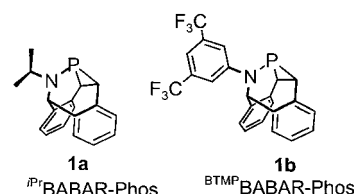


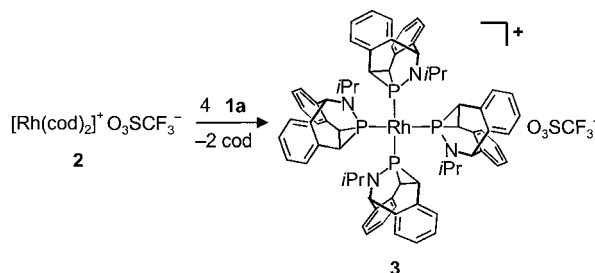
- Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8733–8734; f) Y. Kondo, T. Matsudaira, J. Sato, N. Murata, T. Sakamoto, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 818–820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 736–738; g) T. Harada, T. Katsuhira, D. Hara, Y. Kotani, K. Maejima, R. Kaji, A. Oku, *J. Org. 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'*-Tetramethylethyldiamin): 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.

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  $\delta$ -

## 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.

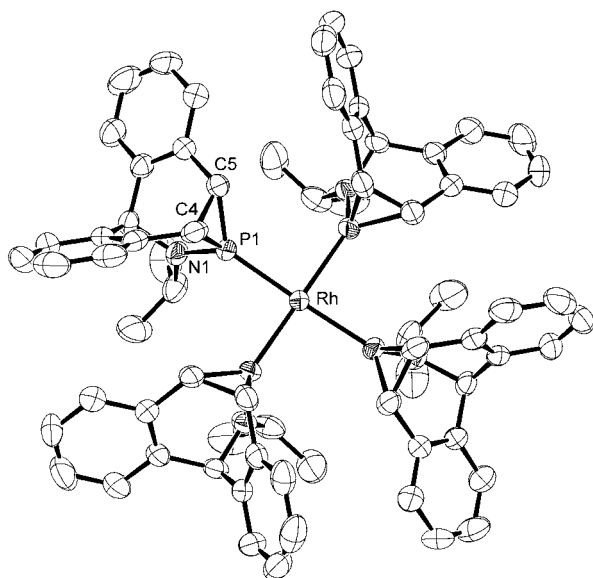


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung des Kations von **3**; Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-P1 2.279(1), P1-N1 1.650(4), P1-C5 1.810(5), P1-C4 1.813(6), P1-C4 1.813(6), C4-C5 1.576(8); P1'-Rh-P1 89.367(8), P1'-Rh-P1 167.91(8), N1-P1-C5 102.2(2), N1-P1-C4 103.5(2), C5-P1-C4 51.6(2), N1-P1-Rh 124.4(2), C5-P1-Rh 129.8(2), C4-P1-Rh 122.8(2), C5-C4-P1 64.1(3), C4-C5-P1 64.3(3).

