

- [47] J. C. Fuggle, M. Steinkilberg u. D. Menzel, *Chem. Phys.* 11, 307 (1975).
 [48] J. Pritchard, *J. Vac. Sci. Technol.* 9, 895 (1972).
 [49] a) Ni: K. Christmann, O. Schober u. G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 60, 4719 (1974); Cu: H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers u. E. E. Latta, *Solid State Commun.* 17, 613 (1975); Pd: G. Ertl u. J. Koch, *Z. Naturforsch.* 28a, 1906 (1970); Ag: G. McElhiney, H. Papp u. J. Pritchard, *Surf. Sci.* 54, 617 (1976); b) Ir: J. Küppers u. A. Plagge, *J. Vac. Sci. Technol.* 13, 259 (1976); c) Pt: M. Neumann, M. Streit u. G. Ertl, unveröffentlicht.
 [50] K. Christmann u. G. Ertl, *Surf. Sci.* 33, 254 (1972).
 [51] S. Hufner, G. K. Wertheim, R. L. Cohen u. J. H. Wernick, *Phys. Rev. Lett.* 28, 488 (1972); S. Hufner, G. K. Wertheim u. J. H. Wernick, *Phys. Rev. B* 8, 4511 (1973).
 [52] G. Ertl u. K. Wandelt, *Phys. Rev. Lett.* 29, 218 (1972).
 [53] P. van der Plank u. W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 7, 300 (1967); 12, 2775 (1968); F. L. Williams u. M. Boudart, *ibid.* 30, 438 (1973); J. J. Burton, E. Hyman u. D. G. Fedak, *ibid.* 37, 106 (1975); C. R. Helms, *ibid.* 36, 114 (1975).
 [54] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch u. E. E. Latta, *Surf. Sci.* 43, 462 (1974).
 [55] G. Ertl u. J. Koch in F. Ricca: *Adsorption-Desorption Phenomena*. Academic Press, New York 1972, S. 345.
 [56] J. Corner, *Proc. Roy. Soc. London A* 58, 737 (1946).
 [57] J. C. Tracy u. P. W. Palmberg, *J. Chem. Phys.* 51, 4852 (1969); G. Ertl u. J. Koch, *Z. Phys. Chem. Frankfurt am Main* 69, 323 (1970); J. C. Tracy, *J. Chem. Phys.* 56, 2736, 2748 (1972).
 [58] H. Vahrenkamp, *Chem. Unserer Zeit* 8, 112 (1974).
 [59] H. Conrad, G. Ertl u. E. E. Latta, *Surf. Sci.* 41, 435 (1974).
 [60] M. Boudart, *Adv. Catal.* 20, 153 (1969).
 [61] B. Lang, R. W. Joyner u. G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 30, 440, 454 (1972).
 [62] D. R. Kahn, E. E. Petersen u. G. A. Somorjai, *J. Catal.* 34, 294 (1974); K. Baron, D. W. Blakely u. G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 41, 45 (1974).
 [63] H. H. Madden u. G. Ertl, *Surf. Sci.* 35, 211 (1973).
 [64] T. B. Grimley, *Proc. Phys. Soc. London* 90, 751 (1967); T. B. Grimley u. M. Torrini, *J. Phys. C* 6, 868 (1973); T. L. Einstein u. J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. B* 7, 3629 (1973).
 [65] C. G. Goymour u. D. A. King, *J. C. S. Faraday I* 69, 749 (1973); D. L. Adams, *Surf. Sci.* 42, 12 (1974).
 [66] G. Ertl u. J. Küppers, *Surf. Sci.* 21, 61 (1970); G. Ertl u. M. Plancher, *ibid.* 48, 364 (1975).
 [67] G. Doyen, G. Ertl u. M. Plancher, *J. Chem. Phys.* 62, 2957 (1975).
 [68] P. J. Estrup in G. A. Somorjai: *The structure and chemistry of solid surfaces*. Wiley, New York 1969; J. C. Buchholz u. M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* 35, 442 (1975).
 [69] G. Ertl in E. Drauglis, R. D. Gretz u. R. J. Jaffee: *Molecular Processes on Solid Surfaces*. McGraw-Hill, New York 1969, S. 147.
 [70] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers u. E. E. Latta, *Proc. VIth Int. Congr. Catal. London 1976*, im Druck.
 [71] G. Ertl u. J. Koch, *Proc. Vth Int. Congr. Catal. Palm Beach 1972*, North Holland, Amsterdam 1973, S. 969.
 [72] G. Ertl u. M. Neumann, *Z. Phys. Chem. Frankfurt am Main* 60, 127 (1974).
 [73] H. P. Bonzel u. R. Ku, *Surf. Sci.* 33, 91 (1972).
 [74] T. E. Madey, H. A. Engelhardt u. D. Menzel, *Surf. Sci.* 48, 304 (1975).
 [75] H. H. Madden, J. Küppers u. G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 58, 3401 (1973).
 [76] J. E. Demuth u. T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* 45, 249 (1974).
 [77] P. H. Holloway u. J. B. Hudson, *Surf. Sci.* 43, 123, 141 (1974).
 [78] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers u. E. E. Latta, *Solid State Commun.* 17, 497 (1975).
 [79] I. P. Batra u. O. Robaux, *Surf. Sci.* 49, 653 (1975).
 [80] R. P. Messmer, C. W. Tucker u. K. H. Johnson, *Surf. Sci.* 42, 341 (1974).
 [81] G. Ertl u. K. Wandelt, *Z. Naturforsch.* 29a, 768 (1974).

