichteren Hydrolyse dieser Liganden gibt es ein großes Interesse an neuen Hydroformylierungskatalysatoren für die selektive Umsetzung interner Olefine.^[5] Phosphane hätten eindeutig Vorteile bezüglich der Stabilität gegenüber Phosphitliganden.^[6] Bei den Phosphan-Katalysatorsystemen gibt es nur eine neue Entwicklung von van Leeuwen und Mitarbeitern, die modifizierte Xanthenliganden für die Hydroformylierung von 2- und 4-Octen eingesetzt haben.^[7] Mit diesen Liganden wurden linear:verzweigt(*n*:*iso*)-Selektivitäten von bis zu 90:10 und Katalysatorwechselzahlen (TOF)^[8] von 112 h⁻¹ für die Hydroformylierung von 2-Octen erreicht.

Im Folgenden beschreiben wir die Entwicklung neuer Rhodiumkatalysatorsysteme, die die Hydroformylierung verschiedener terminaler und interner Olefine mit ausgezeichneter Selektivität ermöglichen, was eine erhebliche Verbesserung der Effektivität dieser industriell bedeutsamen Reaktion darstellt.

Angeregt durch unsere Untersuchungen zur homogenen und zweiphasigen^[9] Hydroformylierung von 1- und 2-Penten durch phosphanmodifizierte Cobaltkatalysatoren^[10] waren wir an ähnlichen Reaktionen mit aktiveren Rhodiumkatalysatoren interessiert. Unter den verschiedenen für diese Reaktion getesteten Phosphanen gab 2,2'-Bis(diphenylphosphanylmethyl)-1,1'-binaphthyl (NAPHOS,^[11] eine Strukturvariante des Liganden 2,2'-Bis(diphenylphosphanylmethyl)-biphenyl (BISBI)), welches dem Rückgrat der sterisch anspruchsvollen Phosphite ähnelt, die besten Resultate (Tabelle 1).

Tabelle 1. Hydroformylierung von 1- und 2-Penten mit NAPHOS.^[a]

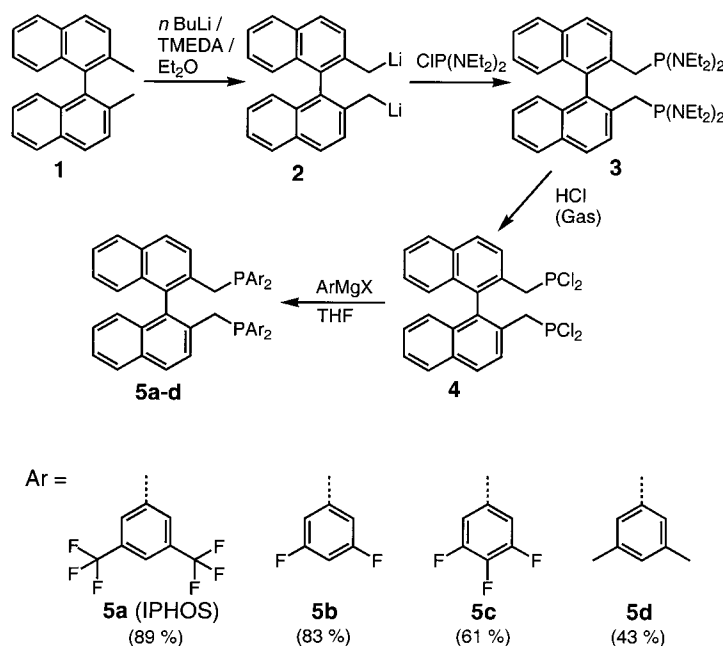
Nr.	Olefin	<i>p</i> [bar]	<i>T</i> [°C]	Ausb. ^[b] [%]	<i>n</i> : <i>i</i>	TOF [h ⁻¹]
1	1-Penten	10	120	76	99:1	475
2	1-Penten	50	120	88	97:3	550
3	2-Penten	10	120	22	89:11	138
4	2-Penten	50	120	7	55:45	44

[a] Reaktionsbedingungen: 70.0 mmol Olefin (40 mL Lösung), 0.01 Mol-% [Rh(acac)(CO)₂] (20.7 ppm Rh), NAPHOS:Rh = 5:1, *t* = 16 h. [b] Keine signifikanten Mengen (>1%) anderer Produkte außer dem isomerisierten Olefin.

