

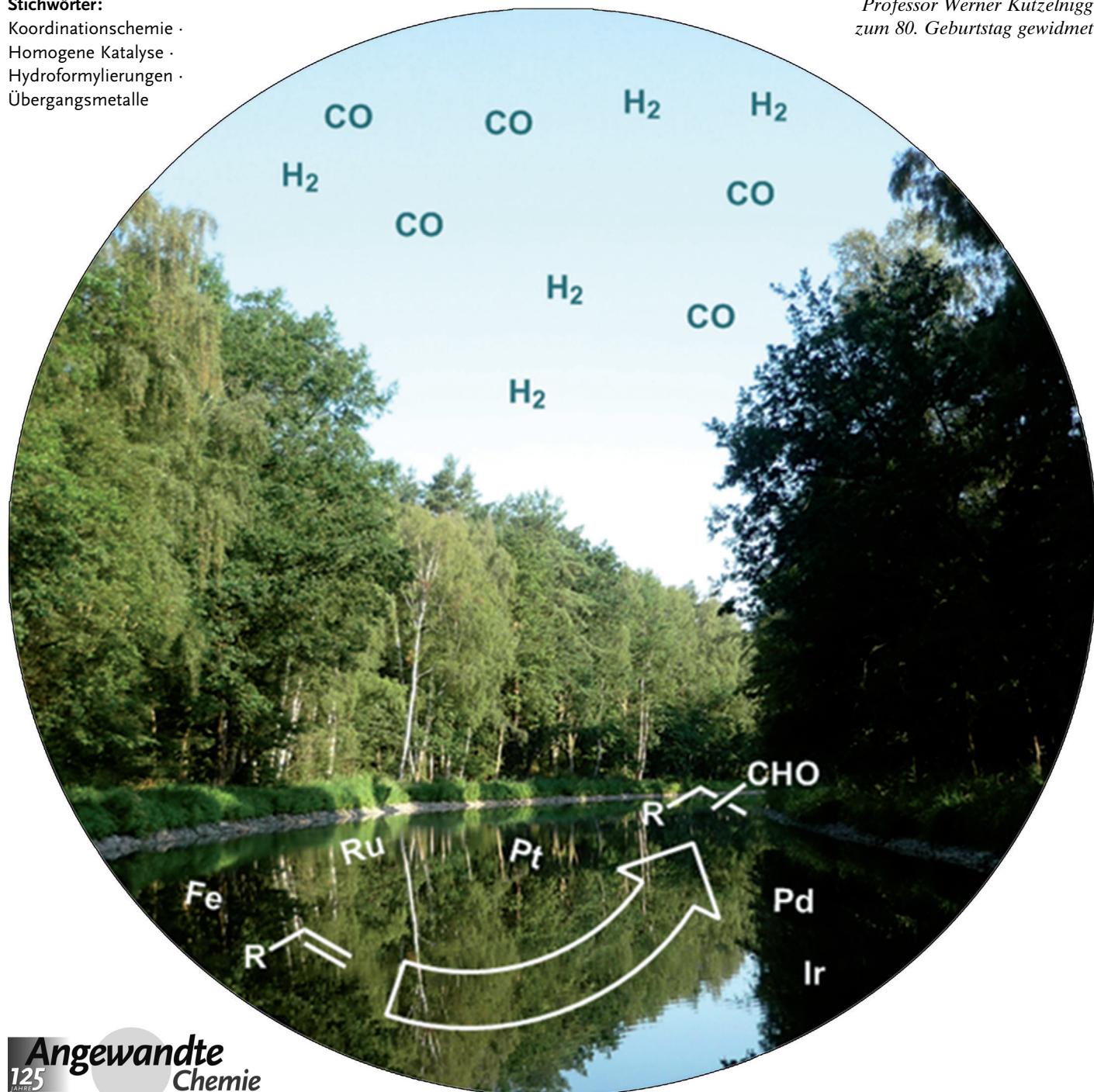
# Alternative Metalle für die homogen katalysierte Hydroformylierung

Jola Pospech, Ivana Fleischer, Robert Franke,\* Stefan Buchholz und Matthias Beller\*

**Stichwörter:**

Koordinationschemie ·  
Homogene Katalyse ·  
Hydroformylierungen ·  
Übergangsmetalle

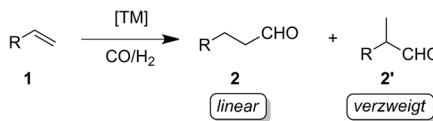
Professor Werner Kutzelnigg  
zum 80. Geburtstag gewidmet



**D**ie Übergangsmetall-katalysierte Hydroformylierung ist eine der effizientesten Methoden zur C-C-Bindungsknüpfung in der organischen Synthesechemie und repräsentiert eines der bedeutendsten Beispiele der Anwendung homogener Katalyse im großtechnischen Maßstab. Die Umsetzung von breit verfügbaren ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zu den entsprechenden höheren Aldehyden ist sowohl synthesetechnisch als auch ökonomisch von großem Wert. Die entstehenden Aldehyde dienen als Grundstoffe für zahlreiche Folgeprodukte und werden jährlich im Millionen-Tonnen-Maßstab zu Weichmachern, Detergenzien und Tensiden umgesetzt. Industrielle Hydroformylierungsprozesse basieren derzeit größtenteils auf der Verwendung von Rhodium als Katalysatormetall. Aufgrund der steigenden Nachfrage nach diesem kostspieligen Metall wächst das Interesse am Einsatz kostengünstigerer, alternativer Metallkatalysatoren. Der folgende Aufsatz fasst die Entwicklung der Verwendung von Ru-, Ir-, Pd- und Fe-Katalysatoren in der Hydroformylierung zusammen.

## 1. Allgemeines und Hintergründe

Unter dem Begriff der Hydroformylierung wird im Allgemeinen die Übergangsmetall-katalysierte Umsetzung von Alkenen mit Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zusammengefasst (Schema 1). Dieser Prozess zur Synthese von



**Schema 1.** Übergangsmetall-katalysierte Hydroformylierung.  
TM = Übergangsmetall.

vielfältig nutzbaren Aldehyden aus kostengünstigen Basischemikalien zählt zu den effizientesten und wertvollsten Methoden der C-C-Bindungsknüpfung und findet Anwendung bei zahlreichen großtechnischen Prozessen.<sup>[1]</sup> Außer der Katalysatoraktivität ist auch die chemo- und regioselektive Umsetzung der Ausgangsstoffe von zentraler Bedeutung. Diesbezüglich konzentrieren sich die Forschungsbemühungen in erster Linie auf die Entwicklung hoch *normal*-selektiver Katalysatorsysteme. Die resultierenden linearen Aldehyde **2** bilden einen wertvollen Grundstock für die Synthese von Weichmachern,<sup>[2]</sup> wohingegen die verzweigten Produkte **2'** wegen des Potenzials zur Generierung eines stereogenen Zentrums bei der Synthese von Pharmazeutika und Feinchemikalien von größerer Bedeutung sind.<sup>[3]</sup>

Entdeckt wurde die Hydroformylierung 1938 vom deutschen Industriechemiker Otto Roelen. Dieser beobachtete im Zuge seiner Studien zum Co-katalysierten Fischer-Tropsch-Verfahren das druckabhängige Auftreten oxygenierter Nebenprodukte bei der Umsetzung von Ethen, die er als

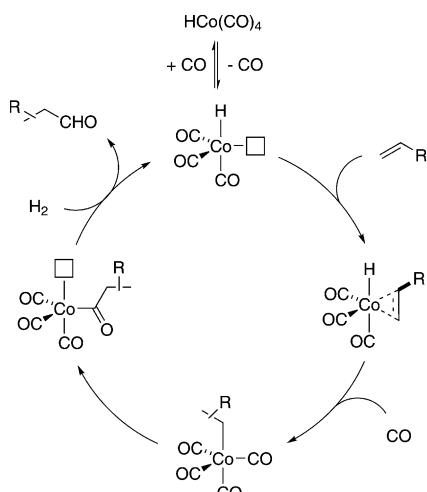
## Aus dem Inhalt

1. Allgemeines und Hintergründe	2923
2. Alternative Metalle in der homogen katalysierten Hydroformylierung	2924
3. Zusammenfassung und Ausblick	2941

Propanal und Diethylketone identifizierte.<sup>[4]</sup> Diese Entdeckung markiert die Geburtsstunde der Hydroformylierung und ist zugleich ein Meilenstein der Entwicklung der anwendungsbezogenen homogenen Katalyse. Der erste industriell realisierte Prozess der Co-katalysierten Hydroformylierung (BASF, ICI, Ruhrchemie) benötigte jedoch relativ hohe Temperaturen (150–180 °C) und Drücke (200–350 bar).<sup>[5]</sup> Bereits in den 1950er Jahren gelang Shell durch die Einführung eines Phosphin-modifizierten Katalysatorsystems eine drastische Verbesserung des Systems. Dieses Verfahren zur Herstellung alkoholischer Detergenzien ist bis heute im Betrieb.<sup>[6]</sup> Der erste allgemein akzeptierte Mechanismus zur Hydroformylierung wurde von Heck und Breslow<sup>[7]</sup> postuliert und ist in Schema 2 veranschaulicht.

Bedauerlicherweise sind die mit dem Cobaltsystem erzielten Chemo- und Regioselektivitäten relativ gering und führen in nicht unerheblichem Maße zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte, z.B. Alkane. 1965 berichteten Wilkinson et al. erstmals von einer [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-katalysierten Hydroformylierung unter milden Reaktionsbedingungen, die zudem eine gesteigerte Chemo- und Regioselektivität zeigte.<sup>[8,9]</sup> Diese vielversprechenden ersten Ergebnisse lösten ein erhebliches Interesse an der Weiterentwicklung Rhodium-basierter Katalysatorsysteme aus. Der breitgefächerte Forschungsaufwand ermöglichte substanzliche Fortschritte in Bezug auf die Entwicklung hochselektiver Hydroformylierungskatalysatoren.<sup>[10]</sup> Wegen des technischen und ökonomischen Erfolgs des homogenen Niederdruck-Hydroformylier-

[\*] J. Pospech, Dr. I. Fleischer, Prof. Dr. M. Beller  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de  
Homepage: <http://www.catalysis.de>  
Prof. Dr. R. Franke, Prof. Dr. S. Buchholz  
Evonik Industries AG  
Paul-Baumann-Straße 1, 45772 Marl (Deutschland)  
E-Mail: robert.franke@evonik.com  
Prof. Dr. R. Franke  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)



**Schema 2.** Heck-Breslow-Mechanismus zur Co-katalysierten Hydroformylierung.<sup>[7]</sup>



Jola Pospech erlangte 2011 ihren Masterabschluss (mit Auszeichnung) an der Georg-August Universität Göttingen. Im Rahmen ihres Studiums arbeitete sie an verschiedenen Forschungsprojekten zum Thema der Pd- und Ru-katalysierten direkten Arylierung durch C-H-Bindungsspaltung im Arbeitskreis von Prof. Lutz Ackermann. Seit 2012 promoviert sie am Leibniz-Institut für Katalysechemie in Rostock unter der Leitung von Prof. Matthias Beller.



Ivana Fleischer studierte an der Comenius Universität Bratislava (Slowakei) und erlangte ihren Masterabschluss unter der Betreuung von Prof. Stefan Toma. Während ihrer Promotion an der Universität Basel unter der Anleitung von Prof. Andreas Pfaltz beschäftigte sie sich mit massenspektrometrischem Screening von Organokatalysatoren. Als Postdoktorandin des Schweizerischen Nationalfonds schloss sie sich der Gruppe von Prof. Matthias Beller am Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock an, wo sie derzeit als unabhängige Forscherin an der Entwicklung neuartiger Carbonylierungen arbeitet.



Matthias Beller promovierte 1989 unter der Anleitung von Prof. Lutz F. Tietze an der Universität Göttingen. Nach einem Postdoktorat am MIT bei Prof. Barry Sharpless sammelte er von 1991 bis 1995 Erfahrungen in der chemischen Industrie als Mitarbeiter der Hoechst AG in Frankfurt. Anschließend begann er seine unabhängige Karriere an der TU München als C3-Professor für anorganische Chemie. 1998 wechselte er an die Universität Rostock, wo er seit 2006 als Direktor tätig ist. Sein Forschungsgebiet ist die angewandte homogene Katalyse zur Synthese von Fein- und Großchemikalien sowie für die Energietechnologie.

rungsverfahrens (low-pressure-oxo-processes, LPO) von Union Carbide und Celanese Mitte der 1970er Jahre fand eine fast ausnahmslose Substitution der Co- durch Rh-Katalysatoren statt. Nicht zuletzt wegen der beträchtlichen Anzahl industriell realisierter Hydroformylierungsprozesse werden dennoch bis dato beachtliche Mengen oxygenierter Produkte (>2.5 Millionen Tonnen pro Jahr) durch den Einsatz von Cobalkatalysatoren wie  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  und  $[\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3]$  hergestellt.

Der in den 1980er Jahren kommerzialisierte Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess ist ein weiterer wichtiger Meilenstein im Hinblick auf die industrielle Anwendung.<sup>[11]</sup> Basierend auf Arbeiten von Kuntz und Cornils wird bei diesem Prozess ein wasserlösliches Rh/TPPTS-Katalysatorsystem (TPPTS = Tri-natriumsalz von *meta*-trisulfoniertem Triphenylphosphin) verwendet, das eine anwendungsfreundliche Zweiphasenhydroformylierung ermöglicht.<sup>[12]</sup> Abgesehen von der komfortablen Möglichkeit zur Abtrennung des Katalysators von der Reaktionslösung weist dieses System jedoch Schwächen bei der Umsetzung interner und längerkettiger Alkene auf. Diese Limitierung konnte jedoch später durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller zweizähniger Diphosphinliganden überwunden werden.<sup>[13]</sup>

## 2. Alternative Metalle in der homogen katalysierten Hydroformylierung

Wegen des technischen Erfolgs der Rhodium-basierten Hydroformylierung konzentrierte sich seit den 1970er Jahren



Robert Franke studierte Chemie mit den Schwerpunkten industrielle und theoretische Chemie an der Universität Bochum. Er promovierte 1994 im Bereich der relativistischen Quantenchemie bei Prof. W. Kutzelnigg. Nach einer Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter wechselte er 1998 in die Abteilung Verfahrenstechnik der Hüls AG, eines Vorgängerunternehmens von Evonik Industries AG. Er ist derzeit Direktor des Innovationsmanagements in der Hydroformylierung. Er erhielt 2002 seine *venia legendi* und lehrt seitdem an der Ruhr-Universität Bochum. 2011 wurde er zum außerordentlichen Professor ernannt.

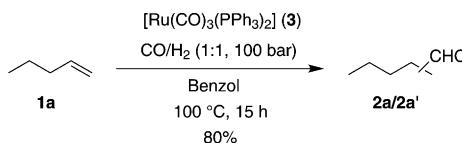


Stefan Buchholz studierte Chemie an der Philipps-Universität Marburg und promovierte bei Prof. G. Wegner am MPI für Polymerforschung. Nach einem Postdoktorat bei Prof. George Whitesides an der Harvard University trat er 1993 in die ehemalige Degussa AG, ein Vorgängerunternehmen von Evonik Industries AG, ein. Er hatte zahlreiche Positionen in der Forschung und Entwicklung inne. 2008 wurde er Vice President Innovation Management des Geschäftsbereiches Advanced Intermediates. Seit Oktober 2012 ist er Leiter der Creavis Technologies & Innovation. 2011 wurde er Honorarprofessor an der Universität Stuttgart.

der Großteil akademischer und industrieller Forschung auf die Verbesserung dieser Katalysatorsysteme. Der gesteigerte weltweite Bedarf an Rhodium zur Anwendung in chemischen und technischen Prozessen führte seitdem zu einer beträchtlichen Preisseigerung dieses ohnehin teuren Metalls.<sup>[14]</sup> Dieser Umstand motiviert zur Untersuchung besser verfügbarer und somit kostengünstigerer Katalysatoren. Tatsächlich gibt es unter den Übergangsmetallen eine nicht zu vernachlässigende Zahl alternativer Elemente (z.B. Ru, Ir, Pd, Pt, Fe), die in der Lage sind, potente Hydroformylierungskatalysatoren zu generieren. Aktuelle Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet zeigen auf, dass diese Metalle hinsichtlich ihrer Substratbreite und Aktivität vielfach unterschätzt wurden. Inspiriert durch das gesteigerte Interesse an solchen so genannten „alternativen“ Hydroformylierungskatalysatoren (nicht-Rh- und nicht-Co-basierte Komplexe) fasst der vorliegende Aufsatz wichtige Studien auf diesem sowohl industriell als auch wissenschaftlich interessanten Forschungsbereich zusammen.

### 2.1. Ruthenium-katalysierte Hydroformylierung

Erste Schlüsselexperimente für die Anwendung von Rutheniumkatalysatoren in der homogenen Hydroformylierung wurden von Wilkinson und Mitarbeitern bereits 1965 beschrieben.<sup>[15]</sup> Diese fanden heraus, dass der definierte Komplex  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  (**3**) in der Lage ist, 1-Penten unter einem  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1:1)-Druck von 100 bar in den entsprechenden  $\text{C}_6$ -Aldehyd zu überführen (Schema 3). Wilkinson

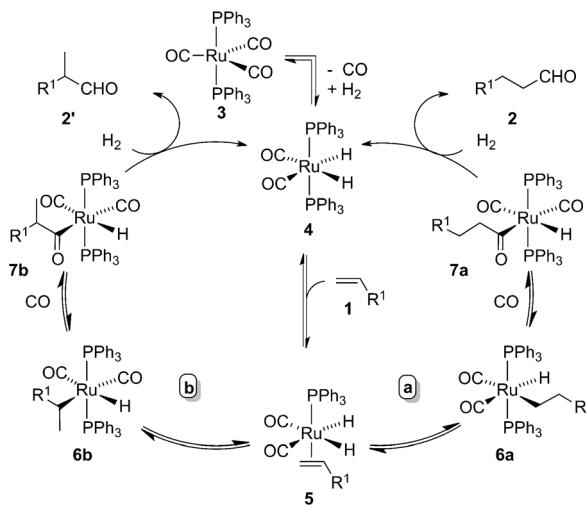


**Schema 3.** Erstes Beispiel zur Ru-katalysierten Hydroformylierung von Wilkinson et al.<sup>[15]</sup>

et al. zeigten, dass auch die  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Spezies  $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{MeOH}$  eine moderate Aktivität aufweist, wohingegen artverwandte  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -Komplexe unter denselben Reaktionsbedingungen durch die Bildung einer unlöslichen  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ -Spezies deaktiviert werden.<sup>[9]</sup>

Später nahmen Schulz und Bellstedt ambitionierte Arbeiten zur Identifizierung entscheidender Reaktionsparameter der Ru-katalysierten Hydroformylierung von Propen auf.<sup>[16]</sup> Im direkten Vergleich zeigte das Rutheniumsystem gegenüber den unmodifizierten Cobaltkatalysatoren eine Steigerung sowohl der Aktivität als auch der Selektivität; die etablierten Rhodiumkatalysatoren konnten jedoch nicht übertroffen werden. Eine geringfügig verbesserte *n*-Selektivität als mit Rhodium konnte die geringe Chemoselektivität resultierend aus der hohen Hydrieraktivität von  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  nicht kompensieren. Die erhöhte Stabilität der Carbonylrutheniumkomplexe ermöglichte dennoch eine Hydroformylierung unter mildereren Reaktionsbedingungen bei Drücken unter 100 bar.

