

- [4] R. G. Taylor, H. L. Levy, R. R. McInnes, *Mol. Biol. Med.* **1991**, 8, 101–116.  
 [5] R. B. Wickner, *J. Biol. Chem.* **1969**, 244, 6550–6552.  
 [6] J. L. Givot, T. A. Smith, R. H. Abeles, *J. Biol. Chem.* **1969**, 244, 6341–6353.  
 [7] K. R. Hanson, E. A. Havir, *Arch. Biochem. Biophys.* **1970**, 141, 1–17.  
 [8] M. Langer, G. Reck, J. Reed, J. Rétey, *Biochemistry* **1994**, 33, 6462–6467.  
 [9] M. Langer, A. Lieber, J. Rétey, *Biochemistry* **1994**, 33, 14034–14038.  
 [10] B. Schuster, J. Rétey, *FEBS Lett.* **1994**, 349, 252–254.  
 [11] T. F. Schwede, J. Rétey, G. E. Schulz, *Biochemistry* **1999**, 38, 5355–5361.  
 [12] C. B. Klee, *J. Biol. Chem.* **1970**, 245, 3143–3152.  
 [13] a) D. Merkel, J. Rétey, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 1151–1160; b) F. Campagna, A. Carotti, G. J. Casini, *Heterocycl. Chem.* **1990**, 27, 1973–1977.  
 [14] M. Langer, A. Pauling, J. Rétey, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1585–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1464–1465.  
 [15] B. Schuster, J. Rétey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 8433–8437.  
 [16] M. Baedeker, G. E. Schulz, *FEBS Lett.* **1999**, 457, 57–60.  
 [17] C. Papworth, J. Braman, D. A. Wright, *Strategies* **1996**, 9, 3–4.  
 [18] F. Sanger, S. Nicklen, A. Coulson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, 78, 177–181.  
 [19] A. H. Mehler, H. Tabor, *J. Biol. Chem.* **1953**, 201, 775–784.  
 [20] A. Zimmermann, K. Hahlbrock, *Arch. Biochem. Biophys.* **1975**, 166, 54–62.  
 [21] O. Warburg, W. Christian, *Biochem. Z.* **1942**, 310, 384–421.  
 [22] E. Layne, *Methods Enzymol.* **1957**, 3, 447–454.

## Halogen-Magnesium-Austausch mit Trialkylmagnesaten zur Herstellung von Aryl- und Alkenylmagnesium-Reagentien\*\*

Kazuya Kitagawa, Atsushi Inoue, Hiroshi Shinokubo und Koichiro Oshima\*

Metallorganische  $\sigma$ -Komplexe wie  $R_2CuLi$ ,  $R_3ZnLi$  oder  $R_4AlLi$  sind beliebte Reagentien in der organischen Synthese und in zahllosen Arbeiten hat man sich mit der Entwicklung neuer Methoden unter Verwendung von  $\sigma$ -Komplexen beschäftigt. Neuerdings wurden auch mehrere Synthesemethoden beschrieben, in denen  $R_3MnLi$  eingesetzt wird.<sup>[1]</sup> Es ist bekannt, dass diese  $\sigma$ -Komplexe in einigen Fällen einen Halogen-Metall-Austausch induzieren.<sup>[2]</sup>

Knochel et al. haben kürzlich gezeigt, dass polyfunktionelle Aryl- und Alkenylmagnesium-Reagentien über einen Iod-Magnesium-Austausch mit  $RMgX$  hergestellt werden können.<sup>[3, 4]</sup> Uns schien, dass für einen solchen Halogen-Magnesium-Austausch ein Magnesium- $\sigma$ -Komplex ( $R_3MgLi$ )<sup>[5]</sup> besser geeignet sein könnte als ein Alkylmagnesiumhalogenid ( $RMgX$ ). Tatsächlich liefert die Umsetzung von Arylhalogeniden oder Alkenyliodiden mit Trialkylmagnesaten, die aus  $RMgX$  und zwei Äquivalenten Alkylolithium gebildet worden waren, die entsprechenden Organomagnesiumreagentien in

guten bis hervorragenden Ausbeuten. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.<sup>[6]</sup> Mehrere Eigenschaften der Reaktion sind bemerkenswert. So können nicht nur Aryliodide, sondern auch Arylbromide<sup>[7]</sup> effizient in die entsprechenden Magnesiumreagentien überführt werden.

