

Abb. 2. Der Beitrag des $N_2\pi_g^*$ -Orbitals (dunkle Fläche) zur Gesamt-DOS von 4 (punktierter Linie). Die Integrationskurve zeigt die prozentuale Besetzung des π_g^* -Orbitals auf einer Skala von 0 bis 100 %.

Bei den Modellen 4–6 ersetzt der Distickstoff den Liganden Y, während er sich in 7–9 über einer der Seitenflächen des trigonalen Fe_6 -Prismas befindet. Die Modelle 7–9 ergeben zu kurze N-S-Abstände; wir würden sie aus diesem Grund gerne verwerfen, zögern jedoch, da sich die Bindungen im Cofaktor bei der Reduktion oder schon bei der Anbindung von N_2 verlängern könnten. Bei Modell 10 führt die einfache Insertion von N_2 in das trigonale Fe_6 -Prisma zu sehr kurzen Fe-N-Abständen (ca. 1.8 Å). Um den realistischeren Wert von 2 Å für diese Abstände zu erhalten, muß man das trigonale Fe_6 -Prisma so vergrößern, daß die Fe–Fe-Abstände von ursprünglich 2.75 auf 3 Å anwachsen. Tabelle 1 enthält die Daten für beide Geometrien von 10. Mit 11 und 12 werden zwei Modelle mit einer end-on-Koordination des N_2 betrachtet. Bei 12 muß einer der Mo-Liganden von 2 abdissoziieren, damit N_2 gebunden werden kann.

Aus Tabelle 1 ersieht man, daß die OP der N-N-Bindung bei 10 am kleinsten ist; die Nettoladungen an N sind hier jedoch recht positiv, was für eine Protonierung ungünstig ist. 4 erscheint uns als der beste Kompromiß, da es zwei für die N_2 -Reduktion wesentliche Aspekte vereint: eine erniedrigte N-N-OP und eine negative Nettoladung an N. Die Abnahme der OP ist in erster Linie eine Folge der Besetzung des π_g^* -Orbitals von N_2 . Abbildung 2 zeigt den Beitrag dieses Molekülfragmentorbitals zu allen MOs von 4. Das π_g^* -Niveau ist zu 20 % besetzt. Die Bindungsmodi von 6 und 9 sind auch noch möglich, da die N-N-Bindung in ihnen stark polarisiert ist und das endständige N-Atom eine beträchtliche negative Nettoladung trägt.

Der reduzierte Zustand ergibt OPs der N-N-Bindung und Nettoladungen an den N-Atomen, die mit denen des nativen Zustands vergleichbar sind. Das ist deshalb der Fall, weil die drei zusätzlichen Elektronen-Niveaus ein oder zwei Stufen oberhalb des HOMO im Fe-3d-Block besetzt sind, die nur einen geringen N_2 -Orbitalanteil aufweisen. Die Fe- oder Mo-Atome, an die N_2 bindet, erhalten negativere Nettoladungen^[13].

Unsere Untersuchung legt also nahe, daß im Modell des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase Metall-Metall-Bindungen eine wichtige Rolle spielen; die Fe-Fe-Bindungen sind zwischen den dreifach koordinierten Eisenatomen besonders stark. Unter den N_2 -Komplexen von 2 sind, wie wir glauben, 4 sowie möglicherweise 6 und 9 am besten für die N_2 -Reduktion aktiviert.

Eingegangen am 29. Januar 1993 [Z 5841]

[1] J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677–1682; J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553–560; siehe auch D. Sellmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 64. Kürzlich wurde eine Verfeinerung mit 2.2 Å Auflösung veröffentlicht: M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1993**, *260*, 792–794. Sie ergab keine größeren Veränderungen des Modells.

