

laut Massenspektrometrie in 98% Ausbeute zum erwarteten polybenzoiden $C_{72}H_{26}$ -Kohlenwasserstoff **13** (Schema 4).^[11] Auch hier zeigt ein Vergleich der IR-Spektren der jeweiligen Cyclodehydrierungsprodukte von **11** und **12**, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen $C_{72}H_{26}$ -Kohlenwasserstoff **13** handelt.

Die hier vorgestellten Umlagerungen belegen, daß die treibende Kraft der intramolekularen Cyclodehydrierung im erheblichen Energiegewinn der planaren PAH-Zielverbindungen gegenüber den energiereicheren Oligophenylenvorläufern und teilcyclisierten Produkten besteht. In Kürze werden wir über die Synthese von nicht-planaren PAHs berichten, die durch intramolekulare Cyclodehydrierung unter gleichzeitiger Fünfringbildung entstehen.

Eingegangen am 11. Dezember 1996 [Z 9868]

Stichworte: Arene · Cyclodehydrierungen · Graphitausschnitte · Polycyclen · Umlagerungen

- [1] E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe – Polycyclische Systeme*, Springer, Berlin **1952**; E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**; M. Zander, *Polycyclische Aromaten – Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [2] J. R. Dias, *Handbook of Polycyclic Hydrocarbons – Part a: Benzenoid Hydrocarbons*, Elsevier, Amsterdam, **1987**; *Top. Curr. Chem.* **153** (Advances in the Theory of Benzenoid Hydrocarbons) **1990**.
- [3] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609–1611.
- [4] M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1751–1754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1583–1586; M. Müller, J. Petersen, R. Strohmaier, C. Günther, N. Karl, K. Müllen, *ibid.* **1996**, *108*, 947–950 bzw. **1996**, *35*, 886–888.
- [5] W. Ried, K. H. Bönighausen, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1769–1773; M. A. Ogliaruso, L. A. Shadoff, E. I. Becker, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2725–2728; M. A. Ogliaruso, E. I. Becker, *ibid.* **1965**, *30*, 3354–3360; W. Ried, D. Freitag, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 932–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 835–844; W. Ried, V. B. Saxena, *ibid.* **1968**, *80*, 366 bzw. **1968**, *7*, 378.
- [6] Kristallstrukturanalysen wurden auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $CuK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur durchgeführt. Gitterparameter wurden durch Kleinste-Quadrate-Analysen der Winkel von 25 Reflexen ($\theta > 25^\circ$) erhalten. Die Intensitäten wurden mit $\theta/2\theta$ -Scans gemessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst, C-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die H-Atome wurden in einem Riding-Modell berücksichtigt. Empirische Absorptionskorrektur; verwendete Programme: Molén, SIR92, CRYSTALS. – **6**: monoklin, $C2/c$, $a = 24.9306(11)$, $b = 7.4880(7)$, $c = 30.223(1) \text{ \AA}$, $\beta = 94.353(4)^\circ$, $V = 5625.7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.169 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.686 \text{ cm}^{-1}$, 5915 Reflexe, davon 3768 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.045$, $R_w = 0.069$. – **12**: orthorhombisch, $Pna2_1$, $a = 24.131(1)$, $b = 19.702(1)$, $c = 11.7149(9) \text{ \AA}$, $V = 5569.6(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 11.51 \text{ cm}^{-1}$, 5159 Reflexe, davon 2372 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.075$, $R_w = 0.083$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406814 und 406815 angefordert werden.
- [7] N. D. Willmore, L. Liu, T. J. Katz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1081–1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1093–1094; H. A. Staab, M. Diehm, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8357–8360; K. K. Laali, J. J. Houser, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1303–1308.
- [8] Vor der Berechnung der Bildungsenthalpien wurde eine komplette Geometrieoptimierung der Moleküle mit dem MM3*-Kraftfeld im Programmpaket Macromodels 5.0 durchgeführt. Als Ausgangsgeometrien wurden dazu je nach Symmetrie der Verbindungen 6 bis 72 Konformere verwendet, die durch Torsion um die zentralen *meta*-Phenyleneinheiten um 20° erhalten werden. Die Konformere aus der MM3*-Rechnung wurden als Ausgangsgeometrien für die Geometrieoptimierung mit anschließender Bestimmung der Bildungsenthalpien anhand von AM1-Rechnungen im Programm SPARTAN verwendet. Bei der Kraftfeld- und der semiempirischen Rechnung erhält man Konformere mit fast gleicher Geometrie, nur im Fall des $C_{78}H_{42}$ (6-0) weichen die Torsionswinkel für die zentrale *meta*-Phenyleneinheit um 20° voneinander ab.
- [9] H. N. L. Wang, P. J. Garrat, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5604–5605.
- [10] N. C. Huang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 543; H. N. C. Wong, Yuet-Ming Man, T. C. W. Mak, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6359.
- [11] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1676–1679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 15.

