

Katalytische C-F-Aktivierung von Hexafluorpropen an Rhodium: Synthese von (3,3,3-Trifluorpropyl)silanen**

Thomas Braun,* Falk Wehmeier und Kai Altenhöner

Professor Helge Willner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen mithilfe von Übergangsmetallkomplexen ist ein etablierter Prozess in der Organometallchemie.^[1] Im Fokus aktueller Forschungen steht unter anderem die Entwicklung neuer Reaktionswege zur Synthese hochwertiger fluorierter Verbindungen ausgehend von leicht zugänglichen Vorstufen. Die Strategie hierzu umfasst die selektive Spaltung einer Kohlenstoff-Fluor-Bindung in höher fluorierten Substraten. Der resultierende fluorierte Baustein kann anschließend in der Koordinations-sphäre des Zentralmetalls weiter funktionalisiert werden.^[1,2] Hinsichtlich der Synthese fluorierter Moleküle durch C-F-Aktivierungsreaktionen sind inzwischen beachtliche Fortschritte erzielt worden. Dennoch sind katalytische Reaktionen kaum bekannt. Erwähnenswert sind einige Kreuzkuppelungen.^[3,4] Ein anderes außergewöhnliches Beispiel beinhaltet die Bildung von Kohlenstoff-Silicium-Bindungen durch katalytische Derivatisierung von funktionalisierten Fluorbenzolderivaten, z.B. Fluoracetophenonen und (Fluorphenyl)oxazolinen, mit Hexamethyldisilan unter Verwendung von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ (cod = Cyclooctadien) als Katalysator.^[5] Die meisten Beispiele umfassen jedoch einfache Hydrodefluorierungen.^[1,2]

Über stöchiometrische oder gar katalytische Umwandlungen, die auf der Spaltung einer Kohlenstoff-Fluor-Bindung in fluorierten Olefinen basiert, wurde bisher nur wenig berichtet.^[1,4,6–8] Wiederum handelt es sich bei nahezu allen Reaktionen um Hydrodefluorierungen. Die einzige Ausnahme bildet eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von 1,1-Difluor-2-naphthylpropen mit $[(\text{Tolyl})\text{ZnCl}]$, die zu Mono- und Ditolylderivaten führt.^[4] Holland et al. gelang die katalytische Derivatisierung von Hexafluorpropen unter Bildung eines Gemischs von Pentafluorpropenen mit einer Umsatz-

zahl (turnover number, TON) von 9.8.^[7] Als Katalysator dient ein Diketiminat-eisen(II)-Fluorokomplex. Vor kurzem berichteten McNeill und Peterson über eine Rhodium-katalysierte Hydrodehalogenierung von Vinylfluorid und Chlorfluorethylenen in Gegenwart von HSiEt_3 zu Ethan mit vergleichbaren TON.^[8]

Wir haben bereits gezeigt, dass Hexafluorpropen mit Diwasserstoff als Wasserstoffquelle in 1,1,1-Trifluorpropen umgewandelt werden kann. Allerdings lässt sich die Reaktion nicht katalytisch führen.^[9,10] Die Hydrodefluorierung basiert auf der Aktivierung von Hexafluorpropen durch $[\text{RhH}(\text{PET}_3)_3]$ (**1a**) unter Entstehung des Rhodiumderivats $[\text{Rh}\{(\text{Z})\text{-CF=CF}(\text{CF}_3)\}(\text{PET}_3)_3]$ (**2**). Letzteres reagiert mit Diwasserstoff zu 1,1,1-Trifluorpropen und dem Fluoro-Komplex $[\text{RhF}(\text{PET}_3)_3]$ (**3**).

Hier berichten wir über unsere Ergebnisse zur Reaktion von **2** mit tertiären Silanen. Die Studien führten zur Entwicklung eines katalytischen Prozesses zur Umwandlung von Hexafluorpropen in (3,3,3-Trifluorpropyl)silane durch C-F-Aktivierung. Die Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur mit guten Umsatzzahlen und sind sehr selektiv. Sie sind besonders bedeutsam, da sie 1) wenig bekannte, katalytische C-F-Aktivierungen eines fluorierten Alkens beinhalten und 2) der katalytische Zyklus neben den Hydrodefluorierungsschritten auch die Bildung einer Kohlenstoff-Silicium-Bindung enthält.

