

- [10] H. Geen, J. J. Titman, J. Gottwald, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 79; J. Gottwald, D. E. Demco, R. Graf, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 314.
- [11] K. Saalwächter, R. Graf, D. E. Demco, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **1999**, 139, 287.
- [12] C. Filip, S. Hafner, I. Schnell, D. E. Demco, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 423.

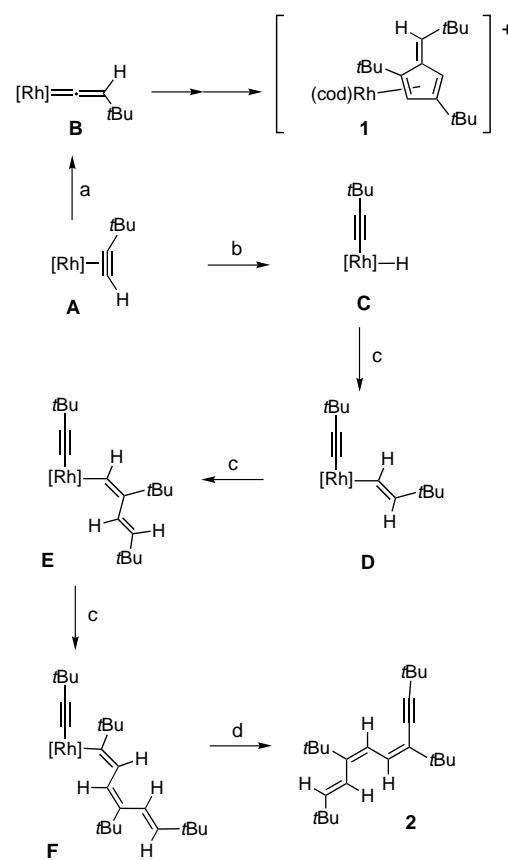
## Rhodium-vermittelte lineare Tetramerisierung und Cyclisierung von 3,3-Dimethylbut-1-in\*\*

Andrew D. Burrows, Michael Green,\* John C. Jeffery, Jason M. Lynam und Mary F. Mahon

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit den frühen Arbeiten von Reppe<sup>[1]</sup> und über die Entwicklung der modernen Organoübergangsmetallchemie<sup>[2]</sup> hinaus besteht ein reges Interesse an den Reaktionen von Alkinen mit Übergangsmetallzentren. Vor wenigen Jahren richtete sich die Aufmerksamkeit sowohl auf lineare Oligomerisierungen<sup>[3-5]</sup> als auch auf die Trimerisierung von Alkinen zu Fulvenen,<sup>[6-8]</sup> potentiellen Synthesebausteinen für substituierte Cyclopentadienyl-Liganden.<sup>[7, 9]</sup>

Wie wir bereits zuvor festgestellt hatten,<sup>[6]</sup> führt die Reaktion von  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) mit  $t\text{BuC}_2\text{H}$  und  $\text{AgPF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  selektiv zum kationischen Fulvenkomplex **1** (Schema 1), aus dem das freie Fulven durch Acetonitril ohne weiteres verdrängt werden konnte. Auf der Suche nach einer katalytischen Variante dieser Reaktion gaben wir  $t\text{BuC}_2\text{H}$  zu einer Dichlormethanlösung des labilen Komplexes  $[\text{Rh}(\text{NCMe})_2(\text{cod})][\text{BF}_4]$ ,<sup>[10]</sup> mußten aber überrascht feststellen, daß bei  $40^\circ\text{C}$  keine Reaktion stattfand. Bei Verwendung von Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel sollte sich hingegen durch Ligandenaustausch der labilere Komplex  $[\text{Rh}(\text{thf})_2(\text{cod})][\text{BF}_4]$  bilden: Die Farbe der Reaktionsmischung wechselte schnell ( $0.5\text{ h}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ) von Gelb nach Tiefrot. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein orangefarbener Feststoff isoliert, der in seinem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale für  $[\text{Rh}(\text{cod})]^+$ -Spezies sowie für ein einfaches organisches Produkt zeigt. Die organische Verbindung wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Diethylether) und Umkristallisieren (Aceton/Ethanol, 1/1) gereinigt, man erhielt Kristalle von **2** in 70 % Ausbeute, die durch MS- und  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen als ein Tetramer von 3,3-Dimethylbut-1-in identifiziert wurden.<sup>[11]</sup> Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup> ergab, daß **2** ein lineares Tetramer ist, das



Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsweg zu dem Trienin **2**.  $[\text{Rh}] = [\text{Rh}(\text{cod})]^+$ . a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; b) THF; c)  $t\text{BuC}_2\text{H}$ ; d)  $-[\text{Rh}(\text{cod})(\text{thf})]^+$ .

spektroskopisch als ein Trienin identifiziert wurde (Schema 1).

