

Kristallstrukturanalysen: **2**:  $C_{44}H_{88}N_6Si_6Sn$ ,  $a = 28.235(9)$ ,  $b = 10.856(4)$ ,  $c = 23.019(1)$  Å,  $\beta = 128.27(4)^\circ$ ,  $V = 5540(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $\rho_{\text{ber}} = 1.19$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.624$  mm<sup>-1</sup>,  $R1$  (für 3651 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.043,  $wR2$  (für alle 4864 Reflexe) = 0.094, GOF (gegen  $F^2$ ) = 1.019. – **3**:  $C_{44}H_{88}N_6PbSi_6$ ,  $a = 28.274(12)$ ,  $b = 10.746(3)$ ,  $c = 22.784(9)$  Å,  $\beta = 127.96(4)^\circ$ ,  $V = 5458(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $\rho_{\text{ber}} = 1.31$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 3.26$  mm<sup>-1</sup>,  $R1$  (für 3917 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.068,  $wR2$  (für alle 4778 Reflexe) = 0.208, GOF (gegen  $F^2$ ) = 1.027. – Die Strukturen von **2** und **3** wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und mit der vollen Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen alle  $F^2$ -Werte (SHELXL-93) verfeinert. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome mit dem Reitermodell einbezogen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407492 (**2**) und -407493 (**3**) angefordert werden.

Eingegangen am 2. Juni 1997 [Z10501]

**Stichwörter:** Bindungsaktivierung • Blei • Insertionen • Silylene • Zinn

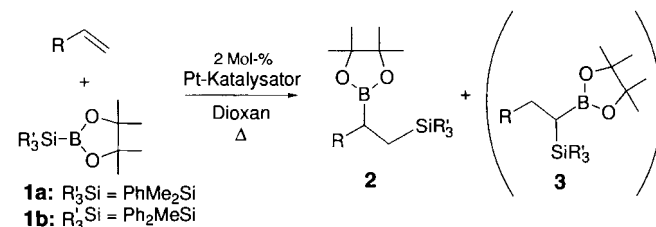
- [1] a) Siehe: M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 275; b) C.-S. Liu, T.-L. Hwang, *Adv. Inorg. Chem.* **1985**, *29*, 1.
- [2] a) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *Polyhedron* **1997**, im Druck.
- [3] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1334.
- [4] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, C11.
- [5] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *ibid.* **1986**, 2387.
- [6] M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 983.
- [7] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1145.
- [8] W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 469.
- [9] K. M. Baines, J. A. Cooke, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1484; K. M. Baines, J. A. Cooke, C. E. Dixon, H. W. Liu, M. R. Netherton, *Organometallics* **1994**, *13*, 631.
- [10] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657.
- [11] P. Jutz, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1996**, *15*, 741.
- [12] C. R. Bennett, D. C. Bradley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 29.
- [13] S. M. Hawkins, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1689.
- [14] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 639.
- [15] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, P. P. Power, M. M. Olmstead, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 203.
- [16] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1846.
- [17] B. Çetinkaya, I. Gümrükçü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2088.
- [18] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1492.
- [19] M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1614.
- [20] C. Drosy, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1997**, 1845.