Wie erwartet verläuft die Rh-katalysierte Hydroformylierung terminaler Olefine in Gegenwart von NAPHOS mit guten Ausbeuten (76–88%) und ausgezeichneten *n*:*i*-Selektivitäten (97:3–99:1). Zu unserer Überraschung ergibt NAPHOS auch einen selektiven (*n*:*i* = 89:11) Katalysator für die Reaktion von 2-Penten bei geringem CO/H₂-Druck (10 bar). Obwohl die Ausbeute (22%) nach 16 h (TOF = 138 h⁻¹^[12]) recht niedrig ist, bleibt hervorzuheben, dass dies erst das zweite bekannte Phosphan ist, welches eine selektive Synthese linearer Aldehyde ausgehend von internen Olefinen erlaubt. Die bei 50 bar sogar geringere Ausbeute kann durch

die Tatsache erklärt werden, dass der Isomerisierungsschritt, der für die Bildung eines linearen Aldehyds aus einem internen Olefin notwendig ist, bei geringerem CO-Druck schneller abläuft.

Angesichts dieses viel versprechenden Ergebnisses waren wir an der Synthese neuer substituierter NAPHOS-Derivate interessiert, besonders solcher mit elektronenziehenden Substituenten an den Arylringen. Nach einigen Vorversuchen entwickelten wir eine einfache und allgemeine Synthese von NAPHOS-Derivaten, die ohne Probleme im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden kann.^[13] 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl **1** wird mit 2.5 Äquivalenten *n*-Butyllithium zur dilithiierten Verbindung **2**^[14] umgesetzt (Schema 2). Die



Schema 2. Synthese substituierter NAPHOS-Derivate. In Klammern ist unter den Ar-Gruppen von **5a–d** die Ausbeute des letzten Schrittes **4** → **5** angegeben.

Reaktion von **2** mit Chlorbis(diethylamino)phosphan^[15] in *n*-Hexan bei –70 °C liefert 2,2'-Bis[bis(diethylamino)phosphanylmethyl]-1,1'-binaphthyl **3**, welches direkt mit gasförmigem Chlorwasserstoff zu 2,2'-Bis(dichlorophosphanylmethyl)-1,1'-binaphthyl **4** in 44% Gesamtausbeute bezogen auf **1** umgesetzt wird.

Die Reaktion des neuen zentralen Ligandenbausteins **4** mit Grignard-Reagentien eröffnet den Zugang zu einer Vielzahl neuer NAPHOS-Derivate. Wie in Schema 2 gezeigt, wurden hauptsächlich fluoriierte Liganden wegen des elektronenziehenden Charakters der Substituenten hergestellt. Im Falle terminaler Olefine haben solche elektronenarmen Substituenten in Aryldiphosphanen (mit großen Bisswinkeln) einen positiven Einfluss auf die Aktivität und die *n*:*i*-Selektivität von Hydroformylierungskatalysatoren.^[16] Dies kann durch eine Bevorzugung der diäquatorialen gegenüber der äquatorial-apicalen Bindung des Liganden erklärt werden.^[17]

Die besten Ausbeuten bei der Grignard-Kupplung wurden mit 3,5-Bis(trifluormethyl)-1-brombenzol und 1-Brom-3,5-difluorbenzol erzielt (89 bzw. 83%), mit 1-Brom-3,4,5-tri-

fluorbenzol und 1-Brom-3,5-dimethylbenzol wurden nur mäßige Ausbeuten (61 bzw. 43 %, nicht optimiert) erhalten.

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mit den neuen Liganden wurde bei 10 bar Synthesegasdruck und 120 sowie 100 °C^[18] durchgeführt. Neben 1- und 2-Penten sind auch andere interne Olefine wie 2-Buten, 2-Octen und 4-Octen als Ausgangsverbindungen eingesetzt worden. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, führten Liganden mit elektronenziehenden Substituenten (**5a–c**) zu deutlich aktiveren und etwas selektiveren Katalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine im Vergleich zu NAPHOS und **5d**.