Weitere Versuche, Ruthenium-Phosphin-Komplexe in katalytischen Hydroformylierungen von Alkenen einzusetzen, führten zu einem mechanistischen Vorschlag ausgehend von  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**4**) als postulierter katalytisch aktiver Spezies (Schema 4).<sup>[17]</sup> Die einleitende oxidative Ad-



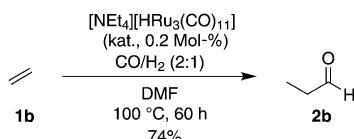
**Schema 4.** Vorgeschlagener Katalyzyklus der  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ -katalysierten Hydroformylierung.<sup>[17]</sup>

dition von Wasserstoff an das Metallzentrum geht mit der Dissoziation eines Carbonyl-Liganden einher und ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Die darauftreffende Dissoziation eines Phosphinliganden ermöglicht die Koordination des Alkens unter Bildung von Komplex **5**. Eine anschließende Insertion von CO in die Metall-Alkyl-Bindung führt zu der entsprechenden Acylspezies **7**. Schließlich liefert die Übertragung eines zweiten Wasserstoffatoms das gewünschte Produkt und regeneriert den Wirkkomplex **4**. Die Koordination von Phosphinliganden erhöht die Elektronendichte am Metallzentrum und führt zu einer verstärkten Polarisierung der M-H-Bindung. Infolgedessen ist eine Anti-Markownikow-Addition begünstigt, was sich in einer Erhöhung der *n*-Selektivität widerspiegelt (Weg a). Somit wird sowohl durch elektronische als auch durch sterische Aspekte die Bildung des linearen Alkylmetallkomplexes **6a** begünstigt. Ein Überschuss an CO ist hilfreich für die Beschleunigung der CO-Migration (**6**→**7**), die dadurch deutlich schneller abläuft als die in Konkurrenz stehende  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung. In der Tat wurden bei der Verwendung von einkernigen  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ -Komplexen Isomerisierungen des Alkens als Nebenreaktion in geringem Ausmaß beobachtet.

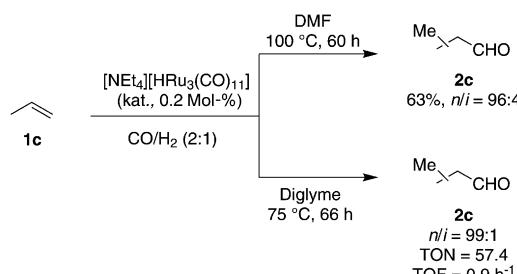
Dieselben Autoren beobachteten, dass unter ähnlichen Bedingungen der Dodecacarbonylrutheniumkomplex  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  lediglich niedrige Ausbeuten und geringe *n*-Selektivitäten liefert.<sup>[17]</sup> Als mögliche Erklärung wurde davon ausgegangen, dass mehrkernige Rutheniumkomplexe unterschiedlicher Art mit dem Alkensubstrat wechselwirken und dass die Koordination kompetitiver Liganden zur Unterdrückung der Hydroformylierungsaktivität führt. In Folgestudien

wurde  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  dennoch vielfach als Präkatalysator bei der Hydroformylierung verwendet.<sup>[18]</sup>

Im Anschluss untersuchte Süss-Fink die katalytische Aktivität des dreikernigen Clusteranions  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  bei der Hydroformylierung von Ethen und Propen.<sup>[19]</sup> Bei Experimenten mit  $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2$ , Verhältnis 1:2) in DMF konnte Ethen (**1b**) zu Propionaldehyd (**2b**) in einer Ausbeute an isoliertem Produkt von 74% umgesetzt werden (Schema 5). Unter ähnlichen Bedingungen



**Schema 5.** Ru-katalysierte Hydroformylierung von Ethen in DMF.<sup>[19]</sup>

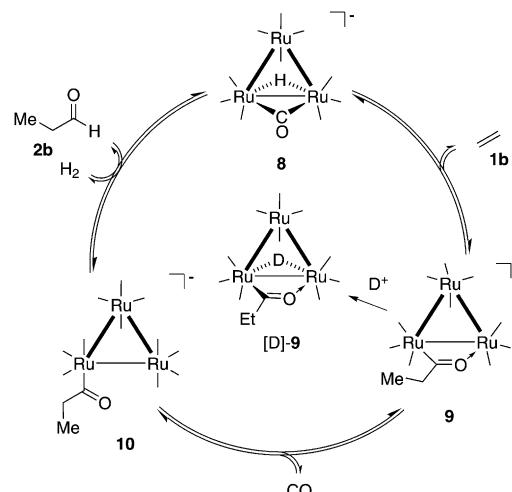


**Schema 6.** Ru-katalysierte Hydroformylierung von Propen in DMF oder Diglyme.<sup>[19,20]</sup> TON = Umsatzzahl, TOF = Umsatzrate.

reagierte auch Propen (**1c**) zu höheren Aldehyden **2c**, wenn auch in einer leicht verminderten Ausbeute von 63% (Schema 6). Genaue Studien zur Selektivität bei der Hydroformylierung von Propen ergaben, dass die Regioselektivität der Reaktion maßgeblich vom Lösungsmittel beeinflusst wird sowie eine starke Druck- und Temperaturabhängigkeit aufweist.<sup>[20]</sup> Im Unterschied dazu bleibt die Chemoselektivität trotz Variation des Lösungsmittels, der Temperatur oder des Drucks unverändert. Das beste Verhältnis von linearen zu verzweigten Produkten wurde in etherischen Lösungsmitteln anstelle von DMF beobachtet. Die maximale Regioselektivität von 72.5 (98.6% *n*-Butanal, 1.4% Methylpropanal) wurde bei einer Temperatur von 75 °C unter Verwendung von 1,5-Dimethoxy-3-oxapentan (Diglyme) als Lösungsmittel ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 2:1$ , 10 bar) mit Umsatzzahlen von 57 erzielt (Schema 6). Diese Befunde kennzeichnen die höchste *n*-Selektivität, die bisher in Gegenwart von Rutheniumkatalysatoren erreicht wurde. Auch wenn es den Autoren nicht möglich war, eine enge Korrelation zwischen dem katalytischen Umsatz und dem *n/i*-Verhältnis ( $n/i = \text{linear/verzweigt}$  mit  $n = \text{normal}$ ,  $i = \text{iso}$ ) zu finden, ist ein relativer Trend zu erkennen, bei dem höhere Regioselektivitäten mit niedrigeren Umsatzzahlen einhergehen. Wegen des ionischen Charakters des Katalysators  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  (**8**) kann dieser aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen und wiederverwertet werden, ohne dabei seine katalytische Reaktivität einzunehmen.

büßen. Ein weiterer Vorteil dieses Systems gegenüber anderen Rutheniumvorstufen ist die fast vollständige Unterdrückung der Hydrierung von Alkenen in Gegenwart von Kohlenmonoxid.<sup>[21]</sup> Somit scheint das Clusteranion  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  ein potenter Katalysator für Hydroformylierungen zu sein. Seine Katalysatorproduktivität ist allerdings bisher noch zu niedrig, um mit den in der Industrie verwendeten Cobalt- oder Rhodiumkatalysatoren konkurrieren zu können.

Isotopenmarkierungsstudien geben in vielen Fällen einen tieferen Einblick in die Reaktionsfolge chemischer Transformationen. Resultate spektroskopischer Studien bei Deuterierungsexperimenten von Süss-Fink und Herrmann ließen darauf schließen, dass die Hydroformylierung von Ethen, katalysiert durch das Clusteranion  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  (**8**), an einem intakten dreikernigen Metallcluster abläuft.<sup>[22]</sup> Basierend auf ihren Daten postulierten die Autoren einen Katalyzyklus beginnend mit der Übertragung des Hydridliganden auf das insertierende Ethenmolekül, gefolgt vom elektrophilen Angriff des Kohlenstoffatoms des verbrückenden Carbonyl-Liganden. Diese Sequenz führt zur Bildung des  $\mu_2\eta^2(\text{C}, \text{O})$ -Propionylkomplexes, abgebildet als Intermediat **9** (Schema 7). Die anschließende Koordination eines weiteren

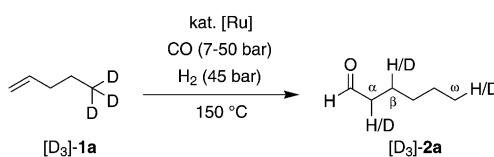


**Schema 7.** Vorgeschlagener Katalyzyklus der Hydroformylierung von Ethen, katalysiert durch das Clusteranion  $[\text{Ru}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$ .<sup>[22]</sup>

Carbonyl-Liganden generiert die Zwischenstufe **10**, die mit Wasserstoff leicht in den Propionaldehyd und den ursprünglichen Cluster **8** überführt wird. Es gelang zwar keine Isolierung der anionischen Intermediate **9** und **10**, jedoch konnte die Spezies **9** durch Ansäuern in einen neutralen isolierbaren Komplex überführt werden, der als die bereits bekannte Struktur  $[\text{Ru}_3(\mu_2\text{-D})(\mu_2\eta^2\text{-OCCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_{10}]$  ( $[\text{D}-\text{9}]$ ) identifiziert werden konnte. Dieser Befund wurde als indirekter Nachweis der Gegenwart des Anions **9** angeführt. Die Substitution von Wasserstoff mit  $\text{D}_2$  führte zur vollständigen Deuterierung des Aldehyds in der Formylposition. Wegen der Reversibilität der Elementarschritte des Katalyzyklus wurde ebenfalls ein Deuteriumeinbau an anderen Positionen des Zielmoleküls nachgewiesen.

Ein Hauptnachteil der Verwendung dreikerniger Rutheniumvorstufen wird deutlich, wenn höhere aliphatische Alkene eingesetzt werden. In diesen Fällen (besonders bei niedrigen Temperaturen) isomerisieren 1-Alkene in hohem Maße zu den weniger reaktiven 2-Alkenen. Vergleiche der katalytischen Aktivität mehrkerniger  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ - und  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ -Katalysatoren mit dem einkernigen anionischen  $[\text{HRu}(\text{CO})_4]^-$ -Komplex ergaben, dass einzig  $[\text{HRu}(\text{CO})_4]^-$  ein potenter Katalysator zur Hydroformylierung von 1-Penten, Styrol und Ethylacrylat ist.<sup>[23]</sup> Im Falle von 1-Penten zeigte  $[\text{HRu}(\text{CO})_4]^-$  eine hervorragende Selektivität mit Bevorzugung des linearen Carbonylierungsprodukts. Infolge seiner guten kompetitiven und reduktiven Eigenschaften wurden außer den entsprechenden Aldehyden ebenfalls geringe Mengen an Hexanol detektiert. Darüber hinaus war die einkernige Katalysatorvorstufe höchst effizient bezüglich der Umwandlung von Styrol zu 2-Phenylpropionaldehyd und 2-Phenylpropanol, mit einer Gesamtausbeute von 95 % und bis zu 96 % Selektivität zugunsten des verzweigten Produkts. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die Aktivität des Katalysatorsystems bereits bei einer Absenkung der Reaktionstemperatur auf 100 °C drastisch abnimmt.

Um das Ausmaß der Isomerisierung im Verlauf der katalytischen Reaktion zu verifizieren, untersuchten Frediani et al. die Hydroformylierung von  $[\text{D}_3]\text{Pent-1-en}$  ( $[\text{D}_3]\text{-1a}$ ) durch die mehrkernigen Rutheniumkatalysatoren  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  und  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_8((-\text{-diop}))_2]$  (DIOP =  $(-\text{-}1,4\text{-Bis(diphenylphosphino)-1,4-didesoxy-2,3-O-isopropyliden-L-threitol; Schema 8).}$ <sup>[24]</sup> Dabei lieferte der Einsatz der beiden

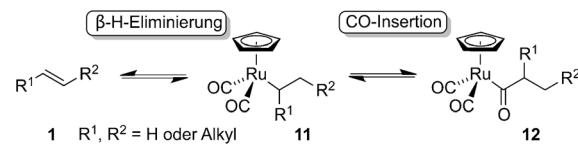


**Schema 8.** Deuterium-Migration unter Hydroformylerungsbedingungen.<sup>[21]</sup>

Katalysatoren eine unterschiedliche Deuteriumverteilung im Produkt. Bei hohen CO-Drücken wurde unter Verwendung von  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_8((-\text{-diop}))_2]$  das Substrat  $[\text{D}_3]\text{-1a}$  mit vollständiger Retention des Deuteriums am C-6 in das Zielmolekül überführt. In Gegenwart von  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  wurde hingegen eine druckunabhängige Deuterium-Migration in die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\omega$ -Position des Hexanals  $[\text{D}_3]\text{-2a}$  beobachtet.<sup>[25]</sup>

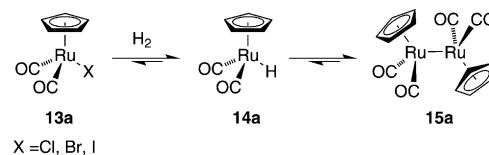
Versuche zur Verwendung anderer Rutheniumquellen als  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  oder  $[\text{HRu}(\text{CO})_4]^-$  lieferten zunächst keine vielversprechenden Resultate. Beispielsweise zeigte der Cyclopentadienyl(Cp)-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2)_2]$  (**15a**) nur ein marginales Hydroformylierungsvermögen.<sup>[26]</sup> Obgleich man annehmen könnte, dass der Cyclopentadienylring leicht zu abstrahieren ist, um eine freie Koordinationsstelle und somit einen aktiven Katalysator zu generieren, gelang dies nicht. Vielmehr blieb der Cp-Ligand noch bei Temperaturen von 150 °C stark an das Metallzentrum gebunden. Die vorherrschende Reaktion war bei diesem System die Isomerisierung des Substratkens. Diese Nebenreaktion spricht jedoch dafür, dass die formale Bildung einer Metallalkylspezies

**11** und damit die Möglichkeit einer anschließenden Generierung einer Acylspezies **12** prinzipiell gegeben, jedoch unter den Reaktionsbedingungen stark gehindert ist (Schema 9).



**Schema 9.**  $\beta\text{-H-Eliminierung}$  gegenüber  $\text{CO-Insertion}$  in Cyclopentadienylrutheniumkomplexen.<sup>[26]</sup>

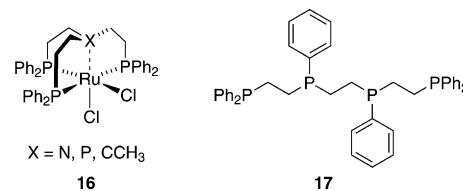
Weiterführende Studien zur Aktivität ein- und zweikerniger Cyclopentadienylmetallkomplexe  $[\eta^5\text{-CpM}(\text{CO})_2\text{X}]$  (**13**) und  $[(\eta^5\text{-CpM}(\text{CO})_2)_2]$  (**15**; M = Ru, Fe; X = Cl, Br, I) bei der Hydroformylierung von nichtaktivierten Alkenen zeigten einen signifikanten Einfluss der Komplexnuklearität sowohl auf die Gesamtaktivität als auch auf Selektivität der Carbonylierung (Schema 10).<sup>[27]</sup> Der monomere Hydridkomplex



**Schema 10.** Generierung der katalytisch aktiven Spezies  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H}]$  (**14a**).<sup>[27]</sup>

$[\eta^5\text{-CpRu}(\text{CO})_2\text{H}]$  (**14a**) erwies sich als katalytisch aktiv und wurde bevorzugt ausgehend von Komplex **13a** generiert. Die Bildung von **14a** ausgehend vom Dimer **15a** erwies sich jedoch als stark verzögert. Folglich wurde der schlechte Umsatz der Reaktion auf die Tatsache zurückgeführt, dass nur eine sehr geringe Menge des aktiven Monomers **14a** aus dem  $[\eta^5\text{-CpRu}(\text{CO})_2\text{H}]$ -Dimer gebildet wurde. Überraschenderweise zeigten die entsprechenden Eisenkomplexe ( $[\eta^5\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{X}]$  und  $[\eta^5\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{H}]$ ) ein komplementäres Verhalten.

1985 veröffentlichten Suarez und Fontal eine Vorschrift zur Verwendung mehrzähliger Phosphinliganden bei Ru-katalysierten Hydrierungen und Hydroformylierungen.<sup>[28]</sup> Die Autoren konnten zeigen, dass tripodal koordinierte Ruthenium-Phosphin-Komplexe **16** und der Tetraphos-ligierte Rutheniumkomplex **17** (Abbildung 1) in der Lage sind, ungesättigte Verbindungen wie Alkene, Aldehyde und Ketone



**Abbildung 1.** Tripodaler Chlororutheniumkomplex **16** und Tetraphos (**17**).<sup>[28]</sup>

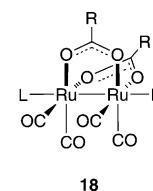
bei 100°C und 80 bar Wasserstoffdruck in Ethanol-Lösung zu hydrieren. Es wurde beobachtet, dass Ammonium- und Silbersalze eine positive Wirkung auf die Katalysatoraktivität haben. Bei höheren Drücken oder Temperaturen verringerte sich der Anteil an Hydrierungsprodukten. Bei Temperaturen von 150°C und 100 bar Synthesegasdruck in 1,4-Dioxan zeigten diese Komplexe eine Hydroformylierungsaktivität bezüglich der Umsetzung von Ethen und 1-Hexen zu den entsprechenden höheren Aldehyden. Dennoch ist zu beachten, dass unter derart harschen Reaktionsbedingungen nach wie vor eine Reduktion der Startmaterialien stattfindet und die Carbonylierungsprodukte lediglich in mäßigen Ausbeuten erhalten wurden.

Nachdem Mirbach und Mitarbeiter den Einfluss von UV-Bestrahlung auf Co- und Rh-katalysierte Hydroformylierungen veröffentlicht hatten,<sup>[29,30]</sup> untersuchten Gordon und Eisenberg photochemische Hydroformylierungen unter Verwendung von Rutheniumkatalysatoren.<sup>[31]</sup> Die Autoren zeigten, dass die photolytische Generierung der katalytisch aktiven Spezies ausgehend von Ru<sup>0</sup>-Vorstufen effizienter abläuft als die thermische Aktivierung. Im Einzelnen beschleunigt die UV-Bestrahlung die Abstraktion eines Carbonyl-Liganzen vom Tetracarbonylkomplex [Ru(CO)<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub>] zur Generierung des mutmaßlich katalytisch aktiven, koordinativ ungesättigten 16-Valenzelektronen-Komplexes [Ru(CO)<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>]. Die Experimente wurden NMR-spektroskopisch analysiert. Hierfür wurden NMR-Röhrchen mit der Reaktionslösung gefüllt und unter einem CO/H<sub>2</sub>-Druck von 0.7–0.8 bar versiegelt und bei Umgebungstemperatur mit einer 200-W-Hg-Xe-Lampe durch einen Pyrexfilter bestrahlt. Unter Verwendung von aliphatischen Alkenen wie Ethen oder Propen wurden Hydroformylierungsprodukte nebst großen Mengen an hydrierten Produkten erhalten. Alternative Strahlungsquellen und die Aufbewahrung unter Lichtausschluss zeigten, dass diese Reaktion nur durch Photolyse abläuft. Somit wird die Reaktion nicht nur durch Bestrahlung initiiert, sondern der gesamte Prozess ist photolysevermittelt. Die Katalysatormolärsatzzahlen waren allerdings insgesamt nicht größer als neun. Aromatische Alkene erwiesen sich als inert bei Hydroformylierungen unter diesen Reaktionsbedingungen.

