

⁷Li-NMR-Spektren von **1** in [D₈]Toluol hervor (– 90 °C, $c \approx 0.020 \text{ mol L}^{-1}$, Standard: PhLi in [D₈]Toluol, extern): Diese zeigen das 1:1-Dublett-Satellitensignal ($J \approx 412 \text{ Hz}^{[9]}$) einer unaufgelösten ^{119,117}Sn($I = 1/2$)-⁷Li-Kopplung (Abb. 2)^[10]. Das Integralverhältnis dieser Satel-

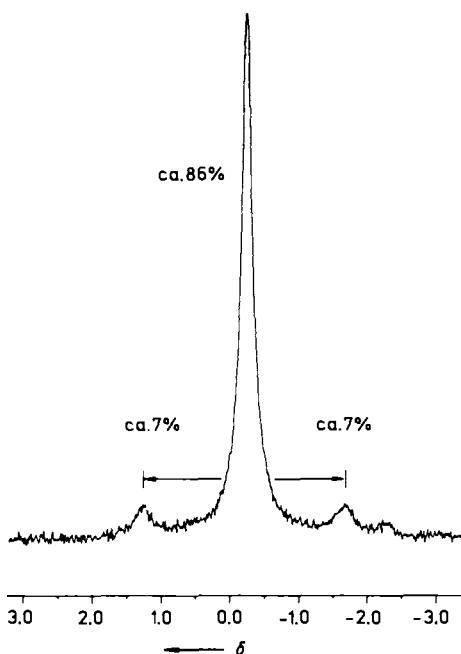


Abb. 2. 139.96 MHz-Tieftemperatur-⁷Li-NMR-Spektrum von **1**. Die gemittelte Kopplungskonstante $J(^{119,117}\text{Sn}-^7\text{Li})$ beträgt 412 Hz. Weitere Erläuterungen siehe Text.

litensignale zum ¹¹⁸Sn($I = 0$)-⁷Li-Hauptsignal ($\delta = -0.24$) stimmt mit dem natürlichen Häufigkeitsverhältnis von ^{119,117}Sn zu ¹¹⁸Sn (ca. 14:86) überein. Unseres Wissens ist dies die erste Beobachtung einer solchen direkten Kopplung. Eine sehr schwache ^{119,117}Sn-⁷Li-Fernkopplung ($J = 6.2 \text{ Hz}$) wurde im Tieftemperatur-⁷Li-NMR-Spektrum von in 6-Position substituiertem 3-Trimethylzinnbicyclo-[3.2.1]octa-2,6-dienyllithium in THF beobachtet^[11].

Experimentelles

1: Zu einer gekühlten Lösung (ca. – 10 °C) von Ph₃SnH (0.91 g, 2.6 mmol) und PMDETA (0.55 mL, 2.6 mmol) in Toluol wurde unter Stickstoff *n*BuLi (2.6 mmol in Hexan) gegeben. Nach Erwärmung der Reaktionsmischung auf 20 °C folgte eine exotherme Reaktion, wobei eine gelbe Lösung und ein weißer Niederschlag entstand, der sich beim Erhitzen auf 70 °C auflöste. Beim langsamen Abkühlen der gelben Lösung (12 h) fielen luftempfindliche, farblose Kristalle von **1** aus; nicht optimierte Ausbeute: 52 %. Fp = 145 °C, Zers. 230–235 °C (schwarzes Öl): ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 8.12$ (m, 5 H; Phenyl-H), 7.30 (m, 10 H; Phenyl-H), 1.86 (s, 3 H; NCH₃), 1.76 (s, 12 H; N(CH₃)₂), 1.50 (m, 8 H; 2 (CH₂)₂). Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 17. Juni 1991 [Z 4722]

CAS-Registry-Nummern:

1, 130445-35-7; PMDETA, 3030-47-5; Ph₃SnH, 892-20-6.