[2] Unsere Berechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412; R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* **1962**, *36*, 2179–2188, 3489–3493. Die Parameter für Fe, Mo und S haben wir aus früheren Arbeiten entnommen: J. Silvestre, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4108–4119; R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240–7254. Wir haben auch zwei weitere Parametersets ausprobiert; bei dem einen wurde das S- H_u -Element um 2.3 eV angehoben und bei dem andern das Mo-4d- H_u -Element auf die Energie der Fe-3d-Orbitale abgesenkt. Die wesentlichen Ergebnisse in bezug auf die Schwächung der N–N-Bindung und die Polarität des gebundenen N_2 bleiben jedoch von diesen Parameteränderungen unberührt.

[3] Wir haben auch Rechnungen für das Cofaktor-Modell mit den realen Ligandenatomen und der Geometrie aus der Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und ähnliche Ergebnisse erhalten.

[4] B. K. Burgess, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1377–1406.

[5] R. Zimmermann, A. X. Trautwein in *Nitrogen Fixation* (Hrsg.: A. Müller, W. E. Newton), Plenum, New York, **1983**, S. 63–81.

[6] S. Harris, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2843–2882.

[7] R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe in *Molybdenum Enzymes* (Hrsg.: T. Spiro), Wiley, New York, **1985**, S. 221–284.

[8] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871–906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846–878; *Solid and Surfaces*, VCH, New York, **1988**; G. F. Holland, D. E. Ellis, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1884–1894.

[9] Gibt man die Mo-4d-Orbitale mit der Energie der Fe-3d-Niveaus ein (siehe Schluß von [2]), so wird der „ t_{2g} “-Satz aufgefüllt und das Mo reduziert. Die Ergebnisse über die N_2 -Anbindung werden davon jedoch nicht berührt.

[10] In dem hypothetischen Modell 3 mit einem zentralen O-Atom sind alle Fe–Fe und Fe–Mo-Wechselwirkungen nur schwach, aber eindeutig bindend (OP zwischen 0.04 und 0.09), ähnlich denen in einem $[Fe_4S_4(SR)]^{2-}$ -Cubancluster (OP = 0.07). Zusätzlich hegen eindeutig Fe–O-Bindungen vor.

[11] Es könnten auch ein oder zwei Protonen an das FeMo-Protein gebunden werden [7], allerdings muß dies nicht unbedingt an den Cofaktor sein. Binden sie aber an ihn, dann würden sie lediglich mit den Donorniveaus des Cofaktors (z.B. den freien Elektronenpaaren der Sulfid-Ionen oder den besetzten Fe-3d-Orbitalen) wechselwirken und sollten dessen Bindungen und N_2 -Bindieigenschaften wenig beeinflussen. Wir haben dies überprüft, indem wir die Untersuchungen über die N_2 -Anbindung für Modelle wiederholten, in denen zwei Protonen an zwei verbrückende Sulfid-Ionen oder an Fe2 und Fe5 senkrecht zur Koordinationsebene gebunden waren.

[12] W. H. Orme-Johnson, *Science* **1992**, *257*, 1639–1640.

[13] Wir haben auch Rechnungen unter der Annahme ausgeführt, daß N_2 an das O^{2-} -zentrierte Modell 3 bindet, gehen darauf aber hier nicht im einzelnen ein. Die 7–9 entsprechenden Bindungsmodi ergeben unvernünftig kurze N–O-Abstände. In den Analoga von 5, 6, 11 und 12 hat das O^{2-} -Ion in der Mitte nur wenig Einfluß auf die OPs der N–N-Bindung. Nur beim Analogon von 4 sind sowohl die OP der N–N-Bindung als auch die Nettoladungen der N-Atome wesentlich erniedrigt (1.39 bzw. –0.32), und zwar, weil die Energieniveaus innerhalb eines halben eV über dem HOMO einige Beiträge vom π^* -Zustand des N_2 -Fragments erhalten und diese besetzt werden, wenn das O^{2-} -Ion in der Mitte die HOMO-Energie um 0.4 eV anhebt. Selbstverständlich ist die 10 entsprechende Bindungsart in diesem Fall nicht möglich.

