

η^1 -AllylligandenErste Röntgenstrukturanalysen von Rhodium(III)- η^1 -Allyl-Komplexen und ein plausibler Mechanismus für allylische Isomerisierungsreaktionen**

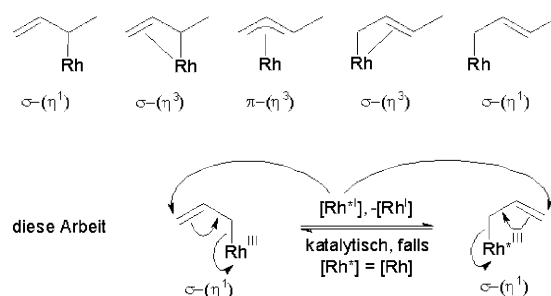
Barbara Wucher, Michael Moser, Stephanie A. Schumacher, Frank Rominger und Doris Kunz*

Professor Werner Tochtermann zum 75. Geburtstag gewidmet

Die allylische Alkylierung ist eine wichtige Reaktion in der organischen Synthese und wird durch eine Vielzahl an Übergangsmetallkomplexen katalysiert.^[1] Ihre Regioselektivität ist sowohl von der Art des Metalls als auch von den Liganden abhängig. Nach oxidativer Addition des Allylfragments an den Katalysator wird, insbesondere bei der palladiumkatalysierten Variante, ein η^3 -Allylfragment als reaktives Intermediat angenommen, das η^3 - η^1 - η^3 -Umlagerungsreaktionen eingeht.^[2] Rhodium-^[3–6] und eisenkatalysierte allylische Alkylierungen^[7] sind von großem Interesse, da in vielen Fällen das *ipso*-Substitutionsprodukt als Hauptisomer erhalten wurde. Eine mögliche Erklärung für diese Regioselektivität und die Übertragung der Enantioselectivität würde ein σ -Allylintermediat mit schwacher π -Koordination liefern (Schema 1 oben). Als Grund für die Abnahme der Enantioselectivität wird eine η^1 -Koordination diskutiert, in der eine ungehinderte Rotation um die Rh-C-Bindung möglich ist, und die Abnahme der Regioselektivität wird mit einer σ - π - σ -Isomerisierung erklärt.^[7a] Allerdings wurde bislang kein struktureller Beweis für einen Rh(η^1 -allyl)-Komplex veröffentlicht, obwohl ein derartiger Koordinationsmodus für Rhodium-Komplexe bereits seit längerem NMR-spektroskopisch identifiziert ist.^[8]

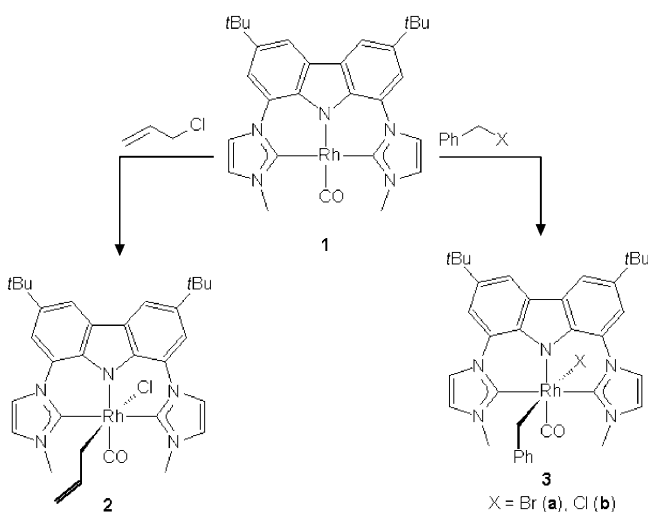
Kürzlich haben wir über den stark nucleophilen Rh^I-Carbonylkomplex **1** berichtet, der einen auf Carbazol basierenden Pinzetten-Liganden mit zwei N-heterocyclischen Carbeneinheiten (bimca) trägt.^[9] Wegen der ausgeprägten Elektronendonoreigenschaften des bimca-Liganden verläuft die oxidative Addition (S_N2 -Mechanismus) von Methyljodid extrem schnell.

