

(150 mg, 0.4 mmol) in Ethanol (5 mL) gegeben. Es bildet sich sofort ein kräftig orangefarbener Niederschlag von **2**·[Ph₄P]₂, der über eine Fritte (G4) abgetrennt, mit Diethylether gewaschen (3 × 10 mL) und im Hochvakuum getrocknet wird. Das Ph₄P-Salz von **2** wird auf der Fritte in 3 mL THF gelöst und mit Ethanol (50 mL) überschichtet. Man erhält orangefarbene Einkristalle, die für die Kristallstrukturuntersuchung geeignet sind. Ausbeute an kristallinem Material: 360 mg (9%). ¹H-NMR: 7.95–7.87 (m, 40H, H_{arom}), 4.27 (q, 6H, OCH₃), 1.56 (t, 9H, CH₃); ¹³C-NMR: 136.52 (s, C_{para}), 135.8 (d, C_{ortho}, ²J_{C,P} = 9 Hz), 131.5 (d, C_{meta}, ³J_{C,P} = 13 Hz), 61.9 (s, OCH₃), 19.8 (s, CH₃); ³¹P-NMR: 24.3 (s); IR (THF): ν_{CO} = 2066 w, 2054 w, 2044 w, 1941 vs, 1918 vs cm⁻¹; C,H-Analyse (ber.): C 25.02 (26.88), H 1.55 (1.42).

Eingegangen am 8. Januar 1998 [Z11342]

Stichwörter: Käfigverbindungen · Wolfram · Zinn · Zintl-Anionen

- [1] Siehe z. B.: a) A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, 36, 81–127, zit. Lit.; b) H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 33–52, zit. Lit.; c) M. Jansen, *ibid.* **1987**, 99, 1136–1149 bzw. **1987**, 26, 1098–1111, zit. Lit.; d) R. Nesper, *ibid.* **1991**, 103, 805–834 bzw. **1991**, 30, 789–818, zit. Lit.; e) A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 253–270, zit. Lit.
- [2] Siehe z. B.: a) H. Schäfer, B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, 3, 29–101, zit. Lit.; b) S. M. Kauzlarich, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 75–88, zit. Lit.; c) P. Sherwood, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2881–2886; d) J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, 87, 157–193, zit. Lit.
- [3] N. Burford, J. Passmore, J. C. P. Sanders in *From Atoms to Polymers: Isoelectronic Analogies* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1989**, S. 53–108.
- [4] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 295–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 297–298.
- [5] a) B. Schiemenz, B. Antelmann, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1760–1767; b) B. Schiemenz, F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 159–166; c) P. G. Harrison, B. J. Haylett, T. J. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 112–113; d) L. R. Sita, R. Xi, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 756–760; e) M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 574–575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 545–546, zit. Lit.; f) S. S. Al-Juaid, Y. Derouiche, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 241–245.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**·3THF: C₄₂H₂₄O₄Sn₆W₆, 0.20 × 0.30 × 0.40 mm³, monoklin, Raumgruppe P₂/*c*, a = 1186.0(8), b = 2978(1), c = 2011(1) pm, β = 91.53(6)°, V = 7097(7) pm³, ρ_{ber} = 2.807 g cm⁻³, μ = 118.40 cm⁻¹, Z = 4. Siemens-P4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å, ω -Scan, $\Delta\omega$ = 0.60°, 8 < ω < 60° min⁻¹, 200 K, 9218 gemessene Reflexe (3.7 < 2θ < 44°), 8714 symmetriuneabhängige Reflexe, 6598 mit I_o > 2 $\sigma(I_o)$. Empirische Absorptionskorrektur mit Ψ -Scans. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , Wasserstoffatome isotrop und mit idealisiertem Abstand in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, 844 verfeinerte Parameter, wR_2 = 0.121 (alle Reflexe), R = 0.049 für I_o > 2 $\sigma(I_o)$, Restelektronendichte 1.10 × 10⁻⁶ e pm⁻³. Wichtige Abstände [pm] von **1**: Sn–W 267.2(2)–268.6(2), Sn–O 202(1)–208(1), Sn–OH 216(1)–261(1). – Kristallstrukturanalyse von **2**: C₈₉H₅₆O₄₂P₂Sn₇W₇, 0.30 × 0.40 × 0.40 mm, triklin, Raumgruppe P₁, a = 1587.2(3), b = 1832.0(2), c = 2100.0(3) pm, α = 72.28(1), β = 71.45(1), γ = 72.15(1)°, V = 5363(1) pm³, ρ_{ber} = 2.463 g cm⁻³, μ = 91.81 cm⁻¹, Z = 2. Datensammlung, Absorptionskorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung wie bei **1**, 15 448 gemessene Reflexe (2.1 < 2θ < 46°), 14 814 symmetriuneabhängige Reflexe, 11 481 mit I_o > 2 $\sigma(I_o)$, 1051 verfeinerte Parameter, wR_2 = 0.124 (alle Reflexe), R = 0.055 für I_o > 2 $\sigma(I_o)$, Restelektronendichte 4.27 × 10⁻⁶ e pm⁻³. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408115 und CSD-408116 angefordert werden.