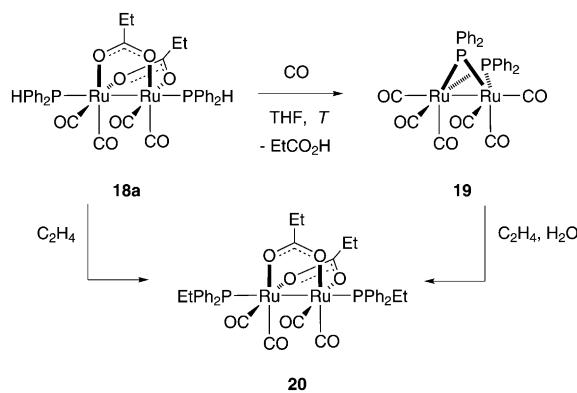
Während sich die akademische Forschung bisher in erster Linie auf die Carbonylierung von 1-Alkenen beschränkte, kam ein wichtiger Beitrag zur Transformation interner Alkene von Knifton (Texaco Chemical Co.).<sup>[32]</sup> Dieser zeigte, dass die so genannten Ruthenium-„Melt“-Katalysatoren, bei denen Carbonylrutheniumkomplexe in niedrig schmelzenden quartären Phosphoniumsalzen dispergiert sind, Potenzial für die Umwandlung interner Alkene zu linearen Alkoholen aufweisen. Ein verbessertes Verhältnis von linearen zu verzweigten Alkoholen konnte durch die Zugabe von chelatisierenden N- und P-Donorliganden sowie durch Variation der quartären Phosphoniumsalze erreicht werden. Die höchste *n*-Selektivität (69 %) wurde hierbei durch die Zugabe von 2,2'-Bipyridin (bipy) erzielt. Zusätzlich unterdrückte die Verwendung von gemischten Ru-Co-Katalysatoren die Hydrierungsreaktion zu den entsprechenden Aldehyden als Hauptprodukt. Katalysatorsysteme auf Grundlage von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] mit zweizähnigen Stickstoff- und Phosphor-haltigen Liganden wurden in der Folge ausführlich erforscht.<sup>[33]</sup>

Inspiriert von der Effizienz dreikerniger Rutheniumkatalysatoren bei der Hydroformylierung konzentrierten sich Kalck und Mitarbeiter auf die Untersuchung zweikerniger Rutheniumkomplexe, im Besonderen Di- $\mu$ -acetat-carbonyldirutheniumkomplexe.<sup>[34]</sup> Die Autoren konnten die verbrückten Rutheniumkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung [Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -O<sub>2</sub>CR)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>] (**18**) in einem Niederdruck-Hydroformylierungsprozess einsetzen (Abbildung 2). Die Gegenwart eines Überschusses an basischem NEt<sub>3</sub> oder PPh<sub>3</sub> erwies sich hierbei als obligatorisch für den Prozess, und förderlich war auch der Zusatz geringer Mengen an Wasser. Die aliphatischen Alkene 1-Hepten und 1-Octen wurden unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen effizient, wenn auch mit mäßiger Regioselektivität (bis zu 80 % *n*-Selektivität) umgewandelt. Interessanterweise führte die Substitution von PPh<sub>3</sub> durch Triphenylphosphit (P(OPh)<sub>3</sub>) zur Generierung geringer Mengen der entsprechenden Alkane und internen Alkene bei gleichbleibend hohen Ausbeuten des gewünschten Produkts. Im Unterschied dazu brach der Umsatz durch Zugabe von basischem PtBu<sub>3</sub> fast vollständig ein. Ein Überschuss des eingesetzten Phosphins (P/Ru = 5:1) erwies sich als zwingend erforderlich, um eine saubere Umwandlung zum Oxoprodukt zu gewährleisten, und begünstigte zudem die anti-Markownikow-Addition des Alkens an die Metall-Hydrid-Spezies zur Bildung des linearen Metall-Alkyl-Addukts. Zusätzlich verhindert eine höhere Phosphinkonzentration die Isomerisierung des Ausgangsmaterials. Ähnliche Resultate wurden bisher für Rhodiumsysteme beschrieben, wohingegen die Carboxylatliganden im Katalysator diesbezüglich keine signifikante Wirkung hatten.<sup>[1g]</sup> Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die  $\mu^2$ -verbrückten Carboxylatliganden im Laufe der Hydroformylierung abstrahiert werden (Schema 11).<sup>[35]</sup> Der Komplex **20** ist hierbei die katalytisch aktive Spezies, die Propionaldehyd, Propanol und Diethylketon anstelle von Propionsäure produziert.<sup>[35a]</sup>

Die Rentabilität der Prozessführung ist obligatorisch, um den Anforderungen der industriellen Verfahrenstechnik zu



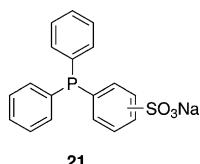
**Abbildung 2.** Zweikerner Ruthenium-Carboxylat-Komplex **18**.<sup>[34]</sup>



**Schema 11.** Wechselspiel von Phosphido- und Phosphinliganden in zweikernigen Rutheniumkomplexen.<sup>[35]</sup>

genügen. Ein effizientes Katalysatorsystem allein reicht hierbei nicht aus – die gute Abtrennbarkeit des Katalysators von der Reaktionsmischung und die Extrahierbarkeit der Produkte sind maßgeblich bei großtechnischen Prozessen. Bei katalytischen Prozessen – vor allem in Fällen, in denen nur geringe Umsatzzahlen erreicht werden – sind die Abtrennbarkeit vergleichsweise großer Mengen des Metallkatalysators von der Reaktionslösung sowie seine Wieder-aufbereitung entscheidend.

In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Ansätze entwickelt. Beispielweise präsentierte Borowski et al. in Anlehnung an das Rhodium-basierte Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren die Synthese des sulfonierten Triphenylphosphinliganden **21** (Abbildung 3), der die Hydrophilie der jeweiligen Metallkomplexe erhöht und eine Abtrennung des Katalysators durch Zweiphasenextraktion ermöglicht.<sup>[36]</sup> Der Rutheniumkomplex  $[\text{RuH}(\mathbf{21})_3\text{Cl}]$  wies eine moderate Hydroformylierungsaktivität auf. Innerhalb einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  und 60 bar Synthesegasdruck gelang die Umsetzung von 1-Hexen zu den entsprechenden  $\text{C}_7$ -Aldehyden (30%).

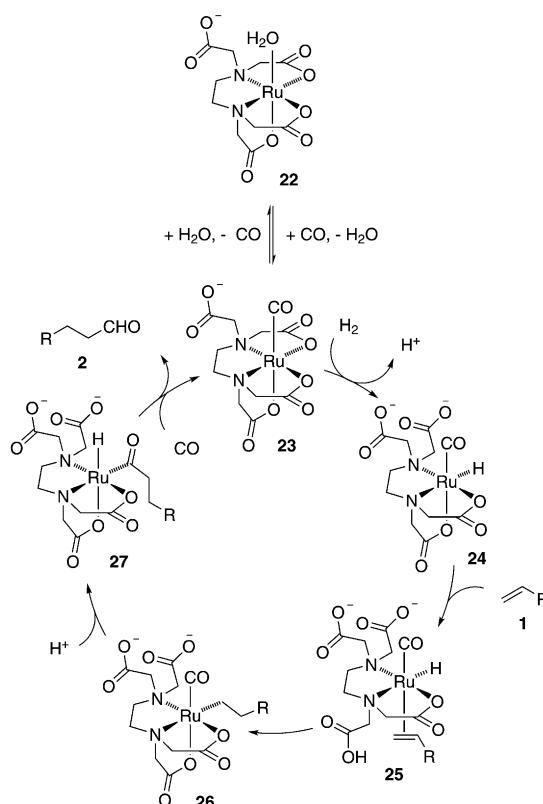


**Abbildung 3.** Monosulfonierter Triphenylphosphinligand **21** (TPPMS) für die Bildung wasserlöslicher Hydroformylierungskatalysatoren.<sup>[36]</sup>

Das Verhältnis von linearen zu verzweigten Reaktionsprodukten betrug im Durchschnitt 75:25.

Analog dazu studierten Gao et al. die Wirkung des TPPMS-Liganden **21** in Kombination mit dreikernigen Dodecacarbonylrutheniumkomplexen.<sup>[37]</sup> Das Katalysatorsystem  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{TPPMS})_3]$  zeigte eine moderate Aktivität ( $\text{TON} = 490$  und  $\text{TOF} = 61 \text{ h}^{-1}$ ). Das bemerkenswerte an diesem System ist jedoch die ausgewöhnlich hohe *n*-Selektivität von 94% in wässrigem Medium; sie zählt zu den höchsten bisher für Ruthenium beobachteten und ist kompetitiv zu Prozessen mit Rhodiumkatalysatoren.

Ein weiterer Ansatz zur Prozessführung in wässrigem Medium wurde von der Gruppe um Khan in den späten 1980er Jahren verfolgt.<sup>[38–40]</sup> Die Komplexierung eines Rutheniummetallzentrums durch das vierzählige Ethyldiaminetetraacetat (EDTA) führte zu einer guten Wasserlöslichkeit der Katalysatorvorstufe. Diese wurde in Hydroformylierungen von aliphatischen<sup>[38]</sup> und cyclischen Alkenen<sup>[36]</sup> sowie Allylalkoholen<sup>[40]</sup> getestet. Das beste Resultat wurde ausgehend vom monoanionischen Ruthenium(III)-Aqua-Komplex  $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$  (**22**) erzielt, der unter CO-Druck glatt in die mutmaßlich katalytisch aktive Spezies  $[\text{Ru}(\text{edta})\text{CO}]^-$  (**23**) überführt wurde.  $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{CO})\text{H}]^{2-}$  (**24**) wurde in der Folge durch heterolytische Spaltung von Wasserstoff erhalten (Schema 12). Die Autoren berichteten von einer außergewöhnlichen Aktivität dieses Systems für die Umsetzung von 1-Hexen in einer wässrigen Ethanol-Lösung ( $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} = 80:20$ ), die innerhalb von 12 Stunden ( $\text{TOF} \approx 12 \text{ h}^{-1}$ ), bei 50 bar Synthesegasdruck und bei einer Reaktionstemperatur von  $130^\circ\text{C}$  mit vollständiger Regioselektivität zu 1-Heptanal abließ.

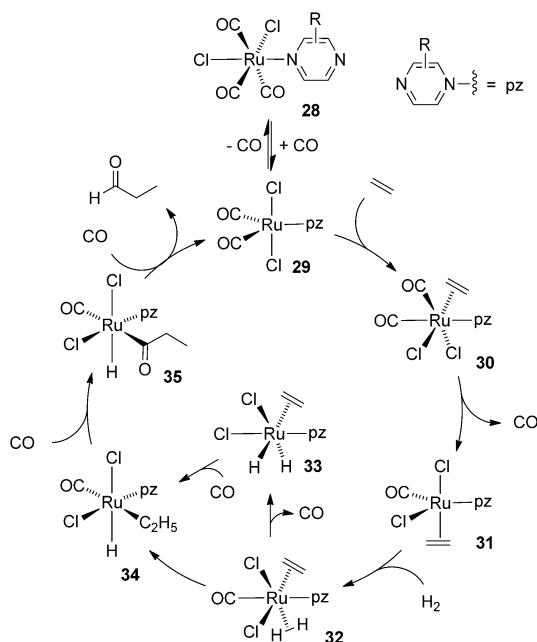


**Schema 12.** Möglicher Katalyzyklus der durch den EDTA-Komplex **22** katalysierten Hydroformylierung.<sup>[38]</sup>

Wegen des beachtlichen Erfolgs polyfluorierter Verbindungen, die einzigartige physiologische Aktivitäten als Teil biologisch aktiver Substanzen aufweisen,<sup>[41]</sup> untersuchten Ojima und Fuchikami Hydroformylierungen von Alkenen mit Perfluoralkyl- oder Perfluorarylsubstituenten.<sup>[42]</sup> Bis dato war in der Literatur nur ein einziges Beispiel – die Hydrocarbonylierung des perfluorierten Heptadecafluordecens zu den entsprechenden Alkoholen und Aldehyden unter Verwendung des Cobaltkatalysators  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  – beschrieben worden.<sup>[43]</sup> Allerdings zeigte  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  eine eher geringe katalytische Aktivität; es lieferte das Isoaldehyd als Hauptprodukt neben großen Mengen an hydriertem Produkt.

Haukka et al. führten mechanistische Studien unter Verwendung einer Vielzahl monomerer Carbonylrutheniumkomplexe durch, die 2-substituierte Pyrazine (pz) als Liganden enthielten. Im Mittelpunkt stand hierbei der Substituenteneffekt am Pyrazinliganden auf die Hydroformylierungsaktivität bei der Umsetzung von 1-Hexen.<sup>[44]</sup> Die Autoren schlossen daraus, dass die Reaktivitäten der Pyrazinylrutheniumkomplexe **28** eng mit den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Heterocyclus verknüpft sind. Demnach erhöhen stark elektronenschiebende Substituenten die katalytische Aktivität der Metallkomplexe, und im Umkehrschluss wird sie durch das Einbringen elektronenziehender Gruppen vermindert. Zudem konnte festgestellt werden, dass die Einführung eines Substituenten in 2-Position einen positiven Einfluss auf das Hydroformylierungsvermögen gegenüber unsubstituiertem Pyrazin mit sich

bringt. Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs in 2-Position führt, so von den Autoren vermutet, zu einer Stabilisierung der monomeren Spezies und unterdrückt die Bildung des katalytisch weniger aktiven Ru-pz-Ru-Dimers.<sup>[45]</sup> Wie zuvor bereits vielfach beobachtet worden war, kam es im Verlauf der Reaktion zur Bildung von Alkoholen durch die Hydrierung der entstehenden Aldehyde. Erfreulicherweise blieb eine Hydrierung des Substrats unter den verwendeten Reaktionsbedingungen aus. Auf Grundlage der berechneten und spektroskopischen Daten postulierten die Autoren einen plausiblen Mechanismus der Hydroformylierung von Alkenen durch den monomeren Ruthenium-Pyrazin-Komplex **28** (Schema 13).

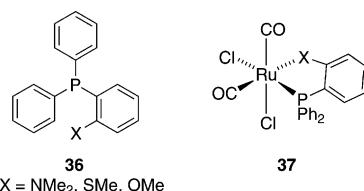


**Schema 13.** Möglicher Reaktionsweg für die Hydroformylierung von Ethen durch  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{pz})]$ .<sup>[44]</sup>

Um die Komplexität des Systems zu vereinfachen, wurde bei Rechnungen Ethen anstelle von 1-Hexen als Modelsubstrat verwendet. Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen zeigten, dass die Freisetzung des Carbonyl-Liganden in der *cis*-Position relativ zum Pyrazinring der entscheidende Schritt bei der Bildung der aktiven Spezies **29** ist und energetisch gegenüber der Abstraktion des *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden bevorzugt ist. Im Unterschied dazu ergaben die DFT-Studien, dass die Aktivierung des Rutheniumkomplexdimers  $[(\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2)_2]$  und des entsprechenden Acetonitrilanalogons über den Austausch des schwach koordinierenden Lösungsmittelmoleküls anstelle der Dissoziation eines Carbonyl-Liganden verläuft.

Die gleichen Autoren führten auch theoretische und empirische Untersuchungen zum Einfluss *ortho*-substituierter Phosphinliganden **36** durch.<sup>[46]</sup> Diesen Studien zufolge gilt es, die Einführung von Heteroatomen in 2-Position des Phosphinliganden zu vermeiden, da potenziell chelatisierende Substituenten, wie Dimethylamin-, Methylthio- oder Meth-

oxysubstituenten, die katalytische Aktivität der resultierenden Rutheniumkomplexe **37** inhibieren (Abbildung 4). Die Abnahme der katalytischen Aktivität korreliert demnach mit der Affinität der *ortho*-Substituenten zur Bildung einer Ru-



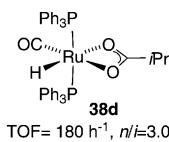
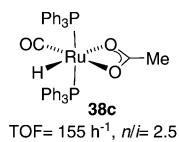
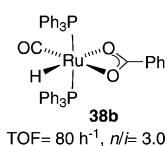
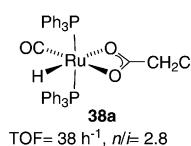
**Abbildung 4.** Carbynlrutheniumkomplexe von Triphenylphosphinliganden mit koordinationsfähigen *ortho*-Substituenten.<sup>[46]</sup>

X-Bindung. Somit steigt die Aktivität in der Reihenfolge OR > SR > NR<sub>2</sub>. Es ist erwähnenswert, dass Triphenylphosphinliganden mit nichtkoordinierenden Alkylsubstituenten in *ortho*-Position eine moderate Aktivität für die Bildung von Oxoprodukten zeigten (bis zu 78 % Hydroformylierungsprodukte).

Der Komplex  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ , der leicht durch Umsetzen von  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  mit Acetonitril in Gegenwart von NaBF<sub>4</sub> erhalten werden kann, erwies sich als vielversprechend für die Hydrocarbonylierung von 1-Hexen.<sup>[47]</sup> Das katalytische System zeigte sich jedoch als wenig selektiv für die Synthese von Heptanal (10 % Gesamtausbeute); vielmehr führte es zur Reduktion der Carbonylgruppe und somit zur Entstehung entsprechender C<sub>7</sub>-Alkohole nebst 30 % interner Alkene und Hexan.

Erst kürzlich stellten Kontkanan und Haukka die Anwendung eines mikroverkapselten Rutheniumkatalysators aus  $[(\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2)_2]$  in Poly(4-vinylpyridin) (P4VP), vernetzt mit 25 % Divinylbenzol (DVB), vor.<sup>[48]</sup> Die Hydroformylierung von 1-Hexen verlief mit Synthesegas (CO/H<sub>2</sub> = 1:1) bei 150 °C in einer NMP-Lösung (NMP = *N*-Methylpyrrolidin). Trotz eines hohen Umsatzes von 93 % wurden nur 44 % der gewünschten Aldehyde gebildet. Als unerwünschte Nebenreaktion erfolgte die Bildung der entsprechenden Alkohol (26 %) und Hexenisomere. Der mikroverkapselte Katalysator ließ sich von der Reaktionslösung trennen und mit nur geringen Einbußen an Hydroformylierungsaktivität wiederverwenden. Allerdings konnte mit diesem Katalysatorsystem so gut wie keine Regiokontrolle erzielt werden (*n/i* ≤ 1.1), und die Reaktion zeigte nur geringen Gesamtumsatz (TON = 2.1–2.8, TOF = 0.13–0.17 h<sup>-1</sup>).