Zur weiteren Charakterisierung der Reaktivität von **1** wurde der Komplex mit Allylhalogeniden umgesetzt. Mit Allylchlorid oder Benzylbromid entstand innerhalb von 0.5 h bei Raumtemperatur der Rh^{III}(allyl)-Komplex **2** bzw. der



Schema 1. Zwei mögliche Reaktionswege der Isomerisierung von Allylliganden. Zusätzlich zum etablierten σ - π - σ -Mechanismus unter Beteiligung eines η^3 -Intermediats (oben) ist auch eine metallkatalysierte Isomerisierung vorstellbar (unten).

Rh^{III}(benzyl)-Komplex **3a** (Schema 2). Die ebenfalls untersuchte Reaktion mit Benzylchlorid (Bildung von **3b**) ist deutlich langsamer als die mit Allylchlorid, was einen S_N2' -Mechanismus für die Reaktion mit Allylhalogeniden und einen S_N2 -Mechanismus für die Reaktion mit Benzylhalogeniden nahelegt. Die ¹H-NMR-Signale des Rh(allyl)-Komplexes **2** sprechen eindeutig für einen η^1 -Bindungsmodus der Allyleinheit: ein Multiplett bei $\delta = 5.09$ ppm (1H) und zwei Dubletts bei $\delta = 4.10$ (1H) und 4.02 ppm (1H) mit ³J_{HH}-Kopplungskonstanten von 10.0 Hz (*cis*) und 16.5 Hz (*trans*)



Schema 2. Die Reaktion von **1** mit Allyl- und Benzylhalogeniden liefert die Komplexe **2** bzw. **3a,b** mit η^1 -Koordination.

[*] B. Wucher, Dr. M. Moser, S. A. Schumacher, Dr. F. Rominger, Priv.-Doz. Dr. D. Kunz
Organisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, INF 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4885
E-Mail: doris.kunz@oci.uni-heidelberg.de

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Emmy-Noether-Programm, KU-1437-2/3, SFB 623 und Graduiertenkolleg 850) für die finanzielle Förderung sowie Prof. Dr. P. Hofmann für die großzügige Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805899> zu finden.

für die Protonen der Doppelbindung. Das Signal der Methylenprotonen bei $\delta = 1.58$ ppm (2H) ist vom *tert*-Butyl-Signal überdeckt, konnte aber durch ein ^1H , ^{13}C -NMR-Korrelationsexperiment identifiziert werden. In CD_3CN sind die Signale getrennt, und das Methylen-Signal wird als Dublett von Dubletts bei $\delta = 1.59$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{RhH}} = 2.5$ und $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz detektiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind das Signal des Methylenkohlenstoffatoms bei $\delta = 21.8$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{RhC}} = 19.4$ Hz und die zwei Singulets der Doppelbindungskohlenstoffatome bei $\delta = 118.9$ und 145.5 ppm charakteristisch für einen η^1 -Bindungsmodus des Allylsubstituenten.^[10] Die Röntgenstrukturanalyse von **2** bestätigt diesen äußerst seltenen Koordinationsmodus des Allylliganden (Abbildung 1 links);

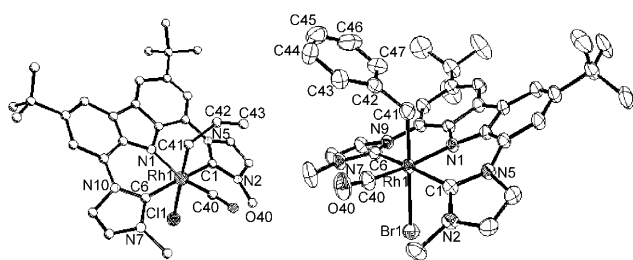


Abbildung 1. Molekülstrukturen des η^1 -Allylkomplexes **2** (links) und des η^1 -Benzylkomplexes **3a** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Komplex **3a**: Rh1-Br1 2.6827(5), Rh1-C1 2.068(3), Rh1-C6 2.083(3), Rh-C40 1.855(4), C40-O40 1.138(4), Rh1-C41 2.120(4), C41-C42 1.480(5), C42-C43 1.387(5), C43-C44 1.393(7), C44-C45 1.367(8), C45-C46 1.357(8), C46-C47 1.377(6), C42-C47 1.384(5); Rh1-C40-O40 171.3(4), N2-C1-N5 103.9(3), N7-C6-N9 103.6(3).