## Platinkatalysierte regioselektive Silaborierung von Alkenen\*\*

Michinori Suginome, Hiroshi Nakamura und Yoshihiko Ito\*

Das Interesse an der Aktivierung thermisch stabiler Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen, z. B. Bor, Silicium und Zinn, hat neuerdings erheblich zugenommen. Derartige Verbindungen konnten mit einem geeigneten Übergangsmetallkatalysator an C-C-Mehrfachbindungen addiert werden (Bis-Metallierung), wobei zweifach metallierte organische Verbindungen erhalten wurden, die anders schwer zugänglich sind. Neben Homometallverbindungen mit B-B-,<sup>[1]</sup> Si-Si-<sup>[2]</sup> oder Sn-Sn-Bindungen<sup>[3]</sup> sind auch Verbindungen mit B-Si-,<sup>[4]</sup> B-Sn-<sup>[5]</sup> und Si-Sn-Bindungen<sup>[6]</sup> für die übergangsmetallkatalysierte Bis-Metallierung von Alkenen verwendet worden. Die Bis-Metallierung mit Heterometallverbindungen ist besonders interessant, weil sie nicht nur mit hohen Stereoselektivitäten, sondern auch mit hohen Regioselektivitäten abläuft. Nach unserem Wissen sind dagegen Bis-Metallierungen von Alkenen mit Heterometallverbindungen bisher nicht beschrieben worden, während Additionen von Dibor-<sup>[7]</sup> und Disiliciumverbindungen<sup>[2e, 8]</sup> an C-C-Doppelbindungen bekannt sind. Wir berichten hier über die platinkatalysierte Addition einer B-Si-Bindung an C-C-Doppelbindungen unter regioselektiver Bindung von Silicium an das terminale C-Atom. Das Ergebnis ist vor allem deshalb interessant, weil die Silaborierung terminaler Alkine mit der entgegengesetzten Regiochemie verläuft.<sup>[4]</sup>

Dimethylphenylsilyl(pinacol)boran **1a** und 1-Octen (1.5 Äquiv.) wurden in Dioxan in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators unter Rückfluß erhitzt (Schema 1). Wie in Ta-



Schema 1. Platinkatalysierte Silaborierung von Alkenen.

belle 1 zusammengefaßt ist, katalysieren einige Phosphanplatin-komplexe die Addition von B-Si-Bindungen an die C-C-Doppelbindung von 1-Octen unter Bildung eines Silaborie-

Tabelle 1. Platinkatalysierte Silaborierung von 1-Octen [a].

Nr.	1	Katalysator	Produkt	Ausb. [%]	Verhältnis 2:3
1	a	[Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	2a	45	85:15
2	a	[Pt(H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2a	53	87:13
3	b	[Pt(H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2a'	65	93:7
4	a	[Pt(PMePh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	2a	7	74:26

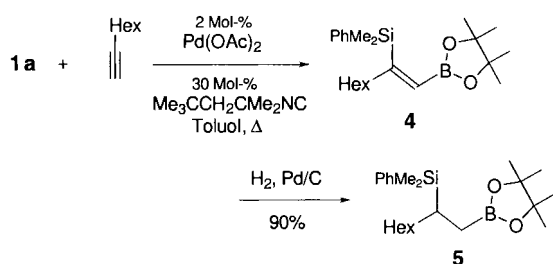
[a] Silylboran (1 Äquiv.), 1-Octen (1.5 Äquiv.) und Katalysator (0.02 Äquiv.) wurden in Dioxan 2 h unter Rückfluß erhitzt.

[\*] Prof. Dr. Y. Ito, Dr. M. Suginome, H. Nakamura  
 Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry  
 Graduate School of Engineering, Kyoto University  
 Kyoto 606-01 (Japan)  
 Telefax: Int. +75/753-5668  
 E-mail: yoshi@sbchem.kyoto-u.ac.jp

[\*\*] H. N. dankt der Japan Society for the Promotion of Science für ein Stipendium.

rungsprodukts. Bemerkenswert ist, daß die Silaborierung hochregioselektiv das 2-Boryl-1-silyloctan **2a** liefert und unerwartet eine kleine Menge des 1-Boryl-1-silyloctans **3a** entsteht. Als Ligand der Wahl hinsichtlich der katalytischen Aktivität und der Produktselektivität erwies sich Triphenylphosphan (vgl. Nr. 1 und 2 mit Nr. 4). Mit Methylphenylsilyl(pinacol)boran **1b** waren die Ausbeuten und die Selektivität für die 1,2-Silaborierung noch besser (Nr. 3), während Catechol- und Bis(diethylamino)boranderivate in Gegenwart der Platinkatalysatoren gar keine Silaborierungsprodukte lieferten.