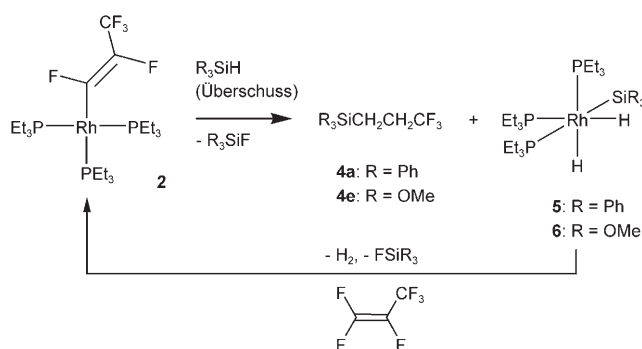
Die Zugabe eines Überschusses Ph_3SiH zu einer Lösung von **2** führt zur selektiven Bildung des (3,3,3-Trifluorpropyl)silans **4a** und des Dihydridosilyl-Komplexes *cis-fac*- $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)(\text{PET}_3)_3]$ (**5**) (Schema 1).^[10] Ein Experiment mit substöchiometrischen Mengen an Ph_3SiH ergibt ebenso selektiv Silan **4a** und Komplex **5**; allerdings ist die Ausgangsverbindung **2** noch vorhanden. Da Komplex **5** im Gleichgewicht mit **1a** vorliegt, kann er zur erneuten C-F-

[*] Prof. Dr. T. Braun
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-6939
E-Mail: thomas.braun@chemie.hu-berlin.de

F. Wehmeier, K. Altenhöner
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Postfach 100131, 33501 Bielefeld (Deutschland)

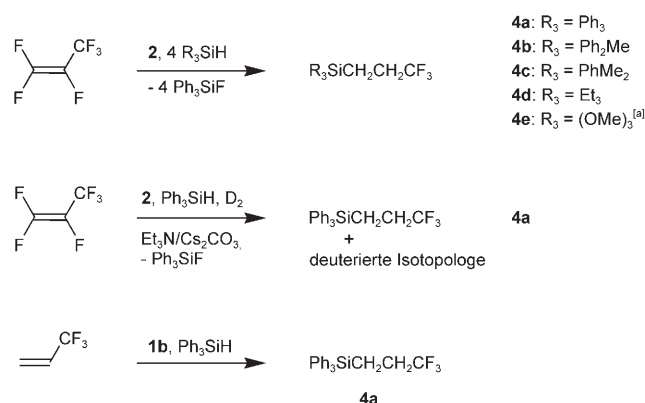
[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt. Wir danken Prof. P. Jutzi (Bielefeld) für seine Unterstützung, M. Ahijado und S. Hinze (Berlin) für experimentelle Hilfe und Dr. D. Noveski (Bielefeld) für Vorversuche.

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



Schema 1. Reaktion von **2** mit Silanen.

Aktivierung von Hexafluorpropen verwendet werden (Schema 1).^[10] Aufbauend auf diesen Erkenntnissen konnten wir einen katalytischen Prozess zur Synthese von Trifluorpropylsilanen aus Hexafluorpropen entwickeln. In einem ersten Experiment wurde die Reaktion von Hexafluorpropen mit einem Überschuss Ph_3SiH in Gegenwart von **2** als Katalysatorvorstufe (0.7% bezogen auf die Menge des eingesetzten Silans) untersucht. Dabei beobachtet man bereits bei Raumtemperatur eine selektive Umwandlung von Hexafluorpropen zu **4a** mit einer TON von 90 basierend auf der Menge des gebildeten Silans **4a** (Schema 2, Tabelle 1). Die



Schema 2. Katalytische Derivatisierung fluorierter Alkene. [a] Zusatz von $\text{Et}_3\text{N/Cs}_2\text{CO}_3$.

Tabelle 1: Katalytische Bildung von (3,3,3-Trifluorpropyl)silanen aus Hexafluorpropen.

Nr.	Substrat	Produkt	TON
1	HSiPh_3	4a	90
2 ^[a]	$\text{HSiPh}_3/\text{H}_2$	4a	54
3	HSiPh_2Me	4b	35
4	HSiPhMe_2	4c	35
5	HSiEt_3	4d	12
6	HSi(OMe)_3	4e	2.5
7 ^[a]	HSi(OMe)_3	4e	15

[a] Zusatz von $\text{Et}_3\text{N/Cs}_2\text{CO}_3$.