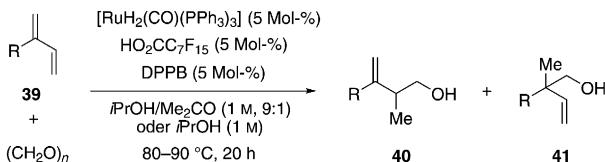
Rosales et al. unternahmen Studien unter Verwendung von Ruthenium- und Osmium-Hydridocarboxylat-Komplexen, die unter milden Reaktionsbedingungen eine moderate Aktivität bei der Hydroformylierung von 1-Hexen zu Heptanal und 2-Methylpentanal (120 °C, 15 bar H<sub>2</sub>/CO) in Toluol zeigten.<sup>[49]</sup> Rutheniumkomplexe des allgemeinen Typs  $[\text{RuH}(\text{CO})(\kappa^3-\text{OCOR})(\text{PPh}_3)_2]$  (**38**) ergaben eher niedrige TOF-Werte in Abhängigkeit vom koordinierenden Carboxylat. Im Allgemeinen lieferten Carboxylatkomplexe mit elektronenschiebenden Substituenten bessere Ergebnisse bei der Hydroformylierung (Abbildung 5). Die höchsten TOF-Werte wurden mit dem Isobutyrytkomplex **38d** (TOF =



**Abbildung 5.** TOF-Werte und  $n/i$ -Verhältnisse bei Hydroformylierungen von 1-Hexen, katalysiert durch verschiedene Komplexe der allgemeinen Struktur  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{k}^3\text{-OCOR})(\text{PPh}_3)_2]$ ; R =  $\text{CH}_2\text{Cl}$  (**38a**), Ph (**38b**), Me (**38c**),  $i\text{Pr}$  (**38d**).<sup>[49]</sup>

$180 \text{ h}^{-1}$ ) und dem Acetatkomplex **38c** ( $\text{TOF} = 155 \text{ h}^{-1}$ ) erreicht. Es wurde angenommen, dass die beobachteten Unterschiede in der Aktivität aus den unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Bildung der aktiven Katalysatorspezies resultieren. Die Verhältnisse zwischen linearen und verzweigten Hydrocarbonylierungsprodukten variieren hierbei im Bereich von 2.5 bis 3.0.

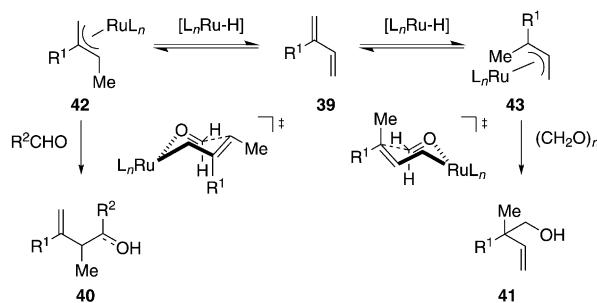
Außer einfachen Alkenen sind auch konjugierte Diene interessante, wenngleich anspruchsvolle Substrate für die Hydroformylierung. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, einen Bericht von Smejkal et al. zu erwähnen, obgleich es sich hierbei nicht um eine klassische Hydroformylierung handelt: Die Autoren beschrieben die Verwendung von Rutheniumkatalysatoren bei der reduktiven Kupplung von 2-substituierten Butadienen **39** mit Paraformaldehyd. Die entwickelte Hydroxymethylierungsmethode ermöglicht den anspruchsvollen Aufbau präparativ wertvoller quartärer stereogener Kohlenstoffzentren (Schema 14).<sup>[50]</sup> Das verwendete kataly-



**Schema 14.** Ru-katalysierte Hydroformylierung von 2-substituierten Butadienen mit Formaldehyd; DPPB = 1,1'-Bis(diphenylphosphoryl)-butan.<sup>[50]</sup>

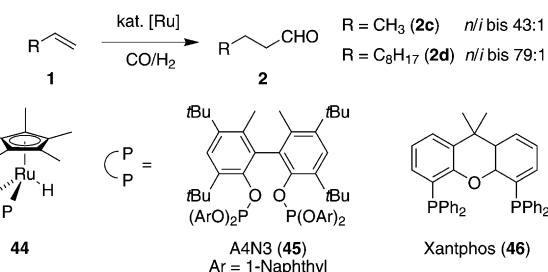
tische System ermöglicht die Umwandlung stabilisierter  $\pi$ -Allylkomplexe **42** in die  $\pi$ -Allylkomplexe **43** über einen reversiblen  $\beta$ -H-Eliminierungsmechanismus. Die entscheidende Triebkraft für die selektive Bildung von Neopentylalkoholen **41** wurde auf die bevorzugte Anordnung des Substituenten am C-2-Atom in äquatorialer Position zurückgeführt (Schema 15).

Erst 2012 veröffentlichten Takahashi et al. eine Arbeit, in der die Idee einer Verwendung von Rutheniumcyclopentadienylkomplexen bei der Hydroformylierung aliphatischer Alkene wiederaufgriffen wurde. Auf Grundlage der Kenntnisse über die chemischen Merkmale Rhodium-basierter Hydroformylierungskatalysatoren, mit einer Monohydrido-



**Schema 15.** Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von Neopentylalkoholen **41** aus konjugierten Dienen **39** und Paraformaldehyd.<sup>[50]</sup>

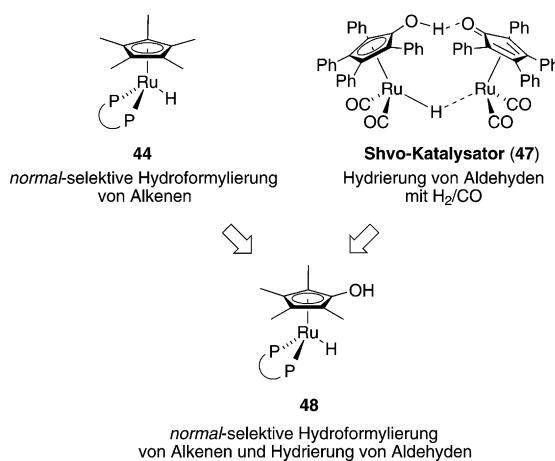
rhodium(I)-Spezies als Schlüsselintermediat, beabsichtigten die Autoren einen Monohydridorutheniumkomplex zu konzipieren, um so die Bildung hydrierter Nebenprodukte zu unterdrücken.<sup>[51]</sup> Da sich der Cylopentadienyl-Ligand, wie bereits erwähnt, in frühen Untersuchungen als stark koordinierend erwies, wurden in der Folge verschiedene  $[\text{RuCp}^*]$ -Komplexe ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) mit zweizähnigen Bisphosphit- und Bisphosphinliganden **45** bzw. **46** synthetisiert (Schema 16).



**Schema 16.** Ru/Cp\*/Bisphosphin- und Bisphosphit-basierte Katalysatoren für die *n*-selektive Hydroformylierung.<sup>[51]</sup>

Tatsächlich erwies sich diese Vorgehensweise als erfolgreich hinsichtlich der Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen wie Hydrierungen und Isomerisierungen. So konnten nahezu ausschließlich lineare Aldehyde erhalten werden.

Als Weiterentwicklung dieses Verfahrens verfolgten dieselben Autoren den Ansatz einer Tandem-Hydroformylierungs-/Hydrierungssequenz für die Umsetzung terminaler Alkene zu den entsprechenden höheren linearen Alkoholen.<sup>[52]</sup> Erste Untersuchungen zielten auf die Entwicklung eines Eintopfverfahrens basierend auf einer sequenziellen Rh-katalysierten Hydroformylierung und anschließenden Ru-katalysierten Hydrierung unter Verwendung des Shvo-Katalysators **47** ab. Auf der Grundlage intensiver mechanistischer Untersuchungen kombinierten die Autoren die Hauptmerkmale beider Rutheniumkatalysatorsysteme. Durch die gezielte Kombination beider Katalysatoren – des zuvor eingesetzten  $\text{Cp}^*\text{Ru}/\text{Bisphosphin}$ -Systems für die *n*-selektive Hydroformylierung und des Shvo-Katalysators **47** für die anschließende Hydrierung – entstand ein difunktionaler Katalysator, der eine katalytische Aktivität für beide Teilschritte aufwies (Abbildung 6).



**Abbildung 6.** Konzept der Ru-basierten Hydroformylierungs/Hydrierungskatalysatoren.<sup>[52]</sup>

Die Verwendung von Kohlendioxid als ungiftigem und günstigem C<sub>1</sub>-Baustein ist von allgemeinem Interesse in der chemischen Industrie. Verschiedenste Ansätze haben bislang gezeigt, dass CO<sub>2</sub> eine wertvolle Alternative als C<sub>1</sub>-Baustein zu CO bietet.<sup>[53]</sup> Unabhängig voneinander konnten Pettit et al.<sup>[54]</sup> und Laine et al.<sup>[55]</sup> die Umsetzung von CO<sub>2</sub> in Ru-katalysierten Hydroformylierungen und Hydrohydroxymethylierungen unter Reppe-Bedingungen<sup>[56]</sup> (Wassergas-Shift-Reaktion, WGSR; Schema 17) demonstrieren. In diesem Zusammenhang wurden die Fähigkeiten mehrkerniger Rutheniumkomplexe ([Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] und [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]) zur Förderung der Wassergas-Shift-Reaktion in alkalischer Lösung genutzt.

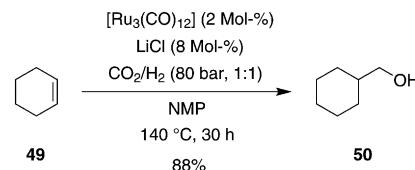


**Schema 17.** CO-Konvertierung.

Sowohl [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] als auch [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>] erwiesen sich als potente Katalysatoren für die Hydroformylierung von 1-Penten zu 1-Hexanal und 2-Methylpentanal mit hoher *normal*-Selektivität (97%) unter WGSR-Bedingungen.<sup>[55a]</sup> Leider führten die basischen Reaktionsbedingungen zu unerwünschten Folgereaktionen, wie Aldolkondensationen, die eine verringerte Ausbeute an 1-Hexanal zur Folge hatten. Die katalytische Aktivität wurde der anionischen Spezies [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> zugeschrieben. Zur Validierung dieser Annahme wurde als Katalysatorvorstufe der vierkernige Komplex [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>] eingesetzt, der im basischen Milieu umgehend in die postulierte aktive Spezies überführt wurde [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup>. Diese lieferte die gleichen Ergebnisse bezüglich der Umsetzung von 1-Penten und ermöglichte zugleich eine drastische Verkürzung der Induktionsphase.

Des Weiteren berichteten Tominaga, Sasaki et al. über substanzelle Fortschritte auf dem Gebiet der Hydroformylierung unter den Bedingungen der Retro-Wassergas-Shift-Reaktion.<sup>[57,58]</sup> Sie fanden heraus, dass Halogenidionen die Hydroformylierung in der Gegenwart von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> signifikant fördern. Die unterstützende Wirkung, in der Rei-

henfolge I<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup>, wurde mit den entsprechenden Protonenaffinitäten korreliert.<sup>[59]</sup> Beispielweise gelang die [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]/LiCl-katalysierte Hydroformylierung von Cyclohexen (**49**) in einer Gesamtausbeute von 88% selektiv zum entsprechenden Alkohol **50** (Schema 18). Allerdings erwies



**Schema 18.** Hydroformylierung von Cyclohexen (**49**) mit CO<sub>2</sub>.<sup>[58]</sup>

sich beim Einsatz von terminalen Alkenen und Vinylarenen die Substrathydrierung unter denselben Reaktionsbedingungen als stark konkurrierend und beeinträchtigte die Produktausbeute im hohen Maße. So konnten in diesen Fällen lediglich geringe Ausbeuten der entsprechenden Alkohole (32–56 %) erzielt werden.

Die als Nebenreaktion auftretende Hydrierung terminaler Alkene konnte durch die Immobilisierung des Rutheniumkatalysators in einer gemischten ionischen Flüssigkeit ([bmim][Cl]+NTf<sub>2</sub>] (bmim = 1-Butyl-3-methylimidazolium) signifikant verringert werden.<sup>[60]</sup> Zudem ließ sich das Katalysatorsystem leicht von der Reaktionslösung trennen und mit nur geringen Einbußen an Aktivität und Chemoausbeute wieder verwenden. Dieser Ansatz ist sehr vielversprechend, und eine Ausweitung der Substratbreite wäre lohnend. Des Weiteren könnte ein tieferes mechanistisches Verständnis dazu beitragen, die noch recht harschen Reaktionsbedingungen zu mildern.<sup>[61]</sup>

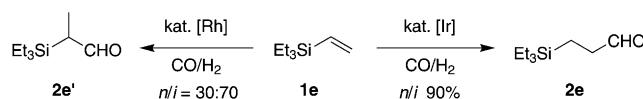
Die Mehrzahl der Rutheniumkatalysatoren in Hydroformylierungsprozessen basiert auf mehrkernigen Carbonylkomplexen als Präkatalysatoren oder katalytisch aktiven Spezies – es hat sich jedoch gezeigt, dass einkernige Komplexe höhere Aktivitäten aufweisen.<sup>[23,27]</sup> Die Modifizierung derartiger Komplexe mit unterschiedlichen Phosphinliganden könnte einen erheblichen Beitrag zur Aktivitäts- und Selektivitätssteigerung zukünftiger Prozesse leisten.

## 2.2. Iridium-katalysierte Hydroformylierung

Iridium und Rhodium sind sowohl chemisch als auch bezüglich ihrer Koordinationsgeometrien eng verwandt. Wegen der besseren Stabilität von Iridiumkomplexen fungieren diese oft als Modellsysteme für die labileren Rhodiumanaloga.<sup>[10c]</sup> Es ist daher anzunehmen, dass Carbonyliridiumkomplexe ähnliche chemische Eigenschaften bei der Hydroformylierung aufweisen. Dieser Gedanke hat die Entwicklung alternativer Iridiumkatalysatoren für homogene Hydroformylierungen stimuliert.<sup>[62]</sup>

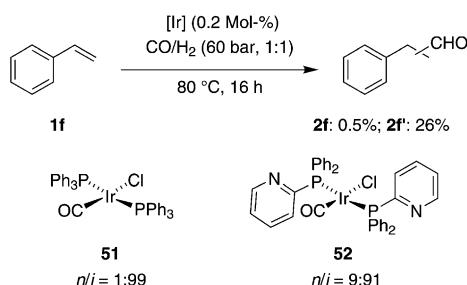
Crudden und Alper untersuchten die regioselektive Hydroformylierung von Vinylsilanen und fanden bemerkenswerte Selektivitätsunterschiede bei der Verwendung von Cobalt-, Rhodium- oder Iridiumkatalysatoren.<sup>[63]</sup> Während [Rh(cod)BPh<sub>4</sub>]-Komplexe (cod = 1,5-Cyclooctadienyl) Vi-

nylsilan bevorzugt in den verzweigten Aldehyd **2e'** (70 % Selektivität) überführten, katalysierten die untersuchten Iridiumkomplexe die Bildung des linearen 3-(Trialkylsilyl)propanals (**2e**) als Hauptprodukt (Schema 19). Die beste *n*-Se-



**Schema 19.** Rh- und Ir-katalysierte regioselektive Hydroformylierung von Vinylsilanen.<sup>[63]</sup>

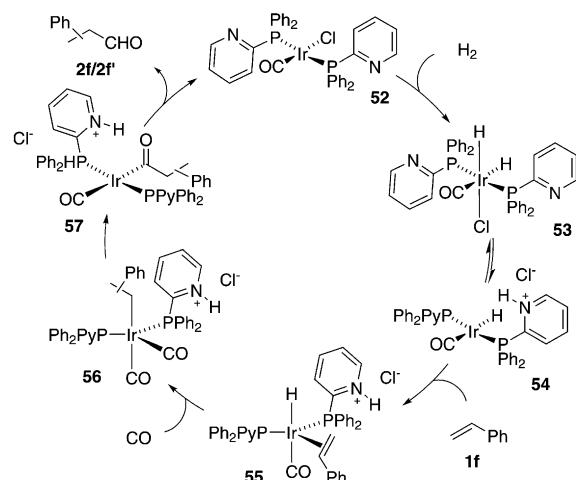
lektivität (> 98 %) wurde bei der Verwendung von  $\text{IrCl}_3$  als Katalysatorvorstufe erzielt. Ebenso war das Komplexkation von  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  in der Lage, lineare Aldehyde mit bis zu 97 % *n*-Selektivität und in 75–80 % Ausbeute zu produzieren. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, dass ein hoher Überschuss von Kohlenmonoxid ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 7:1$ ) notwendig zu sein scheint, um unerwünschte Nebenreaktionen wie die Alkenhydrierung zu unterbinden. Die Zugabe von überstöchiometrischen Mengen an  $\text{PPh}_3$ , die bei der Rhodiumkatalyse die Aktivität förderte, hatte beim Iridiumsystem eine vollständige Unterdrückung der Hydroformylierungsaktivität zur Folge. Ähnliche Beobachtungen wurden im Zusammenhang mit Iridiumsiloxidkomplexen gemacht.<sup>[64]</sup> Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass Phosphinliganden keine generelle inhibierende Wirkung haben. Während der Vaska-Komplex, *trans*- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  (**51**), lediglich eine geringfügige Reaktivität bei der Hydroformylierung zeigte, erwies sich sein Analogon *trans*- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPyPh}_2)_2]$  (**52**; Py = Pyridyl) als kompetenter Katalysator und ermöglichte eine deutliche Steigerung des TOF-Werts bei der Hydroformylierung von Styrol (bis zu  $10 \text{ h}^{-1}$ ; Schema 20).<sup>[65]</sup> Folglich wurde die si-



**Schema 20.** Vaskas Komplex, *trans*- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  (**51**), und *trans*- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPyPh}_2)_2]$  (**52**).<sup>[65]</sup>

gnifikant veränderte katalytische Aktivität der durch die Stickstoffatome bedingten Basizität der Pyridingruppen am Phosphinliganden zugeschrieben.

Die Autoren zeigten, dass der Katalysator **52** mit Wasserstoff quantitativ in die Dihydridoiridiumspezies **53** überführt wird. Darüber hinaus wurden die Pyridylreste mit ihren basischen Stickstoffatomen unter sauren Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Pyridiniumionen protoniert. Basierend auf diesen Beobachtungen wurde ein Katalyzyzyklus vorgeschlagen (Schema 21): Zunächst erfolgt die Hy-

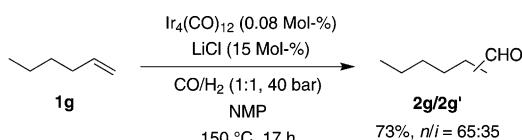


**Schema 21.** Postulierter Mechanismus der von **52** katalysierten Hydroformylierung von Styrol.<sup>[65]</sup>

drierung des Präkatalysators **52** unter Bildung der Dihydrospezies **53**, die im Gleichgewicht mit **54** vorliegt. Die reduktive Eliminierung von  $\text{HCl}$  und damit die essenzielle Freigabe von Koordinationsstellen werden vermutlich durch das angrenzende Pyridin-Stickstoffatom unterstützt. Die freie Koordinationsstelle ermöglicht die Anlagerung des Substratmoleküls, das anschließend in die Metall-Hydrid-Bindung insertiert. Die darauffolgende Koordination eines zusätzlichen Carbonyl-Liganden ergibt Komplex **56**. In der Folge migriert der benachbarte CO-Ligand in die Ir-Alkyl-Bindung unter Bildung des Acylkomplexes **57**. Die Protolyse des Acyl-Liganden kann wiederum vom benachbarten Pyridiniumion unterstützt werden. Abschließend wird die katalytisch aktive  $\text{Ir}^{\text{l}}$ -Spezies **52** durch erneute Koordination eines Chloroliganden regeneriert. Während des Reaktionsverlaufs kommt es zur Bildung von Ethylbenzol in Ausbeuten von 38 bis 46 %. Die Hydrierung des Startmaterials geschieht vermutlich durch Protolyse der  $\sigma$ -Bindung der Ir-Alkyl-Spezies **56** durch den protonierten  $\text{PPh}_2\text{PyH}^+$ -Liganden.

