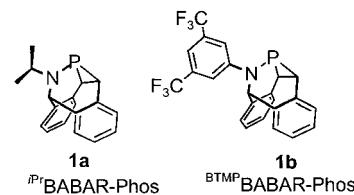


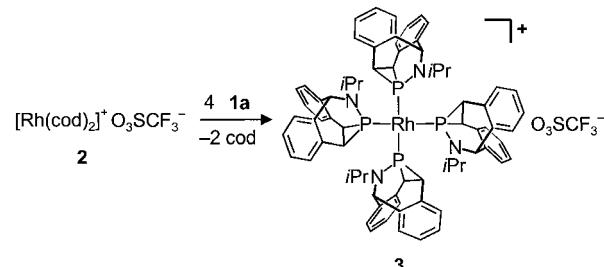
- Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8733–8734; f) Y. Kondo, T. Matsudaira, J. Sato, N. Murata, T. Sakamoto, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 818–820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 736–738; g) T. Harada, T. Katsuhira, D. Hara, Y. Kotani, K. Maejima, R. Kaji, A. Oku, *J. Org. 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*, 3983–3085; 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. Leprétre, 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*, 11681–11692; d) F. Trécourt, G. Breton, V. Bonnet, F. Mongin, F. Marsais, G. Quéguiner, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4339–4342.
- [5] Kristallstrukturen von $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Me}_4\text{Mg}$ und $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]$ (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyleniamin): 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 Magnesat verringert werden. Die Reaktion von *p*-Bromanisol mit 0.6 Äquiv. $n\text{Bu}_3\text{MgLi}$ lieferte nach Zugabe von Propanol 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.^[3f] Dagegen gelang der Br-Mg-Austausch mit einem Trialkylmagnesat auch ohne eine entsprechende aktivierende Gruppe. So bildete sich aus Brombenzol mit $i\text{PrBu}_2\text{MgLi}$ quantitativ das entsprechende Phenylmagnesat, während $i\text{PrMgBr}$ und Brombenzol bei -78°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 übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierungen und Hydroborierungen^[2] interessant.^[1b] 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 Heterocycloplus.^[3]

Für die Synthesen gingen wir von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ **2** ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$), 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}P -NMR-Spektren Signale im positiven (von $\delta = +20$ bis $+100$) und im negativen (von $\delta = -60$ bis -150) δ -Bereich zeigen (vs. 85-proz. H_3PO_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}P -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta(^{31}\text{P}) = -66.9$ ($^1\text{J}(\text{Rh},\text{P}) = 170 \text{ Hz}$). Der Komplex wurde vollständig einschließlich einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) charakterisiert.^[4] Bemerkenswerterweise befindet sich das Rh-Zentrum, das auf einer vierzähligen Drehachse liegt, 0.24 Å oberhalb der Ebene durch die quadratisch angeordneten Phosphorzentren (Winkelsumme an P innerhalb des Ligandengerüsts: 258°). Die Rh-P-Bindungen in **3** (2.276(1) Å) sind etwas kürzer als die in bekannten Rhodium-Phosphiran-Komplexen.^[5]

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}P -NMR-Spektrum angezeigt werden (Signale im positiven und negativen δ -

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)^[1a] werden nicht von 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
Universitätstraße 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.