[7] Strukturlösung und -verfeinerung: G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Universität Göttingen, **1986**; *SHELXL 93*, Universität Göttingen, **1993**; graphische Datenbearbeitung: L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA*, Universität Heidelberg, **1998**; <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~v54/xpm.html>.

[8] Die Sn_a–Sn_b-Abstände (Abb. 1) sind deutlich kürzer als die Sn–Sn-Abstände in $[(CO_5Cr)_5Sn_6]^{2-}$ (294 pm).^[4] Sie entsprechen etwa denen von $[Sn(SnPh_3)_3]^-$ (282 pm) und von $[(\mu_3-Sn)_2(SnPh_3)_3]^-$ (286 pm). In $[Sn(SnPh_3)_3]^+$ (263 pm) liegen kürzere Abstände vor. a) L. N. Bochkarev, O. V. Grachev, S. F. Ziltsov, L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 299–311; b) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6454–6456, c) M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 250–260.

[9] R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 190–197, zit. Lit.

[10] W. Klemm, *Festkörperprobleme*, Vieweg, Braunschweig, **1963**, zit. Lit.

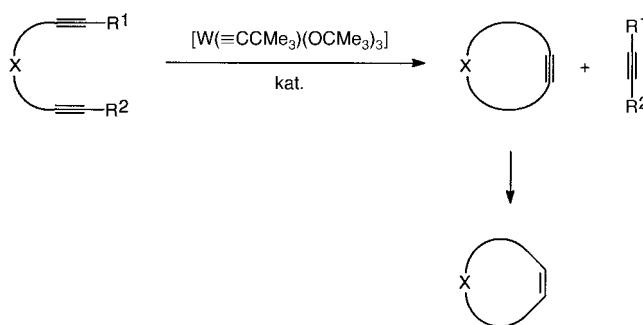
Ringschlußmetathese von funktionalisierten Acetylen-Derivaten: ein neuer Weg zu Cycloalkinen

Alois Fürstner* und Günter Seidel

Nach der Entdeckung neuer, leistungsfähiger Katalysatoren mit hoher Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen erfährt die Olefinmetathese seit einigen Jahren eine stürmische Entwicklung und findet breite Anwendung in der organischen Synthese.^[1, 2] Auf besonderes Interesse stößt die Ringschlußmetathese (RCM) von Dienen zu Cycloalkenen, die sich als guter Zugang zu Carbo- und Heterocyclen erwiesen und bei zahlreichen Naturstoffsynthesen bewährt hat.^[2] Auch mittlere und große Ringe lassen sich durch RCM herstellen.^[3, 4] Allerdings entstehen meist (E,Z)-Gemische, ohne daß das Isomerenverhältnis bislang vorhergesagt oder gezielt gesteuert werden kann. Dieser Nachteil fällt z. B. bei der Synthese von Epothilon deutlich ins Gewicht: Zwar gelang es mehreren Arbeitskreisen, den 16gliedrigen Ring dieses vielversprechenden Chemotherapeutikums durch RCM aufzubauen, doch war in allen Fällen eine anschließende Trennung der gebildeten Stereoisomere unvermeidlich, da nur das (Z)-Cycloalken durch Epoxidierung der Doppelbindung zum Naturstoff führt.^[5]