Übergangsmetallkatalyse in fluorhaltigen Medien: Anwendung eines neuen Immobilisierungsprinzips auf die Rh-katalysierte Hydroborierung**

Jerrick J. J. Juliette, István T. Horváth* und J. A. Gladysz*

Die Katalyse ist ein wesentlicher Aspekt bei der ständigen Suche nach neuen oder verbesserten chemischen Umwandlungen. Zwei der derzeit am intensivsten bearbeiteten Ansätze sind 1) die Verwendung von unkonventionellen Reaktionsmedien und 2) die Entwicklung neuer Strategien zur Katalysatorimmobilisierung oder -rückgewinnung für eine Wiederverwendung.^[1] Wir haben hierzu eine vom Konzept her neue Verfahrensweise, die „fluorige Zweiphasenkatalyse“ (fluorous biphasic catalysis), entwickelt.^[2] Wie bereits beschrieben,^[2, 3] umfaßt dieses Verfahren die Modifizierung von Katalysatoren mit Fluoralkylgruppen (den „Ponytails“) wie $(CH_2)_x(CF_2)_yCF_3$ ($x \geq 5$), die hohe Affinitäten für fluorhaltige Reaktionsmedien aufweisen. Durch die $(CH_2)_x$ -Spacer werden die aktiven Stellen von den elektronenziehenden Fluoratomen isoliert. Viele organische Lösungsmittel bilden mit fluorierten Lösungsmitteln zwei Phasen, die sich in einigen Fällen allerdings oberhalb Raumtemperatur mischen können. Die Reaktionen können daher unter zwei- oder einphasigen Bedingungen durchgeführt werden. Beim Aufarbeiten bleiben die entsprechend modifizierten Katalysatoren in der Fluorkohlenwasserstoff-Phase.