Obwohl mehrere Berichte über die Bildung von Eninen,<sup>[3]</sup> Butatrienen<sup>[4]</sup> und Dieninen<sup>[5]</sup> durch metallvermittelte lineare Dimerisierungen und Trimerisierungen von Alkinen vorliegen, ist die regio- und stereoselektive Synthese von **2** das erste Beispiel für eine lineare Tetramerisierung, welche aufgrund ihrer Lösungsmittelabhängigkeit besonders interessant ist.

Vermutlich wird in der Reaktion zwischen  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ ,  $\text{AgPF}_6$  und  $t\text{BuC}_2\text{H}$  in Dichlormethan der  $\eta^2$ -Alkinkomplex **A** (Schema 1) gebildet, welcher sich selektiv in die Vinylidenspezies **B**, eine Vorstufe des Fulvenliganden, umlagert.<sup>[6, 8]</sup> In THF wird jedoch ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen: Der  $\eta^2$ -Alkinkomplex **A** wandelt sich in den Hydridoacetylid-Rhodium(III)-Komplex **C** um,<sup>[13]</sup> wodurch der Weg für die schrittweise „Insertion“<sup>[14, 15]</sup> von  $t\text{BuC}_2\text{H}$  (**C**  $\rightarrow$  **D**  $\rightarrow$  **E**) und die Bildung des Trienins **2** über eine reduktive Eliminierung eingeleitet wird. Jeder dieser Schritte ist hochselektiv und, obwohl im Prinzip sowohl **D** als auch **E** in einer reduktiven Eliminierung ein Enin bzw. ein Dienin bilden könnten, wird der Oligomerisierungsprozeß nur dann durch eine reduktive Eliminierung abgebrochen, wenn das dritte Alkin mit anderer Selektivität<sup>[14]</sup> als die beiden vorherigen Schritte inseriert wird (**E**  $\rightarrow$  **F**).<sup>[16]</sup>

In Kenntnis dieser Sachverhalte scheint der Weg zur Entwicklung eines katalytischen Verfahrens zur Bildung des Trienins **2** klar zu sein. So wurde eine THF-Lösung von  $[\text{Rh}(\text{NCMe})_2(\text{cod})][\text{BF}_4]$  mit 100 Moläquivalenten  $t\text{BuC}_2\text{H}$

[\*] Prof. M. Green, Dr. A. D. Burrows, Dr. J. M. Lynam,

Dr. M. F. Mahon

Department of Chemistry, University of Bath

Claverton Down, Bath BA27AY (Großbritannien)

Fax: (+44) 1225-826-231

E-mail: m.green@bath.ac.uk

Dr. J. C. Jeffery

School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert.

1 h bei 50 °C umgesetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung wechselte schnell von Gelb nach Rot, aber erstaunlicherweise war, wie beim Aufarbeiten festgestellt wurde, nur eine relativ geringe Menge von **2** gebildet worden. In 60 % Ausbeute war jedoch ein neues Produkt entstanden, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Hexan) abgetrennt und gereinigt wurde. Die <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und MS-Daten<sup>[17]</sup> dieser in Kohlenwasserstoffen löslichen Verbindung zeigten, daß es sich um den einkernigen Rhodiumkomplex **3** handelt, der einen cod-Liganden und einen ungewöhnlichen organischen Liganden enthält, der aus vier *t*BuC<sub>2</sub>H-Molekülen gebildet worden war. In diesem Liganden ist eine der *t*Bu-Gruppen in ein CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>-Fragment umgewandelt worden, wobei ein Proton abgespalten wurde, weshalb das Produkt **3** neutral ist. Versuche, die Struktur von **3** durch eine Kristallstrukturanalyse aufzuklären, wurden durch dessen hohe Löslichkeit vereitelt. Die Umsetzung von **3** mit [FeCp<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –78 °C) führte jedoch in einer Ein-Elektronen-Oxidation zu einer kationischen 17e-Spezies. Der Verlust von H<sup>+</sup> aus diesem Intermediat gab den diamagnetischen kationischen Komplex **4**. Eine Röntgenbeugungsuntersuchung<sup>[18]</sup> mit durch Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O erhaltenen Kristallen ergab die in Abbildung 1 dargestellte Struktur des Kations.