Tabelle 2. Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in Gegenwart substituierter NAPHOS-Derivate.^[a]

Nr.	Ligand	Olefin	<i>T</i> [°C]	Ausb. [%]	<i>n</i> : <i>i</i>	TOF [h ⁻¹]
1	5a	1-Penten	120	82	96:4	512
2	5a	2-Penten	120	68	91:9	425
3	5a	2-Penten	100	52	89:11	325
4	5a	2-Buten ^[b]	120	66	91:9	825
5	5a	2-Octen ^[c]	120	51	86:14	319
6	5b	1-Penten	120	78	97:3	488
7	5b	2-Penten	120	59	94:6	369
8	5b	2-Penten	100	21	95:5	131
9	5c	1-Penten	120	83	97:3	519
10	5c	2-Penten	120	61	93:7	381
11	5c	2-Penten	100	24	94:6	150
12	5c	2-Buten ^[b]	120	74	95:5	925
13	5c	2-Octen ^[c]	120	48	91:9	300
				(64)	88:12	(114) ^[d]
14	5c	4-Octen ^[e]	120	14	66:34	88
				(41)	70:30	(43) ^[f]
15	5d	1-Penten	120	76	81:19	475
16	5d	2-Penten	120	11	78:22	69

[a] Reaktionsbedingungen: 73 mmol Penten, 40 mL Lösungsmittel (Anisol + Isooctan als interner Standard), *p* = 10 bar, 0.01 Mol-% [Rh(acac)(CO)₂] (20.7 ppm Rh), Ligand:Rh = 5:1, *t* = 16 h. [b] 146 mmol 2-Buten, 30 mL Anisol, 0.005 Mol-% [Rh(acac)(CO)₂]. [c] 73 mmol 2-Octen, 28.5 mL Lösungsmittel (Anisol + Toluol). [d] Nach 56 h Reaktionszeit. [e] 73 mmol 4-Octen, 10 mL Lösungsmittel (Anisol + Toluol). [f] Nach 96 h Reaktionszeit.

Im Falle von 2-Penten ergab der Ligand **5a** (IPHOS) das aktivste Katalysatorsystem, besonders bei 100 °C (Tabelle 2, Nr. 3; TOF = 325 h⁻¹). Die größte Menge an *n*-Aldehyden (Tabelle 2, Nr. 7 (8); *n*:*i* = 94:6 (95:5); 120 (100) °C) wurde in Gegenwart von **5b** erhalten. Signifikant höhere Katalysatoraktivitäten bei ähnlichen Selektivitäten (bis zu 95:5) (Tabelle 2, Nr. 4 und 12; TOF = 825 bzw. 925 h⁻¹) wurden mit dem industriell bedeutsamen Olefin 2-Buten beobachtet. Dies sind die höchsten bisher bekannten Selektivitäten für die Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden mit Phosphanliganden. Interessanterweise unterscheiden sich die Katalysatoraktivitäten in Gegenwart von **5a–c** nicht signifikant für 1- und 2-Penten (vgl. Nr. 1/2, 6/7 sowie 9/10 in Tabelle 2). Demnach erfolgt die Isomerisierung von 1-Penten wahrscheinlich mit ähnlicher oder höherer Geschwindigkeit im Vergleich zum Hydroformylierungsschritt.

Darüber hinaus erlauben die neuen Liganden **5a–c** auch eine selektive Hydroformylierung von höheren internen Olefinen. Für 2-Octen wurde mit dem Ligand **5c** ein *n*:*i*-

Verhältnis von 91:9 erhalten (Tabelle 2, Nr. 13; TOF = 300 h⁻¹). Im Falle von 4-Octen ist die Selektivität nach 16 h jedoch vergleichsweise gering (Tabelle 2, Nr. 14; *n*:*i* = 66:34). Um dieses unterschiedliche Verhalten besser zu verstehen, wurden die Reaktionen von 2- und 4-Octen in Gegenwart von **5c** (Tabelle 2, Nr. 13 bzw. 14) durch GC-Analyse regelmäßig entnommener Proben verfolgt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Die Reaktionsverläufe mit

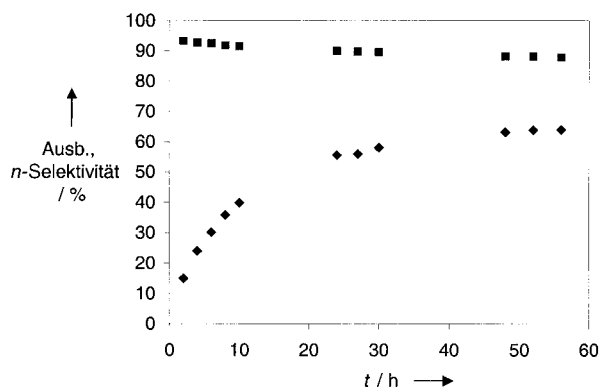


Abbildung 1. Ausbeute (♦) und *n*-Selektivität (■) der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 2-Octen mit **5c**.