Dagegen spielt die Metathese von Alkinen bislang keine nennenswerte Rolle in der präparativen organischen Chemie.^[6] Obwohl früh auf die enge mechanistische Verwandtschaft mit der Olefinmetathese hingewiesen wurde^[7] und heute einige definierte Alkinmetathese-Katalysatoren zur Verfügung stehen,^[8] beschränkten sich die bisherigen Anwendungen dieser Reaktion auf die Synthese spezieller Polymere^[9] sowie auf die Dimerisierung und Kreuzmetathese einfacher Acetylenderivate.^[10] Wir beschreiben hier erstmals die effiziente Synthese funktionalisierter Makrocyclen durch Ringschlußmetathese von Diinen (Schema 1). Werden die

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Fürstner, G. Seidel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208-306-2980
E-mail: fuerstner@mpi-muelheim.mpg.de



Schema 1. Ringschlußmetathese von Diinen mit 1.

gebildeten Cycloalkine nach einem der konventionellen Verfahren (z. B. der Lindlar-Hydrierung oder der Hydroborierung/Protonierung) partiell reduziert, eröffnet sich ein stereoselektiver Zugang zu makrocyclischen Cycloalkenen mit (*Z*)-konfigurierter Doppelbindung,^[11] die durch RCM von Dienen zur Zeit nicht selektiv erhalten werden können.

Als Alkinmetathese-Katalysatorvorstufe verwendeten wir den von Schrock entwickelten Wolfram-Alkylidinkomplex $[W\equiv CCMe_3)(OCMe_3)_3]$ **1**,^[12] der sich aus dem gut zugänglichen Dimer $[(Me_3CO)_3W\equiv W(OCMe_3)_3]$ **2**^[13] und Neoheptin leicht synthetisieren lässt. Wie aus den in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnissen hervorgeht, erweist sich dieser

Tabelle 1. Synthese von Cycloalkinen durch Ringschlußmetathese von Diinen.^[a]

Nr.	Substrat	Solvans	Produkt	Ausb. [%]
1	$[MeC\equiv C(CH_2)_2OOC(CH_2)_2]_2$ 3	C_6H_5Cl	4	73 ^[c]
2	$MeC\equiv C(CH_2)_8COO(CH_2)_2C\equiv CMe$ 5	C_6H_5Cl	6	52
3	$[MeC\equiv C(CH_2)_2OOC(CH_2)_2]_2$ 7	C_6H_5Cl	8	73 ^[c]
4	7	$C_6H_3Cl_3^{[b]}$		79
5	7	Toluol		69
6	7	THF		64
7	$EtC\equiv C(CH_2)_7COO(CH_2)_8C\equiv CEt$ 9	$C_6H_3Cl_3^{[b]}$	10	69 ^[d]
8	$MeC\equiv C(CH_2)_8COO(CH_2)_9C\equiv CMe$ 11	C_6H_5Cl	12	52 ^[e]
9	$[MeC\equiv C(CH_2)_9O]_2SiPh_2$ 13	C_6H_5Cl	14	55
10	$[MeC\equiv C(CH_2)_8COOCH_2]_2$ 15	$C_6H_3Cl_3^{[b]}$	16	97
11	$[MeC\equiv C(CH_2)_8CONHCH_2]_2$ 17	C_6H_5Cl	18	90
12	$[MeC\equiv C(CH_2)_9OOC(CH_2)_2]_2$ 19	C_6H_5Cl	20	52

[a] Mit $[W\equiv CCMe_3)(OCMe_3)_3]$ **1** (4–6 Mol-%) als Katalysator bei 80 °C Badtemperatur unter Argon bei Normaldruck, sofern nicht anders angegeben; Reaktionszeit 2–19 h. [b] In 1,2,4-Trichlorbenzol im Vakuum (20 mbar). [c] Ca. 10% Substrat reisoliert.