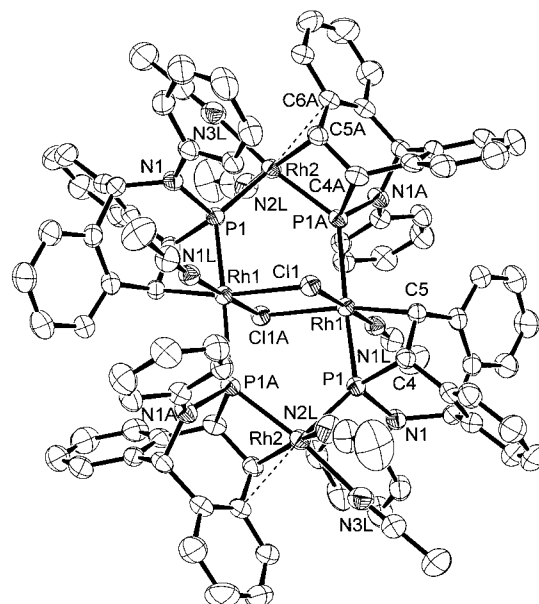
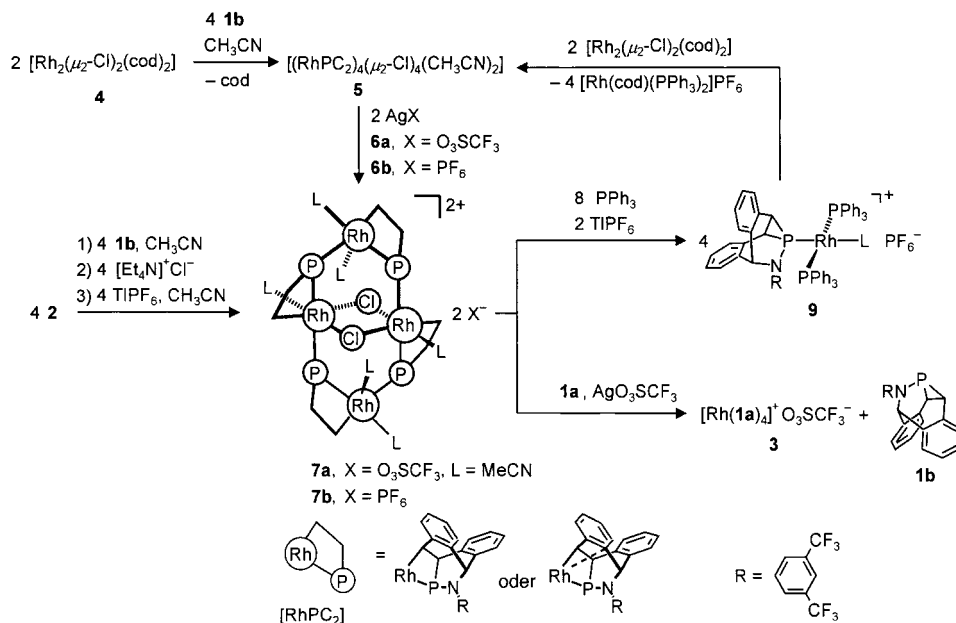


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung des zentrosymmetrischen Kations von **7b**; CF<sub>3</sub>-Gruppen und Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-P1 2.305(1), Rh1-P1A 2.475(1), Rh1-Cl1 2.514(1), Rh1-Cl1A 2.363(1), Rh1-C5 2.131(5), Rh2-P1 2.258(1), Rh2-P1A 2.296(1), Rh2-C5A 2.082(5), P1-N1 1.705(4), P1-C4 1.857(5), C4-C5 1.557(7), P1A-N1A 1.724(4), P1A-C4A 1.865(5), C4A-C5A 1.528(7); P1-Rh1-P1A 170.61(4), P1-Rh2-P1A 95.68(5), Rh2-P1-Rh1 130.71(6), Rh2-P1A-Rh1 132.44(6), N1-P1-Rh1 110.9(2), C4-P1-Rh1 85.6(2), N1-P1-Rh2 110.1(1), C4-P1-Rh2 114.2(2), N1-P1-C4 98.0(2), N1A-P1A-Rh1 116.8(2), C4A-P1A-Rh1 112.0(2), N1A-P1A-Rh2 102.0(2), C4A-P1A-Rh2 86.5(2), N1A-P1A-C4A 98.5(2).

Bereich). Nur die Reaktion von **4** mit **1b** in Acetonitril führt zu einem Produkt **5** der Formel  $\text{C}_{96}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{F}_{24}\text{N}_6\text{P}_4\text{Rh}_4$ , das in Form schwerlöslicher brauner Mikrokristalle erhalten wird (Schema 2).

Bei der Umsetzung von **5** mit den Silbersalzen **6a**, **b** werden zwei der Cl-Zentren gegen die schwach koordinierenden Anionen  $X = O_3SCF_3^-$  bzw.  $PF_6^-$  ausgetauscht und es werden tiefbraune Lösungen ( $\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$ ) erhalten. Aus diesen kristallisieren die vierkernigen Cluster **7a**, **b**. Verbindung **7b** kann auch aus **2** und **1b** in Gegenwart von Chloridionen und  $TiPF_6$  hergestellt werden (Schema 2). Das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 2 gezeigt.<sup>[4]</sup>

Jedes der Rhodiumzentren ist in eine der P-C-Bindungen des PC<sub>2</sub>-Rings des BABAR-Phos-Liganden oxidativ eingeschoben worden. Die so entstandenen [(RhPC<sub>2</sub>)L<sub>n</sub>]<sup>+</sup>-Einheiten (RhPC<sub>2</sub> bezeichnet eine BABAR-Phos-Einheit mit insertiertem Rh-Zentrum; Faltungswinkel entlang des P1-C5-Vektors 32°; L = MeCN, siehe Schema 2) werden durch die Phosphorzentren verbrückt und so zu einem zentrosymmet-



Schema 2. Synthese und Reaktionen der vierkernigen 2-Rhodaphosphetane **5**, **7a, b** und des Komplexes **9**.