Daß die bei der Silaborierung von 1-Octen erhaltene Reaktionsmischung kein 1-Boryl-2-silyloctan **5** – das Regioisomer von **2a** – enthält, wurde zweifelsfrei durch unabhängige Synthese von **5** nachgewiesen. Dazu wurde 1-Octin<sup>[4]</sup> unter Palladiumkatalyse silaboriert und anschließend katalytisch hydriert (Schema 2).



Schema 2. Synthese des 1-Boryl-2-silylalkans **5** durch Silaborierung von 1-Octin zu **4** und anschließende Hydrierung.

Die Silaborierung konnte erfolgreich auch auf andere Alkene, darunter funktionalisierte Alkene und Styrolerivate, angewendet werden (Tabelle 2). Ester- und Ketonfunktionen im Alken

Tabelle 2. Platinkatalysierte Silaborierung von Alkenen mit **1a** [a].

Nr.	R	Produkt	Ausb. [%]	Verhältnis 2:3
1	AcOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<b>2b</b>	46	84:16
2	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<b>2c</b>	46	85:15
3	Ph	<b>2d</b>	51	> 99:1
4	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>2e</b>	53	> 99:1
5	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>2f</b>	46	> 99:1
6[b]	H	<b>2g</b>	73[c]	> 99:1
7[b, d]	H	<b>2g</b>	74	> 99:1

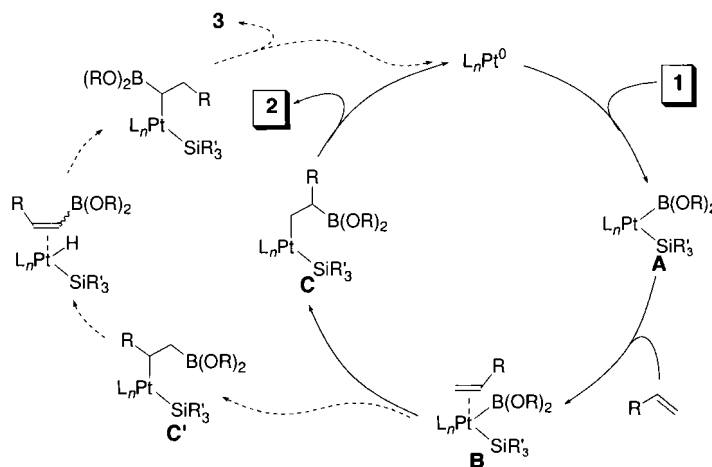
[a] **1a** (1 Äquiv.), Alken (1.5 Äquiv.) und [Pt(H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.02 Äquiv.) wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Rückfluß in Dioxan 2 h erhitzt. [b] Reaktion bei einem Ethylenruck von 60 atm in Toluol. [c] Daneben wurde 1,2-Bis(dimethylphenylsilyl)ethan isoliert (10%). [d] 0.02 Äquiv. [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] wurden als Katalysator verwendet.

wurden bei Reaktionen mit **1a** toleriert, und es entstanden die entsprechenden Silaborierungsprodukte (Nr. 1 bzw. 2). Auch Styrolerivate ließen sich in mittleren Ausbeuten mit hohen Regioselektivitäten ohne Bildung von 1,1-Isomeren **3** silaborieren (Nr. 3–5), wobei elektronische Faktoren der Substituenten am aromatischen Ring keinen Einfluß auf die Ausbeute hatten. Verwendete man für die Umsetzung mit diesen Alkenen **1b**, nahmen die Ausbeuten beträchtlich ab. Die Silaborierung von gasförmigem Ethylen (60 atm) in Gegenwart von [Pt(H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] als Katalysator führte zur Bildung des 2-Boryl-1-silyl-ethans **2g** in 73 % Ausbeute und von 1,2-Bis(dimethylphenylsilyl)ethan in 10 % Ausbeute (Nr. 6). Mit [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] als Katalysator ließ sich die Bildung des Nebenproduktes vollständig

vermeiden, und man erhielt ausschließlich das gewünschte **2g** (Nr. 7).