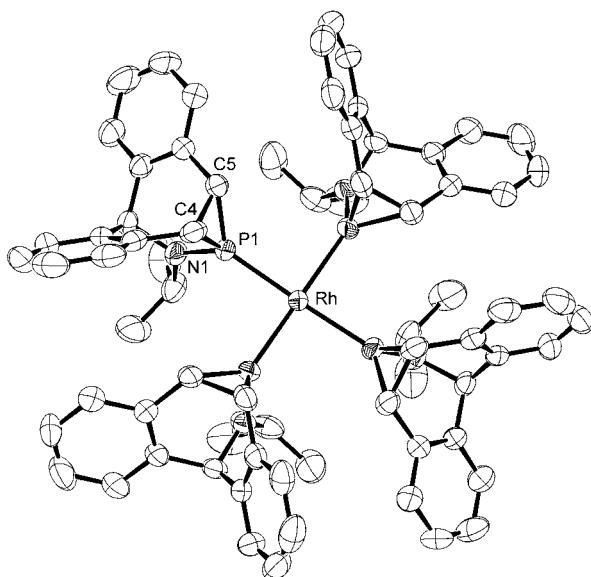
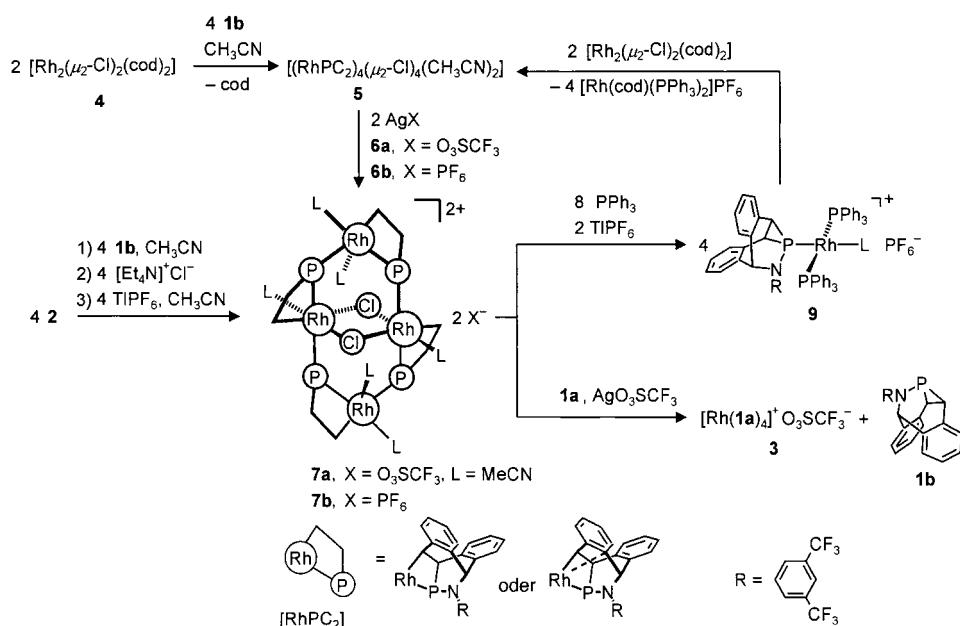


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung des Kations von **3**; Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-P1 2.279(1), P1-N1 1.650(4), P1-C5 1.810(5), P1-C4 1.813(6), P1-C4 1.813(6), C4-C5 1.576(8); P1'-Rh-P1 89.367(8), P1''-Rh-P1 167.91(8), N1-P1-C5 102.2(2), N1-P1-C4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

Bereich). Nur die Reaktion von **4** mit **1b** in Acetonitril führt zu einem Produkt **5** der Formel $C_{96}H_{62}Cl_4F_{24}N_6P_4Rh_4$, 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 ($\lambda_{max} = 660$ 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.^[4]



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

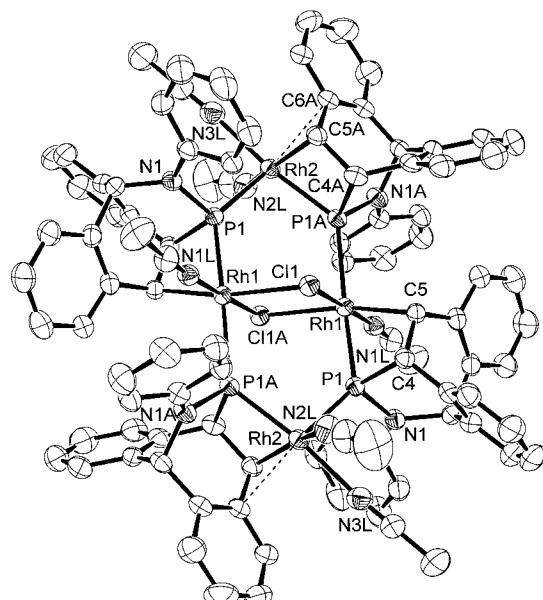


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung des zentrosymmetrischen Kations von **7b**; CF_3 -Gruppen und Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-P1 2.305(1), Rh1-P1A 2.475(1), Rh1-Cl1 2.514(1), Rh1-Cl1A 2.363(1), Rh1-C5 2.131(5), Rh2-P1 2.258(1), Rh2-P1A 2.296(1), Rh2-C5A 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).

Jedes der Rhodiumzentren ist in eine der P-C-Bindungen des PC_2 -Rings des BABAR-Phos-Liganden oxidativ eingeschoben worden. Die so entstandenen $[(RhPC_2)L_n]^{+}$ -Einheiten (Rh PC_2 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 zentrosymmetrischen $Rh_4(\mu_2-P)_4$ -Ring verknüpft. Senkrecht zu diesem ist ein rhombischer $Rh_2(\mu_2-Cl)_2$ -Ring angeordnet. Das Rh1-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Umgebung des Rh2-Zentrums wird am besten durch eine verzerrte quadratisch pyramidalen (5+1)-Koordination mit einer langen Wechselwirkung zu einem Aren-kohlenstoffatom (Rh2-C6A 2.470(5) Å) beschrieben. In Anbetracht der ähnlichen Farben und ^{31}P -NMR-Spektren nehmen wir an, dass **5** wie **7a, b** aufgebaut ist. Vier der Acetonitrilliganden sind dabei durch zwei Chlorzentren so ersetzt, sodass die Cluster intermolekular zu einem Koordinationspolymer verknüpft sind.