Ein einfaches Experiment erlaubt die Zuordnung der  $^{103}\text{Rh}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen und gibt einen Einblick in die Reaktivität von **7b**. In einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung, die 10 %  $\text{CD}_3\text{CN}$  enthält, wird ein scharfes Signal, dessen integrierte Intensität 2.7 H entspricht, für den MeCN-Liganden beobachtet, der an Rh1 gebunden ist. Dieser Ligand tauscht nur langsam mit Lösungsmittelmolekülen aus. Mit dieser Information kann mittels  $^{103}\text{Rh}$ - $^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie das  $^{103}\text{Rh}$ -Signal bei  $\delta = 3308$  dem Rh1-Kern zugeordnet werden; das Rh2-Signal tritt bei  $\delta = 2860$  auf. Die  $^{31}\text{P}$ -Signale wurden durch eine Sequenz von  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -COSY- und  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Experimenten zugeordnet und sind in Tabelle 1 aufgelistet. Demnach sind die Insertionsprodukte **5** und **7a, b** durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale mit positiven  $\delta$ -Werten charakterisiert. Die  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten innerhalb einer  $\text{RhPC}_2$ -Einheit sind kleiner als die zwischen  $\text{RhPC}_2$ -Einheiten.

Ringschluss statt. Dabei entsteht der intakte BABAR-Phos-Ligand **1b**, der von **1a** unter Bildung von **3** vom Rhodiumzentrum verdrängt wird (Schema 2). Dagegen wird bei Umsetzungen von **7b** mit **1b** im Überschuss unter gleichen Bedingungen der analoge Komplex  $[\text{Rh}(\mathbf{1b})_4]^+$  nicht gebildet. In ihren Arbeiten haben Marinetti, Mathey, Nixon et al. gezeigt, dass Metallzentren irreversibel in  $\text{PC}_2$ -Heterocyclen eingeschoben werden.<sup>[6]</sup> Eine reversible Reaktion wurde dagegen bisher nicht beschrieben. Wie der Vergleich der für die isolierten Komplexe **3**, **7a, b** und **9** erhaltenen  $^{31}\text{P}$ -NMR- und UV/Vis-Daten mit denen der oben erwähnten braunroten Reaktionslösungen zeigt, liegen in diesen auch Gleichgewichte zwischen Verbindungen mit intakten BABAR-Phos-Liganden und solchen mit geöffnetem Ring vor. Die bisherigen Ergebnisse zeigen also, dass sowohl in die BABAR-Phos-Liganden **1a** und **1b** Rhodiumzentren reversibel inseriert werden können, wobei **1b** die stabileren Insertions-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **3**, **5**, **7a, b** und **9**.  $J$  in Hz.