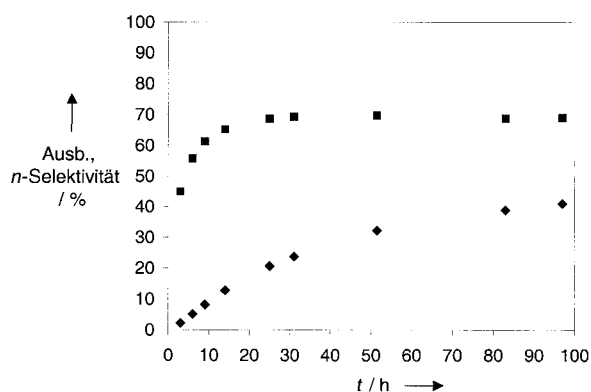


Abbildung 2. Ausbeute (♦) und *n*-Selektivität (■) der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 4-Octen mit **5c**.

2- und 4-Octen zeigen signifikante Unterschiede. Bei Verwendung von 2-Octen *sinkt* die *n*:*i*-Selektivität von 94:6 nach 2 h auf 88:12 nach 56 h. Dagegen *steigt* sie im Falle von 4-Octen von 45:55 nach 3 h auf 70:30 nach 31 h und bleibt dann etwa konstant. Die Isomerisierung von 2-Octen zu 1-Octen scheint demnach signifikant schneller zu verlaufen als die zu 3-Octen. Mit 4-Octen ist die Isomerisierung deutlich langsamer, folglich findet bevorzugt die Hydroformylierung an der internen Doppelbindung statt. Interessanterweise läuft die Hydroformylierung von 4-Octen auch nach 80 h noch weiter, was die hohe Katalysatorstabilität verdeutlicht.

Liganden vom NAPHOS-Typ können also in der Umsetzung interner Olefine zu linearen Aldehyden ausgezeichnete Selektivitäten induzieren. Basierend auf unserer neu entwickelten Synthese von **4** wurden verschiedenartig substituierte NAPHOS-Derivate im Multigramm-Maßstab synthetisiert. Die interessanten Eigenschaften und die einfache Synthese dieser Ligandenklasse werden sicherlich zu weiteren

Anwendungen in industriell wichtigen Hydroformylierungen führen, wenngleich für eine praktische Anwendung die Aktivität und die Langzeitstabilität noch verbessert werden müssen.

Experimentelles

Allgemeines: Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Für die Hydroformylierungsexperimente wurde ein 100-mL-Edelstahlautoklav (Parr Co.) mit einem magnetisch getriebenen Propellerrührer oder ein 160-mL-Edelstahlautoklav (Parr Co.), der mit einem magnetischen Teflon-Rührstäbchen ausgestattet war, verwendet.

Beispiel für ein typisches Hydroformylierungsexperiment (Tabelle 2, Nr. 1): Eine Lösung von 1.88 mg $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (7.3 μmol ; acac = Acetylacetonat) und 44 mg IPHOS **5a** ($M_r = 1194.73$; 36.5 μmol) in Anisol (30 mL) wurde mit Isooctan (2 mL als internem Standard) und 1-Penten (8 mL, 73.0 mmol) versetzt. Diese Mischung wurde in den Autoklaven gefüllt. Es wurden 5 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) aufgepresst. Der Autoklav wurde dann auf 120 °C geheizt und der Druck auf 10 bar eingestellt. Nach 16 h wurde der Autoklav in einem Eisbad gekühlt und der Druck abgelassen. Anschließend wurde eine Probe aus dem Autoklaven entnommen und per GC analysiert.

Alle Hydroformylierungsexperimente wurden unter isobaren Bedingungen durchgeführt. Das Synthesegas (Reinheit 99.97–99.997 %) wurde von der Aga Gas GmbH, Berlin, bezogen.