Mechanistische Aspekte der Olefin-Metathese

Von Nissim Calderon, E. A. Ofstead und W. A. Judy^[*]

In diesem Aufsatz werden Anschauungen über die Art des Übergangszustands bei der Olefin-Metathese diskutiert. Die früher angenommene paarweise Umordnung ist kürzlich angezweifelt worden. Metathese-Studien sowohl an acyclischen als auch an cyclischen Olefinen legen einen Kettenmechanismus nahe, bei dem die Umwandlung eines Carbens in einen Metallocyclus für die Umalkylierung verantwortlich sein könnte. Einige Katalysator-Systeme, die bei terminalen Olefinen nur eine niedrige Metathese-Aktivität zeigen, führen in Mischungen von terminalen Olefinen und Olefinen mit innenständiger Doppelbindung dagegen selektiv zu gekreuzten Produkten. Kritische Experimente zeigen, daß terminale Olefine bevorzugt einer schnellen regenerativen Metathese unterliegen. Einige Ergebnisse deuten darauf hin, daß die strengsten sterischen Anforderungen an das β -C-Atom gestellt werden; einleuchtende Gründe für diese sterische Forderung gibt es jedoch nicht.

1. Einleitung

Die Metathese ist eine katalytische Reaktion, die dazu führt, daß Gemische der Olefine $RCH=CHR$ und $R'CH=CHR'$ teilweise in $RCH=CHR'$ übergehen.

Die Ergebnisse von Schlüsselexperimenten, mit deren Hilfe die Bindungsbruchstelle bei der Olefin-Metathese^[1-3] ermittelt wurde, lösten eine ausgedehnte Suche nach einem Mechanismus aus, der allen Aspekten dieser bemerkenswerten neuen katalytischen Reaktion gerecht wird. Will man einen katalytischen Prozeß im atomaren Bereich zusammenhängend beschreiben, so müssen im Idealfall festgelegt werden: a) die Struktur der katalytisch wirksamen Stelle, b) logistische Aspek-

te, d. h. es muß nachgewiesen werden, auf welchem Weg die eintretenden Reaktanden die austretenden Produkte ersetzen, und c) die Art des Übergangszustands und die genauen elektronischen Veränderungen entlang der Reaktionskoordinate.