Ein Katalysator, der aus Pd(OAc)<sub>2</sub> und 1,1,3,3-Tetramethylbutylisocyanid hergestellt wurde und für die Silaborierung von Alkenen der Katalysator der Wahl ist, sowie Phosphanpalladiumkatalysatoren wie [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] katalysieren die Silaborierung von Alkenen nicht.

Ein denkbarer Mechanismus der Silaborierung von Alkenen ist in Schema 3 gezeigt. Der Katalysezyklus beginnt mit der



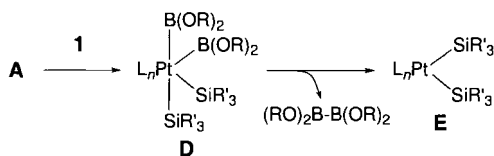
Schema 3. Denkbarer Mechanismus der Silaborierung von Alkenen.

oxidativen Addition der B-Si-Bindung von **1** an das Platinzentrum des Katalysators (**A**). Nach der anschließenden Koordinierung des Alkens (**B**) entsteht **C** durch inserierende Bindungswanderung, und über eine reduktive Eliminierung wird der Platinkatalysator zurückgebildet, wobei das silaborierte Alken **2** erhalten wird. Die selektive Insertion der C-C-Doppelbindung in die Pt-B-Bindung in **B**, die zur Bildung einer Pt-C-Bindung am terminalen C-Atom führt, könnte die hohen Regioselektivitäten bedingen. Bei der Reaktion mit 4-Methoxystyrol (Tabelle 2, Nr. 4) konnte das  $\alpha$ -Boryl-4-methoxystyrol, das durch  $\beta$ -Hydrideliminierung aus dem Intermediat **C** entstehen könnte, in 12 % Ausbeute zusammen mit Dimethylphenylsilan isoliert werden. Die Bildung des 1,1-Isomers **3** als Nebenprodukt der Silaborierung aliphatischer Alkene läßt sich mit einem anderen Katalysezyklus erklären, der sich vom Hauptzyklus durch die regioisomere Insertion der C-C-Doppelbindung in die Pt-B-Bindung in **B** unterscheidet. Das so generierte Intermediat **C'** reagiert in einer  $\beta$ -Hydrideliminierung und nachfolgenden Reinsertion des resultierenden Alkenylborans in die Pt-H-Bindung, gefolgt von reduktiver Eliminierung zu **3**.<sup>[9]</sup>

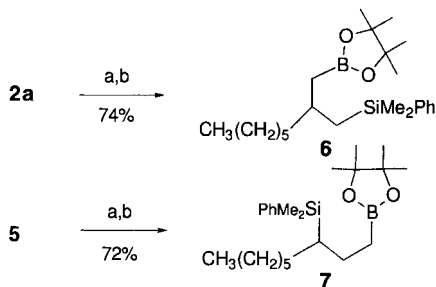
Die Bildung des Bissilylierungsproduktes bei der [Pt(H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-katalysierten Reaktion mit Ethylen weist auf das intermediäre Auftreten des Bis(silyl)platinkomplexes **E** hin, der sich aus dem Platin(IV)-Komplex **D** bilden könnte, welcher wiederum durch doppelte oxidative Addition von **1** an den Platin(0)-Komplex<sup>[10]</sup> und nachfolgende reduktive Eliminierung des Diborans (Schema 4) entstehen könnte. Die Bildung von **D** konnte mit [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] als Katalysator, d.h. durch im Überschuß vorhandenes PPh<sub>3</sub>, unterbunden werden.

In silaborierten Verbindungen besteht die Möglichkeit zur regioselektiven Knüpfung von C-C-Bindungen am borylsubstituierten C-Atom. Beispielsweise konnten **2a** und **5**, die aus 1-Octen bzw. 1-Octin hergestellt wurden, jeweils um ein C-Atom zu **6** bzw. **7** verlängert werden (Schema 5).<sup>[11]</sup>

Wir haben hier erste Ergebnisse der regioselektiven Silaborierung von Alkenen vorgestellt und arbeiten nun an der Optimie-



Schema 4. Denkbarer Bildungsweise des Bis(silyl)platinkomplexes E.