Struktur und Reaktivität eines stark verdrillten Amids**

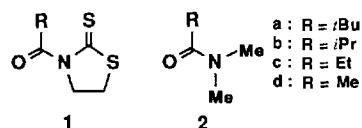
Von Shinji Yamada*

Die Herstellung und die ungewöhnlichen Eigenschaften von verdrillten Amiden erregten großes Interesse^[1], und eine Reihe solcher Verbindungen wurde synthetisiert^[2]. Über Amide mit einem Verdrillungswinkel^[2a] an der C(O)-N-Bin-

[*] Dr. S. Yamada
Department of Materials Science
Faculty of Science, Kanagawa University
Hiratsuka, Kanagawa 259-12 (Japan)

[**] Der Autor dankt Frau Noriko Kasuga an der Kanagawa University für ihre hilfreichen Anregungen zur Röntgen-Kristallstrukturanalyse.

dung größer als ca. 40° wurde bislang jedoch nicht berichtet. Kürzlich fanden wir, daß 3-Pivaloyl-1,3-thiazolidin-2-thion **1a**, das eine Amideinheit enthält, besonders reaktiv ist und sich mit Alkoholen selbst bei $\text{pH} \approx 7$ zu den entsprechenden Pivalaten umsetzt^[3]. Diese Beobachtungen veranlaßten uns, die Beziehung zwischen der Struktur und der Reaktivität von **1a** zu untersuchen. Wir berichten nun, daß die C(O)-N-Bindung von **1a** außerordentlich verdrillt und die Reaktivität im Vergleich zu denen der Verbindungen **1b-d** überraschend erhöht ist.



Die Verbindungen **1** wurden nach bekannter Methode^[4] synthetisiert. Um ihre Reaktivität zu bestimmen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **1a-d** mit Ethanol bei 75°C und $\text{pH} \approx 7$ ermittelt^[5]. Obwohl **1a** den größten Substituenten R am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe trägt, ist die Geschwindigkeitskonstante 100- bis 1000 mal höher als bei den anderen Verbindungen.

In Tabelle 1 sind die IR- und UV-spektroskopischen Daten von **1a-d** sowie die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **1** und **2** zusammengefaßt. Die Absorptionsbande der Carbo-

Tabelle 1. IR- und UV-spektroskopische Daten von **1a-d** sowie ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten [a] von **1** und **2**.

	$\tilde{\nu}(\text{C=O})$ [cm $^{-1}$]	λ_{max} [b] [nm]	ϵ	$\delta(^{13}\text{C} = \text{O})$	$\Delta\delta(^{13}\text{C} = \text{O})$
1a (2a)	1726 [c]	280	8750	187.8 (177.5)	10.3
1b (2b)	1701 [d]	309	10870	178.7 (177.0)	1.7
1c (2c)	1702 [d]	306	11730	175.6 (173.8)	1.8
1d (2d)	1697 [c]	306	11950	171.3 (170.6)	0.7

[a] 400 MHz in CDCl_3 . [b] In CHCl_3 . [c] KBr-Preßling. [d] Film.

nylgruppe von **1a** ist im IR-Spektrum bei 1726 cm^{-1} zu beobachten, die der Verbindungen **1b-d** im Bereich von $1697\text{--}1702\text{ cm}^{-1}$. In den UV-Spektren unterscheidet sich der λ -Wert der längstwelligen Absorptionsbande von **1a** erheblich von jenen der Verbindungen **1b-d**, entspricht jedoch nahezu demjenigen von Thiazolidin-2-thion^[6], der Stammverbindung der Amide. Weiterhin ist der Absorptionskoeffizient von **1a** wesentlich kleiner als die der Verbindungen **1b-d**. Eine ähnliche Tendenz wird auch bei den chemischen Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet. Die $\Delta\delta$ -Angaben in Tabelle 1 sind die Differenz der $\delta(^{13}\text{CO})$ -Werte der Verbindungen **1** und der Dimethylamide **2**. Die Meßwerte zeigen, daß die Differenz $\Delta\delta$ bei **1a** größer als bei den anderen Verbindungen ist. Diese Ergebnisse legen nahe, daß die C(O)-N-Bindung im Amid **1a** im Vergleich zu den anderen Verbindungen erheblich verdrillt ist.