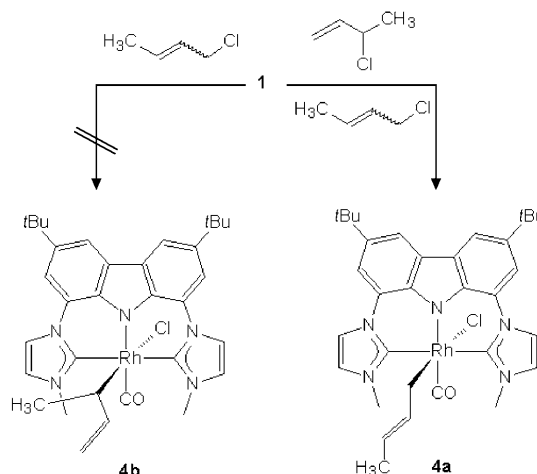
damit wurde unseres Wissens die erste Molekülstruktur eines $\text{Rh}(\eta^1\text{-allyl})$ -Komplexes aufgeklärt.^[10] Allerdings kann aufgrund der geringen Qualität der Strukturanalyse nur ein sichere Aussage über die Konnektivitäten, nicht aber über die Bindungslängen getroffen werden.

Auch beim $\text{Rh}(\text{benzyl})$ -Komplex **3a** ist der η^1 -Koordinationsmodus bevorzugt, was aus dem ^1H -NMR-Spektrum anhand des breiten Singulets der Methylenprotonen bei $\delta = 2.51$, einem Dublett bei $\delta = 5.98$ ppm (*o*-Ph) und zwei Triplets bei $\delta = 6.53$ (*m*-Ph) und 6.70 ppm (*p*-Ph) mit einer Kopplungskonstante von jeweils 7.4 Hz abgeleitet werden kann. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird dies durch das Signal des Methylenkohlenstoffatoms bei $\delta = 24.4$ ppm mit einer direkten Rh-C-Kopplungskonstante von 20.4 Hz bestätigt. Den Beweis für den η^1 -Benzyl-Koordinationsmodus erbrachte eine Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1 rechts).^[11] In **3a** liegt ein oktaedrisch koordiniertes Rh-Zentralatom mit *trans*-ständigen Benzyl- und Bromliganden vor. Der Benzylring ist zu einer Seite des Moleküls gedreht, was für eine ungehinderte Rotation um die Rh-C-Bindung in Lösung spricht. Der Rh1-C41-Abstand beträgt $2.120(4)$ Å, ein typischer Wert für eine $\text{Rh-C}_{\text{sp}^3}$ -Bindung. Die C41-C42-Bindung von $1.480(5)$ Å ist charakteristisch für eine $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Bindung ohne Einfluss von η^3 -Allylmesomerie. Der aromatische Ring enthält ein delokalisiertes π -System und zeigt typische Bindungslängen zwischen $1.357(8)$ und $1.393(7)$ Å. Der Carbonylligand ist aus

der *bimca*-Ebene in Richtung des Benzyliganden ($\text{N1-Rh-C40} = 170.32(14)^\circ$ und $\text{Rh-C40-O40} = 171.3(4)^\circ$) hinausgedrückt.

Komplex **2** zeigt auch nach fünfstündigem Erhitzen auf 75°C weder CO-Abspaltung unter Bildung des η^3 -Allylkomplexes noch eine CO-Insertion in die Rh-Allyl- σ -Bindung.