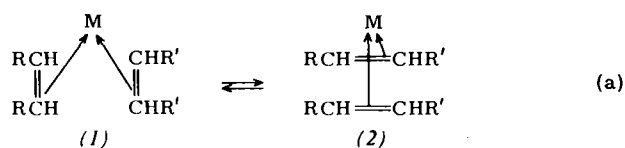
Bei Prozessen, die durch Übergangsmetalle begünstigt werden, ist es schwierig, die katalytisch wirksame Stelle zu charakterisieren. Die Olefin-Metathese wird durch viele verschiedenartige Katalysatoren begünstigt; dazu gehören homogene oder heterogene Ein- und Mehrkomponenten-Systeme unter Beteiligung von Metallen, die in mehreren Oxidationsstufen auftreten können. Deswegen ist es eigentlich unmöglich, eine bestimmte Struktur als die „wahre“ Beschreibung der katalytisch wirksamen Stelle zu deklarieren.

Die Bedeutung von Liganden-Austausch-Vorgängen für die logistischen Aspekte der Olefin-Metathese ist einleuchtend. Ein hervorstechendes Merkmal gewisser Metathese-Katalysatoren ist deren Fähigkeit, schnelle Reaktionen selbst bei sehr niedrigen Konzentrationen zu ermöglichen. Die üblichen, ex-

[*] Dr. N. Calderon, E. A. Ofstead und W. A. Judy
 The Goodyear Tire & Rubber Co., Research Division
 Akron, Ohio 44316 (USA)
 551. Mitteilung

trem hohen Reaktionsgeschwindigkeiten könnten nicht erreicht werden, wenn kein rationeller Reaktionsablauf für den Austausch der eintretenden und austretenden Olefinmoleküle an der aktiven Stelle des Metalls existierte. Am Beispiel von Rhodium-Komplexen konnte *Cramer*^[4] zeigen, daß die Liganden-Austausch-Vorgänge sowohl nach einem S_N2 - als auch nach einem S_N1 -Mechanismus ablaufen können, was in erster Linie vom Ligandenfeld des Metalls und der Verfügbarkeit von Koordinationsstellen abhängt.

Die Anschauungen über die Art des Übergangszustands bei der Olefin-Metathese sind noch im Fluß. Die meisten Vorschläge für die Umalkylierung gingen bis vor kurzem von einer paarweisen Umordnung aus, die zu Anfang eine Bisolefin-Metall-Spezies (1) erfordert, in der die beiden olefinischen Liganden in *cis*-Stellung um das Metallatom angeordnet sind. Später entwickelte sich eine Kontroverse über die detaillierte Umwandlung des Komplexes (1) in das Produkt (2) [Gl. (a)]^[*].



So wurden Begriffe wie Quasicyclobutan^[5], Tetramethylen-Metall-Komplex^[6] und Metallocyclopentan^[7] vorgeschlagen, um den dazwischenliegenden Übergangszustand zu beschreiben. Die Tatsache, daß mit keinem der Metathese-Katalysatoren je ein Bisolefin-Metall-Komplex vom Typ (1) isoliert werden konnte, verlieh allen oben erwähnten Schemata eine gewisse Verwundbarkeit. Kürzlich wurden Resultate bekannt, die sich anscheinend nicht mit dem in Gl. (a) gezeigten Reaktionsweg vereinbaren lassen. Sie weisen eher auf einen (nicht-paarweisen) Kettenmechanismus hin, in dem sich ein einziges Olefinmolekül, das an ein carben-substituiertes Metallatom komplexiert ist, über eine Metallocyclobutan-Zwischenstufe umwandelt [Gl. (b)]^[**].



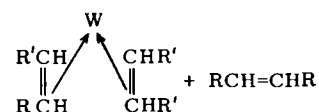
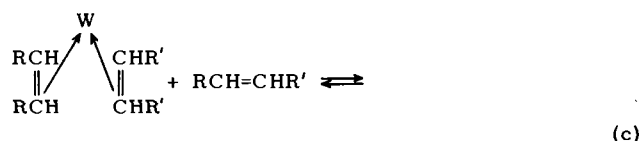
Dieser Aufsatz soll über die neuesten Entwicklungen berichten, die zum Verständnis des Olefin-Metathese-Mechanismus beitragen, und die Vorzüge der beiden grundlegenden Schemata einander gegenüberstellen. Weiterhin wird die kürzlich entdeckte Eigenschaft einiger Katalysatoren diskutiert, bei terminalen Olefinen nur eine geringe Aktivität zu entfalten, in Mischungen von terminalen Olefinen und Olefinen mit innenständiger Doppelbindung aber selektiv zu gekreuzten Metathese-Produkten zu führen.