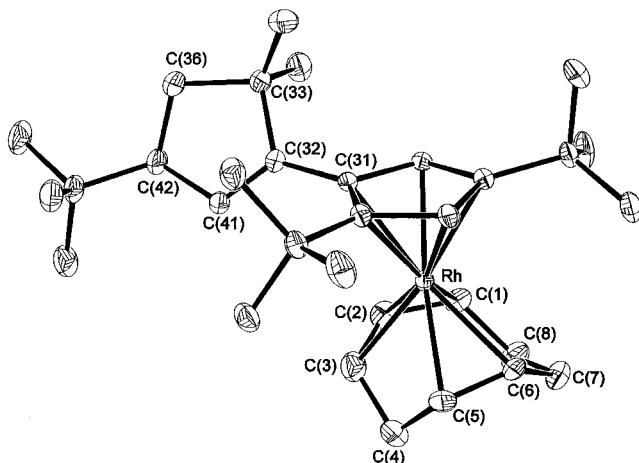
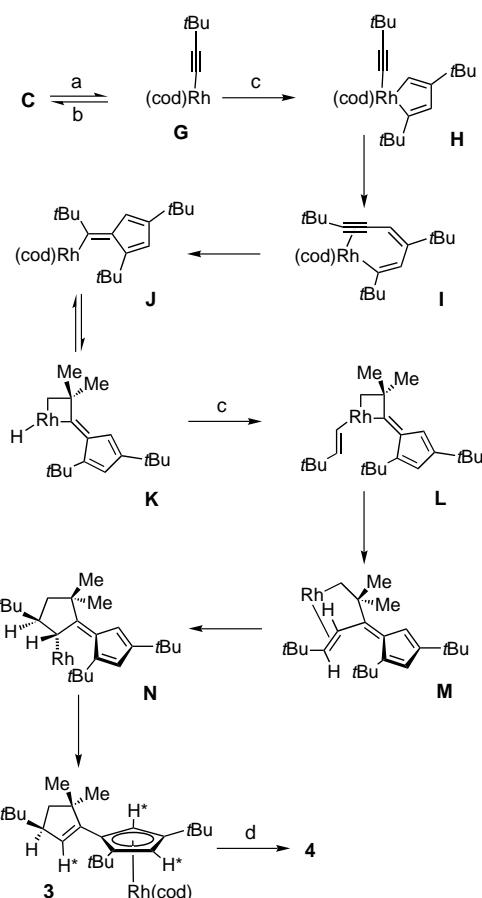


Abbildung 1. Die Struktur von **4** im Kristall (die Wasserstoffatome und das BF<sub>4</sub><sup>–</sup>-Gegenion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh-C(1) 2.182(3), Rh-C(2) 2.143(3), Rh-C(3) 2.303(3), Rh-C(5) 2.228(3), Rh-C(6) 2.222(3), C(31)–C(32) 1.484(4), C(32)–C(41) 1.333(3), C(32)–C(33) 1.542(4), C(33)–C(36) 1.547(4), C(36)–C(42) 1.540(4), C(41)–C(42) 1.507(4).

Der Komplex **4** enthält zwei verknüpfte C<sub>5</sub>-Ringe und ist durch einen bisher nicht beobachteten Typ von Alkin-Kupplung entstanden.

Der Vergleich der NMR-Daten von **3** und dem Kation von **4** zeigt klar, daß die Redoxreaktion nur den 1,5-Cyclooctadienliganden betrifft, der in ein En- $\eta^3$ -allyl-System umgewandelt wurde.<sup>[19]</sup> Daher ist es sinnvoll, ausgehend von der eindeutig aufgeklärten Struktur von **3** (Schema 2), einen entsprechenden Reaktionsweg zu diesem neuartigen Produkt ins Auge zu fassen. In Übereinstimmung mit dem in Schema 1 dargestellten Reaktionsweg liefert die Reaktion in THF bei geringen Konzentrationen von *t*BuC<sub>2</sub>D das Trienin **2**, in welchem nur die Vinyl-CH-Gruppen durch CD ersetzt wor-