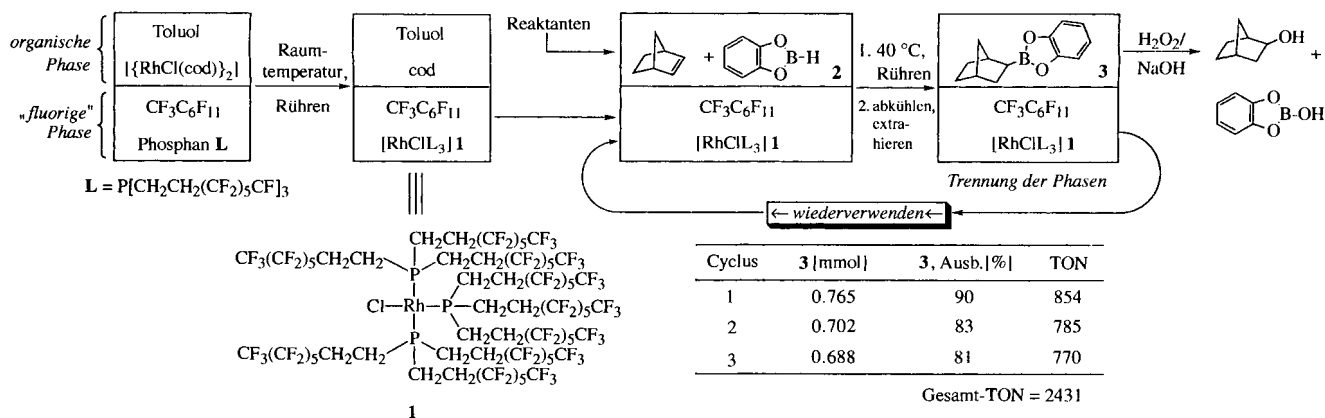
Zwar werden Anwendungen der fluorigen Zweiphasenchemie in rascher Folge aus vielen Arbeitsgruppen bekannt, doch werden hierbei zumeist stöchiometrische Mengen an fluorhaltigen Spezies verwendet.^[4, 5] Unser Ziel war es, dieses Verfahren auf eine katalytische, für die Synthese von Feinchemikalien geeignete Reaktion im Labormaßstab anzuwenden. Unsere Aufmerksamkeit richtete sich auf die übergangsmetallkatalysierte Hydroborierung von Alkenen, für die unterschiedlichste Komplexe verwendet werden können (z. B. $[RhCl(L)_3]$, $[M(cod)(L)(L')^+]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien), $[PdCl_2L_2]$ und $[Cp_2Ti(CO)_2]$).^[6, 7] Allerdings können die entstehenden Organoborane entzündlich und nur schwierig zu reinigen sein. Außerdem werden die Katalysatoren bei der üblichen Oxidation zu Alkohol-Endprodukten mit $H_2O_2/NaOH$ zerstört. Daher begannen wir mit der Synthese und Untersuchung eines fluorhaltigen Analogons des Wilkinson-Katalysators $[RhCl(PPh_3)_3]$, das vor einer Oxidation zurückgewonnen werden könnte. Tatsächlich liefert diese Strategie einen ohne Schwierigkeiten rückgewinnbaren Hydroborierungskatalysator, der bei 25–40 °C und in einer Menge von 0.01–0.25 Mol-% wirksam ist und zu Umsatzzahlen (TON) von bis zu 8500 führt.

Zur Synthese des Katalysators (Schema 1) wurden eine gelb-orangefarbene Lösung von $\{[RhCl(cod)]_2\}$ in Toluol und eine farblose Lösung des bereits bekannten Fluoralkylphosphans $P[CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3]_3$ ^[2] in $CF_3C_6F_{11}$ (Molverhältnis 1:6) zusammengegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei

[*] Prof. Dr. J. A. Gladysz, Dr. J. J. Juliette
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)
Telefax: Int. + 801/585-7807
E-mail: gladysz@rhenium.chem.utah.edu

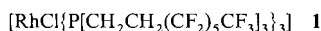
Dr. I. T. Horváth
Corporate Research Laboratories, Exxon Research and Engineering Co.
Annandale, NJ 08801 (USA)
Telefax: Int. + 908/730-3198
E-mail: ithorva@erenj.com

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.



Schema 1. Rhodiumkatalysierte fluorige Zweiphasenhydroborierung.

wurde die obere Toluolphase farblos und die $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ -Phase orangefarben. Diese wurde abgetrennt und zur Trockene eingedampft, wobei der Komplex **1** als analysenreines, orangefarbenes Pulver in 94 % Ausbeute erhalten wurde (Schema 1). Die differenzkalorimetrische Analyse ergab, daß **1** bei 90° schmilzt und sich bis 300° nicht signifikant zersetzt. Der Komplex **1** er-



innert an ein „Teflonfettkügelchen“, er ist in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ sowie $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$ leichtlöslich,^[5a] in Hexan, Benzol, Toluol, Diethylether, CHCl_3 sowie CH_2Cl_2 unlöslich und in THF sowie Aceton schwerlöslich. $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ist dagegen in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ und Hexan unlöslich, in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$ schwerlöslich, in Aceton etwas löslich und in Benzol, Toluol, Diethylether, CHCl_3 , CH_2Cl_2 und THF löslich.