- [1] M. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 15, Wiley-Interscience, New York 1990, sowie frühere Bände.
- [2] a) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm: *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1987; b) I. Omae: *Organotin Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1989; c) Y. Yamamoto (Hrsg.): *Organotin Compounds in Organic Synthesis*; *Tetrahedron* 45 (1989) 909–1230; d) P. G. Harrison: *Chemistry of Tin*, Chapman and Hall, New York 1989.
- [3] M. Veith, C. Ruloff, V. Huch, F. Töllner, *Angew. Chem. 100* (1988) 1418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1381.
- [4] Röntgenstrukturanalyse: C₂₇H₃₈LiN₃Sn, $M_r = 530.2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 12.327(2)$, $b = 17.571(4)$, $c = 12.676(3) \text{ \AA}$, $\beta =$

101.71(3)°, $V = 2688.4(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.310 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1096$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 153 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.968 \text{ mm}^{-1}$. Datensammlung: Siemens-Stoe AED, ölüberzogener, Schock-gekühlter Kristall: $0.8 \times 0.8 \times 0.2 \text{ mm}^3$, ω -20-Abtastung (8–50°). 5888 gesammelte Reflexe, 5550 symmetrieeunabhängige, 5548 zur Strukturverfeinerung verwendet (Daten-Parameter-Verhältnis = 9.6:1). Strukturlösung: Direkte Methoden (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 46 (1990) 467), Verfeinerung mit Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfahren bis zu R und R_w -Werten von 0.023 bzw. 0.031. Alle H-Atome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit einem „Riding“-Modell verfeinert. Die Verfeinerung des anderen Enantiomorphs ergab einen weitaus höheren R -Wert und höhere Standardabweichungen, so daß wir davon ausgehen, daß das gezeigte Enantiomorph das korrekte ist. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [5] G. D. Smith, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 618.
- [6] V. H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 396 (1973) 81.
- [7] T. Birchall, J. A. Ventrone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 977.
- [8] a) J. J. Brooks, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 273; b) H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 273; c) R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *ibid.* 341 (1988) 1; d) M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2174; e) [K(PMDETA)-(THF)](CPh₃): D. Hoffmann, P. von R. Schleyer, D. Stalke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] a) Im verwandten Si-System PhMe₂SiLi beträgt in etherischen Lösungsmitteln und bei tiefen Temperaturen ¹(Si, Li) 51 Hz; U. Edlund, T. Lejon, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6408; b) U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykkö, T. K. Venkatachalam, E. Bunzel, *ibid.* 109 (1987) 5982.
- [10] Bei 25 °C gab die gleiche Lösung nur ein Singulett bei $\delta = 0.38$, und es konnte keine ^{119,117}Sn-⁷Li-Kopplung aufgelöst werden. Die Temperaturabhängigkeit dieses Systems wird zur Zeit untersucht.
- [11] N. Hertkorn, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch.* B 45 (1990) 848.

Fischer-Carbenkomplexe erleichtern die intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion **

Von Francisco Camps, Josep M. Moretó*, Susagna Ricart und Josep M. Viñas

Die [Co₂(CO)₈]-vermittelte Carbonylierungs-Cycloaddition von Acetylenen und Olefinen – die Pauson-Khand-Reaktion – ist eine der einfachsten Methoden zur Darstellung von Cyclopentenonderivaten^[1]. Sie wurde erfolgreich bei vielen Naturstoffsynthesen angewendet^[2], und kürzlich ist über die erste effiziente enantioselektive Synthese einer Hirutin-Vorstufe berichtet worden^[3]. Allerdings gibt es noch einige Nachteile, die den Anwendungsbereich der Pauson-Khand-Reaktion einschränken, z. B. die oft niedrigen Ausbeuten, die auf die zur weiteren Aktivierung des intermediären Co₂(CO)₆-Alkinkomplexes nötigen hohen Temperaturen zurückzuführen sind. Dies kann außerdem die Verwendung thermisch labiler Ausgangsverbindungen ausschließen. Um diese Probleme zu überwinden, wurden Modifikationen entwickelt, wie die Anwendung von Silicagel^[4], Stickoxiden^[5], Beschallung^[6] oder UV-Bestrahlung^[7]. Bessere Ausbeuten wurden auch bei intramolekularen Reaktionen erzielt^[2–5, 7, 8]. Als ein Beispiel für die potentielle praktische Bedeutung dieser Reaktion wurde kürzlich eine katalytische Synthese von Jasmon publiziert^[9].