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionsweg zum Komplex **3** in THF. a) –H<sup>+</sup>; b) +H<sup>+</sup>; c) *t*BuC<sub>2</sub>H; d) [FeCp<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]; die cod-Liganden wurden der Übersichtlichkeit wegen in **K**–**N** weggelassen.

den sind. Bei hohen *t*BuC<sub>2</sub>D-Konzentrationen hingegen, wenn die katalytische Reaktion wegen der Bildung des neutralen Komplexes **3** abbricht, werden Deuterium-Atome in die drei in Schema 2 jeweils mit einem Stern markierten Positionen von **3** eingebaut. Dies deutet darauf hin, daß ein terminales Alkin-Wasserstoffatom abgespalten wird.

Die Bildung von **3** und die Deuterium-Markierungsexperimente können dadurch erklärt werden, daß das Hydridoacetylid **C** im basischen Lösungsmittel THF reversibel zum neutralen Komplex **G** (Schema 2) deprotoniert wird, der vermutlich durch Koordination von THF stabilisiert wird. Bei hohen Alkinkonzentrationen kann **G** durch *t*BuC<sub>2</sub>H unter Bildung des Rhodiacyclopentadiens **H** abgefangen werden, wodurch das Rhodium aus dem Trienin-Bildungsprozeß entfernt wird. Einmal gebildet, sollte **H** in einer reduktiven Eliminierung zum Alkinkomplexes **I** reagieren, der das Derivat **J** mit  $\sigma$ -gebundenen Fulven ergibt. Wegen der Nähe des  $\alpha$ -*t*Bu-Substituenten zum Rhodiumzentrum sollte aus **J** in einer Folge von raschen C-H-Aktivierungsreaktionen über die Intermediate **L**, **M** und **N** der Komplex **3** entstehen.

Es handelt sich hierbei um die erste Reaktion dieser Art, und es ist besonders interessant, daß der Verlauf der Reaktion zwischen einem postulierten [Rh(cod)]<sup>+</sup>-Fragment und *t*BuC<sub>2</sub>H sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Alkin-Konzentration abhängt. In einer ersten Studie mit dem

analogen Komplex, in dem der cod-Ligand durch Norbornadien ersetzt ist, fanden wir ebenfalls keinen Hinweis für die Bildung eines Norbornadien-substituierten Analogons von **3**, obwohl auch hier das Trienin **2** gebildet wird. Diese Beobachtung hat interessante Konsequenzen für die Entwicklung eines katalytischen Verfahrens zur Synthese des Trienins.

Eingegangen am 19. Mai 1999 [Z13445]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3043–3045