Tabelle 1. Herstellung von Arylmagnesaten und deren Reaktion mit Elektrophilen.

Nr.	ArX	Bedingungen <sup>[a]</sup> Rea- T [°C] t [h] gens	Elektrophil	Produkt	Ausb. [%]
1		A 0 0.5	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$		80
2		A 0 0.5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$		87
3		A -78 0.5	$\text{PhCHO}$		93
4		A -78 1	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$		60
5		A 0 0.5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$		73
6		A 0 0.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$		87
7		A 0 0.5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$		84
8		A 0 0.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$		94
9		A 0 0.5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$		97
10		B 0 0.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$		78
11		A -78 1	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$		50
12		B -78 1	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$		71
13		B -78 1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}^{[b]}$		99
14		B -78 1	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$		60
15		B -78 1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}^{[b]}$		87
16		B -78 1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}^{[b]}$		79

[a] Reagents A:  $n\text{Bu}_3\text{MgLi}$ , Reagents B:  $i\text{PrBu}_2\text{MgLi}$ . [b] In Gegenwart von  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ .

[\*] Prof. Dr. K. Oshima, K. Kitagawa, A. Inoue, Dr. H. Shinokubo  
 Department of Material Chemistry  
 Graduate School of Engineering, Kyoto University  
 Kyoto 606–8501 (Japan)  
 Fax: (+81) 75-753-4863  
 E-mail: oshima@fm1.kuic.kyoto-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt.

Funktionelle Gruppen (FG) wie Ester-, Amid- oder Cyangruppen stören den Austausch nicht und man erhält funktionalisierte Arylmagnesate des Typs **2**. Dazu wird das gemischte Magnesat  $i\text{PrBu}_2\text{MgLi}$  benötigt, das aus  $i\text{PrMgBr}$  und  $n\text{BuLi}$  erhalten wird und in der Austauschreaktion reaktiver ist als  $n\text{Bu}_3\text{MgLi}$ . Während  $n\text{Bu}_3\text{MgLi}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  Aryliodide in die entsprechenden Magnesate überführen konnte, war die Ummetallierung von Arylbromiden bei dieser Temperatur unvollständig. Dagegen konnte der Brom-Magnesium-Austausch von Arylbromiden mit  $i\text{PrBu}_2\text{MgLi}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  leicht durchgeführt werden.<sup>[8]</sup> Während die Reaktion von **2** mit Allylbromiden bei  $0^\circ\text{C}$  die allylierten Produkte in guten Ausbeuten lieferte, war bei  $-78^\circ\text{C}$  kein Umsatz festzustellen. Durch Zugabe einer katalytischen Menge  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$  zur Reaktionsmischung wurde jedoch die Allylierung bei  $-78^\circ\text{C}$  ermöglicht und die gewünschten Produkte konnten in hervorragenden Ausbeuten erhalten werden (Nr. 13, 15 und 16; Tabelle 1).

Die neue Vorgehensweise wurde zur Herstellung von Alkenylmagnesaten aus Alkenylhalogeniden verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Iod-Magnesium-Austausch von Alkenyliodiden erfolgt unter vollständiger Retention der Konfiguration der Doppelbindung. So lieferte die Reaktion von (*Z*)-1-Iod-1-dodecen das entsprechende (*Z*)-Alkenylmagnesat, wohingegen das (*E*)-Iodalken das (*E*)-Isomer gab. Die entstandenen Alkenylmagnesate konnten leicht mit verschiedenen Elektrophilen wie Chlortrimethylsilan, Allylbromid, Benzaldehyd oder Aceton abgefangen werden. Die Anwesenheit einer Esterfunktionalität ist mit der Bildung der Alkenylmagnesate bei  $-78^\circ\text{C}$  verträglich (Nr. 17).