Bei der Umsetzung von Alkenen mit frisch destilliertem Catecholboran **2** in Gegenwart von **1** verliefen erste Versuche mit Lösungsmittelgemischen ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ /THF oder $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ /Toluol) zwar erfolgreich, doch stellte sich bald heraus, daß die Reaktionen ohne das fluorfreie Lösungsmittel schneller und ökonomischer waren. Daher wurde ein 1:1-Gemisch aus Norbornen und **2** (0.849 mmol, 950 Äquiv. bezogen auf Rh) mit einer Lösung von **1** in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ (0.500 mL, 1.79 mM, 8.94×10^{-4} mmol, 0.10 Mol-%) versetzt. Die heterogene Probe wurde 1 h bei 40 °C gerührt und dann mit C_6D_6 (2 × 0.5 mL, Raumtemperatur) extrahiert. Der Extrakt wurde mit Ph_3SiMe versetzt, und die anschließende NMR-Analyse ergab, daß 0.765 mmol Organoboran **3** entstanden waren (Schema 1; 90 %, TON = 854). Die $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ -Mutterlauge wurde zu einer zweiten Probe von Norbornen und **2** (950 Äquiv.) gegeben. In einer identischen Reaktion und nach identischer Aufarbeitung wurde eine C_6D_6 -Lösung mit 0.702 mmol **3** (83 %, TON = 785) erhalten. Ein dritter Cyclus lieferte ein ähnliches Resultat, so daß insgesamt ein TON-Wert von 2431 erreicht wurde (Schema 1). Mit anderen Alkenen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Das Ausmaß der Katalysatorrückgewinnung ist also sehr groß.^[18]

Präparative Synthese von Alkoholen wurden untersucht. Dazu wurden Norbornen und **2** (1:1; 2.55 mmol) mit einer Lösung von **1** in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ (0.03 Mol-%) versetzt; die Reaktionsmischung wurde 6 h bei 40 °C gerührt und danach mit THF (3 × 1 mL) extrahiert. Bei der oxidativen Aufarbeitung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ wurde *exo*-Norborneol in 76 % Ausbeute erhalten (TON = 2170). Einige andere Alkene, darunter monosubstituierte wie 1-Decen und Styrole, disubstituierte wie Cyclohexen, Cyclopenten, *trans*-Stilben, 1,1-Diphenylethen und Methyl-

cyclohexan sowie trisubstituierte wie 1-Methylcyclohexen, wurden ebenfalls umgesetzt (Tabelle 1). Durch Zugabe einer geringen Menge an THF ließ sich die einzige feste Ausgangsverbindung, *trans*-Stilben, in Lösung bringen. Von einer Ausnahme abgesehen, betrug die Reaktionsdauer zwischen 1 und 16 h, und es wurden keine besonderen Anstrengungen unternommen, die Menge an Katalysator (0.03–0.25 Mol-%) oder die Ausbeuten (76–90 %) zu optimieren. In den meisten Fällen wurde nur ein Regioisomer oder Diastereomer des Alkohols nachgewiesen. Diese waren mit Produkten aus nichtkatalytischen Reaktionen, die üblicherweise bei 100 °C durchgeführt werden,^[9] identisch. Beide Styrole gaben allerdings ein Regioisomergemisch. Die Regioselektivitäten bei rhodiumkatalysierten Hydroborierungen von Styrolen können sehr unterschiedlich sein, wobei die Reinheit des Katalysators ein wesentlicher Faktor ist.^[16d,e] Die in Tabelle 1 angegebenen Isomerenverhältnisse wurden mit unterschiedlichen Proben sowohl von **1** als auch von **2** mehrfach reproduziert.^[18c]