**Stichwörter:** Alkine · C-C-Kupplungen · Cyclisierungen · Oligomerisierungen · Rhodium

- [1] W. Reppe, N. von Kutepow, A. Magin, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 717–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 727–733.
- [2] Übersichtsartikel: a) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–556; b) J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1–100; c) N. E. Schore in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1129–1162; d) G. G. Melikyan, K. M. Nicholas in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 99–138.
- [3] a) C. Bianchini, P. Innocenti, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, P. Zanotto, *Organometallics* **1990**, *9*, 2514–2522; b) M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377–1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315–1318; c) C. Bianchini, P. Frediani, D. Masi, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Organometallics* **1994**, *13*, 4616–4632; d) H. Werner, M. Schäfer, J. Wolf, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 213–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 191–194.
- [4] a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Kumegawa, T. Satoh, J. Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9604–9610; b) R. Wiedemann, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1359–1361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1244–1246.
- [5] H.-F. Klein, M. Mager, S. Isringhausen-Bley, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Organometallics* **1992**, *11*, 3174–3175.
- [6] G. Moran, M. Green, A. G. Orpen, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, C15–C20.
- [7] E. S. Johnson, G. J. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11086–11087.
- [8] J. M. O'Connor, K. Hübner, R. Merwin, P. K. Gantzel, B. S. Fong, M. Adams, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3631–3632.
- [9] T. A. Mobley, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3253–3254.
- [10] M. Green, T. A. Kue, S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2334–2337.
- [11] **2**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.08 (s, 9H; CMe<sub>3</sub>), 1.10 (s, 9H; CMe<sub>3</sub>), 1.12 (s, 9H; CMe<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9H; CMe<sub>3</sub>), 5.61 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 1H; CH), 5.85 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 1H; CH), 6.57 (d, <sup>3</sup>J = 10.8 Hz, 1H; CH), 6.62 (d, <sup>3</sup>J = 10.8 Hz, 1H; CH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.3 (CMe<sub>3</sub>), 29.4 (CMe<sub>3</sub>), 29.5 (CMe<sub>3</sub>), 29.6 (CMe<sub>3</sub>), 31.3 (CMe<sub>3</sub>), 33.6 (CMe<sub>3</sub>), 35.7 (CMe<sub>3</sub>), 36.1 (CMe<sub>3</sub>), 77.1 (C≡C), 106.4 (C≡C), 121.1 (=CH), 121.3 (=CH), 129.0 (=CH), 132.6 (=CtBu), 147.6 (=CH), 151.1 (=CtBu); EI-MS: *m/z*: 328.3 [M<sup>+</sup>], 271.3 [M<sup>+</sup> – CMe<sub>3</sub>], 215.2 [M<sup>+</sup> – 2CMe<sub>3</sub>].
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2**, C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>:  $M_r$  = 328.56, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*,  $a$  = 10.001(3),  $b$  = 12.231(3),  $c$  = 10.237(3) Å,  $\beta$  = 113.55(2)°,  $V$  = 1147.9(6) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\mu$  = 0.052 mm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen 0.25 × 0.25 × 0.2 mm.  $2\theta_{\max}$  = 50°, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 0.71069 Å),  $T$  = 170(2) K, 2181 gemessene Reflexe, von denen 2016 unabhängig sind und 1058 beobachtet wurden mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden durchgeführt und die Struktur durch Direkte Methoden (SHELXL86) mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren gelöst (SHELXL93), Verfeinerung gegen  $F^2$ : 115 Parameter,  $R_1$  = 0.1111,  $wR_2$  = 0.3159. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Hälfte des Trienins und dem um ein Inversionszentrum erzeugten Rest, daher gibt es zwischen den terminalen Doppel- und Dreifachbindungen eine Fehlordnung.<sup>[20]</sup>
- [13] Es ist ebenso möglich, daß der Vinylidenkomplex **B** über den Hydridoacetylidkomplex **C** gebildet wird.
- [14] A. M. La Pointe, M. Brookhart, *Organometallics* **1998**, *17*, 1530–1537. In dieser Studie zur Reaktion von Alkinen mit den kationischen Komplexen [(N–N)Pd(CH<sub>3</sub>)L][BAR<sub>4</sub>] (N–N = Phenanthrolin oder Diimin, L = Et<sub>2</sub>O oder MeCN, Ar<sup>1</sup> = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) wird die Regiochemie des „Insertions“-Schrittes auf die sterischen Anforderungen sowohl des Metallzentrums als auch des Alkins zurückgeführt. Es wurde darüber hinaus berichtet, daß bei Verwendung des Alkins im Überschuß eine Palladiumtrienspezies entsteht, die in einer intramolekularen Cyclisierung zu einem 5-Ethyliden-2-cyclopenten-1-yl-Komplex reagiert. Zwar ist eine entsprechende intramolekulare Cyclisierung des Rhodiumtriens **F** (Schema 1) nicht auszuschließen, doch eröffnet solch ein Prozeß keinen Zugang zum Fulvenkomplex **1**.