Verbindung **4a** wurde durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.^[11] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale höherer Ordnung für die Methylengruppen bei $\delta = 1.57$ und 2.13 ppm. Die Signale wurden als AA'- und BB'-Teil eines AA'BB'X₃-Spinsystems simuliert (siehe Hintergrundinformationen).^[12] Ph_2MeSiH und PhMe_2SiH können in vergleichbaren Derivatisierungsreaktionen eingesetzt werden. Man erhält die (3,3,3-Trifluorpropyl)silane **4b** und **4c** mit Umsatzzahlen von jeweils 35. Et_3SiH reagiert zu **4d**, während mit $i\text{Pr}_3\text{SiH}$ keine Reaktion stattfindet (Tabelle 1).

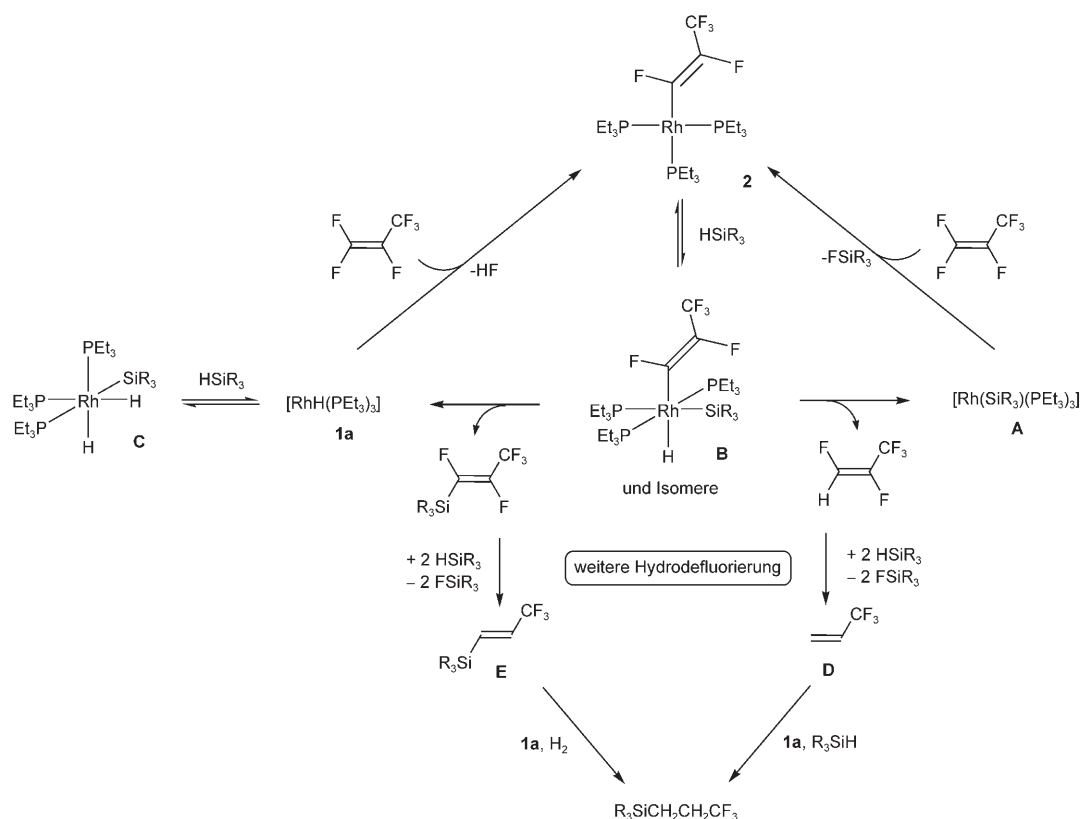
Um die Anwendbarkeit der entwickelten Katalyse weiter zu testen, untersuchten wir die Reaktion von **2** mit dem elektronisch anders einzuordnenden Silan $(\text{MeO})_3\text{SiH}$.^[13] In einem stöchiometrisch geführten Experiment bilden sich bei Zugabe von $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ zu **2** das Trifluorpropylsilan **4e** und der Hydrido-Komplex *cis-fac*- $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{PET}_3)_3]$ (**6**)

(Schema 1). Komplex **6** kann auf einem unabhängigen Reaktionsweg durch Umsetzung von $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ mit **1a** erhalten werden. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante im ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** sowie die T_1 -Relaxationszeit von 1.2 s bei 300 K (600 MHz) für die Hydridoliganden (^1H -NMR: $\delta = -11.34$ ppm) weisen auf die Anwesenheit klassisch gebundener Wasserstoffatome an einem Rh^{III} -Zentralmetall hin.^[14] Ein Katalyseexperiment belegt, dass **2** auch als Katalysatorvorstufe eingesetzt werden kann, um Hexafluorpropen in Gegenwart von $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ in **4e** zu überführen. Die Umsatzzahl von 2.5 ist allerdings nicht zufriedenstellend. Eine Zugabe der Basen $\text{Et}_3\text{N/Cs}_2\text{CO}_3$ führt jedoch zur Erhöhung der TON auf 15 für die Umwandlung von Hexafluorpropen in **4e** (Schema 2, Tabelle 1).