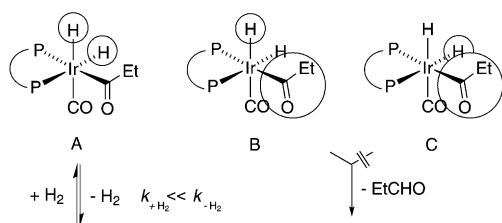
Im Zuge der Evaluierung des Einsatzes von Alkalimetallsalzen als Additiven bei der Hydroformylierung<sup>[57b,66]</sup> untersuchten Haukka und Mitarbeiter die Wirkung solcher Zusätze auf die katalytische Aktivität Iridium-basierter Hydroformylierungskatalysatoren.<sup>[67]</sup> Es hat sich gezeigt, dass sowohl Halogenidionen als auch Alkalimetallkationen die Aktivität und Selektivität des metallorganischen Katalysators beeinflussen. Die beobachtete erhöhte Chemoselективität kann hierbei mit der Größe der Alkalimetallkationen korreliert werden und nimmt in der Reihenfolge  $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Li}^-$  ab. Es wird vermutet, dass das Kation in der Lage ist, die aktivste Oxidationsstufe des metallorganischen Komplexes zu stabilisieren. Die richtige Wahl des Anions ( $\text{CO}_3^{2-} < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ ) erwies sich als vorteilhaft für die Bildung der katalytisch aktiven Spezies und führte zur Verringerung des Anteils hydrierter Nebenprodukte. Konsequenterweise konnte durch die Zugabe von  $\text{LiCl}$  als Additiv eine signifikant verbesserte Aldehydselektivität erzielt werden. IR-spektroskopische Analysen des reisolierten Katalysators wiesen die Bildung von Carbonylchloroiridiumkomplexen nach. Die ef-

fizienteste Bildung dieser Spezies gelang ausgehend vom vierkernigen Präkatalysator  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$  durch die Zugabe eines leichten Überschusses an LiCl (Schema 22).



**Schema 22.** Lithiumchlorid-unterstützte Ir-katalysierte Hydroformylierung.<sup>[67]</sup>

Im Laufe ihrer Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität der Komplexe  $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\text{dppe})(\text{Et})]$  und  $[\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{dppe})(\text{Et})]$  ( $\text{dppe} = \text{Ethan-1,2-diylbis(diphenylphosphan)}$ ) befassten sich Deutsch und Eisenberg mit der konkurrierenden reduktiven Eliminierung von Ethan oder Wasserstoff.<sup>[68]</sup> Die Autoren interessierten sich dabei auch für mögliche Folgereaktionen, wie die reduktive Eliminierung von Acetaldehyd und Wasserstoff aus Alkyl- und Acyl-Iridium-Hydridkomplexen.<sup>[69]</sup> Hierbei sind, ausgehend von einer  $\text{Ir}^{II}$ -Spezies, zwei Möglichkeiten für die Aldehydbildung (Wege B und C; Schema 23) und ein Reaktionspfad für die Dihydridabstraktion (Weg A; Schema 23) denkbar.



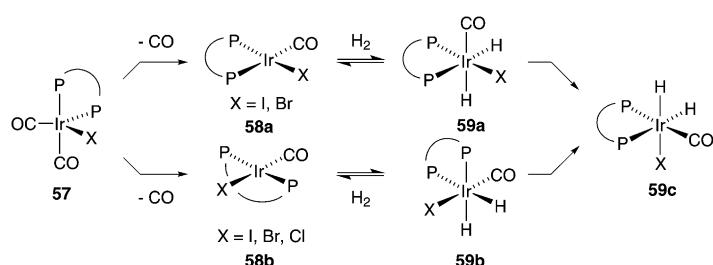
**Schema 23.** Mögliche Reaktionswege für die reduktive Eliminierung von C-H- oder H-H-Bindungen.<sup>[69]</sup>

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass Weg C kaum über einen konzertierten Mechanismus ablaufen kann, da die einstufige Eliminierung des Acyl- und Hydridliganden in einer *trans*-Koordination des zweizähnigen Liganden resultieren würde, was beispiellos für dppe ist und daher ausgeschlossen wurde. Kinetische Untersuchungen zeigten, dass die Dihydrideliminierung deutlich schneller abläuft als die reduktive C(O)H-Eliminierung. Daraus folgt, dass eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der verbesserten Aldehydbildung entweder erhöhte Temperaturen oder eine erhöhte H<sub>2</sub>-Konzentration erfordert.

Da Xantphos, als Ligand mit einem großen Bisswinkel, beträchtliche Aufmerksamkeit im Zusammenhang mit der Rhodium-basierten Hydroformylierung erlangt hatte, konzentrierten sich Eisenberg et al. auf die Untersuchung entsprechender Iridiumkomplexe.<sup>[70]</sup> Die Studien umfassten eine sorgfältige Prüfung der Komplexstruktur nach Exposition von Ir<sup>I</sup>-Xantphos-Komplexen mit Parawasserstoff. Ein leistungsfähiges Hilfsmittel in diesem Zusammenhang ist die PHIP-Spektroskopie (PHIP = Parawasserstoff-induzierte

Polarisation) für die Untersuchung der Koordinationsmuster von Wasserstoff oder Hydriden an einem Metallkatalysator.<sup>[71]</sup> Dieses Experiment ist anwendbar, wenn die Verweildauer des Wasserstoffs am Katalysator die NMR-Zeitskala übersteigt. Die Koordination von Parawasserstoff in magnetisch nicht äquivalenten Positionen bricht die hohe Symmetrie des nuklearen Singulettzustands ( $S_0$ ) und initiiert eine Beimischung des Triplettzustands. Dies führt zu einer deutlichen Signalverstärkung und einem veränderten Kopplungsmuster, was eine präzise Zuordnung der koordinierten Liganden ermöglicht.

Folglich liefert die Behandlung von  $[\text{IrX}(\text{CO})_2(\text{Xantphos})]$  (**57**; X = I, Br, Cl) mit Parawasserstoff zwei koordinationsgeometrisch unterscheidbare Dihydratkomplexe, **59a** und **59b** (Schema 24). Komplex **59a** resultiert hierbei aus der



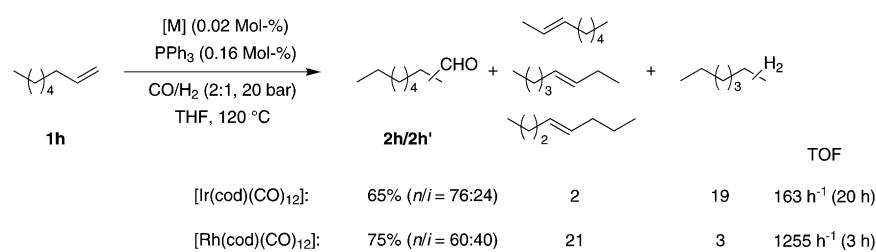
**Schema 24.** Verschiedene Reaktionswege für die Synthese des Dihydridoiridium-Komplex 59.<sup>[70]</sup>

Anlagerung von H<sub>2</sub> entlang der P-M-CO-Bindung, während Komplex **59b** vermutlich durch Koordination von H<sub>2</sub> entlang der P-M-P-Bindung eines *trans*-chelatisierten Ir<sup>I</sup>-Komplexes (**58b**) gebildet wird.<sup>[72]</sup> Der letztgenannte Komplex wurde ausgehend von [IrCl(CO)<sub>2</sub>(Xantphos)] als einzige Spezies detektiert, wohingegen die Verwendung seiner Br- und I-Analoga vornehmlich zur Bildung des erstgenannten Komplexes führten. Beide Spezies wurden sorgfältig mithilfe von NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse untersucht. Bei höheren Temperaturen wurden beide Komplexe in den stabileren Komplex **59c** umgewandelt. Allerdings ergab der Einsatz dieser Verbindung bei der Hydroformylierung von 1-Hexen lediglich eine NMR-Ausbeute von etwa 10% und eine *n*-Selektivität von 4:1, in Einklang mit den Befunden unter Verwendung der dppe-Analoga. Eine ungewöhnliche Produktverteilung, mit einem Verhältnis von linearem zu verzweigtem Produkt von 3.3:1, wurde bei der Hydroformylierung von Styrol beobachtet. Dieser Ausgang steht im Gegensatz zur gängigen Beobachtung, dass ausgehend von Vinylarenen wegen der bevorzugten Bildung des thermodynamisch stabileren Benzyl-Metall-Komplexes gewöhnlich verzweigte Reaktionsprodukte gebildet werden. Die insgesamt stark gegenüber jener der Rhodiumanaloga beeinträchtigte Hydroformylierungsaktivität der Iridium-Xantphos-Komplexe wurde der verzögerten Bildung der Iridium-Acyl-Spezies zugeschrieben.

In einer breit angelegten Studie zu Kinetik und Mechanismus homogenkatalysierter Hydroformylierungen untersuchten Rosales und Mitarbeiter die Hydroformylierung von 1-Hexen, katalysiert durch die kationischen Rhodium- und

Iridiumkomplexe  $[M(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ <sup>[73]</sup> Katalysatorvorstufen mit nichtchelatisierenden Phosphinliganden ermöglichen die chemoselektive Bildung der entsprechenden Aldehyde. Der unmittelbare Vergleich der Kinetik der beiden kationischen Systeme zeigte, dass der Iridiumkatalysator anfangs einen weniger hohen Gasverbrauch aufwies, während der Rhodiumpräkatalysator bereits bei 60°C und 3 bar Synthesegasdruck in Toluol eine beachtliche Aktivität zeigte; das Iridiumsystem erforderte hingegen eine erhöhte Reaktionstemperatur von 100°C.

Trotz anfänglicher Vorbehalte hinsichtlich der effizienten Anwendbarkeit von Iridium-Monophosphin-Komplexen bei Hydroformylierungen gelang unserer Gruppe die Entwicklung eines breit anwendbaren Ir/PPh<sub>3</sub>-basierten Hydroformylierungssystems (Schema 25).<sup>[74]</sup> Es gelang die Umsetzung



**Schema 25.** Vergleich der Aktivität von Iridium- und Rhodiumkatalysatoren für die Hydroformylierung von 1-Octen.<sup>[74]</sup>

zung verschiedener terminaler Alkene mit einer durchschnittlichen Regioselektivität von 3:1 zugunsten des linearen Aldehyds. Abkühlen der Reaktionsmischung nach Reaktionsende führte zur Ausfällung eines Metallsalzes, das mithilfe von Röntgenstrukturanalyse als zweikerniges  $[\text{Ir}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$  identifiziert wurde. Dieser Komplex zeigte eine moderate Hydroformylierungsaktivität (46 %) ohne Veränderung des Linear/verzweigt-Verhältnisses (74:26). Um die Katalysatorleistung im Hinblick auf ihre Wirtschaftlichkeit zu bewerten, wurde ein entsprechender Rhodiumkomplex den gleichen Reaktionsbedingungen unterzogen. Als Resultat war eine verbesserte Regioselektivität des Rhodiumkomplexes augenscheinlich, wenngleich eine verminderte Ausbeute toleriert werden musste. Zudem wurden durch den Einsatz von Iridium, im Unterschied zu Rhodium, weniger interne Alkene als Folge einer Isomerisierung beobachtet. Es ist jedoch nicht von der Hand zu weisen, dass der Gesamt-TOF-Wert des Rh-Hydroformylierungssystems ( $1255 \text{ h}^{-1}$ ) jenen des Iridiumkomplexes um einiges übersteigt. Betrachtet man jedoch die hohen Kosten des Rhodiumpräkatalysators, könnten Iridiumkatalysatoren durchaus eine lohnende Alternative für industrielle Anwendungen sein.

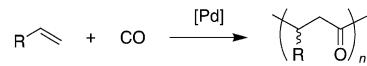
Nicht zuletzt die eingangs erwähnte, erhöhte Stabilität der Carbonyliridiumkomplexe bewirkt die starken Einbußen bei ihren Aktivitäten in der Hydroformylierung. Damit stehen die bisher entwickelten Systeme denen der Rh-katalysierten Varianten um einiges nach.

### 2.3. Palladium-katalysierte Hydroformylierung

Palladium(II)-diphosphin-Komplexe mit schwach oder nicht koordinierenden Anionen sind nützliche Katalysatoren für Hydroformylierungen. In den letzten Jahren haben Palladiumkatalysatoren vielfach sowohl bei Hydrocarboxylierungen und Hydroalkoxylierungen<sup>[75]</sup> als auch bei Copolymerisationen von Alkenen mit Kohlenmonoxid Verwendung gefunden.<sup>[73]</sup> Weit weniger Studien befassen sich hingegen mit der Verwendung von Palladium als Katalysatormetall bei Hydroformylierungen.

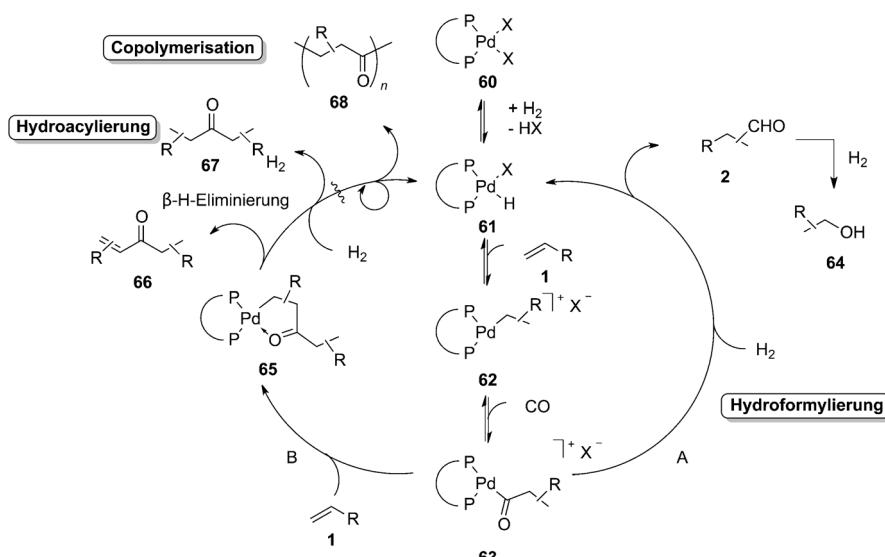
Das aktuelle Interesse an Palladiumkatalysatoren für Carbonylierungen wurde durch die Forschungsarbeiten von Drent et al. verstärkt. Die Autoren demonstrierten eine ausgezeichnete katalytische Leistung von kationischen Palladiumkatalysatoren bei hocheffizienten alternierenden Copolymerisationen von Alkenen mit Kohlenmonoxid (Schema 26).<sup>[76,77]</sup>

Nachfolgende Forschungen zielten auf den gezielten Abbruch der Polymerisation für die effiziente Bildung kurzkettiger Aldehyde und Ketone ab. In der Tat konnten in den letzten zehn Jahren beachtliche Fortschritte bei der Chemoselektivität erzielt werden. Die Produktverteilung und gezielte Synthese von Alkoholen, Aldehyden, Ke-



**Schema 26.** Pd-katalysierte Alken/CO-Copolymerisation.<sup>[76,77]</sup>

tonen oder Oligoketonen ist stark abhängig von den sterischen und elektronischen Eigenschaften des Metallkomplexes, die allgemein durch die Struktur  $[\text{PdL}_2\text{X}_2]$  beschrieben werden können ( $\text{L}_2$  = zweizähniger Ligand). Die Katalysatoreigenschaften können durch die geeignete Wahl der Liganden und Gegenionen moduliert werden.<sup>[78,79]</sup> Die Erfahrung zeigt, dass stark koordinierende Gegenionen und basische Liganden die Hydroformylierung (Reaktionsweg A) begünstigen, während eine Kombination von nichtkoordinierenden Anionen und Arylphosphinliganden die Bildung von (Oligo)ketonen (Reaktionsweg B) fördert (Schema 27). Die elementaren Schritte des Katalyzyklus sind in ihren Grundzügen verwandt zu den zuvor beschriebenen Hydroformylierungsverfahren. Der Pd-Hydrid-Komplex  $[\text{PdL}_2\text{HX}]$  **61** wird als die zunächst gebildete, katalytisch aktive Spezies erachtet, deren Entstehung vermutlich über Anionen-gestützte heterolytische Spaltung von molekularem Wasserstoff abläuft. Anschließend erfolgt die Koordination des Alkens und dessen Migration in die Pd-Hydrid-Bindung unter Bildung der Pd-Alkyl-Spezies **62**. Der durch Insertion eines Kohlenstoffmonoxidmoleküls in die Metall-Alkyl-Bindung gebildete Pd-Acyl-Komplex **63** ist ein Schlüsselintermediat der Hydrocarbonylierungssequenz. Ausgehend von **63** sind verschiedene Reaktionswege möglich: Im Falle der Hydro-



**Schema 27.** Mögliche Reaktionswege Pd-katalysierter Hydrocarbonylierungen.

acylierung führt die Insertion eines weiteren Alkens zur Entstehung des Komplexes **65**,<sup>[80]</sup> in dem die Carbonylgruppe koordinativ an das Metallzentrum gebunden ist (Weg B). Die Regenerierung des aktiven Katalysators kann entweder durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung unter Entstehung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons **66** oder durch Hydrogenolyse zu gesättigten Ketonen **67** oder Alken/CO-Copolymerisation erfolgen. Dagegen führt die direkte Hydrogenolyse der Pd-Acyl-Spezies **63** zu den Aldehyden **2** (Weg A).

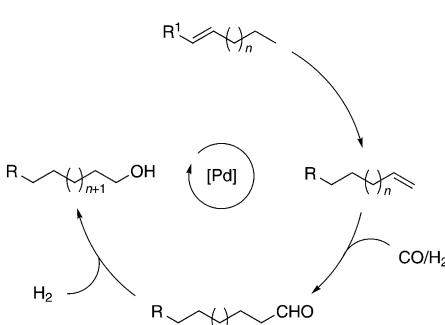
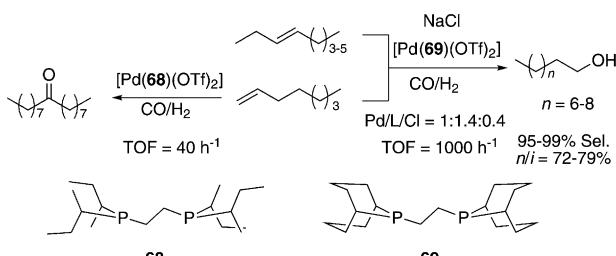
Weitere Untersuchungen von Drent und Budzelaar haben zu bahnbrechenden Resultaten auf dem Gebiet der chemo-selektiven Pd-katalysierten Hydroformylierung geführt.<sup>[78]</sup> Die richtige Wahl chelatisierender Phosphinliganden der allgemeinen Formel  $R_2P(CH_2)_nPR_2$  und des passenden Anions  $X^-$  ermöglichte den Autoren das gezielte Adressieren des Hydroformylierungs- oder Hydroacylierungswegs. Die aktiven Komplexe wurden *in situ* durch einfache Komplexbildung des Metallzentrums durch den Liganden und eine Anionenaustauschreaktion ausgehend von  $[Pd(OAc)_2]$  generiert. Die Hydroformylierung erfolgte bei 30 bar Gesamtsynthesegasdruck ( $CO/H_2 = 1:1$ ) bei Temperaturen im Bereich zwischen 80 und 125 °C. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurden erstmals TOF-Werte von bis zu  $800\text{ h}^{-1}$  erreicht. Höhere TOF-Werte gingen jedoch mit schlechteren Chemo-selektivitäten einher, die großenteils von der Art der verwendeten Säure beeinflusst wurden. Beispielsweise erwies sich die Verwendung von TFA (Trifluoressigsäure;  $pK_a = -0.7$ ) als vorteilhaft für die selektive Synthese von Aldehyden, wohingegen die Selektivität signifikant zur Bildung von Ketonen verschoben wurde, wenn TfOH (Trifluormethansulfosäure;  $pK_a = -5.1$ ) verwendet wurde. Die Kombination von TsOH (*para*-Toluolsulfosäure;  $pK_a = -2.7$ ) mit einem erhöhten Wasserstoffdruck veränderte die Chemo-selektivität zugunsten von Alkoholprodukten. Die Verwendung von schwächeren, stärker koordinierenden Säuren führt infolge der größeren Nähe zum Metallzentrum zu einer verbesserten Regiokontrolle. Grundsätzlich unterstützen *cis*-chelatisie-

rende Phosphinliganden diese Wirkung und ermöglichen die Synthese linearer Hydrocarbonylierungsprodukte. Stärkere Säuren in Kombination mit weniger basischen Liganden führen im Umkehrschluss zu einer Verringerung der *n*-Selektivität. Die Koordinationsstärke von Anionen ist in starkem Maße vom Lösungsmittel abhängig. Die besten Ergebnisse werden in weniger polaren Lösungsmitteln, z. B. in Diglyme, erzielt.