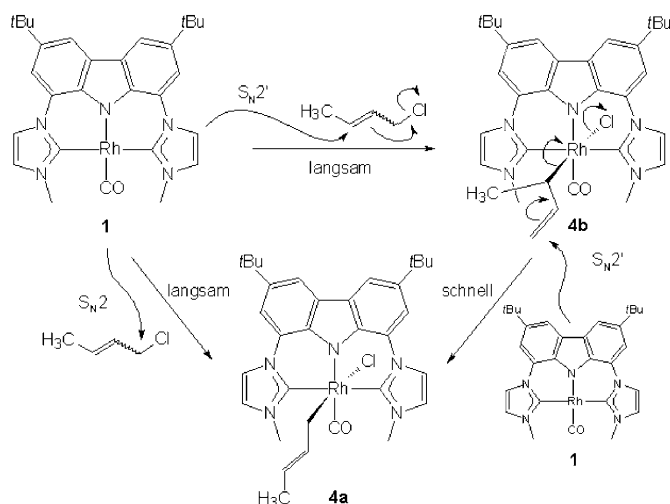
Aufgrund des besonderen η^1 -Koordinationsmodus sollte die Reaktion von **1** mit 3-Chlor-1-buten ausschließlich zum η^1 -Allylkomplex **4a** mit innerer Doppelbindung führen. Dagegen sollte die Reaktion mit 1-Chlor-2-buten (Crotylchlorid) den η^1 -Allylkomplex **4b** mit terminaler Doppelbindung liefern (Schema 3). Im ersten Fall wurde tatsächlich Komplex **4a**



Schema 3. Die Umsetzung von **1** mit 3-Chlor-1-buten und 1-Chlor-2-buten liefert in beiden Fällen ausschließlich Komplex **4a**.

erhalten, der sicherlich durch einen $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus entstanden ist. Die Doppelbindung zeigt ein *E/Z*-Verhältnis von 5:1. Doch auch im zweiten Fall wurde ausschließlich Komplex **4a**, ebenfalls in einem *E/Z*-Verhältnis von 5:1, gebildet (1-Chlor-2-buten wurde bereits als *E/Z*-Mischung von 5:1 eingesetzt). Die Bildung von **4b** mit terminaler Doppelbindung konnte hingegen nicht beobachtet werden.

Als Erklärung für dieses unerwartete Ergebnis kommen drei Reaktionspfade in Frage. Der erste könnte über eine Dissoziation des CO-Liganden unter Bildung eines η^3 -Allyl-isomers mit anschließender Isomerisierung zum η^1 -Isomer und Reassoziierung des CO-Liganden verlaufen. Da das η^3 -Isomer jedoch weder nach Bestrahlung mit Licht noch bei erhöhten Temperaturen beobachtet werden konnte, ist dieser Weg eher unwahrscheinlich. Eine andere Möglichkeit wäre, dass 1-Chlor-2-buten über einen $\text{S}_{\text{N}}2$ - und nicht über einen $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus reagiert (Schema 4). In der Tat ist die Reaktion mit 1-Chlor-2-buten langsamer als die mit 3-Chlor-1-buten, was jedoch für die Reaktion einer inneren gegenüber der einer terminalen allylischen Doppelbindung aus sterischen, wie auch aus elektronischen Gründen zu erwarten ist. Allerdings ist diese Reaktion immer noch schneller als die von Komplex **1** mit Benzylchlorid, die nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus abläuft, während bei einer typischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion Benzylchlorid dreimal schneller als Allylchlorid reagieren sollte.^[12] Aus diesem Grund nahmen wir an, dass der stark



Schema 4. Mögliche Reaktionspfade zur Bildung des η^1 -Allylkomplexes **4a** führen entweder über einen S_N2 -Mechanismus oder über eine zweifache S_N2' -Reaktion mit **4b** als Intermediat.

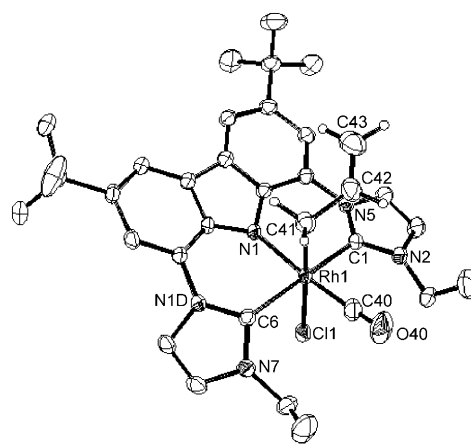
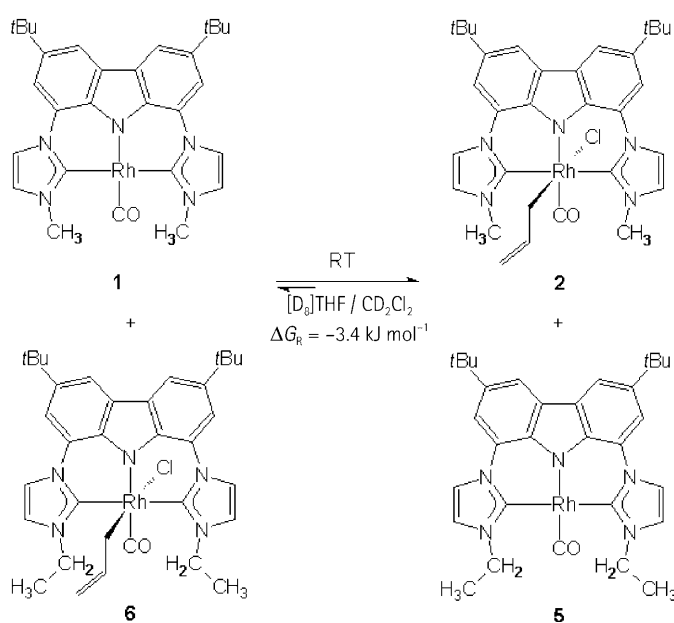