Der Brom-Magnesium-Austausch von Alkenylbromiden ist hingegen weniger effektiv. Versetzt man (*E*)-1-Brom-1-dodecen mit  $i\text{PrBu}_2\text{MgLi}$  so erhält man nach Zugabe von Chlortrimethylsilan (*E*)-1-Trimethylsilyl-1-dodecen (71 % Ausbeute) und 1-Trimethylsilyl-1-dodecen (29 %; Nr. 18). Das Alkynylsilan entsteht nach HBr-Abspaltung durch Silylierung des gebildeten 1-Dodecins. Das (*Z*)-Isomer gab (*Z*)-1-Trimethylsilyl-1-dodecen in nur 27 % Ausbeute sowie das Silyldodecin in 59 % Ausbeute (Nr. 19).

### Experimentelles

Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan, 1.5 mL, 2.4 mmol) wurde zu einer Lösung von Isopropylmagnesiumbromid (1.0 M Lösung in THF, 1.2 mL, 1.2 mmol) in THF (5 mL) bei  $0^\circ\text{C}$  gegeben. Die Lösung wurde 30 min gerührt, dann auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und danach wurde eine THF-Lösung (2 mL) von *tert*-Butyl-*p*-brombenzoat (0.26 g, 1.0 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend mit Heptanal (3.0 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde

Tabelle 2. Herstellung von Alkenylmagnesaten und deren Reaktion mit Elektrophilen.

$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{I} \xrightarrow[\text{THF}]{i\text{PrBu}_2\text{Mg}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{MgBu}_2^{\ominus} \xrightarrow{\text{E}^{\oplus}} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{E}$					
Nr.	Substrat	Bedingungen $T [^\circ\text{C}]$ $t [\text{h}]$	Elektrophil	Produkt	Ausb. [%]
1	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{I}$ $\text{R} = n\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	0 1	$\text{D}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{D}$	93
2		0 1	$\text{Me}_3\text{SiCl}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$	93
3		$-78$ 1	$\text{Me}_3\text{SiCl}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$	95
4		0 1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}^{\text{[a]}}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	70
5		0 1	$\text{PhCHO}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$	69
6		0 1	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	75
7	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{I}$ $\text{R} = n\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$-78$ 1	$\text{Me}_3\text{SiCl}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$	83
8		0 1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}^{\text{[a]}}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	78
9		0 1	$\text{PhCHO}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$	78
10		0 1	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	66
11	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{I}$ $\text{R} = n\text{C}_9\text{H}_{11}$	0 1	$\text{D}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{D}$	87
12		0 1	$\text{PhCHO}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$	87
13		0 1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$	65
14	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{I}$ $\text{R} = n\text{C}_9\text{H}_{11}$	0 1	$\text{D}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{D}$	88
15		0 1	$\text{PhCHO}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$	70
16		0 1	$\text{PhSPh}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SPh}$	77
17	$t\text{BuO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}-\text{I}$	$-78$ 0.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$t\text{BuO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$	80
18	$n\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$	0 1	$\text{Me}_3\text{SiCl}$	$n\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$	71 (29) <sup>[b]</sup>
19	$n\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$	0 1	$\text{Me}_3\text{SiCl}$	$n\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$	27 (59) <sup>[b]</sup>

[a] In Gegenwart von  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ . [b] Ausbeute an 1-Trimethylsilyl-1-dodecen in Klammern.

bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert. Nach Extraktion mit Ethylacetat ( $3 \times 20 \text{ mL}$ ) wurden die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und dann eingeeengt. Nach chromatographischer Reinigung (Silicagel) konnte *tert*-Butyl-4-(1-hydroxyheptyl)benzoat (0.21 g, 71 %) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Eingegangen am 2. Februar 2000 [Z14638]

- [1] K. Oshima, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 1–20.  
 [2] a) R. Inoue, H. Shinokubo, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5377–5380; b) R. Inoue, H. Shinokubo, K. Oshima, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 910–911; c) M. Hojo, H. Harada, H. Ito, A. Hosomi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5459–5460; d) M. Hojo, A. Hosomi, *Chem. Commun.* **1997**, 2077–2078; e) M. Uchiyama, M. Koike, M. Kameda, Y. Kondo, T.

- Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8733–8734; f) Y. Kondo, T. Matsudaira, J. Sato, N. Murata, T. Sakamoto, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 818–820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 736–738; g) T. Harada, T. Katsuhira, D. Hara, Y. Kotani, K. Maejima, R. Kaji, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4897–4907; h) T. Harada, T. Katsuhira, K. Hattori, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2958–2965.
- [3] a) C. E. Tucker, T. N. Majid, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3983–3985; b) L. Boymond, M. Rottländer, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1801–1804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1701–1703; c) L. Bérillon, A. Leprière, A. Turck, N. Plé, G. Quéguiner, G. Cahiez, P. Knochel, *Synlett* **1998**, 1359–1360; d) M. Rottländer, L. Boymond, G. Cahiez, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1080–1081; e) M. Abarbi, P. Knochel, *Synlett* **1999**, 1577–1578; f) M. Abarbi, F. Dehmel, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7449–7453.
- [4] Weitere Beispiele für Halogen-Magnesium-Austauschreaktionen: a) N. Furukawa, T. Shibutani, H. Fujihara, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5845–5848; b) H. Nishikawa, K. Isaka, K. Itoh, K. Ohno, H. Nagase, K. Matsumoto, H. Yoshiwara, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 407–410; c) H. Shinokubo, H. Miki, T. Yokoo, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11 681–11 692; d) F. Trécourt, G. Breton, V. Bonnet, F. Mongin, F. Marsais, G. Quéguiner, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4339–4342.
- [5] Kristallstrukturen von  $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Mg}_2\text{Mg}$  und  $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{[Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]$  (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin): a) T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 209–213; b) D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3726–3731. Eine NMR-Studie über  $\text{CH}_3\text{Li}/(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$  findet sich in: L. M. Seitz, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4140–4147.
- [6] In einigen Fällen kann die Menge an Magnesium verringert werden. Die Reaktion von *p*-Bromanisol mit 0.6 Äquiv.  $n\text{Bu}_3\text{MgLi}$  lieferte nach Zugabe von Propanal das entsprechende Produkt in 85 % Ausbeute.
- [7] Knochel et al. haben berichtet, dass ein Br-Mg-Austausch von Arylbromiden mit  $i\text{PrMgBr}$  oder  $i\text{Pr}_2\text{Mg}$  dann effizient ist, wenn das Substrat eine elektronenziehende Gruppe enthält.<sup>[3f]</sup> Dagegen gelang der Br-Mg-Austausch mit einem Trialkylmagnesium auch ohne eine entsprechende aktivierende Gruppe. So bildete sich aus Brombenzol mit  $i\text{PrBu}_2\text{MgLi}$  quantitativ das entsprechende Phenylmagnesium, während  $i\text{PrMgBr}$  und Brombenzol bei  $-78^\circ\text{C}$  nicht miteinander reagieren.
- [8] Die Reaktion von Benzaldehyd im Überschuss mit dem Arylmagnesiumreagens (aus Arylbromid und  $i\text{PrBu}_2\text{MgLi}$ ) lieferte nicht den isopropylsubstituierten Alkohol. Die Isopropylgruppe wurde in der Austauschreaktion entfernt. Dies legt nahe, dass im gemischten At-Komplex der Isopropylrest die am leichtesten abspaltbare Gruppe ist.