Mechanistisch können die C-F-Aktivierungsschritte durch den Rh^{I} -Hydrido-Komplex $[\text{RhH}(\text{PET}_3)_3]$ (**1a**) oder durch eine Rh^{I} -Silyl-Spezies der Art $[\text{Rh}(\text{SiR}_3)(\text{PET}_3)_3]$ (**A**) induziert werden (Schema 3). Beide Verbindungen sollten in der Lage sein, eine C-F-Aktivierung unter Bildung von **2** sowie von HF bzw. Fluorsilan zu induzieren.^[9,15] Der Mechanismus für die C-F-Bindungsaktivierung selbst ist noch unklar. Möglicherweise spielt ein oxidativer Additionsschritt einer Kohlenstoff-Fluor-Bindung eine Rolle. Alternativ könnte auch eine Olefininsertion/ β -Fluor-Eliminierung ablaufen.^[1,6f,10,15,16] Eine oxidative Addition von tertiären Silanen an die Rh^{I} -Propenyl-Intermediate führt zu Rh^{III} -Hydrido-Komplexen. Im Falle von **2** wäre dies ein Isomer von **B** (Schema 3). Nach einer reduktiven Eliminierung des geringer fluorierten Alkens werden beide Reaktionszyklen mit der Bildung von **1a** oder **A** geschlossen (Schema 3). **1a** könnte mit einem Dihydridosilyl-Komplex **C**, z. B. **5** oder **6**, die als Ruhezustand des katalytischen Systems angesehen werden können, im Gleichgewicht stehen. Nach drei Defluorierungen erfolgt im letzten Schritt eine Hydrierung des 3,3,3-Trifluorpropens **D** oder eine Hydrosilylierung des Silylalkens **E** (Schema 3). Die Selektivität der katalytischen Reaktionen sowie die alleinige Bildung des Trifluorpropanes mit nur einer Silylgruppe deuten darauf hin, dass zumindest zwei C-F-Aktivierungsschritte die reduktive Eliminierung einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung unter Bildung der Silylspezies $[\text{Rh}(\text{SiR}_3)(\text{PET}_3)_3]$ (**A**) zur Folge haben. Des Weiteren können Komplexe wie *cis-mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{Z})\text{-CF}=\text{CF}(\text{CF}_3)](\text{PET}_3)_3$ ^[9] aus **2** und H_2 entstehen und eine untergeordnete Rolle in den katalytischen Umsetzungen spielen.

Innerhalb des katalytischen Zyklus kann Wasserstoff durch Reaktion von HF mit tertiärem Silan oder durch Reaktion von HF mit dem Hydrido-Komplex **1a** unter Bildung des Fluoro-Komplexes $[\text{RhF}(\text{PET}_3)_3]$ (**3**) entstehen. Prinzipiell kann jedoch **1a** aus **3** durch Reaktion von **3** mit tertiärem Silan regeneriert werden.^[10,17] Wir haben keine Hinweise darauf, dass *cis-fac*- $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)(\text{PET}_3)_3]$ (**5**) als Diwasserstoffquelle fungiert, da Komplex **5** in stöchiometrischen Experimenten kein H_2 eliminiert. Stattdessen setzt **5** nur Ph_3SiH frei.

Um einen möglichen Einfluss von H_2 auf die katalytischen Umsetzungen zu untersuchen, testeten wir die katalytische Aktivität von **2** gegenüber Hexafluorpropen in Gegenwart von H_2 und Ph_3SiH . Die Reaktionen wurden in Benzol bei Raumtemperatur in Gegenwart der Basen $\text{Et}_3\text{N/Cs}_2\text{CO}_3$



Schema 3. Mögliche Reaktionswege zur Bildung von (3,3,3-Trifluorpropyl)silanen aus Hexafluorpropen.