Abbildung 2. Molekülstruktur des η^1 -Allylkomplexes **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-Cl1 2.5463(6), Rh1-Cl1 2.082(2), Rh1-C6 2.075(2), Rh1-C40 1.851(3), C40-O40 1.137(3), Rh1-C41 2.132(2), C41-C42 1.475(4), C42-C43 1.319(5); N1-Rh1-C40 167.66(10), Rh1-C40-O40 170.8(3), N2-C1-N5 103.47(19), N7-C6-N10 103.73(19).

nucleophile [Rh(bimca)(CO)]-Komplex **1** mit dem in situ gebildeten η^1 -Allylkomplex **4b** nach einem S_N2' -Mechanismus reagieren könnte. Dies würde letztlich zum thermodynamisch günstigeren Produkt **4a** mit innerer Doppelbindung führen.

Ob dieser dritte Reaktionspfad tatsächlich in Betracht zu ziehen ist, wurde anhand eines Kreuzexperiments geprüft. Hierfür wurde der Komplex $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Et}})\text{CO}]$ (**5**)^[11] hergestellt, der an den Imidazoleinheiten *N*-Ethyl- statt *N*-Methylsubstituenten trägt. Komplex **5** wurde mit Allylchlorid zum η^1 -Allylkomplex **6** umgesetzt, wobei die Synthese genauso problemlos wie im Fall von Komplex **2** verlief. Es gelang erneut, den η^1 -Koordinationsmodus des Allylliganden sowohl NMR-spektroskopisch (Signal bei $\delta = 1.67$ (überlagert vom Ethylsignal), zwei Dubletts bei $\delta = 4.06$ ($^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz) und 4.14 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz) und ein Multiplett bei $\delta = 5.18$ ppm) zu belegen als auch durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2).^[11] Die Rh-C41-Bindungslänge beträgt 2.132(2) Å, und die σ -Allyleinheit wird eindeutig durch eine Einfach- (1.475(4) Å, C41-C42) und eine Doppelbindung (1.319(5) Å, C42-C43) bestätigt. Wie bei den Allyl- und Benzylkomplexen **2** bzw. **3a** ist der Allylligand nicht symmetrisch angeordnet, sondern zu einer Seite des Komplexes geneigt.

Das Kreuzexperiment wurde durch Zugabe von einem Äquivalent **1** zu einer Lösung von **6** in einer 3:2-Mischung aus $[D_8]THF$ und CD_2Cl_2 durchgeführt (Schema 5). Nach 30 min zeigt das 1H -NMR-Spektrum die Signale der Komplexe **1**, **6**, **2** und **5** im Verhältnis 1:1:2:2. Dies bedeutet, dass $2/3$ der Allylliganden von Komplex **6** auf Komplex **1** unter Bildung von **2** und **5** übertragen wurden. Auch nach 5 h hat sich das Verhältnis der Komplexe in der Reaktionsmischung nicht geändert. Um das Verhältnis im thermodynamischen Gleichgewicht zu prüfen, wurde außerdem Komplex **2** mit einem Äquivalent **5** umgesetzt. Das zugehörige Spektrum zeigt die Bildung von **1** und **6**, wobei das Verhältnis von **1**:**6**:**2**:**5** ebenfalls 1:1:2:2 war.