Schema 5. Synthese von 6 und 7: a)  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ,  $n\text{BuLi}$ , TMEDA, THF,  $-78^\circ\text{C}$ . b) TBAF, THF, Rückfluß.

rung der Reaktionsbedingungen auf der Grundlage des in Schema 3 formulierten Mechanismus.

### Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Silaborierung von Alkenen: Zu einer Lösung von 0.076 mmol des Platinkatalysators in 1 mL Dioxan wurden 3.9 mmol Silylboran 1 und 5.9 mmol des Alkens gegeben. Die Mischung wurde zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen flüchtiger Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt; dies ergab die Produkte 2 und 3 in den Ausbeuten, die in Tabelle 1 und 2 angegeben sind.

Eingegangen am 6. Mai 1997 [Z10419]

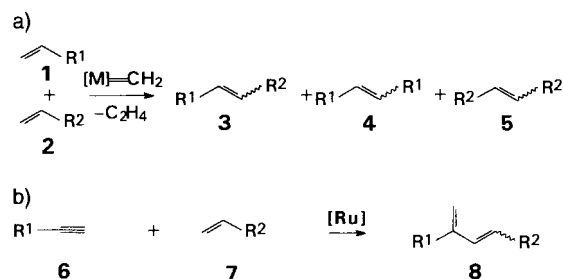
**Stichwörter:** Alkene · Bor · C-C-Verknüpfungen · Silicium · Platin

- [1] a) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019; b) T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [2] a) H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, C27–C30; b) H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 931–932; c) Y. Ito, M. Suginoe, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1948–1951; d) H. Yamashita, M. Catellani, M. Tanaka, *Chem. Lett.* **1991**, 241–244; e) F. Ozawa, M. Sugawara, T. Hayashi, *Organometallics* **1994**, *13*, 3237–3243; f) eine Übersicht über palladiumkatalysierte Bis-Silylierungen gibt K. A. Horn, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1317–1350.
- [3] T. N. Mitchell, K. Kwetkat, D. Rutschow, U. Schneider, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 969–978.
- [4] M. Suginoe, H. Nakamura, Y. Ito, *Chem. Commun.* **1996**, 2777–2778.
- [5] S. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, *15*, 5450–5452.
- [6] a) T. N. Mitchell, H. Killing, R. Dicke, R. Wickenkamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 354–355; b) B. L. Chenard, C. M. V. Zyl, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3561–3566; c) M. Murakami, H. Amii, N. Takizawa, Y. Ito, *Organometallics* **1993**, *12*, 4223–4227.
- [7] a) R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1451–1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1336–1337; b) T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **1997**, 689–690.
- [8] a) T. Hayashi, T. Kobayashi, A. M. Kawamoto, H. Yamashita, M. Tanaka, *Organometallics* **1990**, *9*, 280–281; b) M. Murakami, P. G. Andersson, M. Suginoe, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3987–3988; c) M. Murakami, M. Suginoe, K. Fujimoto, H. Nakamura, P. G. Andersson, Y. Ito, *ibid.* **1993**, *115*, 6487–6498; d) M. Suginoe, Y. Yamamoto, K. Fujii, Y. Ito, *ibid.* **1995**, *117*, 9608–9609; e) M. Suginoe, A. Matsumoto, Y. Ito, *ibid.* **1996**, *118*, 3061–3062.
- [9] Die Reaktion von  $(E)\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH=CHB(OR)}_2$ , das unabhängig durch Hydroborierung hergestellt wurde, mit  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  in Gegenwart von  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{C=CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  (2 Mol-%) bei  $110^\circ\text{C}$  ergab nach 10 h selektiv **3a**, wenn auch mit niedriger Ausbeute (10%).
- [10] M. Suginoe, H. Oike, P. H. Shuff, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 405–408.
- [11] D. S. Matteson, D. Majumdar, *Organometallics* **1983**, *2*, 230–236; D. J. S. Tsai, D. S. Matteson, *ibid.* **1983**, *2*, 236–241.