2. Schwächen des Konzepts der paarweisen Umordnung

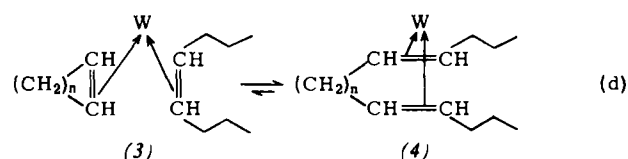
2.1. Polymerisation von Cycloolefinen

Nach *Dolgoplosk*^[8] ist die Bildung eines hochmolekularen Produkts im Anfangsstadium der metathetischen Polymerisa-

tion eines Cycloolefins nicht mit dem Konzept der paarweisen Umordnung zu vereinbaren. In der Tat entstehen zu Beginn der Cycloolefin-Polymerisation gewöhnlich Polymere mit hohem Molekulargewicht. Zum Beispiel erhält man nach 6proz. Umsatz von Cycloocten mit einem $\text{WCl}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ -Katalysator ein Polymer mit einem Molekulargewicht von 200000 bis 300000^[9]. (Daneben entstanden makrocyclische Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht.) Dieser Befund verlangt, daß sich Cycloolefin-Polymerisationen eher über eine Art Kettenprozeß als durch schrittweises Wachstum fortpflanzen. Ein solcher Vorgang ist mit dem paarweisen Schema aber dennoch vereinbar, wenn man gewisse Einschränkungen akzeptiert^[10]. Der paarweise Mechanismus [Gl. (a)] könnte den Charakter einer Kettenreaktion annehmen, wenn der Umalkylierungs-Schritt wesentlich schneller als der Austausch-Schritt verlief [Gl. (c)] und wenn beim Wachs-

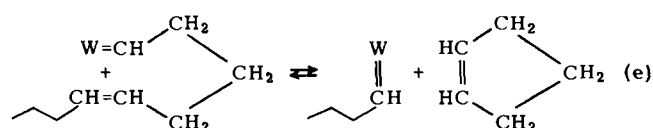


tums-Schritt das Gleichgewicht zwischen (3) und (4) weit auf der Seite des zweizähligen Komplexes (4) läge [Gl. (d)].



Wäre andererseits Reaktion (c) schneller als Reaktion (a), so müßten im Anfangsstadium der Olefin-Metathese die Übertragungsprozesse auf die Monomer-Einheiten überwiegen; dabei erhielte man hauptsächlich cyclische Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht und praktisch keine Produkte mit hohem Molekulargewicht.

Chauvin et al., die als erste eine nicht-paarweise Umalkylierung über eine Carben-Metall-Zwischenstufe annahmen [siehe Gl. (b)]^[11], untersuchten kürzlich, welchen Effekt der Umsatz auf die Molekulargewichtsverteilung der Polymere und Copolymere hat, die bei der Reaktion von Cyclopenten und Cycloocten entstehen^[12]. Die Monomer-Polymer- und Polymer-Oligomer-Gleichgewichte wurden als „back-biting“-Prozesse dargestellt. Dementsprechend wird das Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht für Cyclopenten unter Beteiligung eines intramolekularen Carben-Metall-Austausches formuliert [Gl. (e)].

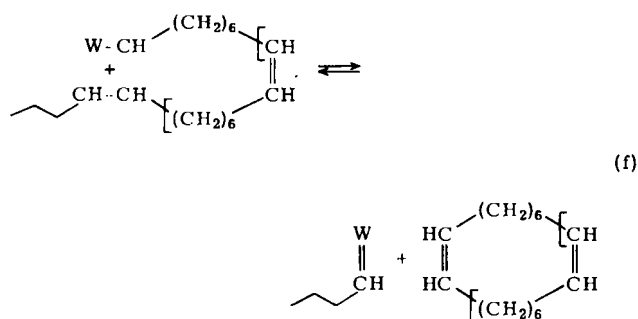


In ähnlicher Weise erläutert Gl. (f) die Bildung von makrocyclischen Oligomeren bei der Cycloocten-Polymerisation.