Bei Untersuchungen über die Anwendung von Fischer-Carbenkomplexen in der organischen Synthese konnten wir

[*] Dr. J. M. Moretó, Prof. Dr. F. Camps, Dr. S. Ricart, Dr. J. M. Viñas
Departament de Química Orgànica Biològica
Consell Superior d'Investigacions Científiques
Centre d'Investigació i Desenvolupament
J. Girona, 18–26, E-08034 Barcelona (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Spanischen allgemeinen Direktion für wissenschaftliche und technische Forschung (DGICYT) (Projekt-Nr. PB87-0201-C-03-03) gefördert. J. M. V. dankt dem Spanischen Erziehungs- und Wissenschaftsministerium für ein Postdoc-Stipendium.

wie auch andere Autoren^[10] zeigen, daß eine konjugierte Dreifachbindung im Übergangsmetall-Carbenkomplex stark polarisiert ist und leicht Cycloadditionen und Michael-Additionen mit einer Reihe von Substraten eingeht^[11]. Wir erwarten, daß diese Tatsache zur Erleichterung der intramolekularen Pauson-Khand-Reaktion durch Aktivierung der entsprechenden Dreifachbindung in einer ähnlichen Weise genutzt werden könnte, wie dies für analoge Olefin-Komplexe bei Diels-Alder-Cycloadditionen beschrieben wurde^[12].

Bei der Umsetzung der Alkinyl(allylamin)carbenkomplexe **1 a–d** mit einem Äquivalent $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in wasserfreiem THF bei Raumtemperatur werden die erwarteten Cyclopentenonderivate **2 a–d** nach einigen Stunden in 70–75% Ausbeute erhalten. Mäßige Ausbeuten des tricyclischen Derivates **2e** wurden bei der Reaktion mit dem Cyclohexenylamin-Komplex **1e** erhalten (Tabelle 1).

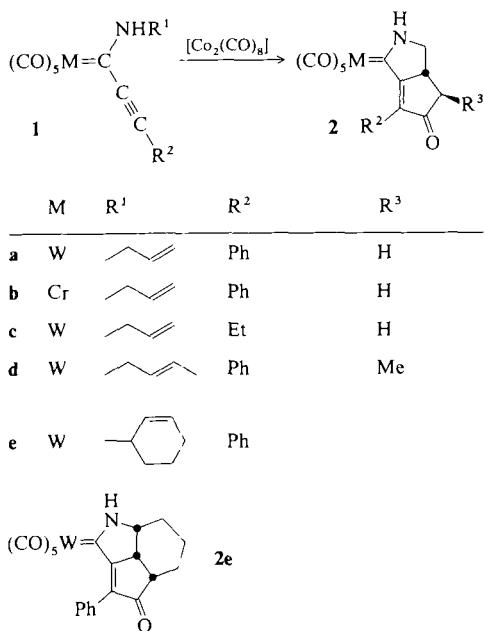
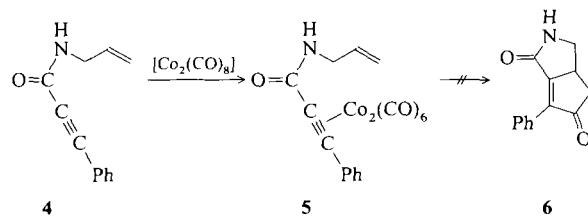


Tabelle 1. Pauson-Khand-Reaktion der Alkinyl(allylamin)carbenkomplexe **1** zu den Cyclopentenonderivaten **2**.

Enin-Komplex	Reaktionszeit [h]	Produkt	Ausb. [%]
1a	3	2a	75
1b	3	2b	72
1c	2.5	2c	70
1d	2	2d	72
1e	12	2e	35
1f	8	3	84

Angesichts der Berichte anderer Autoren über hohe Ausbeuten an Pauson-Khand-Cycloaddukten aus Trimethylsilylacetylen-Derivaten^[13, 2b, c, g] reagierte der Carbenkomplex **1f** mit guter Ausbeute überraschend nur zum $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Alkinkomplex **3**. Wir schreiben dies hauptsächlich der Sperrigkeit der Trimethylsilylgruppe zu, die die Doppelbindung in Richtung des Carben-gebundenen Übergangsmetalls drängt. Die aktivierende Rolle der Carben-

metallgruppe konnte durch ein unabhängiges Experiment bestätigt werden, bei dem ein Äquivalent des Eninamides **4** in wasserfreiem THF 3 d bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ umgesetzt wurde, wobei sich der $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Amidkomplex **5** anstelle des erwarteten Cycloadduktes **6** bildete.