Der Strukturunterschied zwischen **1a** und **1b-d** wird durch Kristallstrukturanalysen von **1a** und **1d** bestätigt^[7]. Abbildung 1 zeigt die ORTEP-Darstellungen, Abbildung 2 eine Projektion der Amidgruppe entlang der C-N-Bindung der beiden Thione. Wie erwartet besteht ein beachtlicher Unterschied zwischen **1a** und **1d** bezüglich der Konformation um ihre C(O)-N-Bindungen. Der Verdrillungswinkel τ ^[8] von **1d** beträgt 20.1° , der von **1a** 74.3° ; dies ist der bislang größte bekannte τ -Wert. Weiterhin ist die C(O)-N-Bindung von **1a** länger als die von **1d** (1.448 \AA bzw.

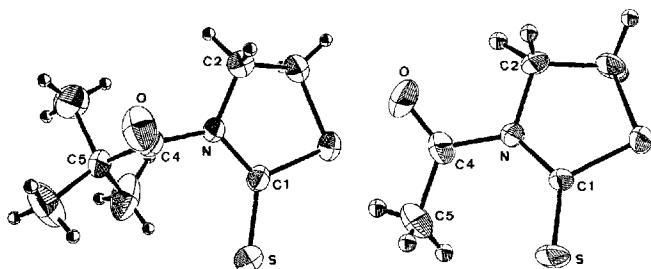


Abb. 1. Molekülstrukturen von **1a** (links) und **1d** (rechts) (thermische Ellipsoide mit 35% bzw. 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]: **1a**: O-C4 1.196(4), N-C1 1.351(4), N-C2 1.469(5), N-C4 1.448(4), C4-C5 1.524(5); O-C4-N 117.9(4), O-C4-C5 123.7(4), N-C4-C5 117.8(3), C1-N-C2 114.9(3), C1-N-C4 119.9(3), C2-N-C4 118.8(3); O-C4-N-C1 95.1(4), O-C4-N-C2 -55.4(5), C1-N-C4-C5 -93.2(4), C2-N-C4-C5 116.3(4). **1d**: O-C4 1.21(1), N-C1 1.380(8), N-C2 1.474(8), N-C4 1.413(9), C4-C5 1.50(1); O-C4-N 117.4(6), O-C4-C5 122.6(7), N-C4-C5 119.8(7), C1-N-C2 115.3(5), C1-N-C4 126.9(5), C2-N-C4 116.9(5); O-C4-N-C1 116.1(7), O-C4-N-C2 -12(1), C1-N-C4-C5 -28(1), C2-N-C4-C5 163.7(8).

1.413 \AA). Demzufolge stehen der 1,3-Thiazolidin-2-thion-Ring und die Carbonylgruppe in **1a** nahezu senkrecht zueinander, während sie in **1d** fast in einer Ebene angeordnet sind.

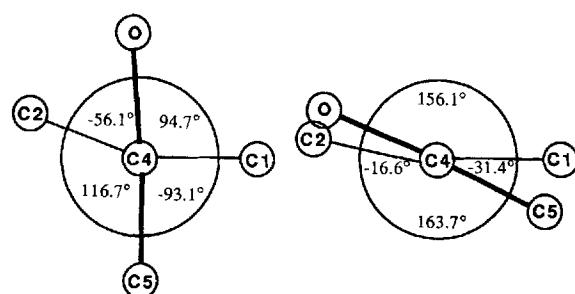


Abb. 2. Projektion der Amidgruppe von **1a** (links) und **1d** (rechts) entlang der C-N-Bindung.