Mit dem Ziel, noch höhere TON-Werte zu erreichen und die Menge an Katalysator zu senken, untersuchten wir erneut die Reaktion von Norbornen, **2** und **1**, setzten diese aber im Molverhältnis 9650:9650:1 ein (0.01 Mol-% **1**). Nach 40 h erhielten wir bei der Aufarbeitung *exo*-Norborneol in 88 % Ausbeute, was einem TON-Wert von 8492 entspricht! Darüber hinaus katalysierte **1** die Addition von **2** an Alkine (siehe die letzten beiden Beispiele in Tabelle 1). Diese Reaktionen verlaufen schneller (0.5 h)^[9] und lieferten stabilere, direkt isolierbare Organoborane (Ausbeute 89, 95 %), wobei jeweils nur ein Regioisomer nachgewiesen wurde. Schließlich wurden einige Kontroll- und Vergleichsexperimente durchgeführt. So reagieren Norbornen und Styrol mit **2** ohne **1** nicht. Durch einmalige Extraktion mit Benzol oder THF (1:1, v/v) wird das Organoboran aus dem $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ -Medium zu >90 % zurückerhalten. Ferner katalysiert $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ die Reaktion von Norbornen und **2** bei 40 °C unter homogenen Bedingungen in C_6D_6 mit einer etwas höheren Geschwindigkeit als **1** in dem in Schema 1 dargestellten heterogenen Verfahren. Die vorgestellten Befunde werfen die Frage auf, ob eine fluorige Zweiphasen- oder eine Grenzflächen-Katalyse vorliegt; Untersuchungen hierzu werden derzeit durchgeführt.

Das hier beschriebene Verfahren bietet gegenüber den bereits bekannten Methoden zur metallkatalysierten Hydroborierung viele Vorteile. Darüber hinaus wurde gezeigt, wie einfach und nützlich dieser neue, umweltfreundlichere Ansatz für katalytische Reaktionen im Labormaßstab ist. Das Verfahren sollte leicht erweitert werden können. Beispielsweise sind mit den gebildeten Organoboranen eine Vielzahl metallkatalysierter C-C-

Tabelle 1. Ausgangsverbindungen und Produkte der nach dem in Schema 1 dargestellten Verfahren durchgeführten Hydroborierungen [a].

Edukt	Produkt(e)	Ausb. [%]	1 [Mol-%]	TON
		80	0.19	413
		76 (88)	0.03 0.01	2167 8492 [b]
		79	0.13	580
		77	0.09	788 [c]
		89	0.15	570
		82	0.25	314
		86	0.16	531
		89	0.19	445
		90	0.05	2022
		82	0.12	660
		89	0.19	459
		95	0.19	503

[a] 40 °C, 0.5–16 h. [b] $t = 40$ h. [c] $t = 24$ h.

Verknüpfungen möglich.^[10] Es ergeben sich somit interessante Möglichkeiten für kombinatorische Synthesen in flüssiger Phase mit einer Reihe von fluoralkylsubstituierten Katalysatoren.^[11] Der Komplex **1** katalysiert auch andere Umwandlungen wie Hydrierungen, Hydrosilylierungen und Hydroacylierungen.^[12] Parallel hierzu durchgeführte mechanistische Untersuchungen ergaben einzigartige Selektivitätsmuster für oxidative Additionen in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$.^[13] Schließlich eröffnet dieses Verfahren einen äußerst attraktiven Ansatz für die enantioselective Katalyse, bei der so oft teure Metalle und Liganden erforderlich sind.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von $\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]_3$ (0.643 g, 0.600 mmol) in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ (1 mL) wurde unter N_2 und unter Rühren eine Lösung von $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$ (0.049 g, 0.0994 mmol) in Toluol (1 mL) zugegeben. Nach 14 h wurde die orangefarbene $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ -Schicht abgetrennt und im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt, wobei **1** als leuchtend orangefarbener Feststoff (0.620 g, 0.186 mmol, 94%) erhalten wurde. C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{36}\text{ClF}_{11}\text{P}_3\text{Rh}$: C 25.77, H 1.08; gef.: C 25.85, H 1.09; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$, externer C_6D_6 -Lock): $\delta = 2.20$ (br., 6H), 1.90 (br., 6H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$, externer C_6D_6 -Lock): $\delta = 12.9$ (dd, $J(\text{P,Rh}) = 136.1$, $J(\text{P,P}) = 39$ Hz), 29.3 (dt, $J(\text{P,Rh}) = 186$, $J(\text{P,P}) = 39$ Hz).