durchgeführt, um möglicherweise entstehendes HF abzufangen. Wir erhielten selektiv das Silan **4a** zusammen mit Ph_3SiF als die einzigen fluorierten Produkte (Schema 2) mit einer TON von 54 basierend auf der Bildung von **4a**. Die Entstehung von Propan oder 1,1,1-Trifluorpropan lässt sich nicht beobachten! Eine Hydrierung von 3,3,3-Trifluorpropen findet demnach vermutlich nicht statt. Die Verwendung von D_2 anstelle von H_2 resultiert sowohl in der Bildung von **4a** als auch mehreren deuterierten Isotopologen von **4a**, die allerdings nicht weiter charakterisiert wurden. Ein ^2H -Spektrum belegt aufgrund von vorhandenem Ph_3SiD einen Deuteriumaustausch zwischen freiem Silan und D_2 . Dennoch könnte D_2 eine Rolle im katalytischen Zyklus spielen, entweder in den Hydrodefluorierungsschritten oder in einer Hydrierung eines Silylderivats von 3,3,3-Trifluorpropen. Die Bildung der nichtdeuterierten Verbindung **4a** ist bemerkenswert. Dieser Befund weist darauf hin, dass die Hydrosilylierung von 3,3,3-Trifluorpropen ein wichtiger Schritt ist. Tatsächlich kann, wie ein unabhängiges Experiment zeigt, $[\text{RhH}(\text{PEt}_3)_4]$ (**1b**) als Katalysator für die Hydrosilylierung von 3,3,3-Trifluorpropen eingesetzt werden. Hierbei wurde das Silan **4a** mit einer TON von 138 erhalten (nicht optimiert, Schema 2).

Zusammenfassend berichteten wir über die katalytische Umwandlung von Hexafluorpropen mit tertiären Silanen zu (3,3,3-Trifluorpropyl)silanen. Die Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur mit guten Umsatzzahlen und sind hochselektiv. Laut NMR-spektroskopischer Daten wird Hexafluorpropen quantitativ in die (3,3,3-Trifluorpropyl)silane überführt. Es handelt sich zudem um die ersten katalytischen

C-F-Aktivierungen von höher fluorierten Alkenen, die nicht zu einfachen Hydrodefluorierungsprodukten führen. Stattdessen erhält man höherwertige Derivate fluorierter Verbindungen. Wahrscheinlich führt die Defluorierung von Hexafluorpropen durch Ersatz der Fluoratome durch Wasserstoff oder Silicium zunächst zu 3,3,3-Trifluorpropen oder einem Silylderivat von 3,3,3-Trifluorpropen. Diese Defluorierungen sind mit einer sich anschließenden katalytischen Hydrosilylierung oder Hydrierung gekoppelt. Bemerkenswerterweise gelangen die Umsetzungen mit elektronisch sehr verschiedenen Silanen, z. B. Ph_3SiH , Et_3SiH und $(\text{MeO})_3\text{SiH}$. Das Produkt **4e** findet Verwendung als Ausgangsverbindung zur Synthese von Aerogelen und Polysilsesquioxanen.^[18]

Eingegangen am 15. Februar 2007

Online veröffentlicht am 4. Juni 2007

Stichwörter: Alkene · C-F-Aktivierung · Fluor · Rhodium · Silane

[1] Übersichtsartikel zur C-F-Aktivierung an Übergangsmetallen:

- a) T. Braun, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2002**, 2749–2757;
- b) J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 145–154; c) W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 3991–3995;
- d) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 373–431; e) U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321–1326; f) H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1957–1985; g) R. N. Perutz, T. Braun in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Vol. 1 (Hrsg.: R. H. Crabtree, M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2007**, S. 725–758.