Die hohe Reaktivität von **1a** ist daher offensichtlich auf die beträchtliche Torsionsspannung der C(O)-N-Bindung zurückzuführen. Sie scheint aus der sterischen Abstoßung zwischen der sperrigen *tert*-Butyl- und der Thiongruppe zu resultieren. Die große Verdrillung der C(O)-N-Bindung verhindert die Delokalisierung der Elektronen in der Amideinheit und verursacht damit eine Erhöhung der Elektrophilie der Carbonylgruppe sowie eine Verlängerung der C(O)-N-Bindung. Folglich ist das Amid **1a** gegenüber Alkoholen selbst bei $\text{pH} \approx 7$ am reaktivsten.

Eingegangen am 16. Januar 1993 [Z 5811]

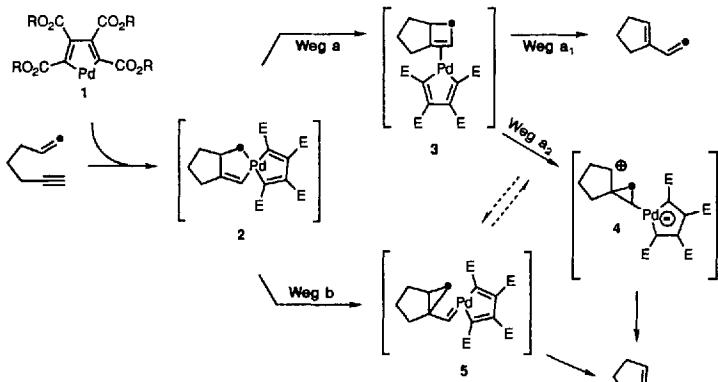
- [1] Übersichten: a) H. K. Hall, Jr., A. El-Shekeil, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 549; b) A. Greenberg in *Molecular Structure and Enigetics*, Vol. 7, (Hrsg.: J. F. Lieberman, A. Greenberg), VCH, New York, **1988**, S. 139-178.
 [2] a) F. K. Winkler, J. D. Dunitz, *J. Mol. Biol.* **1971**, *59*, 169; b) A. H.-J. Wang, I. C. Paul, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 43; c) G. M. Blackburn, J. D. Plackett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1366; d) M. Tichy, E. Duskova, K. Blaha, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 237; e) D. N. J. White, M. H. P. Guy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 43; f) S. E. Ealick, D. van der Helm, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 2676; g) H. K. Hall, Jr., R. G. Shaw, Jr., A. J. Deutschmann, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3722; h) V. Somayaji, R. S. Brown, *ibid.* **1986**, *51*, 2676; i) R. M. Williams, B. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6431; j) K. J. Shea, T. G. Lease, J. W. Ziller, *ibid.* **1990**, *112*, 8627; k) Q.-P. Wang, A. J. Bennet, R. S. Brown, B. D. Santarsiero, *ibid.* **1991**, *113*, 5757.
 [3] S. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2171.
 [4] T. Izawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *53*, 555; S. Yamada, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1591.
 [5] Die Geschwindigkeitskonstanten k [min^{-1}] pseudo-erster Ordnung wurden unter Verwendung eines großen Überschusses an Ethanol bei 75°C be-