Repräsentative Arbeitsvorschrift: Eine Mischung aus Norbornen (0.240 g, 2.55 mmol), **2** (0.270 mL, 0.306 g, 2.55 mmol) und einer Lösung von **1** in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ (0.500 mL, 1.79×10^{-3} M) wurde unter N_2 6 h bei 40 °C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend mit THF (3 \times 1 mL) extrahiert. Das Lö-

sungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum bei 0 °C entfernt, wobei ein weißer Feststoff erhalten wurde. Dann wurden Ethanol/THF (5 mL, 1/1, v/v) und NaOH (5 mL, 2 M in H_2O) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt, tropfenweise mit 30proz. H_2O_2 (0.5 mL, 4.4 mmol) versetzt, nach 0.5 h auf Raumtemperatur erwärmt und mit Diethylether extrahiert (3 \times 10 mL). Der Extrakt wurde mit NaOH (10 mL, 0.5 M in H_2O), H_2O (15 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (15 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, wobei *exo*-Norborneol in Form eines weißen Feststoffs (0.182 g, 1.94 mmol, 76%; TON = 2167) erhalten wurde. Dessen NMR-Spektren stimmen mit den in Lit. [9] angegebenen überein.

Eingegangen am 10. Januar 1997 [Z9981]

Stichworte: Fluorkohlenwasserstoffe · Hydroborierungen · Immobilisierung · Rhodium · Zweiphasenkatalyse

- [1] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, 1996; b) B. Cornils, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1575.
- [2] a) I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* 1994, 266, 72; b) US-A 5,463,082, 1995.
- [3] J. A. Gladysz, *Science* 1994, 266, 55.
- [4] R. P. Hughes, H. A. Trujillo, *Organometallics* 1996, 15, 286.
- [5] a) D. P. Curran, S. Hadida, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2531; b) S. G. DiMaggio, P. H. Dussault, J. A. Schultz, *ibid.* 1996, 118, 5312; c) D. P. Curran, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 6480.
- [6] Wichtige Beiträge über Rhodiumkatalysatoren: a) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* 1985, 97, 854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 878; b) D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6671; c) D. A. Evans, G. C. Fu, B. A. Anderson, *ibid.* 1992, 114, 6679; d) S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, *ibid.* 1992, 114, 8863; e) K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *ibid.* 1992, 114, 9350; f) J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *ibid.* 1994, 116, 866; g) S. Pereira, M. Srebnik, *ibid.* 1996, 118, 909.
- [7] Übersichtsartikel und wichtige Artikel über Nicht-rhodiumkatalysatoren: a) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* 1991, 91, 1179; b) X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 1696.
- [8] a) Es gibt mehrere Erklärungen für die Änderungen der Ausbeuten mit der Zahl der Cyclen. Beispielsweise reagieren $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und **2** ohne ein Alken zu komplexen Gemischen aus Rhodiumhydriden und Umverteilungsprodukten, von denen viele unabhängig voneinander an der Katalyse beteiligt sind oder diese hemmen [6e]. Ein Auslaugen des Katalysators wurde bisher nicht beobachtet. b) Eine ähnliche Folge aus fünf Cyclen mit Styrol (515 Äquiv. pro Cyclus, 8 h, Raumtemperatur) lieferte Gemische aus verzweigten und linearen Organoboranen (56:44 bis 51:49) in 92, 96, 89, 58 und 77% Ausbeute (TON = 471, 496, 457, 300 bzw. 396). c) Ein Gutachter warf die Frage nach einer möglichen Änderung des Mechanismus durch das fluoridierte Lösungsmittel auf. Diesbezüglich relevant ist, daß mit **1** (in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$) und mit dessen Tri-*n*-octylphosphan-Analogen (in C_6D_6) für alle Styrole nahezu die gleichen Isomerenverhältnisse erhalten werden.
- [9] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 5249.
- [10] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* 1995, 95, 2457.
- [11] S. D. Brown, R. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 6331.
- [12] J. J. Juliette, D. Rutherford, C. Roco-boy, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] M.-A. Guillevis, A. M. Arif, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* 1997, 109, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1612.