Zwei Gesichtspunkte sind besonders bemerkenswert: Man erhält gute Ausbeuten an Cycloaddukten ungeachtet der Tatsache, daß disubstituierte Acetylene mit elektronenziehenden Substituenten, zu denen die Carbenmetallgruppe gerechnet werden kann, meist lineare Dienaddukte und nur geringe Ausbeuten an Cycloaddukten liefern^[1, 13]. Zudem verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur mit hoher Stereoselektivität; bei **2d** und **2e** wurde die Bildung nur eines Stereoisomers nachgewiesen^[14]. Diese Stereoselektivität kann man erwarten, wenn eine definierte Koordinationsgeometrie an beiden Metallzentren vorliegt.

Fazit: Intramolekulare Pauson-Khand-Reaktionen können effizient an einem durch einen Carbenkomplex aktivierten Eninederivat stereoselektiv unter sehr milden Bedingungen durchgeführt werden. Die Cycloaddukte, die noch die Fischer-Carben-Funktionalität aufweisen, können als Ausgangsverbindungen für weitere Reaktionen wie Benzoannelierungen^[15] oder Cyclopropanierungen^[16] verwendet werden.

Experimentelles

Zu 1 mmol des Allylaminocarbenkomplexes in 25 mL wasserfreiem THF gibt man 1 mmol $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und läßt bei Raumtemperatur 2 bis 12 h (Tabelle 1) stehen. Der Reaktionsverlauf wird dünnenschichtchromatographisch (Hexan: Ethylacetat, 2:1) überwacht. Nachdem das Edukt vollständig verschwunden ist, wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie mit dem erwähnten Elutionsmittel gereinigt. Die Cyclopentenonkomplexe kristallisieren beim Einengen. Alle Verbindungen (**2a–e** und **3**) liefern die erwarteten spektroskopischen Daten und korrekte Elementaranalysen. Diejenigen der Verbindungen **2d** und **2e** werden nachfolgend stellvertretend angegeben: **2d**: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2058(m), 1989(w), 1943(vs), 1925(sh), 1755(m), 1725(m); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.05 (br. s, 1 H), 7.45 (m, 5 H), 4.12 (ddd, J = 2.1, 8.4, 11.4 Hz, 1 H), 3.53 (dd, J = 8.1, 11.4 Hz, 1 H), 3.25 (ddd, J = 4.2, 8.4, 8.1 Hz, 1 H), 2.54 (dq, J = 7.3, 4.2 Hz, 1 H), 1.39 (d, J = 7.3 Hz, 3 H); ¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃): δ = 232.9, 209.7, 202.7, 198.2, 178.1, 143.0, 131.9, 131.2, 131.1, 129.3, 128.5, 59.6, 51.4, 47.6, 13.7. **2e**: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2060(m), 1970(w), 1920(vs), 1705(m); ¹H-NMR (80 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 9.02 (br. s, 1 H), 7.45 (m, 5 H), 4.25 (dd, J = 8, 16 Hz, 1 H), 3.5 (t, J = 8 Hz, 1 H), 3.0 (dd, J = 8, 16 Hz, 1 H), 1.1–2.8 (m, 6 H); ¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃): δ = 363.3, 210.9, 201.9, 197.5, 174.9, 145.0, 130.3, 130.2, 129.5, 128.4, 63.8, 45.7, 43.1, 31.2, 25.8, 20.0.

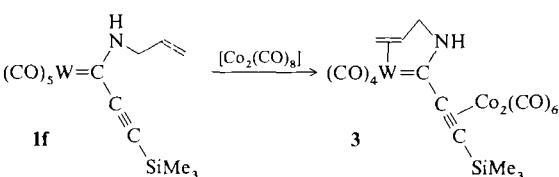
Eingegangen am 3. Juni 1991 [Z 4683]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 136658-86-1; **1b**, 136658-87-2; **1c**, 136675-75-7; **1d**, 136658-88-3; **1e**, 136658-89-4; **1f**, 136658-98-7; **2a**, 136658-91-8; **2b**, 136658-92-9; **2c**, 136658-93-0; **2d**, 136658-94-1; **2e**, 136675-76-8; **3**, 136658-95-2; $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, 10210-68-1.