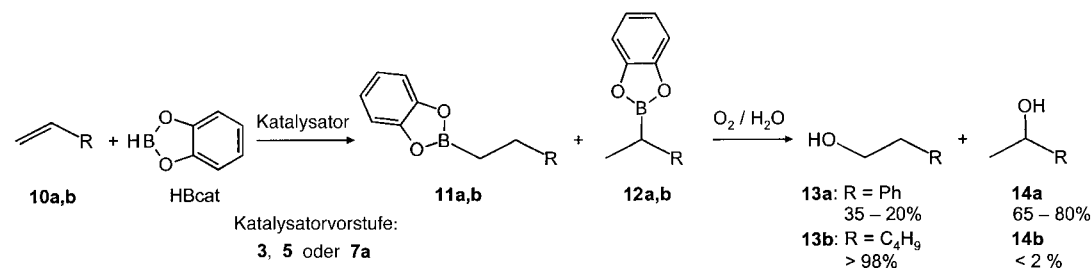
	$\delta(^{103}\text{Rh})$	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^1\text{H})$ PCHCH	$\delta(^{13}\text{C})$ PCHCH	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Schmp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]
<b>3</b>		− 66.9 (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 170$ )	3.05	23.3	382(sh)	> 230 (Zersetzung)
<b>5</b>		44.0 (m, $^1J(\text{Rh1},\text{P1}) = 61$ , $^1J(\text{Rh2},\text{P1}) = 206$ , $^2J_{\text{trans}}(\text{P1A},\text{P1}) = 452$ , $\text{P1}$ ), 7.7 (m, $^1J(\text{Rh2},\text{P1A}) = 55$ , $^1J(\text{Rh1},\text{P1A}) =$ 84, $^2J_{\text{trans}}(\text{P1},\text{P1A}) = 452$ , $\text{P1A}$ )				> 185 (Zersetzung)
<b>7a, b</b>	3308 (Rh1), 2860 (Rh2)	27.6 (m, $^1J(\text{Rh1},\text{P1}) = 53$ , $^1J(\text{Rh2},\text{P1}) = 153$ , $^2J_{\text{trans}}(\text{P1A},\text{P1}) = 443$ , $\text{P1}$ ), 6.6 (m, $^1J(\text{Rh2},\text{P1A}) = 80$ , $^1J(\text{Rh1},\text{P1A}) =$ 83, $^2J_{\text{trans}}(\text{P1},\text{P1A}) = 443$ , $\text{P1A}$ )	3.75 (m, $^2J(\text{P1},\text{H5}) = 21$ , $^1J(\text{P1A},\text{H5}) = 5.6$ , $\text{H5}$ ), 5.98 (d, $^1J(\text{P1},\text{H4}) = 9$ , $\text{H4}$ ), 3.98 (m, $^2J(\text{P1},\text{H5A}) = 12$ , $\text{H5A}$ ), 7.03 (m, $\text{H4A}$ )	18.1 (m, $\text{C5A}$ ), 53.9 (m, $\text{C4A}$ ), 24.2 (m, $\text{C5}$ ), 58.9 (d, $^1J(\text{P1},\text{C4}) = 83$ , $\text{C4}$ )	660	> 176 (Zersetzung)
<b>9</b>		− 143.3 (sept., $^1J(\text{P},\text{F}) = 706$ ), − 60.8 (dt, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 235$ , $^2J_{\text{cis}}(\text{P},\text{P}) = 62$ ), 30.2 (dd, $^2J_{\text{cis}}(\text{P},\text{P}) = 62$ )	2.68 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 4$ )	26.3 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 5$ )	418	> 133 (Zersetzung)

Wenn **7b** mit acht Äquivalenten  $\text{PPh}_3$  in Gegenwart von  $\text{TiPF}_6$ , umgesetzt wird, entsteht nahezu quantitativ der einkernige BABAR-Phos-Komplex **9** (Schema 2). Wahrscheinlich wird im ersten Reaktionsschritt jede  $[\text{RhPC}_2]$ -Gruppe zunächst als  $[(\text{Rh}^{\text{III}}\text{PC}_2)(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Komplex<sup>[6b]</sup> aus **7b** abgespalten. Danach wird durch reduktive P-C-Bindungskupplung der BABAR-Phos-Ligand zurückgebildet ( $\delta(^{31}\text{P})$  von **1b** in **9**: − 60.8,  $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 235$  Hz). Hingegen entsteht wieder der vierkernige Komplex **5** mit metallinsertierten  $[\text{RhPC}_2]$ -Gruppen als Niederschlag, wenn **4** zu einer Acetonitrillösung von **9** gegeben wird (Schema 2). Auch wenn **7b** mit einem achtfachen Überschuss des N-isopropylsubstituierten BABAR-Phos **1a** in Gegenwart von  $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$  reagiert, findet der

produkte gibt. Das Vorliegen von „harten“ Donorliganden führt ebenfalls zur Bildung von Insertionsprodukten, da diese Liganden das Rh-Zentrum in der formalen Oxidationsstufe + 3 stabilisieren.