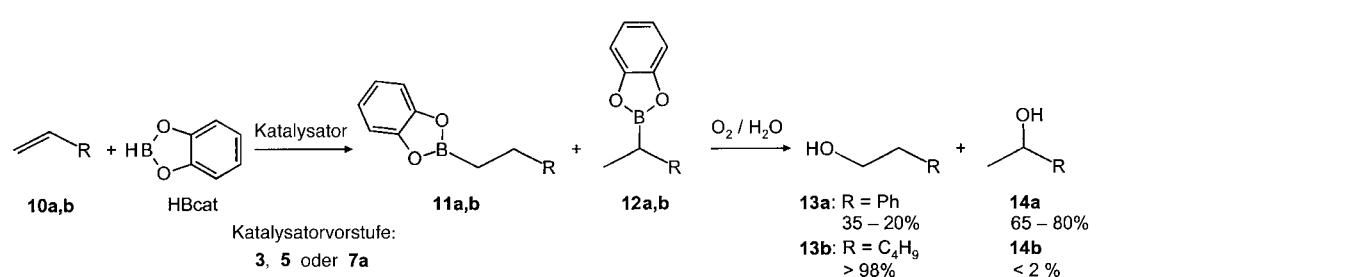
Ein einfaches Experiment erlaubt die Zuordnung der ^{103}Rh - und ^{31}P -NMR-Verschiebungen und gibt einen Einblick in die Reaktivität von **7b**. In einer CH_3CN -Lösung, die 10% CD_3CN enthält, wird ein scharfes Signal, dessen integrierte Intensität 2.7 H entspricht, für den MeCN -Liganden beobachtet, der an Rh1 gebunden ist. Dieser Ligand tauscht nur langsam mit Lösungsmittelmolekülen aus. Mit dieser Information kann mittels ^{103}Rh - ^1H -HMQC-NMR-Spektroskopie das ^{103}Rh -Signal bei $\delta = 3308$ dem Rh1-Kern zugeordnet werden; das Rh2-Signal tritt bei $\delta = 2860$ auf. Die ^{31}P -Signale wurden durch eine Sequenz von ^{31}P - ^1H -COSY- und ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Experimenten zugeordnet und sind in Tabelle 1 aufgelistet. Demnach sind die Insertionsprodukte **5** und **7a, b** durch ^{31}P -NMR-Signale mit positiven δ -Werten charakterisiert. Die $^1\text{J}(\text{Rh}^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten innerhalb einer RhPC_2 -Einheit sind kleiner als die zwischen RhPC_2 -Einheiten.

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

Wenn **7b** mit acht Äquivalenten PPh_3 in Gegenwart von 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 $[(\text{Rh}^{III}\text{PC}_2)(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Komplex^[6b] 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, $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 235$ 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 AgO_3SCF_3 reagiert, findet der

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 $[\text{Rh}(\text{1b})_4]^+$ nicht gebildet. In ihren Arbeiten haben Marinetti, Mathey, Nixon et al. gezeigt, dass Metallzentren irreversibel in PC_2 -Heterocyclen eingeschoben werden.^[6] Eine reversible Reaktion wurde dagegen bisher nicht beschrieben. Wie der Vergleich der für die isolierten Komplexe **3**, **7a, b** und **9** erhaltenen ^{31}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-



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

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}P -NMR-Spektroskopie konnten die intakten BABAR-Komplexe nachgewiesen werden.^[8]

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).^[9]

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 Et_2O gewaschen ($2 \times 1 \text{ mL}$) und anschließend im Vakuum getrocknet wurde (Ausbeute 472 mg, 82 %). Kristalle, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung geeignet sind, wurden aus einer mit *n*-Hexan überschichteten CH_2Cl_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) AgPF_6 bzw. 40 mg (0.15 mmol) AgSO_3CF_3 gegeben. Es entstand eine tief braunrote Lösung, von der ausgefiltertes AgCl durch Filtration abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde auf etwa ein Zehntel seines Volumens eingeengt und bei –25 °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]

- [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 ($\text{X} = \text{CR}_2$; 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 $P4nc$; $a = 16.5970(5)$, $c = 11.7946(3)$ Å; $V = 3248.9(2)$ Å 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 $P2_1/n$; $a =$

17.98168(5), $b = 18.9535(5)$, $c = 18.5737(4)$ Å, $\beta = 104.093(1)^\circ$; $V = 6139.7(3)$ Å 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 Strukturfaktoren) 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}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 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 H_2O_2 zerstört. Wahrscheinlich sind dafür Radikale, die aus Organoboraten und 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.