[1] a) P. L. Pauson, *Tetrahedron* **41** (1985) 5855; b) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1081.

[2] a) N. E. Schore, E. G. Rowley, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5224; b) P. Magnus, L. M. Principe, M. J. Slater, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 1483; c) P. Magnus, C. Exon, P. Albaugh-Robertson, *Tetrahedron* **41** (1985) 5861; d) D. C. Billington, P. L. Pauson, *Organometallics* **1** (1982) 1560; e) D. C. Billington, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2905; f) J. Mulzer, K. D. Graske, B. Kirste, *Liebigs Ann. Chem.* 1988, 891; g) P. Magnus, D. P. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7945; h) H. Jaffer, P. L. Pauson, *J. Chem. Res. Synop.* **1983**, 244.



- [3] J. Castro, H. Sørensen, A. Riera, C. Morin, A. Moyano, M. A. Pericás, A. E. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 9388.
- [4] S. O. Symonian, W. A. Smit, A. S. Gybina, A. S. Shashkov, G. S. Mikaelian, V. A. Tarasov, I. I. Ibragimov, R. Capie, D. E. Froen, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1245.
- [5] S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 5289.
- [6] D. C. Billington, I. M. Helps, P. L. Pauson, W. Thomson, D. Willison, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) 233.
- [7] S. C. Brown, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1205.
- [8] N. E. Schore, M. C. Croudace, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5436.
- [9] V. Rautenstrauß, P. Mégard, J. Conesa, W. Küster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **102** (1990) 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1413.
- [10] W. D. Wulff, K. S. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5229.
- [11] a) F. Camps, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, E. Molins, C. Miravilles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1560; b) F. Camps, A. Llebaria, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 2479; c) K. L. Faron, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8727; d) E. O. Fischer, H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 57; e) F. Camps, A. Llebaria, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, J. Ros, R. Yáñez, *ibid.* **401** (1991) C17; f) H. Fischer, T. Meissner, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1799.
- [12] K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron* **46** (1990) 1235.
- [13] M. E. Krafft, C. A. Julian, I. L. Scott, C. Wright, M. D. McEachin, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 1693.
- [14] Die Strukturen wurden auf der Grundlage der NMR-Daten sowie struktureller und mechanistischer Betrachtungen zugeordnet. Besondere Beachtung wurde den unterschiedlichen Kopplungskonstanten für **2d** und **2e** zwischen Brückenkopf-Proton und dem vicinalen Proton in α -Position zur Carbonylgruppe geschenkt. Diese Werte ($J = 4.2$ Hz für **2d** und $J = 8$ Hz für **2e**) stehen, obwohl geringfügig größer als die von Schore et al. für ähnliche organische Strukturen angegebenen (N. E. Schore, M. J. Knudsen, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 569), in Einklang mit der Struktur; der größere Wert ist die Kopplungskonstante der *cis*-ständigen vicinalen und der kleinere für die entsprechenden *trans*-ständigen Protonen. Zudem sind die auf diese Weise erhaltenen Stereoisomere diejenigen, die in einer stereospezifischen Reaktion aus einem *trans*-Olefin (*E*-Crotylamin) und einem *cis*-Olefin (2-Cyclohexenylamin) erwartet werden.
- [15] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587.
- [16] A. Wienandt, H. U. Reissig, *Organometallics* **9** (1990) 3133, zit. Lit.

Reaktion zwischen Pentacarbonyl(fulvalen)-molybdänruthenium und Alkinen: Dynamik, Strukturen und Umlagerungen der Produkte sowie erste reversible Umwandlung eines side-on-koordinierten in einen semiüberbrückenden Alkenylidenliganden**