Die Komplexe **3**, **5** und **7a** wurden als Katalysatorvorstufen für Hydroborierungen untersucht.<sup>[7]</sup> Zu einer Mischung eines Olefins (1-Hexen oder Styrol) und 1–0.01 Mol-% Katalysator in THF wurde eine Lösung von Catecholboran HBcat in THF gegeben (Schema 3).

Alle Katalysatoren sind ähnlich aktiv wie andere Rhodiumkomplexe (Turnover-Frequenz (TOF) mit 0.1 Mol-% **3**: > 30 000  $\text{h}^{-1}$ ). In Reaktionen mit Styrol entspricht das gemessene Verhältnis von 2-Phenylethanol **13a** (35–20 %) zu



Schema 3. Hydroborierungen mit **3**, **5** oder **7b** als Katalysatorvorstufen.

1-Phenylethanol **14a** (65–80 %) dem, das auch mit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  als Katalysator erhalten wurde. Werden **10a** und HBcat erneut zu der dunklen Reaktionslösung gegeben, die  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  enthielt, um einen zweiten Katalysezyklus zu starten, so wird keine katalytische Aktivität mehr beobachtet. Demgegenüber hatte die katalytische Aktivität der BABAR-Phos-Komplexe **3**, **5** und **7a** selbst nach dem fünften Zyklus noch nicht abgenommen. Die Reaktionslösungen veränderten nicht ihre Farbe und durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnten die intakten BABAR-Komplexe nachgewiesen werden.<sup>[8]</sup>

Die BABAR-Phos-Komplexe sind auch unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre stabil und selbst bei 50 °C wird kein Abbau von **3** beobachtet. Dagegen entsteht aus  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  schnell  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ . Diese bemerkenswerte Sauerstoffresistenz lässt es reizvoll und sinnvoll erscheinen, nach Methoden zu suchen, die ein Recycling von BABAR-Phos-Komplexen ermöglichen (z. B. durch Immobilisierung an Trägern oder wenn diese wasserlöslich gemacht werden können).<sup>[9]</sup>

### Experimentelles

**3:** Zu einer Lösung von 200 mg (0.42 mmol)  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+\text{O}_3\text{SCF}_3^-$  in 3 mL THF wurden 477 mg, (1.7 mmol) **1a** gegeben. Das Produkt fällt als hellgelbes, mikrokristallines Pulver aus, das mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen ( $2 \times 1 \text{ mL}$ ) und anschließend im Vakuum getrocknet wurde (Ausbeute 472 mg, 82 %). Kristalle, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden aus einer mit *n*-Hexan übersättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erhalten. Elementaranalyse (%): gef.: C 64.12, H 5.27, N 4.18; ber. für  $\text{C}_{73}\text{H}_{72}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_4\text{RhS}$ : C 64.03, H 5.30, N 4.09.

**5:** 200 mg (0.41 mmol) **4** und 365 mg (0.82 mmol) **1b** wurden in 3 mL MeCN gelöst. Nach ca. 1 h fielen aus der Reaktionslösung tief braunrote Kristalle aus, die abfiltriert, mit MeCN ( $2 \times 1 \text{ mL}$ ) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden (Ausbeute 458 mg, 91 %). Elementaranalyse (%): gef.: C 47.39, H 2.83, Cl 5.95, P 5.10, N 3.60; ber. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{F}_{24}\text{N}_6\text{P}_4\text{Rh}_4$ : C 47.39, H 2.57, Cl 5.83, P 5.09, N 3.45.

**7a, b:** Zu einer Suspension von **5** (200 mg, 0.08 mmol) in MeCN (2 mL) wurden 38 mg (0.15 mmol)  $\text{AgPF}_6$  bzw. 40 mg (0.15 mmol)  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  gegeben. Es entstand eine tief braunrote Lösung, von der ausgefallenes  $\text{AgCl}$  durch Filtration abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde auf etwa ein Zehntel seines Volumens eingeeengt und bei  $-25^\circ\text{C}$  kristallisierten die Produkte als braunrote Rhomben (Ausbeuten: 171 mg, 79 % **7a**; 178 mg, 76 % **7b**). Elementaranalyse (%) für **7a**: gef.: C 44.31, H 2.59, N 5.01; ber. für  $\text{C}_{104}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{F}_{36}\text{N}_{10}\text{P}_6\text{Rh}_4$ : C 44.36, H 2.65, N 4.97.