[d] Neben 8% an cyclischem Dimer. [e] Neben 6% an cyclischem Dimer.

Komplex als hochaktiver Katalysator für den Ringschluß von Diinen zu Cycloalkinen. Dabei wird eine Reihe funktioneller Gruppen in den Substraten toleriert, so daß auf diesem Weg Lactone, Lactame und cyclische Silylether mit Ringgrößen ≥ 12 in guten Ausbeuten zugänglich sind, sofern unter hoher Verdünnung ($\leq 0.02 \text{ M}$) in Trichlorbenzol (bei Unterdruck, siehe unten) oder in Chlorbenzol, Toluol oder THF als Lösungsmittel gearbeitet wird. In einigen Fällen trat die Cyclodimerisierung der Substrate als Nebenreaktion auf (Tabelle 1, Nr. 7, 8).^[14] Als Ausgangsverbindungen müssen wegen der bekannten Inkompatibilität von **1** mit terminalen Acetylenen^[8] Diine mit $\text{R}^1, \text{R}^2 \neq \text{H}$ gewählt werden. Es wurden jedoch keine nennenswerten Reaktivitätsunterschiede zwischen Substraten mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}$ (Nr. 1–6, 8–12) und solchen mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Et}$ (Nr. 7) festgestellt. Mit 1,2,4-Trichlorbenzol (Sdp. 214 °C) als Lösungsmittel läßt sich durch Unterdruck (ca. 20 mbar) das als Nebenprodukt anfallende Alkin $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ (z. B. 2-Butin, 3-Hexin) aus dem Reaktionsgemisch entfernen und so der Umsatz weiter steigern (Nr. 4, 7, 10). Während konventionelle Methoden zur Gewinnung von Cycloalkinen zum Teil auch zur Bildung von Allenen als Nebenprodukten führen,^[15] tritt diese Komplikation bei der Ringschluß-Diin-Metathese nicht auf.

Experimentelles

Eine Lösung von **7** (121 mg, 0.43 mmol) und $[\text{W}(\equiv\text{CCMe}_3)_2(\text{OCMe}_3)_3]$ (12 mg, 6 Mol-%) in Chlorbenzol (20 mL) wird 2 h unter Argon bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das verbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch (Merck Silicagel, Hexan/Ethylacetat, 4/1) gereinigt. Man erhält neben wenig nichtumgesetztem **7** (12 mg, 10%) das Cycloalkin **8** in Form farbloser Kristalle (70 mg, 73%). Schmp. 106–107 °C; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.14$ (t, 4 H, $J = 5.5 \text{ Hz}$), 2.53 (t, 4 H, $J = 5.6 \text{ Hz}$), 2.40 (m, 4 H), 1.76 (m, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 173.0, 77.8, 62.4, 34.8, 24.9, 19.0$; MS: m/z (%): 224 (<1, $[\text{M}^+]$), 179 (<1), 166 (1), 152 (1), 137 (1), 129 (3), 111 (7), 101 (4), 78 (100), 66 (21), 55 (10), 41 (8); C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224.3): C 64.24, H 7.18; gef.: C 64.14, H 7.15.

Eingegangen am 9. Februar 1998 [Z11453]

Stichwörter: Alkine • Alkylidinkomplexe • Makrocyclen • Metathese • Wolfram

[1] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, New York, 1997.

[2] a) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036; b) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; c) A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285.

[3] a) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3942; b) *Synthesis* **1997**, 792; c) A. Fürstner, N. Kindler, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7005; d) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8746; e) *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9130; f) A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, C. Six, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2466; g) A. Fürstner, T. Müller, *Synlett* **1997**, 1010; h) *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 424.

[4] a) S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9606; b) T. D. Clark, M. R. Ghadiri, *ibid.* **1995**, *117*, 12364; c) B. König, C. Horn, *Synlett* **1996**, 1013; d) M. A. McKervey, M. Pitarch, *Chem. Commun.* **1996**, 1689; e) A. F. Houri, Z. Xu, D. A. Cogan, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2943; f) S. F. Martin, Y. Liao, H.-J. Chen, M. Pätzelt, M. N. Ramser, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6005; g) B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1308; h) S. H. Kim, I. Figueroa, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2601.