- [15] M. Etienne, R. Mathieu, B. Donnadieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3218–3228, zit. Lit.
- [16] Auch bei dem von Klein und Mitarbeitern<sup>[5]</sup> untersuchten Cobalsystem wird der Oligomerisierungsprozeß durch Umkehr der Regiochemie der Insertion eines monosubstituierten Alkins (PhC<sub>2</sub>H) beendet. Im Unterschied zum Rhodiumsystem jedoch tritt dies früher im Oligomerisierungsprozeß ein.
- [17] Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten für **3** deuten auf das Vorliegen von drei Verbindungen im ungefahrenen Verhältnis 8:2:1 hin. Die Tatsache, daß alle drei Spezies nahezu identische NMR-Spektren aufweisen, legt nahe, daß sie alle Stereoisomere derselben Spezies waren. Demgegenüber spricht das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** für die Anwesenheit nur eines Stereoisomers. NMR-Daten für das Hauptstereoisomer von **3**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.85 (s, 9H; CMe<sub>3</sub>), 0.89 (s, 3H; CMe<sub>2</sub>), 1.01 (s, 3H; CMe<sub>2</sub>), 1.19 (s, 9H; CMe<sub>3</sub>), 1.21 (s, 9H; CMe<sub>3</sub>), 1.45 (dd, <sup>2</sup>J = 11.7, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1H), 1.67 (dd, <sup>2</sup>J = 11.7, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 1H), 1.73 (m, 2H; cod-CH<sub>2</sub>), 1.98 (m, 2H; cod-CH<sub>2</sub>), 2.08 (m, 2H; cod-CH<sub>2</sub>), 2.18 (m, 2H; cod-CH<sub>2</sub>), 2.54 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>3</sup>J = 6.3, <sup>3</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 3.58 (m, 2H; cod-CH<sub>2</sub>), 3.83 (m, 2H; cod-CH<sub>2</sub>), 4.28 (d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1H; Cp), 4.50 (d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1H; Cp), 5.80 (d, 1.5 Hz, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 27.2 (s; CMe<sub>2</sub>), 27.9 (s; CMe<sub>3</sub>), 28.5 (s; CMe<sub>2</sub>), 31.6 (s; cod-CH<sub>2</sub>), 32.3 (s; CMe<sub>3</sub>), 33.4 (s; CMe<sub>3</sub>), 33.5 (s; cod-CH<sub>2</sub>), 44.5 (s; CH<sub>2</sub>), 47.4 (s; CMe<sub>2</sub>), 53.8 (s; CHtBu), 63.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14.4 Hz; cod-CH), 66.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14.4 Hz; cod-CH), 80.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 3.3 Hz; Cp-CH), 81.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 4.4 Hz; Cp-CH), 101.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 4.4 Hz; Cp-CC), 116.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 4.4 Hz; Cp-CC), 117.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 3.3 Hz; Cp-CC), 133.8 (s; CH=C), 146.8 (s; CH=C); FAB-MS von **3**: *m/z*: 538.2 [M<sup>+</sup>], 481.1 [M<sup>+</sup> – CMe<sub>3</sub>].
- [18] Kristallstrukturanalyse von **4**, C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>BF<sub>4</sub>Rh:  $M$  = 624.44, triklin, Raumgruppe *P*1,  $a$  = 8.931(2),  $b$  = 9.389(2),  $c$  = 20.404(9) Å,  $\alpha$  = 103.12(3),  $\beta$  = 90.14(3),  $\gamma$  = 110.72(2)°,  $V$  = 1552.1(8) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\mu$  = 0.593 mm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen 0.40 × 0.20 × 0.05 mm.  $2\theta_{\max}$  = 55°, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å),  $T$  = 173(2) K, 16005 gemessene Reflexe, von denen 7020 unabhängig sind ( $R_{\text{int}}$  = 0.0332) und beobachtet wurden. Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$ : 382 Parameter.  $R_1$  = 0.0361,  $wR_2$  = 0.0807.<sup>[20]</sup> NMR-Daten von **4**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.91 (s, 9H; CMe<sub>3</sub>), 1.05 (s, 3H; CMe<sub>2</sub>), 1.26 (s, 3H; CMe<sub>2</sub>), 1.33 (s, 9H; CMe<sub>3</sub>), 1.34 (s, 9H; CMe<sub>3</sub>), 1.59 (dd, <sup>2</sup>J = 11.8, <sup>3</sup>J = 10.8 Hz, 1H), 1.80 (dd, <sup>2</sup>J = 11.8, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 1H), 2.29 (m), 2.55 (m), 2.74 (dd, <sup>3</sup>J = 10.8, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 1H), 2.88 (m), 3.32 (m), 3.83 (m), 4.59 (m), 4.71 (m), 5.04 (m), 5.23 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H; Cp), 5.46 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H; Cp), 5.85 (m), 6.01 (d, <sup>3</sup>J < 1 Hz, 1H).
- [19] Eine ähnliche Reaktion trat bei Umsetzung von [Rh(cod)Cp] mit Ein-Elektronen-Oxidationsmitteln auf: M. D. Kitchen, Dissertation, University of Bristol, **1978**; N. G. Connelly, persönliche Mitteilung.
- [20] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-118903 (**2**) und -118904 (**4**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).