Scheme 5. Beim Kreuzexperiment zwischen dem Rh^I-Komplex **1** und dem Rh^{III}-Komplex **6** entstehen die Komplexe **2** und **5** durch Übertragung des Allylliganden von **6** auf **1**. Ausgehend von **2** und **5** wird das gleiche 1:6:2:5-Verhältnis erhalten, was auf ein schnelle Gleichgewichtseinstellung bei dieser Reaktion hindeutet.

DFT-Rechnungen^[13] bestätigen die höhere Stabilität der Produkte **2** und **5** mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta G_{\text{R}}(\text{theor}) = -8.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, die den experimentellen Wert von $\Delta G_{\text{R}} = -3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (siehe Schema 5) innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut wiedergibt. Aus dem theoretischen Wert für die Reaktionsenthalpie folgt eine Gleichgewichtskonstante von $K = 32$ und ein Verhältnis von 1:1.5:7.5:7, was das experimentell bestimmte Verhältnis bestätigt.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass in der Rh-katalysierten allylischen Alkylierung eine η^1, η^1 -Allylisomerisierung nicht

notwendigerweise über ein η^3 -Allylintermediat verlaufen muss (siehe Schema 1 oben). Eine intermolekulare S_N2' -Metalltransferreaktion^[14] kann auftreten, wenn auf dem Reaktionspfad ein Intermediat mit einer terminalen allylischen Doppelbindung durchlaufen wird (Schema 1 unten). Diese Befunde könnten sehr wichtige Konsequenzen für das Verständnis des regioselektiven Verlaufs von Rh- und Fe-katalysierten allylischen Substitutionsreaktionen haben. Da die Isomerisierung schneller ist als die oxidative Addition der allylischen Substrate, könnten freie Katalysatormoleküle die Isomerisierung über einen S_N2' -Metalltransfer bewirken. Dies würde außerdem bedeuten, dass die Isomerisierungsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration abhängig ist.

Um zu testen, ob Komplex **1** überhaupt ein aktiver Katalysator in der allylischen Alkylierung ist, wurde (3-Buten-2-yl)isobutylcarbonat mit zwei Äquivalenten Natriumdiisobutylmalonat in Gegenwart von 2.5 Mol-% **1** in THF bei 70 °C 48 h umgesetzt (Schema 6). Dabei entstand das lineare und das verzweigte Alkylierungsprodukt **8** in 16% Ausbeute im erwarteten 1:6-Verhältnis (mit 5 Mol-% **1** betrug die Ausbeute 56% und das Verhältnis weiterhin 1:6). Wurde (2-Buten-1-yl)isobutylcarbonat unter den gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt, entstanden die Produkte **8** im Verhältnis 1.6:1 (linear:verzweigt) in 53% Ausbeute. Wie für eine Rh-katalysierte Alkylierung erwartet, wird hauptsächlich das *ipso*-Produkt gebildet. Allerdings entstand auch relativ viel des isomeren, verzweigten Produkts, das aus der oben diskutierten S_N2' -Metalltransferisomerisierung resultieren könnte.

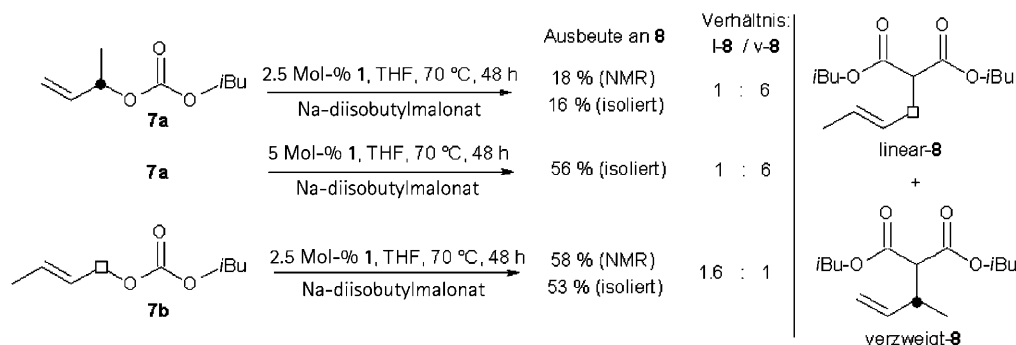
Um zu untersuchen, ob unter katalytischen Bedingungen (geringe Katalysatorkonzentration, hohe Konzentration des Nucleophils) ein nucleophiler Angriff von **1** überhaupt zu erwarten ist, wurde die Reaktivität von Komplex **1** gegenüber Komplex **6** mit der Reaktivität von Natriumdimethylmalonat gegenüber Komplex **6** in stöchiometrischen Reaktionen bei üblicherweise in der Katalyse angewendeten Konzentrationen ($(0.5\text{--}2.5) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) verglichen. Die Reaktion von Komplex **1** mit dem Allylkomplex **6** ist bei Raumtemperatur und Konzentrationen von $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ zu schnell, um sie NMR-spektroskopisch zu verfolgen. Bei Konzentrationen von $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ wird die Gleichgewichtskonzentration nach 8 min und bei $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ nach 18 min erreicht.