Von Roland Boese, Mark A. Huffman und K. Peter C. Vollhardt*

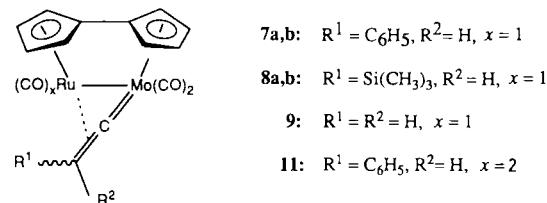
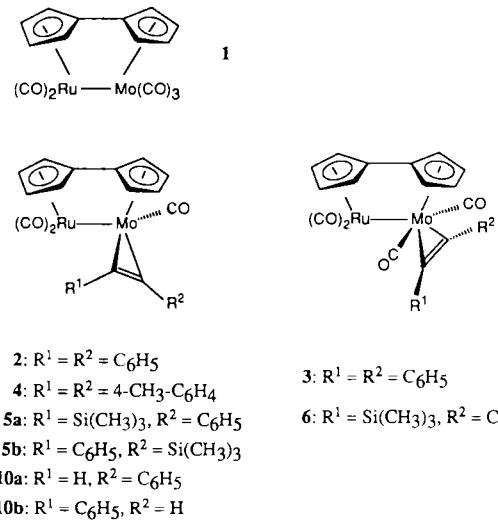
Wir berichten hier über die Reaktionen des heterodinuclearen Fulvalen(Fv)-Komplexes **1** mit Alkinen^[1], das dynamische Verhalten der entstehenden Alkinkomplexe, die direkte Beobachtung von Alkin-Alkenyliden-Umlagerungen, die durch die beiden Metallzentren vermittelt werden^[2], sowie über die präzedenzlose reversible Umwandlung eines side-on-koordinierten in einen semiüberbrückenden Alkenylidenliganden^[3].

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. M. A. Huffman
Department of Chemistry, University of California at Berkeley
and
the Materials and Chemical Sciences Division
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)

Prof. Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5 7, W-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Direktor des Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division of the U.S. Department of Energy (DE-AC03-76SF00098), gefördert.

Bei der Bestrahlung von $[(\text{Fv})\text{MoRu}(\text{CO})_5]$ **1**^[4] in Gegenwart von Diphenylethyn (THF, 300 nm, 5.5 h) entstanden 48 % **2** sowie Spuren von **3**^[5, 6]. Das Hauptprodukt **2** lässt sich leicht zum wahrscheinlichen Vorläufer **3** carbonylieren (CO , 1 atm, 23 °C, quantitativ); bei 75 °C ist dieser Prozeß reversibel. Die Verbindungen **4**–**6** wurden auf die gleiche Art



synthetisiert (Ausb. 20–56 %). Die ungewöhnliche end-on-Anordnung, parallel zum Fv-Ligand und senkrecht zur M-M-Bindung, der Zwei-Elektronen-Donor-Alkine in **3** und **6** folgt aus den ^1H - und den ^{13}C -NMR-Spektren, die **3** als symmetrisch und **6** als unsymmetrisch ausweisen. Im Gegensatz dazu sind gemäß NMR-Spektren die Vier-Elektronen-Donor-Alkine in **2**, **4** und den beiden nicht trennbaren Isomeren **5a,b** (Verhältnis bei –30 °C, 7:1, NOE-Experimente) terminal rechtwinklig angeordnet. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** (Abb. 1)^[5] bestätigt dies. Die Phenylgruppe in *syn*-Position zur Fv-Einheit erfährt in **2** keine sterische Hinderung; in **5** wird diese Position vom sterisch anspruchsvoller Silylsubstituenten bevorzugt.

In **2** und **4** sind zwei dynamische Prozesse zu beobachten: Zum einen tauschen die beiden Seiten des Fv-Liganden [C(14, 15, 20, 19) und C(13, 12, 17, 18)] mit der gleichen Geschwindigkeit die Positionen wie CO9 mit *einem* der Ru–CO-Liganden (wahrscheinlich CO8; $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^* = 15.5 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), zum anderen wechseln die Arylcarbinhälften der Alkine die Plätze ($\Delta G_{25^\circ\text{C}}^* = 17.6 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Der erste Prozeß lässt sich am besten durch eine stereospezifische Bildung eines bisher nicht nachgewiesenen, doppelt (z. B., durch CO8 und CO9) überbrückten Intermediats mit terminal rechtwinklig angeordneter Alkingruppe erklären, der zweite durch Alkinrotation. Letzterer sollte **5a** und **5b** ineinander überführen; diese Erwartung wurde durch Spinsättigungsexperimente bei 50 °C bestätigt.

Bliebt bei der Photoreaktion von **1** mit beidseitig substituierten Alkinen das Ru-Zentrum augenscheinlich unbeteiligt, so wird es bei Verwendung von Alkinen mit endständi-