## Eine atomökonomische gekreuzte In-En-Metathese\*\*

Roland Stragies, Matthias Schuster und Siegfried Blechert\*

Die übergangsmetallkatalysierte Olefinmetathese hat in der letzten Zeit in der Organischen Chemie zunehmende Bedeutung erlangt.<sup>[1]</sup> Besonders Ringschlußmetathesen (RCM) haben sich zur Herstellung von fünf- bis achtgliedrigen und großen Ringen bewährt.<sup>[2]</sup> Die Anwendung der RCM zur Synthese von Fluvirucin,<sup>[3]</sup> Epothilon<sup>[4]</sup> und anderen Naturstoffen<sup>[5]</sup> belegt die Effizienz dieser C-C-Verknüpfungsmethode. Die Olefinmetathese wurde als Synthesemethode in der Organischen Chemie bisher überwiegend zur Cyclisierung eingesetzt. Für die Synthese acyclischer Alkene durch selektive Kreuzmetathese zwischen zwei verschiedenen Alkenen gibt es viel weniger Beispiele. Bei der gekreuzten Metathese zweier terminaler Alkene 1 und 2 ist grundsätzlich mit der Bildung der Homodimere 4 und 5 zu rechnen (Schema 1a). Ersten Arbeiten zufolge sind hochselektive



Schema 1. a) Gekreuzte Metathese zweier terminaler Alkene; b) gekreuzte In-En-Metathese.

Kupplungen durch die Wahl geeigneter Substituenten dennoch möglich.<sup>[6]</sup> Über das entsprechende Reaktionsverhalten von Alkinen ist unseres Wissens bislang nichts bekannt. Wir berichten hier über selektive, atomökonomische<sup>[7]</sup> Kreuzkupplungen von monosubstituierten Alkinen mit Alkenen. Metathesen von Alkinen sind vor allem aus Polymerisationsreaktionen und einigen Ringschlußmetathesen bekannt. So wurde über Cyclisierungen von Eninen zu fünf- bis siebengliedrigen Ringen berichtet.<sup>[8a]</sup> Eine elegante Anwendung fand dieses Reaktionsprinzip bei der Synthese von Stemoamid.<sup>[8b]</sup> Durch Umsetzung geeigneter Dienine gelingt auch eine doppelte Ringschlußmetathese zu Bicyclen.<sup>[9]</sup> Weit häufiger als derartige intramolekulare Reaktionen wurden jedoch intermolekulare Metathesen von Alkinen beschrieben, die Polymere liefern. Neben der Polymerisation einfacher Alkine<sup>[10]</sup> ist vor allem die ringschließende Metathesepolymerisation von 1,6-Heptadiinen auf Interesse gestoßen.<sup>[11]</sup>

Im Zuge systematischer Untersuchungen zur selektiven Kreuzmetathese haben wir festgestellt, daß terminale Alkine 6 und terminale Alkene 7 rutheniumkatalysiert in vielen Fällen selektiv zu disubstituierten Dienen 8 umgesetzt werden (Schema 1b). Im Unterschied zur gekreuzten Metathese mit zwei Alkenen wird hierbei kein Ethylen oder anderes Nebenprodukt freigesetzt, die C-C-Verknüpfung verläuft also atomökonomisch. Bislang gelang die Katalyse dieser Reaktion nur mit dem Grubbs-Rutheniumkatalysator<sup>[12]</sup>  $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru=CHPh}]$

\*] Prof. Dr. S. Blechert, Dr. M. Schuster, Dipl.-Chem. R. Stragies  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-23619  
E-mail: sibl@wap0105.chem.tu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.