Eingegangen am 22. Dezember 1999,  
veränderte Fassung am 28. Februar 2000 [Z14445]

17.98168(5),  $b = 18.9535(5)$ ,  $c = 18.5737(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.093(1)^\circ$ ;  $V = 6139.7(3) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 52.74^\circ$ . 45154 Reflexe, davon 12557 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0791$ );  $R_1 = 0.0494$ ,  $wR_2 = 0.0931$  (basierend auf  $F^2$ ) für 772 Parameter und 8201 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen die volle Matrix (gegen  $F^2$ ) mit SHELXTL (Version 5.0) verfeinert. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, Wasserstoffatome auf berechneten Lagen mit Hilfe des Riding-Modells verfeinert. Das Triflat-Ion in **3** wurde als starre Gruppe, die über vier Lagen fehlgeordnet ist, mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Nichtkoordinierende Acetonitrilmoleküle in **7b** wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Eines dieser Moleküle ist über zwei äquivalente Lagen (Besetzungsfaktoren 0.4/0.6) fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-137943 (**3**) und -137942 (**7b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [5] A. Marinetti, F. Mathey, L. Ricard, *Organometallics* **1993**, *12*, 1207.  
[6] a) F. A. Ajulu, P. B. Hitchcock, F. Mathey, R. A. Michelin, J. F. Nixon, A. J. L. Pombeiro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 142; b) F. A. Ajulu, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, F. Mathey, M. F. Meidine, J. F. Nixon, L. Ricard, M. L. Riley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 750; c) S. S. Al Juaid, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, A. Marinetti, F. Mathey, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 905.  
[7] a) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878; b) Übersicht: K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179; c) J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 866, zit. Lit.  
[8] Werden die Komplexe nur mit dem Olefin umgesetzt, so tritt keine Reaktion ein. Der Zusatz von Boran allein ruft eine leichte Farbänderung hervor und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden Signale für den intakten BABAR-Phos-Liganden beobachtet. Wir konnten jedoch bisher kein reines Produkt isolieren.  
[9] Die Alkohole **13a, b** und **14a, b** können auch erhalten werden, wenn Sauerstoff oder Luft durch die Reaktionslösungen geleitet wird. Obwohl die Komplexe **11a, b** und **12a, b** unter  $\text{O}_2$  stabil sind, werden sie in Gegenwart der Organoborane zersetzt. Die Liganden **1a, b** können hingegen unzersetzt zurückgewonnen werden. Diese werden nur beim Aufarbeiten mit alkalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$  zerstört. Wahrscheinlich sind dafür Radikale, die aus Organoboranen und  $\text{O}_2$  gebildet werden (siehe H. J. Brown, M. M. Midland, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4059), oder stark oxidierend wirkende OH-Radikale verantwortlich. Da jedoch die Katalysatoren nach der eigentlich katalysierten Reaktion intakt sind, bietet sich eine Abtrennung vor der Aufarbeitung an.

- [1] a) J. Liedtke, S. Loss, G. Alcaraz, V. Gramlich, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1999**, *110*, 1724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1623; b) J. Liedtke, S. Loss, H. Grützmacher, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 143.  
[2] a) C. Widauer, H. Grützmacher, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, *24*, 2097; b) D. G. Musaev, A. M. Mebel, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10693; c) A. E. Dorigo, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 115.  
[3] a) Irreversible Metallinsertionen in  $(\text{R}_2\text{C})_2\text{X}$ -Ringe (X =  $\text{CR}_2$ ; NR, O): D. Carmichael, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, F. Mathey, L. Ricard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1811. b) Bildung eines Epoxids durch Thermolyse eines 1-Nickela-2-oxacyclobutans: A. Miyashita, J.-y. Ishida, H. Nohira, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2127.  
[4] Kristallstrukturanalysen: **3**: Tetragonal, Raumgruppe  $P4nc$ ;  $a = 16.5970(5)$ ,  $c = 11.7946(3) \text{ \AA}$ ;  $V = 3248.9(2) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 52.72^\circ$ . 21747 Reflexe, davon 3324 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0728$ );  $R_1 = 0.05$ ,  $wR_2 = 0.1232$  (basierend auf  $F^2$ ) für 199 Parameter und 2746 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . **7b**: Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a =$