Eingegangen am 27. März 2001 [Z16857]

- [1] a) *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer, Dordrecht, **2000**; b) B. Cornils, *J. Mol. Catal.* **1999**, *143*, 1–3; c) C. W. Kohlpaintner, C. D. Frohning in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 1; d) K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [2] *Chem. Ind.* **1998**, 18 May, 379.
- [3] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741–2769.
- [4] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, US Patent 4748261, **1988**; E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, US Patent 4769498, **1988**.
- [5] a) M. Beller, B. Zimmermann, H. Geissler, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1301–1305; b) D. Selent, K.-D. Wiese, D. Röttger, A. Börner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1694–1696, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1639–1642; c) B. Breit, W. Seiche, *Synthesis* **2001**, 1–36; d) D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1739–1741, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1696–1698.
- [6] Phosphite gehen bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen leicht Nebenreaktionen mit den gebildeten Aldehyden ein. Diese Reaktionen treten mit Phosphanen nicht auf.
- [7] a) L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 349–351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 336–338; b) H. Geissler, L. A. van der Veen, P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, European Patent 982314, **2000**.
- [8] Die Katalysatorwechselzahl (TOF) ist hier definiert als Menge an Aldehyd [mol] pro Mol Rhodium pro Stunde nach 20–30 % Umsatz. Die in unserer Arbeit verwendete Alkenkonzentration ist etwa dreimal höher, weshalb höhere Umsatzgeschwindigkeiten erwartet werden und ein Vergleich mit den in Lit. [7] angegebenen Ergebnissen nicht möglich ist.
- [9] *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [10] M. Beller, J. G. E. Krauter, *J. Mol. Catal.* **1999**, *143*, 31–39.
- [11] a) K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *16*, 1389–1392; b) W. A. Herrmann, R. Schmid, C. W. Kohlpaintner, T. Priermeier, *Organometallics* **1995**, *14*, 1961–1968.
- [12] Die Katalysatorwechselzahl (TOF) ist hier als Menge an Aldehyd [mol] pro Mol Rhodium pro Stunde nach 16 h Reaktionszeit definiert.
- [13] Synthese von **4** und **5a**: Eine Lösung von *n*BuLi in Hexan (33.2 mL, 1.6 M, 53 mmol) wurde im Vakuum eingeeengt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden Diethylether (25 mL) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA; 7.9 mL) zugegeben. Eine Lösung von 5 g **1** in Diethylether (30 mL) wurde dann langsam unter Rühren und Kühlen zugegeben. Die Mischung wurde 24 h bei RT und weitere 4 h bei 0 °C stehen gelassen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Hexan gewaschen (2 \times 25 mL). Das Produkt wurde dann mit Hexan versetzt (50 mL) und auf –70 °C gekühlt. Eine Mischung von Chlorbis(diethylamino)phosphan (7.5 mL, 35.4 mmol) und Hexan (25 mL) wurde zur gerührten Suspension getropft. Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde die Mischung weitere 12 h gerührt (bis zum vollständigen Verschwinden der roten Farbe). Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Toluol (2 \times 50 mL) extrahiert. Die Lösungsmittel sowie überschüssiges Chlorbis(diethylamino)phosphan wurden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in Hexan gelöst und HCl-Gas in die gerührte und im Eisbad gekühlte Lösung bis zur Sättigung eingeleitet (etwa 1 h). Die Mischung wurde filtriert und der Rückstand mit Hexan gewaschen (2 \times 25 mL). Die vereinigten Filtrate wurden auf ein Volumen von 50 mL eingeeengt und ca. 14 h bei –30 °C aufbewahrt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgetrennt, mit einer kleinen Menge kalten Hexans gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an **4**: 2.9 g (44 % bezogen auf **1**). Mg-Drehspäne (302 mg, 12.4 mmol) wurden in einem 100-mL-Dreihalskolben mit Diethylether (10 mL) versetzt. Eine Lösung von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1-brombenzol (3.6 g, 12.4 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde tropfenweise zu der gerührten Mischung gegeben. Nach 1 h wurde die Lösung langsam zu einer Lösung von 1.5 g (3.1 mmol) **4** in THF (25 mL) getropft. Die Mischung wurde dann bis zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückfluss erhitzt (etwa 2 h). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der Rückstand in Toluol gelöst. Die Lösung wurde mit entgastem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Ausbeute an **5a**: 3.3 g (89 %).
- [14] L. M. Engelhardt, W.-P. Leung, C. L. Raston, G. Salem, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2403–2409.
- [15] J. Sakaki, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2654–2665.
- [16] a) J. D. Unruh, J. R. Christenson, *J. Mol. Catal.* **1982**, *14*, 19–34; b) 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.
- [17] L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616–11626.
- [18] Mit einer präformierten Rhodium/Phosphan-Katalysatormischung wurden keine höheren Produktausbeuten erzielt.