[5] Zur Synthese von Epothilon oder Epothilon-Analoga durch RCM siehe: a) Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 166; b) K. C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, Z. Yang, *ibid.* **1996**, *108*, 2554 bzw. **1996**, *35*, 2399; c) D. Schinzer, A. Limberg, O. M. Böhm, M. Cordes, *ibid.* **1997**, *109*, 543 bzw. **1997**, *36*, 523; d) P. Bertinato, E. J. Sorensen, D. Meng, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8000; e) D. Meng, P. Bertinato, A. Balog, D.-S. Su, T. Kamenecka, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10073; f) K. C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, F. Roschanger, F. Sarabia, S. Ninkovic, Z. Yang, J. I. Trujillo, *ibid.* **1997**, *119*, 7960.

[6] Ausnahmen sind En-In-Metathesen, siehe Lit. [3f] sowie: a) A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12388; b) K. Hammer, K. Undheim, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10603; c) A. G. M. Barrett, S. P. D. Baugh, D. C. Braddock, K. Flack, V. C. Gibson, P. A. Procopiou, *Chem. Commun.* **1997**, 1375; d) R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2518; e) A. Kinoshita, M. Mori, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8356; f) S.-H. Kim, W. J. Zuercher, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *ibid.* **1996**, *61*, 1073.

[7] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592.

[8] a) Für die ersten Alkinmetathesen unter Verwendung eines definierten Alkylidin-Katalysators siehe: J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932; b) Übersichten: R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177; c) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342; d) K. Weiss in *Carbyne Complexes* (Hrsg.: H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss), VCH, Weinheim, **1988**, S. 205.

[9] a) S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2569; b) K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 506; c) X.-P. Zhang, G. C. Bazan, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4627; d) H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2827.

[10] a) D. Villemain, P. Cadiot, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5139; b) N. Kaneta, K. Hikichi, S.-I. Asaka, M. Uemura, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 1055; c) J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 75.

[11] a) So wurde das durch Diin-Metathese erhaltene Cycloalkin **8** durch Reaktion mit 9-H-9-BBN und anschließende Protonierung^[11b] stereoselektiv in das entsprechende (Z)-Cycloalken überführt, das folgende Daten aufweist: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.46$ (t, 2 H, $J = 4.5 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 173.2, 129.0, 63.3, 34.3, 27.3, 24.5$; MS (CI): m/z (%): 244 (100) $[\text{M}+\text{NH}_4^+]$. Wegen der Symmetrie des Moleküls wurde die Konfiguration anhand der charakteristischen Lage der allylischen C-Atome ($\delta = 27.3$) bestimmt, die bei (Z)-Alkenen im Bereich von $\delta = 27$ –28, bei (E)-Alkenen jedoch bei $\delta = 32$ –33 auftreten: E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1987**, S. 192–194. b) Die Hydroborierungs/Protonierungs-Sequenz ist der Lindlar-Reduktion in bezug auf die Selektivität überlegen; A. Fürstner, G. Seidel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2332.

[12] a) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645; b) siehe auch: J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *ibid.* **1984**, *3*, 1563; c) M. L. Listemann, R. R. Schrock, *ibid.* **1985**, *4*, 74.

[13] M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2266.

[14] GC- und NMR-spektroskopische Untersuchungen weisen darauf hin, daß jeweils nur ein Isomer vorliegt; es kann derzeit allerdings nicht eindeutig entschieden werden, ob es sich dabei um das Kopf-Kopf- oder das Kopf-Schwanz-Cyclodimer handelt.

[15] a) Übersicht: H. Meier, *Synthesis* **1972**, 235; b) für eine neue Methode und einen guten Überblick über die Literatur siehe: J. Boivin, S. Huppé, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5737; c) zur Allenbildung als Nebenreaktion siehe: A. T. Blomquist, R. E. Burge, A. C. Sucsy, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3636; d) W. R. Moore, R. C. Bertelson, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4182; e) W. H. Mandeville, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3257.