Die selektive Umwandlung interner Alkene zu linearen Carbonylierungsprodukten ist von großem Interesse für die chemische Industrie. Obgleich dieser Ansatz oft verwendet wurde, bleibt ein gravierender Mangel an Chemoselektivität festzustellen. Zum Beispiel sind einfache Carbonylcobaltkomplexe prinzipiell für den Einsatz in Isomerisierungs-/Hydroformylierungssequenzen geeignet, gehen jedoch mit der Bildung signifikanter Mengen an Alkanen als Nebenprodukten einher. Durch Verwendung von Rhodiumkatalysatoren können zwar hohe Regioselektivitäten erzielt werden, jedoch erfordern potente Katalysatorsysteme oft teure und präparativ anspruchsvolle Liganden.<sup>[81]</sup>

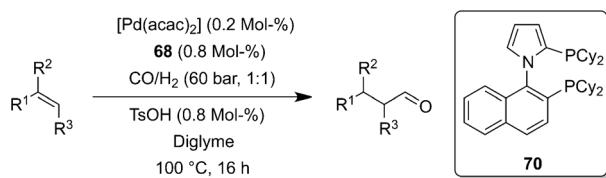
2006 veröffentlichten Konya et al. eine Vorschrift über eine hochselektive, Anionen-gestützte, Pd-katalysierte Domino-Isomerisierung/Hydroformylierung und anschließende Hydrierung, die eine effiziente Umwandlung interner Alkene zu linearen Aldehyden und Alkoholen ermöglichte (Schema 28).<sup>[82]</sup> Die Kombination des Katalysators  $[Pd(bcope)(OTf)_2]$  (*bcope* = Bis(cyclooctyl)phosphinethan, **69**) und subkatalytischer Mengen eines Halogenidionen ( $Pd/L/Hal = 1:1.4:0.4$ ) ermöglichte die effiziente Umwandlung interner  $C_8-C_{10}$ -Alkene zu linearen Alkoholen. Die Autoren konnten zeigen, dass Halogenidionen das thermische Gleichgewicht der internen Alkene signifikant beeinflussen. Chloridionen aus einer NaCl-Quelle ergaben eine verbesserte Regioselektivität und erhöhten die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit. Weiterhin wurde von den Autoren eine spezifische Beschleunigung der Hydrogenolyse der Pd-Acyl-Spezies beobachtet. Andererseits zeigte sich die Chemo-selektivität weitestgehend unbeeinflusst vom vorliegenden Anion, hing jedoch stark vom eingesetzten Liganden ab. Ligand **68** erwies sich als effizient bei der Hydroacylierung von 1-Octen, zeigte jedoch keine Aktivität im Hinblick auf die Umwandlung interner Alkene. Andererseits konnte der strukturell eng verwandte, jedoch konformativ stärker eingeschränkte Ligand **69** eine Mischung aus internen  $C_8-C_{10}$ -Alkenen zu den entsprechenden höheren linearen Alkoholen umwandeln. Dieser Reaktivitätsunterschied in einer umfassenden Studie auf die Struktur und die Eigenschaften der potenziellen reaktiven Zwischenstufen zurückgeführt.<sup>[83,84]</sup>

2009 untersuchte unsere Gruppe eine Pd-katalysierte Hydroformylierungssequenz unter Verwendung eines katalytischen Systems auf Basis von  $[Pd(acac)_2]$  (*acac* = Acetyl-



**Schema 28.** Effiziente Halogenid-unterstützte Pd-katalysierte Hydroformylierung interner Alkene zu linearen Aldehyden oder Alkoholen.<sup>[81]</sup>

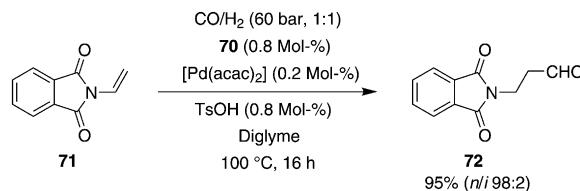
acetonato) und dem zweizähnigen 1-(Naphthalin-1-yl)-1*H*-pyrrol-Liganden **70** (Schema 29).<sup>[85]</sup> Erfolgte die Reaktion in entgastem Wasser oder Methanol, konnten sowohl die Hy-



**Schema 29.** Pd-katalysierte Hydroformylierung; Cy = Cyclohexyl.<sup>[84]</sup>

droxy- als auch die Methoxyalkylierungsprodukte erhalten werden. Das Katalysatorsystem in Diglyme als Lösungsmittel, das ursprünglich für die Umsetzung von 1-Octen zu Nonanal optimiert worden war, erbrachte gute bis sehr gute Regioselektivitäten und konnte auf zahlreiche Substrate übertragen werden. Obwohl die Isomerisierung von 1-Octen zu internen Alkenen als kompetitive Nebenreaktion auftrat, demonstrierte das System doch eine beeindruckende Regioselektivität bei der Umsetzung von Vinylsubstraten zu linearen Aldehyden. Zum Beispiel wurde *N*-Vinylphthalimid (**71**) zum linearen Aldehyd **72** in 95 % Ausbeute mit einer beachtlichen *n*-Selektivität von 98 % umgesetzt (Schema 30).

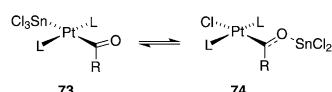
Zusammenfassend können potente Palladium-basierte Hydroformylierungskatalysatoren durch die Verwendung zweizähniger Phosphinliganden in Kombination mit einem Säure-Cokatalysator erhalten werden. Obgleich bisweilen sehr gute Ergebnisse erzielt wurden, fanden Palladiumkatalysatoren bislang nur wenig Anwendung bei Hydroformylierungen; stattdessen wurden sie vorrangig bei Hydrocarboxylierungen und Hydroesterifizierungen eingesetzt.



**Schema 30.** Hoch *n*-selektive Pd-katalysierte Hydroformylierung von *N*-Vinylphthalimid (**71**).<sup>[85]</sup>

#### 2.4. Platin-katalysierte Hydroformylierung

Platin ist ein weiteres potentates Metall für die Hydroformylierungskatalyse. Erste Beispiele für die Anwendung von Platin-Katalysatoren bei Hydroformylierungen fanden bereits früh (1966) in der Patentliteratur Erwähnung.<sup>[86]</sup> Der anfänglich stark limitierte Einsatz von Platin-Katalysatoren konnte infolge einer fundamentalen Entdeckung von Schwager und Knifton<sup>[87]</sup> sowie Kehoe und Schell<sup>[88]</sup> – des Zusatzes von Zinn(II)-chlorid als Cokatalysator – entscheidend verbessert werden. Die erzielte Regioselektivität unter Verwendung des dimetallischen Pt/Sn-Katalysatorsystems war überraschenderweise signifikant höher als die Selektivitäten, die mit Rhodium oder Cobalt erreicht wurden. In den folgenden Jahren wurde der Einfluss von SnCl<sub>2</sub> eingehend studiert. Die tatsächliche Rolle des Cokatalysators ist dennoch bislang nicht vollständig aufgeklärt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass das SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anion auf vielfältige Weise mit dem Platin-Katalysator wechselwirken kann. Der Zusatz von Trichlorostannat erwies sich als vorteilhaft für eine deutlich gesteigerte Aktivität und Selektivität. Wegen des Lewis-sauren Charakters kann Zinnchlorid als Gegenion wie auch als direkt koordinierender Ligand fungieren.<sup>[89]</sup> Des Weiteren zeigte sich die ungewöhnliche Fähigkeit von Stannat, ein fünffach koordiniertes Platinzentrum zu stabilisieren.<sup>[90]</sup> Der *trans*-Effekt des SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>-Liganden scheint die Aktivierung der Pt-H-Bindung im ersten Schritt des Katalyzyklus zu begünstigen, um die Insertion des Alkens zu erleichtern (**80** → **82**; siehe Schema 34).<sup>[91]</sup> Platin ist ein weiteres Übergangsmetall, dass wegen seiner Affinität zur Bildung von Carbonylhydridkomplexen als Hydroformylierungskatalysator eingesetzt werden kann. Ein ähnlicher Effekt, wenn auch weniger stark ausgeprägt, wurde für die Migration von CO in die Pt-Alkyl-Bindung beobachtet (**82** → **83**; siehe Schema 34).<sup>[90d, 92]</sup> Im Zuge der CO-Migration ist die Bildung zweier verschiedener Acylkomplexe denkbar: zum einen *trans*-[Pt(SnCl<sub>3</sub>)(COR)L]<sub>2</sub> (**73**) und zum anderen *trans*-[PtCl(COR)L]<sub>2</sub> (**74**), bei dem SnCl<sub>2</sub> als Lewis-Säure an das Acyl-Sauerstoffatom gebunden ist (Schema 31).<sup>[93]</sup> **74** wird unter Hydroformylierungsbedingungen bevorzugt gebildet. Der hemilabile Stannatligand kann durch die Zugabe von starken Basen leicht von der Metall-Hydrid-Spezies abstrahiert werden. Das protonierte Stannat hingegen ist nicht fähig, an

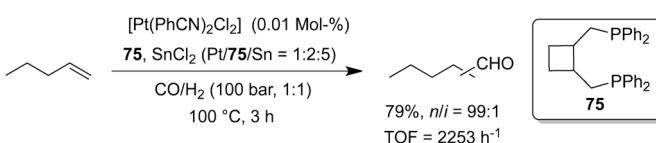


**Schema 31.** SnCl<sub>2</sub> als Ligand oder Lewis-Säure.<sup>[93]</sup>

das Metallzentrum zu koordinieren, was zu einem vollständigen Einbruch der katalytischen Aktivität führt.<sup>[94]</sup>

$\text{SnCl}_2$  erwies sich auch als besonders hilfreich für den letzten Reaktionsschritt im Katalysezyklus: die Hydrierung des Metall-Acyl-Intermediates **83** (siehe Schema 34).<sup>[95]</sup> Zinnchlorid, das als schwacher  $\sigma$ -Donor und starker  $\pi$ -Akzeptor aufgefasst wird,<sup>[93a]</sup> vermag die oxidative Addition von Wasserstoff an das Metallzentrum auf zweierlei Weise zu beeinflussen: Zum einen erhöht die  $\sigma$ -Donorfunktion die Elektronendichte am Metallzentrum und erleichtert somit dessen Oxidation. Zum anderen erhöht die Akkumulation von Diwasserstoff an die bindenden  $\pi$ -Orbitale der Sn-Pt-Bindung die Elektronendichte in den antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitalen im  $\text{H}_2$ , was die H-H-Spaltung erleichtert.<sup>[92a]</sup> Ähnliche Ligandeneffekte wurden zuvor ebenfalls für Iridium-Carbonyle<sup>[96]</sup> und Rhodium-Chlorid-Komplexe<sup>[97]</sup> beobachtet.

Durch Zinnchlorid aktivierte Platin-Phosphin-Katalysatoren zeigten bemerkenswerte katalytische Potenz bei der Hydroformylierung sowohl terminaler als auch interner Alkene.<sup>[98]</sup> Bei umfassenden Studien zeichnete sich ein starker Einfluss der Flexibilität des eingesetzten Liganden ab. Der Effekt war vergleichbar mit den Beobachtungen bei der Rh-katalysierten Hydroformylierung, wo die sterische Restriktion des Ligandrückgrats eine Verbesserung der Regioselektivität bewirkte. Bei Pt-katalysierten Hydroformylierungen wurde dieser Einfluss zunächst von Kawabata et al. beschrieben. Eingehende Studien der Autoren offenbarten eine signifikante Verbesserung des *n/i*-Verhältnisses durch die Verwendung von starren Diphosphinliganden, besonders *trans*-1,2-Bis((diphenylphosphino)methyl)cyclobutan (**75**).<sup>[99]</sup> Das optimale Verhältnis von Katalysator zu Additiv und Ligand war durch  $\text{Pt/Sn/L} = 1:5:2$  gegeben. Die Hydroformylierung von 1-Penten in Benzol verlief bei  $100^\circ\text{C}$  und einem anfänglichen Synthesegasdruck von 100 bar mit einer bemerkenswerten *n/i*-Selektivität von 99:1 (Schema 32). Die

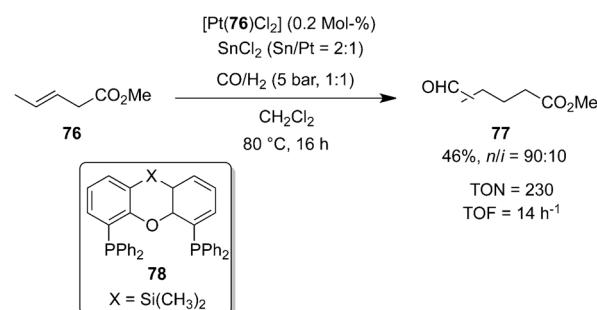


**Schema 32.** Pt/Sn-katalysierte Hydroformylierung mit starren Phosphinliganden.<sup>[99]</sup>

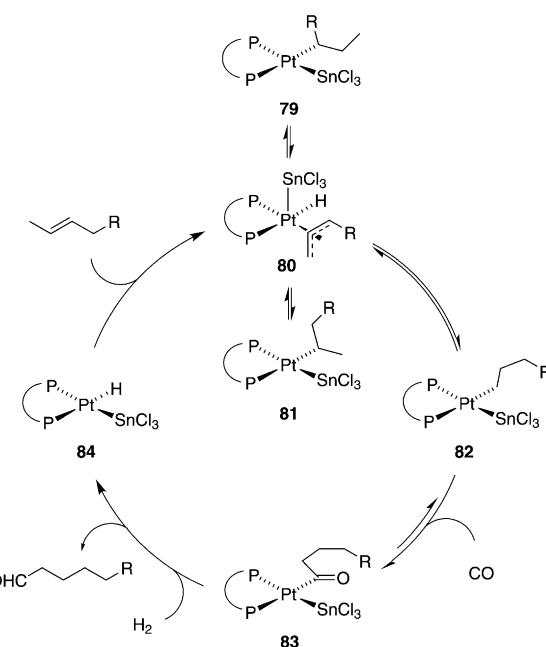
Bildung von Nebenprodukten konnte bei niedrigerer Temperatur oder höherem Synthesegasdruck verringert werden.

Vogt et al. veröffentlichten eine Arbeit über eine hochregioselektive Hydroformylierung interner, funktionalisierter Alkene unter Verwendung zweizähniger Liganden mit großen Bisswinkeln.<sup>[98e]</sup> Si-Xantphos (**78**) ergab eine hohe Regioselektivität unter bevorzugter Bildung linearer Aldehyde **77** über eine Isomerisierungs-Hydrocarbonylierungs-Sequenz (Schemata 33 und 34). Die resultierenden Produkte sind von erheblichem technischem Interesse als Zwischenprodukte für Polyester und Polyamide.

Die Druckabhängigkeit der Reaktion wurde im Verlauf der Optimierungsstudien untersucht. Wie erwartet führte eine Verringerung des Synthesegasdrucks zu einer reduzier-



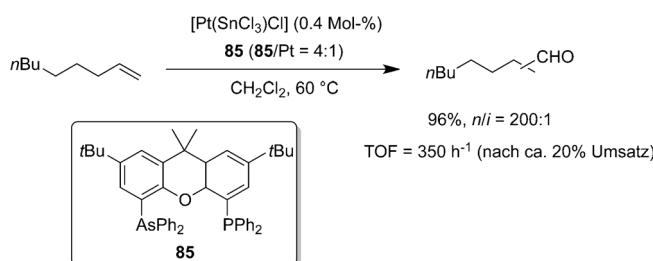
**Schema 33.** Pt/Sn-katalysierte Hydroformylierung von Methylpentenaten.<sup>[98e]</sup>



**Schema 34.** Isomerisierung gegenüber Carbonylmigration.

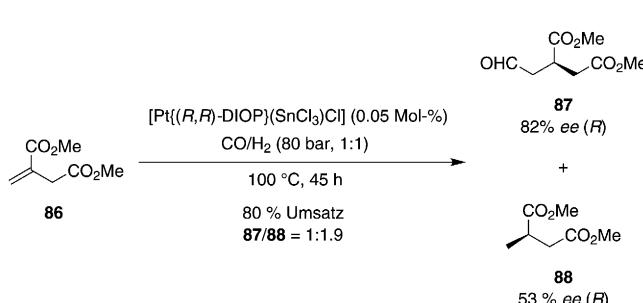
ten Hydrierungsaktivität, wohingegen bei erhöhtem Druck hervorragende Regioselektivitäten erzielt wurden. Bei niedrigen CO-Konzentrationen wurde die Isomerisierung zum thermodynamischen *n*-Alkylkomplex begünstigt, woraus geschlossen werden kann, dass die Isomerisierung bei geringem CO-Druck schneller abläuft als die CO-Insertion. Es ist anzumerken, dass die Druckabhängigkeit bei einem konstanten Verhältnis von  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$  untersucht wurde; Informationen über die Variation der Partialdrücke liegen nicht vor.

Hydroformylierungen mit alternativen Metallen werden nicht nur durch Phosphinliganden gefördert – Arsine, Amin- oder schwefelhaltige Analoga zeigen ebenfalls positive Einflüsse.<sup>[100]</sup> Tatsächlich wurde aus Arbeiten von van Leeuwen und Mitarbeitern zur synthesechemischen Anwendung von Arsinsliganden mit weiten Koordinationswinkeln deutlich, dass diese – besonders in Form des gemischten Xantphos-arsinsliganden **85** – zu einer Zunahme von Aktivität und Selektivität bei der Pt/Sn-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen führten (Schema 35).<sup>[101]</sup> Die Umwandlung des terminalen Alkens zu seinem C<sub>1</sub>-verlängerten Aldehyd wurde



durch Zusatz von lediglich 0.4 Mol-% des Platin-Katalysators vermittelt. Es konnten anfängliche TOF-Werte von  $350\text{ h}^{-1}$  erreicht werden. Der Einsatz von **85** ermöglichte die Produktbildung mit ausgezeichneten Chemo- und Regioselektivitäten (96 %,  $n/i = 200:1$ ). Unerwünschte Nebenprodukte wurden nur in vernachlässigbar geringen Mengen produziert.