Aus dem hier illustrierten nicht-paarweisen Schema ergeben sich zwei wichtige Folgerungen:

[*] Liganden am Metallatom M außer den Olefinen sind hier und im folgenden meistens weggelassen worden.

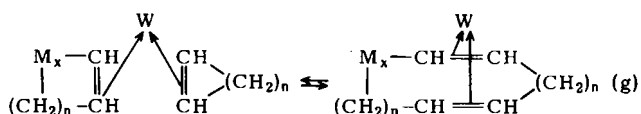
[**] Die Carben-Metall-Bindung ist hier und im folgenden der Übersichtlichkeit halber meistens als Doppelbindung gezeichnet worden; zum Charakter dieser Bindung siehe Abschnitt 4.



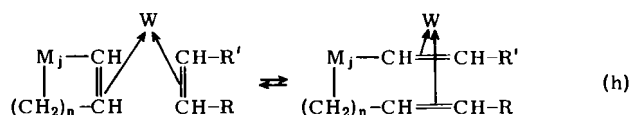
a) Selbst bei Abwesenheit von acyclischen Olefinen in der Reaktionsmischung sind die hochmolekularen Polyalkenamere linear.

b) Cyclische Oligomere werden nicht durch intermolekulare Kondensation zweier kleinerer Ringe gebildet.

Verliefe die Cycloolefin-Metathese dagegen über einen paarweisen Austauschprozeß und wären acyclische Olefine bei der Reaktion vollständig ausgeschlossen, so müßte sich das Molekül-Wachstum wie in Gl. (g) durch Makrocyclisierung vollziehen^[13].



Durch gekreuzte Metathese mit acyclischen Olefinen erhielt man lineare Makromoleküle [Gl. (h)], in denen die Alkyldengruppen des linearen Olefins die Kettenenden bildeten.



Zudem würden cyclische Oligomere nach dem paarweisen Mechanismus sowohl durch intermolekulare als auch durch intramolekulare Metathese gebildet.

Über Untersuchungen, ob die Polyalkenamere linear oder makrocyclisch sind, hat Scott^[14, 15] berichtet. Durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an 3-Hexen als Kettenspaltungs-Reagens zu einer Cycloocten-Metathese und durch Prüfung des Effekts, den diese auf das Molekulargewicht der Produkte ausüben, war es möglich, die acyclische Natur des hochmolekularen Polyoctenamers festzustellen. In Abbildung 1 ist $1/D'$, das reziproke Zahlenmittel des Polymerisationsgrades (dampfdruckosmometrisch bestimmt), gegen τ (Verhältnis von umgesetztem 3-Hexen zu Cycloocten) aufgetragen. Die drei Kurven entsprechen dem berechneten Verhalten für drei Fälle: Kurve A gibt die zufällige Spaltung einer Mischung aus vollständig acyclischen Kettenpolymeren wieder; Kurve B entspricht der Spaltung einer Mischung aus Ringen und Ketten, und Kurve C zeigt den Fall, daß cyclische Makromoleküle zufällig gespalten werden (mathematische Ableitung siehe^[14]). Die experimentellen Werte lassen sich am besten durch Kurve B wiedergeben. Dies stützt die Behauptung, daß die unter den speziellen Reaktionsbedingungen entstandenen Polyoctenamere zu 80–85 Gew.-% aus linearen Ketten mit hohem Molekulargewicht bestehen – vorausgesetzt, daß acyclische Olefine von der Reaktion vollständig ferngehalten werden. Die restlichen 15–20% sind cyclische Oligomere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht um 500.