Die Umsetzung von Komplex **6** mit Natriumdimethylmalonat bei $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ lieferte sofort ein noch unbekanntes Intermediat,^[15] das nur langsam zu Komplex **5** und zum Produkt der allylischen Alkylierung abreagierte (60% **5**, 40% Alkylierungsprodukt nach 60 min). Obwohl das Intermediat noch nicht weiter charakterisiert werden konnte, gehen wir davon aus, dass es sich um einen kationischen Komplex handelt, der durch Freisetzung von Natriumchlorid entsteht. Da unter katalytischen Bedingungen Allylcarbonate statt der Allylchloride eingesetzt werden, kann man annehmen, dass das entsprechende (elektrophile) kationische Intermediat, wenn überhaupt, langsamer gebildet wird. Daher wird erwartet, dass der Angriff des Malonats an der Doppelbindung ebenfalls langsamer stattfindet. Trotz der Unterschiede zwischen katalytischen und stöchiometrischen Bedingungen belegen unsere Ergebnisse qualitativ, dass Komplex **1** ein besseres Nucleophil ist als Natriummalonat. Aus diesem Grund ist eine S_N2' -Metalltransferreaktion unter Bildung des thermodynamisch stabileren η^1 -Allylintermediats eine sinnvolle Erklärung für die Isomerisierung in Rh-katalysierten allylischen Alkylierungen, die gänzlich ohne Formulierung eines η^3 -Allylintermediats auskommt.

Wir haben hier die ersten Röntgenstrukturanalysen von Rh(η^1 -allyl)-Komplexen beschrieben und als Erklärung dafür, dass die Umsetzung von **1** mit 1-Chlor-3-buten den Allylkomplex **4a** (mit innerer Doppelbindung) statt **4b** (mit terminaler Doppelbindung) liefert, eine nachfolgende schnelle S_N2' -Metalltransferreaktion vorgeschlagen. Die Möglichkeit eines solchen Reaktionswegs wurde durch ein Kreuzexperiment bewiesen. Diese Erkenntnisse könnten Auswirkungen auf das Verständnis der Isomerisierungsreaktionen in der Rh-katalysierten allylischen Alkylierung haben, für die Komplex **1** ein aktiver Katalysator ist. Wir konzentrieren uns deshalb nun auf weitere kinetische Untersuchungen zum stereochemischen Verlauf und zur quantitativen Analyse der Isomerisierungsreaktion.

Eingegangen am 3. Dezember 2008

Online veröffentlicht am 8. Mai 2009



Schema 6. Umsetzung eines verzweigten (**7a**) und eines linearen Allylcarbonats (**7b**) mit Natriumdiisobutylmalonat mit Komplex **1** als Katalysator. Im Fall von **7b** wird eine stärkere Isomerisierung beobachtet, da hier ein η^1 -Allylintermediat mit terminaler Doppelbindung gebildet wird und somit eine S_N2' -Metalltransferisomerisierung stattfinden kann.