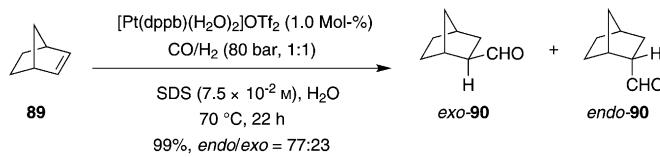
Trotz der außergewöhnlich hohen  $n/i$ -Selektivitäten von Platin-Zinn-Systemen galt die Aufmerksamkeit bald in erster Linie asymmetrischen Reaktionssequenzen. Dieses Interesse resultierte vornehmlich aus den beachtlichen Fortschritten, die bei der Rh-katalysierten asymmetrischen Hydroformylierung gemacht wurden.<sup>[3]</sup> Erste Studien befassten sich hier analog zur Rhodiumchemie mit Pt/Sn-DIOP-Komplexen, deren Verwendung in einer Reihe von Veröffentlichungen zur enantioselektiven Hydroformylierung von Butenen<sup>[102]</sup> und Vinylarenen<sup>[103]</sup> mündeten. Ein beachtliches Ergebnis wurde hierbei im Zuge der Hydroformylierung von Dimethylitaconat unter Verwendung eines chiralen Pt/Sn-Katalysators erzielt, bei der ein Enantiomerenüberschuss von 82 % erhalten werden konnte (Schema 36). Für andere Substratklassen überstieg der Enantiomerenüberschuss jedoch selten die 50%-Marke.<sup>[104]</sup>



Eine detaillierte Studie zur chiralen Induktion durch enantiomerenreine DIOP-Liganden belegte eine temperaturabhängige Umkehr der Enantioselektivität der Platin-Hydrid-Addition an prochirale Substrate, darunter Styrol-derivate.<sup>[105]</sup> Diese Reversibilität ließ sich durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussen. Die Verwendung von Triethylformiat als polarem Reaktionsmedium führte zu einer signifikanten Abnahme der Produktracemisierung und damit zu einem hohen Enantiomerenüberschuss ( $> 96\% ee$ ; zum

Vergleich: 70 % *ee* in Benzol-Lösung). Es ist jedoch zu beachten, dass dieser Austausch des Lösungsmittels in einer Verminderung der Katalysatoraktivität resultierte.<sup>[106]</sup> Die guten Ergebnisse beim Einsatz eines wohldefinierten, von 4-Hydroxy-L-prolin abgeleiteten Platin-Diphosphin-Komplexes konnten auf eine Vielzahl von Vinylarenen übertragen werden.<sup>[107]</sup> Die Verwendung von Triethylformiat führte zu einer signifikanten Verbesserung der Chemoselektivität ( $> 90\%$ ) unter Bildung wertvoller Arylpropanale; allerdings waren längere Reaktionszeiten von bis zu mehreren Tagen erforderlich.

Wenngleich sich die meisten orientierenden Untersuchungen zur Pt-katalysierten Hydroformylierung mit Platin-Zinn-Dimetallkomplexen befassten, sind auch einige zinnfreie Hydroformylierungskatalysatoren im Detail diskutiert worden.<sup>[108]</sup> Besonders hervorzuheben ist eine Arbeit von Gottardo et al., die ein elegantes Verfahren zur Hydroformylierung terminaler und interner Alkene durch kationische Platintriflatkomplexe in einem micellaren Medium erarbeiten.<sup>[108b]</sup> Die Zugabe von Natriumdodecylsulfonat (SDS) gewährleistete eine effiziente Dispersion von Substrat und Katalysator im Reaktionsmedium. Die Aggregation des Katalysators auf der Micellenoberfläche ermöglichte eine einfache Abtrennung des Katalysators. Die Wiederverwendung des Katalysators führte lediglich zu marginalen Einbußen seiner Aktivität, bei unveränderten Regioselektivitäten. Die Autoren präsentierte eine große Bandbreite von Substraten, wobei terminale Alkene mit hohen *n*-Selektivitäten konvertiert werden konnten. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen gelang beispielsweise die Adressierung der Doppelbindung von Norbornen (**89**) mit einem quantitativen Umsatz zum entsprechenden Aldehyd.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analysen des Produkts offenbarten ein *endo/exo*-Verhältnis von 77:23 (Schema 37).



Der entscheidende Einsatz sterisch eingeschränkter Liganden in Pt/Sn-Systemen wurde von Pongrácz et al. als Teil einer systematischen Untersuchung von fünf- und sechsgliedrigen Phosphorheterocyclen in der Styrol-Hydroformylierung berücksichtigt.<sup>[109,110]</sup> Die besten Resultate bei der Hydroformylierung von Vinylarenen wurden in Gegenwart von Platin-Katalysatoren, koordiniert durch ein weitestgehend planares Tetrahydrophosphinin oder Phosphinan, erzielt (**91** bzw. **92**; Abbildung 7). Diese Ligandklassen erbrachten ausgezeichnete Chemo- und Regioselektivitäten zugunsten der verzweigten Aldehyde.

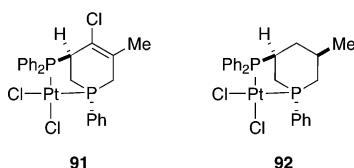
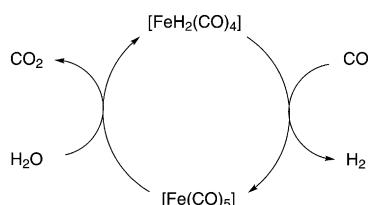


Abbildung 7. 91 und 92 als Prækatalysatoren für die Hydroformylierung von Styrolderivaten.<sup>[110]</sup>

## 2.5. Eisen-katalysierte Hydroformylierung

Eisen ist eines der häufigsten Metalle, mit einem weltweiten Vorkommen von etwa 6 Gew.-% in der Lithosphäre. Seine leichte Verfügbarkeit und nützlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften machen Eisen zu einem der wichtigsten Rohstoffe in der verarbeitenden Industrie. Darüber hinaus resultiert die weltweite Nachfrage nach kostengünstigen und ökologisch nachhaltigeren chemischen Prozessen in einem verstärkten Interesse an der Anwendung von Eisen in der Übergangsmetallkatalyse.<sup>[111]</sup>

Die grundsätzliche Reaktivität von Carbonylhydrido-eisenkomplexen wurde bereits 1953 von Reppe und Vetter protokolliert (Schema 38).<sup>[56]</sup> Sie detektierten die Bildung von

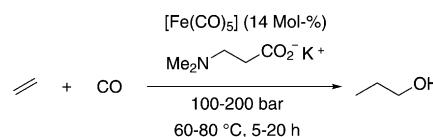


Schema 38. Allgemeines Schema zur Wasserstoffentwicklung unter Reppe-Bedingungen.<sup>[56]</sup>

Wasserstoff und  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  infolge der Umsetzung von  $[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$  mit Kohlenmonoxid in alkalischer Lösung. Es stellte sich heraus, dass sich diese Reaktion im Gleichgewicht mit der Hieberschen Basenreaktion befindet, über die der Pentacarbonyleisenkomplex durch einen nucleophilen Angriff von Alkalimetallhydroxiden wieder in die ursprünglichen Metallcarbonylhydridspezies sowie in  $\text{CO}_2$  überführt wird.

Die Autoren versuchten, den entstehenden Wasserstoff mit Alkenen und Acetylderivaten in Gegenwart von Wasser und verschiedenen Aminen umzusetzen. Dabei erwies sich die Verwendung von Ethen in einer wässrigen alkalischen Lösung von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  als vorteilhaft für seine Überführung in höher siedende Alkohole, die durch Kondensation von anfangs gebildetem Propanal entstanden. Die Reaktionsführung in alkalischer Lösung erwies sich wegen der unerwünschten Bildung von Nebenprodukten, wie Formiaten und alkalischen Carbonaten, jedoch als wenig vorteilhaft für eine breite praktische Anwendbarkeit des Verfahrens. Der Wechsel von Alkalimetallhydroxiden zu tertiären Aminbasen stellte eine kontinuierliche  $\text{CO}_2$ -Entwicklung sicher und erleichterte die Aldehydreaktion, was in einer

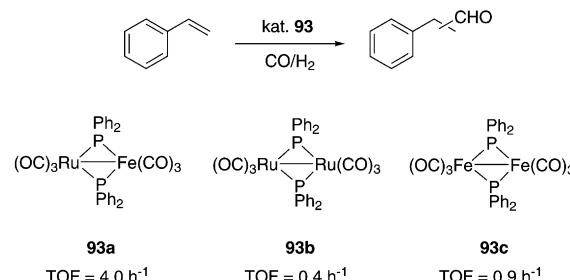
erhöhten Bildung der entsprechenden Alkohole resultierte.<sup>[54, 112]</sup> Letztlich ermöglichte der Forschungsaufwand die Entwicklung eines rezyklierbaren Systems basierend auf dem Einsatz katalytischer Mengen  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  in einer Kaliumdimethylglycinlösung zur selektiven Umwandlung von Ethen mit CO und in situ generiertem Wasserstoff zu *n*-Propanol bei 60–80 °C und Gesamtdrücken von 100–200 bar (Ethen/CO = 1:3) (Schema 39).



Schema 39. Erstes Beispiel der Fe-katalysierten Hydroformylierung von Ethen nach Reppe und Vetter.

Fast 30 Jahre nach der Entdeckung der Fe-katalysierten Hydroformylierung durch Reppe wurde dieser Ansatz von Pálágyi und Markó wiederaufgegriffen.<sup>[113]</sup> Die Carbonylierung von Styrol erfolgte mithilfe von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  $\text{NEt}_3$  und  $\text{NaOH}$  bei Temperaturen von 140 °C und 100 bar CO-Druck in einer  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Lösung. Die Autoren fanden eine starke Abhängigkeit der Produktverteilung vom  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Verhältnis: Ein 3:1-Verhältnis begünstigte die Bildung verzweigter und linearer höherer Alkohole, wohingegen bei einer niedrigeren Wasserkonzentration ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH} = 1:2$ ) vorrangig eine Hydrierung des Substrats erfolgte. Es ist jedoch anzumerken, dass bei der Bildung des erwünschten oxygenierten Produkts in keinem Fall ein Umsatz von mehr als 30 % verzeichnet wurde.

Seither entwickelten sich die Forschungen auf diesem Gebiet vorrangig in Richtung der Anwendung gemischter Eisen-Metall-Cluster für Hydroformylierungen;<sup>[114]</sup> vor allem Fe-Rh-Komplexe wurden studiert. Allerdings wurde in den meisten Fällen festgestellt, dass diese Spezies unbeständig waren und sich zersetzen.<sup>[115]</sup> Dennoch konnten He et al. einen beschleunigenden Effekt bei der Hydroformylierung von Styrol unter Verwendung Phosphin-verbrückter Fe-Ru-Heterodimetallkomplexe beobachten.<sup>[116]</sup> Die Oxygenierung von Styrol in Gegenwart von Komplex 93a erfolgte zehn- bzw. viermal schneller ( $\text{TOF} = 4.0 \text{ h}^{-1}$ ) als mit den entsprechenden Ru-Ru- (93b;  $0.4 \text{ h}^{-1}$ ) bzw. Fe-Fe-Homodimetall-analogen (93c;  $0.9 \text{ h}^{-1}$ ; Schema 40). Eine ähnliche Tendenz

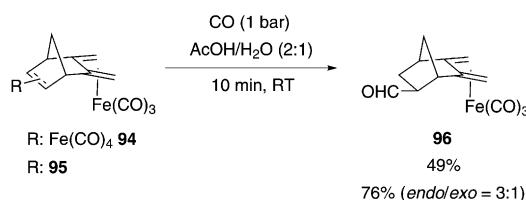


Schema 40. Hydroformylierung von Styrol, katalysiert durch die Phosphin-verbrückten Homo- und Heterodimetallkomplexe 93a–c.<sup>[116]</sup>

wurde später auch im Zusammenhang mit der Hydroformylierung von Propen beobachtet.<sup>[117]</sup>

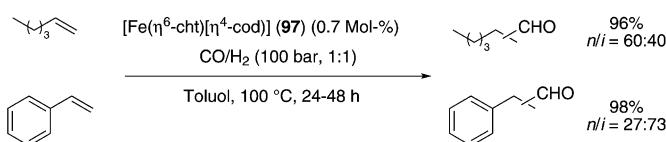
Della Pergola et al. synthetisierten und charakterisierten unterschiedliche Fe-Rh- und Fe-Ir-Nitrido-Carbonyl-Heterodimetallcluster:  $[\text{Fe}_5\text{RhN}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}_5\text{IrN}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}_5\text{Rh}_2\text{N}(\text{CO})_{15}]^-$ .<sup>[115b]</sup> Die Fe-Rh-Nitrido-Cluster wiesen eine höhere Stabilität als die entsprechende Carbidspezies<sup>[115a]</sup> auf und zeigten moderate Aktivitäten bei der Umsetzung von 1-Penten. Dessen ungeachtet zeigten diese Komplexe eine endliche Stabilität. Die Zersetzung der Heterodimetallcluster unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen führte zu einer Desaktivierung des Hydroformylierungssystems. Das Dianion  $[\text{Fe}_5\text{RhN}(\text{CO})_{15}]^{2-}$  hatte die geringste Neigung zur Fragmentierung, erwies sich jedoch als eher wenig profitabel bei der Umsetzung von 1-Penten zu Hexanal (10%,  $n/i = 66:33$ ,  $\text{TOF} = 26 \text{ h}^{-1}$ ). Das Monoanion  $[\text{Fe}_5\text{Rh}_2\text{N}(\text{CO})_{15}]^-$  hingegen zeigte eine verbesserte und beschleunigte Umsetzung des gleichen Substrats ( $> 70\%$ ,  $n/i = 36:64$ ,  $\text{TOF} = 351 \text{ h}^{-1}$ ). Die Inversion der Regioselektivität wurde von den Autoren eingehender untersucht. IR-spektroskopische Untersuchungen sowie spezifische chemische Eigenschaften der beteiligten Spezies im letztgenannten Experiment gaben Grund zur Annahme einer Bildung eines vorrangig auf Rhodium basierenden, vielkernigen Metallclusters, der hauptverantwortlich für die gute katalytische Aktivität zu sein schien.

Eine interessante Anwendung, wenn auch stöchiometrisch in Eisen, wurde 1985 von Loset und Roulet beschrieben. Hierbei handelte es sich um die direkte Carbonylierung eines Eisen-Alken-Komplexes.<sup>[118]</sup> Bereits unter atmosphärischem Kohlenmonoxiddruck und bei Raumtemperatur in  $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$  (2:1) wurde eine rasche Carbonylierung der *exo*-(1*R*,4*S*)-5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en-Carbonyleisenkomplexe **94** und **95** festgestellt. Die Vorschrift ermöglichte die Synthese des monocarbonylierten Produkts in befriedigenden Ausbeuten und mit guten *endo*-Selektivitäten (Schema 41).



**Schema 41.** Direkte Carbonylierung von Eisen-Alken-Komplexen durch Loset und Roulet.<sup>[118]</sup>

2000 veröffentlichten Pertici und Mitarbeiter eine interessante Arbeit unter Verwendung einer einfach verfügbaren Eisen(0)-Vorstufe, in der das Metallzentrum ausschließlich durch cyclische Alkene koordiniert wird (Schema 42).<sup>[119]</sup> Der Komplex  $[\text{Fe}(\eta^6\text{-cht})(\eta^4\text{-cod})]$  (**97**; CHT = 1,3,5-Cycloheptatrien) hatte eine annehmbare katalytische Aktivität bei der Hydroformylierung von 1-Hexen und Styrol wie auch bei [2+2+2]-Cycloadditionen. Das Hydroformylierungspotenzial wurde in Toluol bei 100 °C, 100 bar  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1:1) und einer Katalysatorbeladung von 0.7 Mol-% untersucht. Unter



**Schema 42.** Hydroformylierung von 1-Hexen und Styrol mit  $[\text{Fe}(\eta^6\text{-cht})(\eta^4\text{-cod})]$  (**97**) als Katalysatorvorstufe.<sup>[119]</sup>

diesen Reaktionsbedingungen wurde 1-Hexen mit einer Selektivität von 60:40 zum verzweigten 2-Hexanal umgesetzt. Die Hydroformylierung von Styrol gelang mit bis zu 98% Substratumsatz innerhalb einer Reaktionszeit von 48 Stunden. Die bevorzugte Bildung der verzweigten Aldehyde wird im Allgemeinen der höheren Stabilität des entsprechenden Metall-Alkyl-Intermediats zugeschrieben. Der Prækatalysator **97** hatte eine signifikant höhere Hydroformylierungsaktivität als das klassische  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  und ergab hohe Ausbeuten an aliphatischen Aldehyden und Vinylaldehyden ohne das Auftreten unerwünschter Hydrierungsprodukte. Die ungewöhnlich hohe Aktivität des verwendeten Alkenylkomplexes **97** zeigte sich besonders bei der Carbonylierung von Styrol. Hier wurden erheblich gesteigerte TOF-Werte von  $4.1 \text{ h}^{-1}$  gegenüber dem zuvor erreichten Wert von  $0.6 \text{ h}^{-1}$  mit  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  erzielt.

### 3. Zusammenfassung und Ausblick

Cobalt- und Rhodiumkatalysatoren dominieren die Hydroformylierung sowohl im Labor- als auch im industriellen Maßstab bereits seit mehr als 60 Jahren. Nach wie vor sind diese Systeme den seither entwickelten Prozessen, die auf „alternativen“ Katalysatormetallen wie Ruthenium, Iridium, Palladium, Platin und Eisen beruhen, in ihrer Produktivität und Aktivität überlegen. Die Katalysatoraktivität spielt besonders bei großtechnischen Prozessen eine entscheidende Rolle. Realistisch gesehen müssten die Umsatzraten der alternativen Systeme um ein bis zwei Größenordnungen zunehmen, ehe ein solcher Prozess konkurrenzfähig wäre. Für das Erreichen dieses anspruchsvollen Ziels ist ein grundlegendes Verständnis der limitierenden elementaren Schritte der katalytischen Reaktionsfolge obligatorisch. In diesem Zusammenhang muss berücksichtigt werden, dass der substanzielle Fortschritt der Rh-katalysierten Hydroformylierung nicht zuletzt den nutzbringenden NMR-spektroskopischen Eigenschaften von Rhodium zu verdanken ist. Dennoch verstrichen mehr als 30 Jahre, bevor ein fundamentales Verständnis dieses Prozesses erlangt wurde. Leider sind die spektroskopischen Eigenschaften der übrigen hier besprochenen Metalle limitiert. Über die signifikanten Fortschritten hinaus, die bislang in Bereichen wie der In-situ-Spektroskopie (IR, ESI-MS, PHIP-NMR usw.) oder rechnergestützter Chemie erreicht wurden, bedarf es auf diesen Gebieten noch zusätzlicher Weiterentwicklungen, um im Bereich der Hochdruckreaktionen verwertbare Ergebnisse zu erzielen.

Allerdings gibt es ein wachsendes Bewusstsein, dass eine Diversifizierung der metallorganischen Komplexe neue Möglichkeiten für die Hydroformylierung mit sich bringen

wird. Besonders bei der Transformation von anspruchsvollen oder industriell interessanten Substraten, z. B. von internen Alkenen oder von Alkenen auf Basis erneuerbarer Ausgangsstoffe, könnten neue Katalysatorsysteme lohnende Anwendung finden. Weitere Forschungsbestrebungen sollten unbedingt die positiven Eigenschaften, die die alternativen Metallkatalysatoren bieten, nutzen, wie die Möglichkeit zur selektiven Bildung von höheren Alkoholen (Ru), zur Isomerisierung interner Alkene (Pd) und zur asymmetrischen Carbonylierung (Pt/Sn). Unbestreitbar ist die Verwendung von gut verfügbaren und biorelevanten metallorganischen Komplexen von zunehmendem Interesse für die homogene Katalyse. Diesbezüglich wäre im Hinblick auf Preis und Verfügbarkeit die Entwicklung effizienter Eisenkatalysatoren für Carbonylierungen die vermutlich vielversprechendste Strategie.