- stimmt. $k(\mathbf{1a}) = 1.54 \times 10^{-2}$, $k(\mathbf{1b}) = 1.06 \times 10^{-4}$, $k(\mathbf{1c}) = 4.77 \times 10^{-5}$, $k(\mathbf{1d}) = 1.83 \times 10^{-4}$.
- [6] Das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande von Thiazolidin-2-thion ist mit einem Absorptionskoeffizienten von 13200 bei 280 nm beobachtbar.
- [7] Kristallstrukturdaten von **1a** bei 296 K: $C_8H_{12}NOS_2$, $M = 203.32$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 33.524(3)$, $b = 6.258(2)$, $c = 10.459(3)$ Å, $\beta = 106.71(1)$, $V = 2101.5(9)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.642$ g cm $^{-3}$, 1725 unabhängige Reflexe gemessen, anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome ergab unter Berücksichtigung von 1271 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ $R = 0.048$ und $R_w = 0.064$. Kristallstrukturdaten von **1d** bei 296 K: $C_8H_{12}NOS_2$, $M = 161.24$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.3517(8)$, $b = 13.9516(6)$, $c = 7.3806(6)$ Å, $\beta = 104.320(7)$, $V = 733.5(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.406$ g cm $^{-3}$, 1154 unabhängige Reflexe gemessen, anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome ergab unter Berücksichtigung von 996 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ $R = 0.083$ und $R_w = 0.119$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Der Verdrillungswinkel τ wurde von F. K. Winkler und J. D. Dunitz (vgl. [2a]) wie folgt definiert: $\tau = 1/2(\omega_1 + \omega_2)$, wobei ω_1 und ω_2 die Torsionswinkel O-C4-N-C1 bzw. C2-N-C4-C5 sind. Gemäß dieser Definition liegen die Werte für τ zwischen -180° und $+180^\circ$. Je größer die Verzerrung, desto näher liegt dieser Wert bei 90° oder -90° , je kleiner, desto näher bei 0° , 180° oder -180° . Wir haben daher die Verdrillungswinkel in der Form $|\tau|$ (für $0^\circ \leq |\tau| \leq 90^\circ$) bzw. $|180^\circ - |\tau||$ (für $90^\circ \leq |\tau|$) angegeben, um Verwirrung bezüglich der Größe von τ zu vermeiden.

Zum Mechanismus der TCPC^{HFB}-katalysierten Metathese von 1,6-Eninen – Nachweis von Alkylidenpalladium-Zwischenstufen **

Von Barry M. Trost* und A. Stephen K. Hashmi

Die gerade beginnende Chemie von Pd^{IV} eröffnet eine neue Dimension der Organischen Chemie des Palladiums^[1, 2]. Pd^{IV} Zwischenstufen, z.B. **2**, werden – so nimmt man an – bei der Metathese von 1,6- und 1,7-Eninen durchlaufen, die durch Ester von Palladacyclopentadien-tetracarbonsäure („Tetra-kis(hydroxycarbonyl)palladacyclopentadien“, Methylester = TCPC) **1**^[3] katalysiert wird. Versuche mit markierten Ausgangsverbindungen zeigen, daß endständige Acetylene zwei unterschiedliche Reaktionswege, disubstituierte Acetylene jedoch nur einen Weg beschreiten (Schema 1)^[4]. Die Cyclobuten-Zwischenstufe **3** und einer der beiden Cyclopropyl-



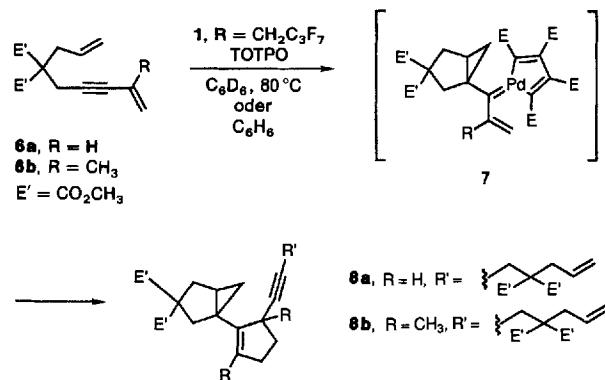
Schema 1. **1**, R = Me = TCPC. E = CO₂R.