Stichwörter: Allylliganden · Carbenliganden · Isomerisierungen · Nucleophile Substitutionen · Rhodium

- [1] U. Kazmaier, M. Pohlmann in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Vol. 2 (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 531–583.
- [2] a) Übersicht: B. M. Trost, C. Lee in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), Wiley, New York, **2000**, S. 593–649; Kristallstruktur von Pd-(η^1 -Allyl)-Komplexen: b) L. Barloy, S. Ramdeehul, J. A. Osborn, C. Carlotti, F. Taulelle, A. De Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2523–2532; c) W. M. Kollmar, G. Helmchen, *Organometallics* **2002**, 21, 4771–4775; NMR: d) S. Filipuzzi, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *Organometallics* **2006**, 25, 5955–5964, zit. Lit.
- [3] J. Tsuji, I. Minami, I. Shimizu, *Chem. Lett.* **1984**, 1721–1724.
- [4] a) P. A. Evans, J. D. Nelson, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1725–1728; b) P. A. Evans, J. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5581–5582; c) P. A. Evans, L. J. Kennedy, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2213–2215; D. K. Leahy, P. A. Evans in *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* (Hrsg.: P. A. Evans), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 191.
- [5] a) K. Selvakumar, M. Valentini, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **1999**, 18, 4591–4597; b) T. Hayashi, A. Okada, T. Suzuka, M. Kawatsura, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1713–1715; c) B. L. Ashfeld, K. A. Miller, S. F. Martin, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1321–1324; d) B. L. Ashfeld, K. A. Miller, A. J. Smith, K. Tran, S. F. Martin, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9018–9031.
- [6] a) U. Kazmaier, D. Stolz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3143–3146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3072–3075; b) D. Stolz, U. Kazmaier, *Synthesis* **2008**, 2288–2292.
- [7] a) B. Plietker, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1497–1501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1469–1473; b) B. Plietker, A. Dieskau, K. Möws, A. Jatsch, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 204–207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 198–201.
- [8] a) C. S. Chin, S. Y. Shin, C. Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1323–1326; b) C. Tejfel, M. A. Ciriano, A. J. Edwards, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2000**, 19, 4968–4976; c) R. J. van Haaren, E. Zuidema, J. Fraanje, K. Goubitz, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, G. P. F. van Strijdonck, *C. R. Chim.* **2002**, 5, 431–440.
- [9] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, 26, 1024–1030.
- [10] Im Gegensatz zu den Angaben in Lit. [8a] und in Übereinstimmung mit Lit. [8b] wurden die ^{13}C -NMR-Signale der Doppelbindung wie folgt zugeordnet: $\delta = 118.9$ (C15) und 145.5 ppm (C14), was durch ^1H , ^{13}C -NMR-Korrelationsexperimente verifiziert wurde und mit der Zuordnung der Signale von organischen allylischen Doppelbindungen übereinstimmt.
- [11] CCDC 711848 (**2**), 708852 (**3a**), 708853 (**5**) und 708851 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **2006**, S. 652.
- [13] Alle Rechnungen wurden mit dem Turbomole-Programmpaket^[13a] durchgeführt. Wegen seiner Robustheit in verschiedenen chemischen Bindungssituationen wurde das Becke-Perdew-86-(BP86)-DFT-Funktional^[13b-d] in Kombination mit der effizienten RI-J-Näherung für den Coulomb-Zweielektronenterm verwendet.^[13e,f] Zur Strukturoptimierung wurden SV(P)-Basissätze verwendet.^[13g] Einzelpunktenergien wurden mit dem B3LYP-Funktional und größeren Triple-zeta-Valence-plus-Polarization-Basissätzen (B3LYP/TZVP//BP86/SV(P)) berechnet.^[13h-i] Für Rhodium wurden effektive Kernpotentiale aus der Literatur^[13k] verwendet. Stationäre Punkte auf der Potentialhyperfläche wurden als Minima durch das Fehlen imaginärer Frequenzen im BP86/SV(P)-Schwingungsspektrum, das durch zweifache Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten erhalten wurde, charakterisiert.^[13l,m] Alle *G*-Werte beziehen sich auf 298.15 K und 0.1 Mpa. a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; e) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–289; f) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 119–124; g) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577; h) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652; i) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; j) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835; k) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141; l) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 511–518; m) P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 103–107.
- [14] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**, S. 406–407; b) P. B. Mackenzie, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2046–2054.
- [15] ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 3:2$): $\delta = 7.34$ (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 8.06 (s, 2H), 8.16 ppm (s, 2H), die Alkylsignale sind von Signalen des Produkts verdeckt.