In anderen Forschungsfeldern werden enorme Anstrengungen für umfassende Liganden-Screenings unternommen; bei den in diesem Aufsatz zusammengefassten Arbeiten fehlen solche Untersuchungen jedoch weitestgehend. Dennoch erwarten wir, dass hier, wie in anderen Fällen, eine erhebliche Verbesserung der bestehenden Systeme erzielt werden sollte. Allerdings gilt auch zu bedenken, dass der Ligand immer einen wesentlichen Einfluss auf den Gesamtpreis eines Katalysatorsystems haben wird. Dementsprechend ist die Entwicklung neuartiger, einfach zu synthetisierender Ligandklassen eine weitere lohnende Aufgabe. Zukünftig könnten zudem bioinspirierte Katalysatoren neue Wege für die Entwicklung von enzymatischen Hydroformylierungsstrategien ebnen.

Für finanzielle Unterstützung danken wir Evonik Industries AG, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des PROFORMING-Projekts (Nr. 03X3559), dem Land Mecklenburg-Vorpommern und dem Schweizerischen Nationalfonds (SNF; Stipendium für I.F.).

Eingegangen am 16. Oktober 2012  
Online veröffentlicht am 21. Februar 2013

- [1] a) K.-D. Wiese, D. Obst in *Catalytic Carbonylation Reactions* (Hrsg.: M. Beller), Springer, Berlin, **2010**, S. 1–33; b) K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 127–144; c) B. Breit, W. Seiche, *Synthesis* **2001**, 1–36; d) B. Breit in *Metal Catalyzed Reductive C–C Bond Formation* (Hrsg.: M. Krische), Springer, Berlin, **2007**, S. 139–172; e) C. P. Casey, J. F. Hartwig in *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis* (Hrsg.: J. F. Hartwig), University Science Books, Sausalito, **2010**, S. 751–769; f) R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5675–5732; g) P. W. N. M. van Leeuwen in *Homogeneous Catalysis—Understanding the Art*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2004**.
- [2] P. M. Lorz, F. K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargava, W. Hillesheim, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, DOI: 10.1002/14356007.a20\_181.pub2.
- [3] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Synthese verzweigter Hydroformylierungsprodukte: a) J. Klosin, C. R. Lundin, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1251–1259; b) M. L. Clarke, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 701–718; c) B. Breit, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 264–275; d) F. Agbossou, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2485–2506.
- [4] a) O. Roelen (Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen), DE849548, **1938/52**; US2327066 **1943**; b) B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2219–2238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2144–2163.
- [5] a) G. Dümmbgen, D. Neubauer, *Chem. Ing. Tech.* **1969**, 41, 974–980; b) H.-W. Bohnen, B. Cornils, *Advances in Catalysis*, Vol. 47, Academic Press, New York, **2002**, S. 1–64.
- [6] E. F. Lutz, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 202.
- [7] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4023–4027.
- [8] J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, *Chem. Commun.* **1965**, 17.
- [9] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133–3142.
- [10] a) *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Hrsg.: C. Claver, P. W. N. M. van Leeuwen), Springer, Berlin, **2008**; b) 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. Schenck, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11616–11626; c) M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, 14, 3081–3089; d) C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmüller, B. R. Proft, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 63–70, zit. Lit.
- [11] C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 219–225.
- [12] B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, 177–186.
- [13] 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.
- [14] J. Butler in *PLATINUM 2011*, Johnson Matthey Public Limited Company, Hertfordshire, **2011**.
- [15] D. Evans, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Nature* **1965**, 208, 1203–1204.
- [16] H. F. Schulz, F. Bellstedt, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1973**, 12, 176–183.
- [17] R. A. Sanchez-Delgado, J. S. Bradley, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 399–404.
- [18] L. Alvila, T. A. Pakkanen, T. T. Pakkanen, O. Krause, *J. Mol. Catal.* **1992**, 73, 325–334.
- [19] a) G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, C20–C22; b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. Süss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1356–1361.
- [20] G. Süss-Fink, G. F. Schmidt, *J. Mol. Catal.* **1987**, 42, 361–366.
- [21] G. Süss-Fink, J. Reiner, *J. Mol. Catal.* **1982**, 16, 231–242.
- [22] G. Süss-Fink, G. Herrmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 735–737.
- [23] T. Hayashi, Z. Hui Gu, T. Sakakura, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 373–378.
- [24] M. Bianchi, G. Menchi, P. Frediani, U. Matteoli, F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 89–94.
- [25] Ausführlichere Besprechung der Wirkung von Ru-Phosphinkomplexen auf die Isomerisierung aliphatischer Alkene: A. Salvini, F. Piacenti, P. Frediani, A. Devescovi, M. Caporali, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 255–267.
- [26] E. Cesariotti, A. Fusi, R. Ugo, G. M. Zunderighi, *J. Mol. Catal.* **1978**, 4, 205–216.
- [27] A. Fusi, E. Cesariotti, R. Ugo, *J. Mol. Catal.* **1981**, 10, 213–221.
- [28] T. Suarez, B. Fontal, *J. Mol. Catal.* **1985**, 32, 191–199.
- [29] a) M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, A. Saus, N. Topalsavoglou, P. Tuyet Nhu, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7594–7601; b) M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, A. Saus, N. Topalsavoglou, P. Tuyet Nhu, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7590–7594.

- [30] A. Saus, T. N. Phu, M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, *J. Mol. Catal.* **1983**, *18*, 117–125.
- [31] E. M. Gordon, R. Eisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, C53–C57.
- [32] J. F. Knifton, *J. Mol. Catal.* **1987**, *43*, 65–77.
- [33] Weitere Beispiele der Verwendung N,N-chelatisierender Liganden: J. F. Knifton, *J. Mol. Catal.* **1988**, *47*, 99–116.
- [34] a) J. Jenck, P. Kalck, E. Pinelli, M. Siani, A. Thorez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1428–1430; b) P. Kalck, M. Siani, J. Jenck, B. Peyrille, Y. Peres, *J. Mol. Catal.* **1991**, *67*, 19–27.
- [35] a) A. Béguin, H.-C. Böttcher, G. Süss-Fink, B. Walther, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2133–2134; b) A. Salvini, P. Frediani, D. Rovai, M. Bianchi, F. Piacenti, *J. Mol. Catal.* **1994**, *89*, 77–91.
- [36] A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 137–144 [*Chem. Abstr.* **1978**, 509734].
- [37] J.-x. Gao, P.-p. Xu, X.-d. Yi, H.-l. Wan, K.-r. Tsai, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *147*, 99–104.
- [38] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. H. R. Abdi, *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 313–317.
- [39] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. H. R. Abdi, S. Shukla, *J. Mol. Catal.* **1990**, *60*, 275–281.
- [40] a) M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. H. R. Abdi, *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 215–224; b) M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. H. R. Abdi, *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 7–9.
- [41] R. Peters, *Carbon-fluorine compounds: Chemistry, biochemistry, und biological activities*, Associated Scientific Publishers, Amsterdam, **1972**, S. 55–76.
- [42] T. Fuchikami, I. Ojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3527–3529.
- [43] F. Roehrscheid (Farbwereke Hoechst A.-G.), DE2163752, **1973**.
- [44] M. A. Moreno, M. Haukka, A. Turunen, T. A. Pakkanen, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *240*, 7–15.
- [45] C. Dragonetti, M. Pizzotti, D. Roberto, S. Galli, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 128–135.
- [46] M. A. Moreno, M. Haukka, S. Jääskeläinen, S. Vuoti, J. Purssainen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3803–3814.
- [47] R. A. Sanchez-Delgado, M. Rosales, A. Undriollo, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1170–1173.
- [48] M.-L. Kontkanen, M. Haukka, *Catal. Commun.* **2012**, *23*, 25–29.
- [49] M. Rosales, B. Alvarado, F. Arrieta, C. De La Cruz, Á. González, K. Molina, O. Soto, Y. Salazar, *Polyhedron* **2008**, *27*, 530–536.
- [50] T. Smejkal, H. Han, B. Breit, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10366–10367.
- [51] K. Takahashi, M. Yamashita, Y. Tanaka, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4459–4463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4383–4387.
- [52] K. Takahashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18746–18757.
- [53] a) M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markevitz, T. E. Müller, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216–1240; b) K. Huang, C.-L. Sun, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2435–2452.
- [54] H. C. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8323–8325.
- [55] a) R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6451–6454; b) R. M. Laine, R. G. Rinker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 252–253.
- [56] W. Reppe, H. Vetter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 133–161.
- [57] a) K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 629–631; b) K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, *Catal. Commun.* **2000**, *1*, 1–3.
- [58] T.-a. Mitsudo, T. Kondo, *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 277–307.
- [59] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, K. Hagihara, T. Watanabe, M. Saito, *Chem. Lett.* **1994**, 1391–1394.
- [60] K.-i. Tominaga, *Catal. Today* **2006**, *115*, 70–72.
- [61] a) M.-L. Kontkanen, L. Oresmaa, M. A. Moreno, J. Jänis, E. Laurila, M. Haukka, *Appl. Catal. A* **2009**, *365*, 130–134; b) S.-i. Fujita, S. Okamura, Y. Akiyama, M. Arai, *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 749–759; c) S. Jääskeläinen, M. Haukka, *Appl. Catal. A* **2003**, *247*, 95–100.
- [62] a) L. Benzoni, A. Undreotta, C. Zanzottera, M. Camia, *Chim. Ind.* **1966**, *48*, 1076–1078 [*Chem. Abstr.* **1967**, 22601]; b) N. S. Imyanitov, D. M. Rudkovskii, *Zh. Prikl. Khim.* **1967**, *40*, 2020–2024 [*Chem. Abstr.* **1968**, 95367]; c) M. Yamaguchi, *Shokubai* **1969**, *11*, 179–195 [*Chem. Abstr.* **1970**, 413787]; d) L. A. Oro, M. T. Pinillos, M. Royo, E. Pastor, *J. Chem. Res. Synop.* **1984**, 206–207 [*Chem. Abstr.* **1984**, 591096]; e) S. S. C. Chuang, *Appl. Catal.* **1990**, *66*, L1–L6; f) J. Z. Zhang, Z. Li, C. Y. Wang in *Studies in Surface Science und Catalysis*, Vol. 75 (Hrsg.: L. Guczi, F. Solimosi, P. Ténényi), Elsevier, Amsterdam, **1993**, S. 919–925; g) S. Rojas, J. L. G. Fierro, R. Fundos, A. Rodriguez, P. Terreros, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2316–2324.
- [63] C. M. Crudden, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3091–3097.
- [64] E. Mieczyńska, A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, I. Kownacki, B. Marciniec, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *237*, 246–253.
- [65] G. Franciò, R. Scopelliti, C. G. Arena, G. Bruno, D. Drommi, F. Faraone, *Organometallics* **1998**, *17*, 338–347.
- [66] Z. Csók, G. Keglevich, G. Petöcz, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 79–84.
- [67] M. A. Moreno, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *J. Catal.* **2003**, *215*, 326–331.
- [68] P. P. Deutsch, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 714–721.
- [69] P. P. Deutsch, R. Eisenberg, *Organometallics* **1990**, *9*, 709–718.
- [70] D. J. Fox, S. B. Duckett, C. Flaschenriem, W. W. Brennessel, J. Schneider, A. Gunay, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7197–7209.
- [71] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2645–2648.
- [72] *trans*-Koordination von Xantphos: a) M. A. Zuideveld, B. H. G. Swennenhuys, M. D. K. Boele, Y. Guarie, G. P. F. van Strijdonck, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, K. Goubitz, J. Fraanje, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2308–2317; b) A. J. Sandee, L. A. van der Veen, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3428–3432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3231–3235; c) P. Nieczypor, P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. Mol, M. Lutz, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 58–66.
- [73] M. Rosales, J. A. Durán, Á. González, I. Pacheco, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *270*, 250–256.
- [74] I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, A. Spannenberg, R. Franke, M. Beller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 294–298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 280–284.
- [75] a) C. Claver, C. Godard, A. Ruiz, O. Pàmies, M. Diéguez in *Moderne Carbonylation Methods* (Hrsg.: L. Kollár), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 65–92; b) G. Kiss, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3435–3456.
- [76] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663–682.
- [77] E. Drent, J. A. M. Van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 235–251.
- [78] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593–594*, 211–225.
- [79] J. Scheele, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1998**, 2613–2614.

- [80] G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobek, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 357–372.
- [81] a) H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3505–3508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3408–3411; b) R. P. J. Bronger, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **2003**, *22*, 5358–5369.
- [82] D. Konya, K. Q. Almeida Leñero, E. Drent, *Organometallics* **2006**, *25*, 3166–3174.
- [83] M. Baya, J. Houghton, D. Konya, Y. Champouret, J.-C. Daran, K. Q. Almeida Leñero, L. Schoon, W. P. Mul, A. B. v. Oort, N. Meijboom, E. Drent, A. G. Orpen, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10612–10624.
- [84] Synthese von bcope-Derivaten: M. R. Eberhard, E. Carrington-Smith, E. E. Drent, P. S. Marsh, A. G. Orpen, H. Phetmung, P. G. Pringle, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1345–1348.
- [85] R. Jennerjahn, I. Piras, R. Jackstell, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6383–6388.
- [86] a) L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux (Shell Oil Company), US 3239571, **1966**; b) M. G. Wilkinson (Johnson Matthey Co. Ltd.), FR 1459643, **1966**.
- [87] I. Schwager, J. F. Knifton (Texaco Development Corp.), DE2322751, **1973**.
- [88] L. J. Kehoe, R. A. Schell, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2846–2848.
- [89] a) A. Scrivanti, C. Botteghi, L. Toniolo, A. Berton, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 261–275; b) M. Gomez, G. Muller, D. Sainz, J. Sales, X. Solans, *Organometallics* **1991**, *10*, 4036–4045.
- [90] a) R. V. Lindsey, G. W. Parshall, U. G. Stolberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 658–659; b) W. R. Rocha, W. B. DeAlmeida, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 643–650; c) D. Fernández, M. I. García-Seijo, T. Kégl, G. Petöcz, L. Kollár, M. E. García-Fernández, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4435–4443; d) I. Toth, T. Kegl, C. J. Elsevier, L. Kollar, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5708–5712.
- [91] a) R. P. Dias, W. R. Rocha, *Organometallics* **2011**, *30*, 4257–4268; b) T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335–422; c) W. R. Rocha, W. B. DeAlmeida, *Organometallics* **1998**, *17*, 1961–1967.
- [92] W. R. Rocha, W. B. DeAlmeida, *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 668–674.
- [93] a) A. Scrivanti, A. Berton, L. Toniolo, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 369–383; b) H. J. Ruegg, P. S. Pregosin, A. Scrivanti, L. Toniolo, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 233–241.
- [94] L. Kollár, P. Sándor, G. Szalontai, B. Heil, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 153–158.
- [95] a) R. Bardi, A. M. Piazzesi, G. Cavinato, P. Cavoli, L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 407–420; b) R. Bardi, A. M. Piazzesi, A. Del Pra, G. Cavinato, L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, 107–115; c) G. Cavinato, L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 275–279; d) G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, *Organometallics* **1982**, *1*, 64–70.
- [96] C. E. Johnson, B. J. Fisher, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7772–7774.
- [97] A. Dedieu, A. Strich, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2940–2943.
- [98] a) I. Schwager, J. F. Knifton, *J. Catal.* **1976**, *45*, 256–267; b) C.-Y. Hsu, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3553–3553; c) T. Hayashi, Y. Kawabata, T. Isoyama, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3438–3446; d) F. Ancillotti, M. Lami, M. Marchionna, *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 15–30; e) P. Meessen, D. Vogt, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 165–170; f) G. Müller, D. Sainz, J. Sales, *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 173–180; g) R. van Duren, J. I. van der Vlugt, H. Kooijman, A. L. Spek, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, 1053–1059.
- [99] Y. Kawabata, T. Hayashi, I. Ogata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 462–463.
- [100] a) H. C. Clark, J. A. Davies, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 503–512; b) A. Lofù, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, G. P. Suranna, P. Frediani, J. Iggo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2268–2276; c) L. A. van der Veen, P. K. Keeven, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2105–2112.
- [101] L. A. van der Veen, P. K. Keeven, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **2000**, 333–334.
- [102] a) G. Consiglio, P. Pino, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 642–645; b) P. Haelg, G. Consiglio, P. Pino, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 281–290; c) Y. Kawabata, T. M. Suzuki, I. Ogata, *Chem. Lett.* **1978**, 361–362; d) G. Consiglio, S. C. A. Nefkens, A. Borer, *Organometallics* **1991**, *10*, 2046–2051.
- [103] a) C. U. Pittman, Y. Kawabata, L. I. Flowers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 473–474; b) S. Paganelli, U. Matteoli, A. Scrivanti, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 119–125; c) G. Petöcz, G. Rangits, M. Shaw, H. d. Bod, D. B. G. Williams, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 219–222; d) P. Pongrácz, G. Petöcz, M. Shaw, D. B. G. Williams, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2381–2384.
- [104] L. Kollár, G. Consiglio, P. Pino, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 305–314.
- [105] a) L. Kollár, P. Sándor, G. Szalontai, *J. Mol. Catal.* **1991**, *67*, 191–198; b) C. P. Casey, S. C. Martins, M. A. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5585–5592.
- [106] a) G. Parrinello, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7122–7127; b) G. Parrinello, R. Deschenaux, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4189–4195.
- [107] J. K. Stille, H. Su, P. Brechot, G. Parrinello, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1991**, *10*, 1183–1189.
- [108] a) L. Jánosi, T. Kégl, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1127–1135; b) M. Gottardo, A. Scarso, S. Paganelli, G. Strukul, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2251–2262.
- [109] P. Pongrácz, L. Kollár, A. Kerényi, V. Kovács, V. Ujj, G. Keglevich, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2234–2237.
- [110] L. Kollár, G. Keglevich, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4257–4302.
- [111] *Iron Catalysis Fundamentals und Applications*, (Hrsg.: B. Plietker), Springer, Berlin, **2011**.
- [112] H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6116–6121.
- [113] J. Palágyi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, 343–347.
- [114] a) S. Attali, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 205–211; b) M. G. Richmond, *J. Mol. Catal.* **1989**, *54*, 199–204.
- [115] a) M. K. Alami, F. Dahan, R. Mathieu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1983–1987; b) R. Della Pergola, A. Cinquantini, E. Diana, L. Garlaschelli, F. Laschi, P. Luzzini, M. Manassero, A. Repossi, M. Sansoni, P. L. Stanghellini, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3761–3771.
- [116] Z. He, N. Lügan, D. Neibecker, R. Mathieu, J.-J. Bonnet, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 247–259.
- [117] V. I. Kovalchuk, N. M. Mikova, N. V. Chesnokov, L. V. Naumushina, B. N. Kuznetsov, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *107*, 329–337.
- [118] J. Loset, R. Roulet, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 236–247.
- [119] C. Breschi, L. Piparo, P. Pertici, A. Maria Caporusso, G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 57–63.