## BABAR-Phos-Rhodiumkomplexe: reversible Metallinsertion in einen dreigliedrigen Ring und katalytische Hydroborierungen\*\*

Jürgen Liedtke, Heinz Rüegger, Sandra Loss und Hansjörg Grützmacher\*

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

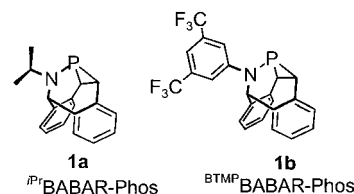
Die polycyclischen Phosphirane **1a** und **1b** (BABAR-Phos)<sup>[1a]</sup> werden nicht von  $\text{O}_2$ , Schwefel und stark alkylierenden Reagentien oxidiert und sind auch gegenüber wässrigen

[\*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dipl.-Chem. J. Liedtke, Dr. H. Rüegger, Dipl.-Chem. S. Loss  
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätsstraße 6, 8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-10-90  
E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

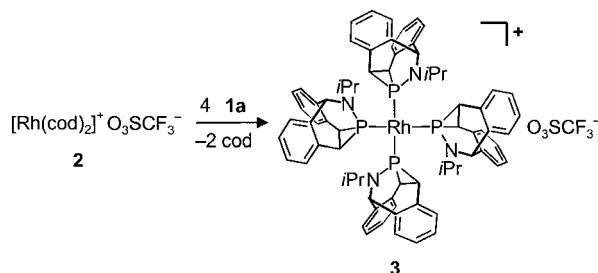
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften unterstützt.

Säuren und Basen stabil. Aufgrund ihrer elektronenziehenden Eigenschaften sind sie als Liganden für Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierungen und Hydroborierungen<sup>[2]</sup> interessant.<sup>[1b]</sup> Neben BABAR-Phos-Rhodiumkomplexen, welche zu diesem Zweck hergestellt wurden, berichten wir im Folgenden über die unseres Wissens erste reversible Insertion eines Metallzentrums in einen dreigliedrigen Heterocyclus.<sup>[3]</sup>

Für die Synthesen gingen wir von  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+\text{O}_3\text{SCF}_3^-$  **2** (cod = 1,5-Cyclooctadien), das ein schwach koordinierendes Anion enthält, oder von  $[\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl}_2)(\text{cod})_2]$  **4** aus. Wird **2** mit **1a** in einem koordinierenden Lösungsmittel wie Acetonitril



oder mit dem N-arylsubstituierten Phosphiran **1b** umgesetzt, entstehen braunrote Lösungen ( $\lambda_{\text{max}} > 500 \text{ nm}$ ), deren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren Signale im positiven (von  $\delta = +20$  bis  $+100$ ) und im negativen (von  $\delta = -60$  bis  $-150$ )  $\delta$ -Bereich zeigen (vs. 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Diese Signale sind wegen chemischen Austauschs zwischen verschiedenen Spezies verbreitert. Bei der Umsetzung von **2** mit **1a** in THF wird dagegen ein einheitliches Produkt **3** erhalten (Schema 1). Der Komplex **3**



Schema 1. Synthese des Komplexes **3**.

entsteht unabhängig vom gewählten stöchiometrischen Verhältnis der Reaktionspartner in nahezu quantitativer Ausbeute in Form mikrokristalliner schwerlöslicher Kristalle. Sein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei  $\delta(^{31}\text{P}) = -66.9$  ( $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 170 \text{ Hz}$ ). Der Komplex wurde vollständig einschließlich einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) charakterisiert.<sup>[4]</sup> Bemerkenswerterweise befindet sich das Rh-Zentrum, das auf einer vierzähligen Drehachse liegt,  $0.24 \text{ \AA}$  oberhalb der Ebene durch die quadratisch angeordneten Phosphorzentren (Winkelsumme an P innerhalb des Ligandengerüsts:  $258^\circ$ ). Die Rh-P-Bindungen in **3** ( $2.276(1) \text{ \AA}$ ) sind etwas kürzer als die in bekannten Rhodium-Phosphiran-Komplexen.<sup>[5]</sup>

Reaktionen des Rhodiumkomplexes **4**, der verbrückende Chloridliganden enthält, mit **1a** oder **1b** in einem schwach koordinierenden Lösungsmittel liefern ebenfalls braunrote Lösungen, in denen Austauschgleichgewichte zwischen mehreren Spezies durch Signalverbreiterungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum angezeigt werden (Signale im positiven und negativen  $\delta$ -