[*] Prof. Dr. B. M. Trost, Dr. A. S. K. Hashmi
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305-5080 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und den National Institutes of Health, General Medical Sciences, gefördert. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ein Stipendium für A.S.K.H., dem University of California, San Francisco, Mass Spectrometry Center, das von der NIH Division of Research Resources gefördert wird, danken wir für die Massenspektren. – TCPC^{HFB} = Palladacyclopentadien-tetracarbonsäuretetra(heptafluorbutylester).

Komplexe **4** oder **5**, wobei wir **4** als den wahrscheinlicheren annehmen, erklären das resultierende Markierungsmuster. Ergebnisse neuerer Arbeiten, in denen Cyclobutene in guten Ausbeuten isoliert werden konnten, stützen Weg a^[5]. Die Untersuchung von Substituenteneffekten auf die Metathese führte zu einem neuen Produkttyp, dessen Struktur (im Gegensatz zu unserer bisherigen Präferenz) den Alkyliden-Komplex **5** als reaktive Zwischenstufe nahelegt, die über eine höchst ungewöhnliche Cycloadditionsreaktion weiterreagiert.

Da eine Esterfunktion am endständigen Alkin-Kohlenstoffatom die „normale“ Metathese^[3] fördert, untersuchten wir die Effekte eines nicht polarisierten sp^2 -Substituenten, einer Vinylgruppe (d. h. **6**). Erhitzen des Enins **6** mit 5 % TCPC^{HFB} (**1**, R = CH₂C₃F₇)^[3b] und 5 % Tri-*o*-tolylphosphit (TOTPO) in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) führt erwartungsgemäß zum [2 + 2 + 2]-Addukt^[3a] aus einer Abspaltung des Palladacyclopentens (vgl. **2**) neben einem strukturell einheitlichen Dimer, das bei der Reaktion ohne DMAD mit 70 % Ausbeute das einzige Produkt ist (Schema 2). Mit nur 0.1 Mol-% TCPC^{HFB}



Schema 2. TOTPO: siehe Text.

steigt die Ausbeute an Dimer auf 87 %. Da die Reaktion mit und ohne Phosphit gleich gut abläuft, wurde in den meisten Fällen kein Phosphit zugegeben. Umfassende ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen (einschließlich DEPT, HOM2DJ, COSY, NOESY und HETCOR), Massenspektrometrie und Verbrennungsanalyse (Tabelle 1) bestätigen **8a**^[6] als Struktur des Dimers. Das methylierte Edukt **6b** ergibt in 66 % Ausbeute das entsprechende Dimer **8b**^[6]. In beiden Fällen wurde nur ein einziges Stereoisomer gefunden.

Um zu erklären, daß das Dimer durch Abspaltung des Vinylalkyliden-Komplexes **7**^[7] mit der Doppelbindung im Ausgangsenin gebildet wurde, versuchten wir, die wahrscheinliche Zwischenstufe mit gespannten Olefinen (z.B. Norbornen oder Norbornadien), aktivierten Olefinen (z.B. Styrol, Acrylsäuremethylester oder Butylvinylether) oder einem isolierten Acetylen (5-Decin) abzufangen, was jedoch nicht gelang. Dagegen ergab die Zugabe von 2.5 Äquiv. 1-Nonen-3-in 65 % des Kreuzproduktes **10a** neben 24 % des Homodimers **8a** (Schema 3). Überraschenderweise verließ die Abspaltung mit nur 1 Äquiv. (E)-2,4-Pentadiensäuremethylester **11** vollständig unter Bildung von **10b**^[6] mit 80–86 % Ausbeute. **10c**^[6], mit 90 % Ausbeute aus dem Enin **9** und dem Dien **11** erhalten, erlaubt die Zuordnung aller ¹H-NMR-Signale. Die Auswertung der NOEs der nicht vicinalen Wasserstoffatome in Kombination mit den Kopplungskonstanten führt für **10c** zu der in Schema 3 angegebenen Konfiguration.

Die Entstehung dieser Produkte wird am besten über Zwischenstufen wie **7** gedeutet. Man konnte erwarten, daß sol-