- [2] a) R. P. Hughes, R. B. Laritchev, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2308–2309; b) T. Braun, B. Blöcker, V. Schorlemer, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2213–2218; c) K. Fuchibe, T. Akiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1434–1435; d) R. P. Hughes, R. B. Laritchev, A. Williamson, C. D. Incarvito, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2003**, *22*, 2134–2141; e) U. Jäger-Fiedler, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2842–2849; f) M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 297–299; g) T. Braun, V. Schorlemer, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 367–372; h) T. Braun, S. Parsons, R. N. Perutz, M. Voith, *Organometallics* **1999**, *18*, 1710–1716; i) D. Noveski, T. Braun, M. Schulte, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Dalton Trans.* **2003**, 4075–4083; j) B. L. Edelbach, B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10327–10331.
- [3] a) A. Steffen, M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2005**, *24*, 4057–4064; b) T. Braun, M. I. Sladek, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2001**, 2254–2255; c) H. Guo, F. Kong, K. Kanno, J. He, K. Nakajima, T. Takahashi, *Organometallics* **2006**, *25*, 2045–2048; d) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964–15965; e) T. Braun, J. Izundu, A. Steffen, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Dalton Trans.* **2006**, 5118–5123.
- [4] T. Saeki, Y. Takashima, K. Tamao, *Synlett* **2005**, 1771–1771.
- [5] Y. Ishii, N. Chatani, S. Yorimitsu, S. Murai, *Chem. Lett.* **1998**, 157–158.
- [6] Siehe unter anderem: a) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8559–8560; b) B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8681–8684; c) M. S. Kirkham, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Chem. Commun.* **2001**, 813–814; d) G. Ferrando-Miguel, H. Gérard, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6440–6449; e) D. Huang, J. C. Bollinger, W. E. Streib, K. Folting, V. Young, Jr., O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **2000**, *19*, 2281–2290; f) E. Clot, C. Mégret, B. M. Kraft, O. Eisenstein, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5647–5653; g) D. Huang, K. B. Renkema, K. G. Caulton, *Polyhedron* **2006**, *25*, 459–468; h) D. Ristic-Petrovic, M. Wang, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics* **2002**, *21*, 5172–5181.
- [7] J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857–7870.
- [8] A. A. Peterson, K. McNeill, *Organometallics* **2006**, *25*, 4938–4940.
- [9] T. Braun, D. Noveski, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2870–2873; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2745–2748.
- [10] D. Noveski, T. Braun, M. Schulte, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Dalton Trans.* **2003**, 4075–4083.
- [11] NMR-Daten: **4a**: ^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.57 (m, 2H, SiCH_2), 2.13 (m, 2H, CH_2CF_3), 7.11–7.69 ppm (m, 15H, Ph); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 470 MHz): δ = –67.3 ppm (t, CF_3 , $^3J(\text{HF})$ = 11 Hz); ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 99 MHz): δ = –10.8 ppm; weitere analytische Daten können den Hintergrundinformationen entnommen werden; **4c** und **4d** sind bereits zuvor beschrieben worden: I. Ojima, T. Fuchikami, M. Yatabe, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 335–346.
- [12] P. H. M. Budzelaar, g-NMR, version 4.1, Adept Scientific Plc, Letchworth **2001**; siehe auch: B. Richter, E. de Wolf, G. van Koten, B.-J. Deelman, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3885–3893.
- [13] W. E. Newton, E. G. Rochow, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 133–136.
- [14] Spektroskopische Daten für **6**: IR (*n*-Hexan): $\tilde{\nu}$ = 2063, 1955 cm^{-1} (RhH_2). ^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz): δ = –11.34 (m, Simulation: $^1J(\text{RhH}) = ^1J(\text{RhH}') = 18.1$, $^2J(\text{P}^a\text{H}) = ^2J(\text{P}^a\text{H}') = -130.5$, $^2J(\text{P}^a\text{H}') = ^2J(\text{P}^a\text{H}) = 22.5$, $^2J(\text{P}^b\text{H}) = ^2J(\text{P}^b\text{H}') = 18.2$, $^2J(\text{HH}') = 32.4$ Hz, 2H, Rh-H), 0.98 (m, 9H, $\text{P}^b\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.05 (m, 18H, $\text{P}^a\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (m, 6H, $\text{P}^b\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.44 (m, 12H, $\text{P}^a\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.80 ppm (s, 9H, $\text{Si}(\text{OMe})_3$). ^{31}P -NMR (202 MHz): δ = 5.9 (dt, $^1J(\text{RhP}) = 85.1$, $^2J(\text{P}^b\text{P}^a) = 23.8$ Hz, P^b), 15.1 ppm (dd, $^1J(\text{RhP}) = 101.6$, $^2J(\text{P}^b\text{P}^a) = 23.8$ Hz, P^a).
- [15] a) M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674–8675; b) M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359–361.
- [16] M. A. Esteruelas, J. Herrero, M. Oliván, *Organometallics* **2004**, *23*, 3891–3897.
- [17] D. Noveski, T. Braun, S. Krückemeier, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 959–966.
- [18] a) S. Mikoshiba, S. Hayase, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 591–598; b) J. Hyeon-Lee, W. C. Kim, S. K. Min, H.-W. Ree, D. Y. Yoon, *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 455–461; c) T. M. Tillotson, K. G. Foster, J. G. Reynolds, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 202–208.