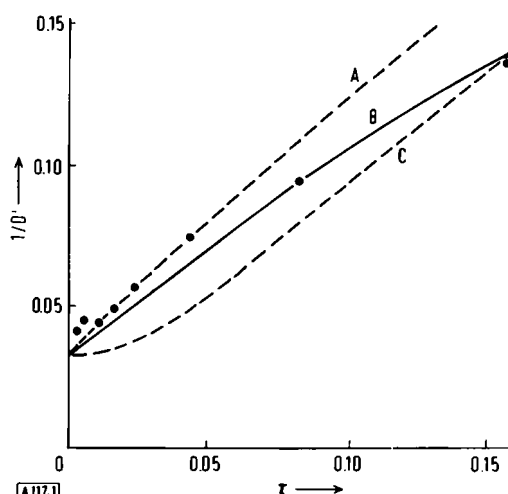


Abb. 1. Abhängigkeit des reziproken Zahlenmittels des Polymerisationsgrades D' vom Molverhältnis τ des umgesetzten 3-Hexens zu Cycloocten. Eingezeichnet sind Meßwerte und berechnete Kurven. A: nur lineare Ketten; B: Ring-Ketten-Gleichgewicht; C: nur cyclische Polymere.

Scott^[15], der diese Arbeit auch auf Polypentenamer ausdehnte, untersuchte den Einfluß des Umsatzes auf das Zahlenmittel und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts sowie auch auf die Molekulargewichts-Verteilung. Demnach hat Polypentenamer – wie Polyoctenamer – eine lineare Struktur.

Die experimentelle Bestätigung, daß die hochmolekularen Polyalkenamere linear und nicht makrocyclisch sind, ist für den Mechanismus der Olefin-Metathese jedoch von begrenzter Bedeutung. Lineare Polyalkenamere sind zwar mit dem Konzept eines nicht-paarweisen Austausches (wie Herissons und Chauvins^[11] Carben-Metall-Schema) zu vereinbaren, schließen aber die paarweise Umalkyldierung dennoch nicht vollständig aus. Man muß sich klarmachen, daß die entscheidende, notwendige und hinreichende Bedingung für ein Ring-Ketten-Gleichgewicht, wie es beobachtet^[14–16] und oben beschrieben^[12] wurde, die Anwesenheit von Spuren eines Kettenspaltungsreagens (typischerweise eines acyclischen Olefins) ist. So kann die Bildung linearer Ketten auch dann mit der paarweisen Umordnung in Einklang gebracht werden, wenn man dem System keine Endgruppen zuführt, sofern man berücksichtigt, daß a) Kettenenden möglicherweise bei der Reaktion der Organoaluminium-Komponente des Katalysators mit dem Wolframsalz in situ entstehen, oder b) sehr geringe Mengen an Olefinen als Verunreinigungen vorhanden sein können.

2.2. Bildung cyclischer Oligomere

Bei einer Untersuchung^[13] über die Oligomer-Bildung während der Cycloolefin-Metathese ergaben sich drei grundlegende Gesichtspunkte:

1. Die Oligomere sind makrocyclisch.
2. Die Population der Makrocyclen wird primär von der Häufigkeit der Doppelbindungen entlang der polymeren Kette bestimmt.
3. Die oligomeren Makrocyclen und die entsprechenden hochmolekularen Polyalkenamere lassen sich ineinander überführen.

Wie bereits früher gesagt, erlaubt die Vorstellung des paarweisen Austausches die Bildung von Makrocyclen über zwei Wege: intramolekulares „Abkneifen“ einer cyclischen Einheit aus einem größeren Makromolekül und intermolekulare Kon-

densation zweier kleinerer Ringe [siehe Gl. (h) und (g)]. Demgegenüber gibt es beim Carben-Metall-Schema nur einen Weg für die Bildung von cyclischen Oligomeren, nämlich intramolekulares „back-biting“ [Gl. (e) und (f)]. Aus der relativen Häufigkeit der bei der Metathese von 1,5-Cyclooctadien gebildeten Makrocyclen ging hervor, daß sie ausschließlich durch einen intramolekularen Prozeß entstanden waren^[17, 18].

1,5-Cyclooctadien bildet zwei Reihen von Makrocyclen: die eine enthält „ganze“ Vielfache von Monomeren $[(C_8H_{12})_n]$, die andere kann man als „Sesquioligomere“ bezeichnen $[(C_8H_{12})_n - C_4H_6, \text{ mit } n \geq 2]$. In Tabelle 1 sind die relativen Konzentrationen der entsprechenden Makrocyclen – der „ganzen“ Oligomere ($C_{16}, C_{24}, C_{32}, \dots$) und der „Sesquioligomere“ ($C_{12}, C_{20}, C_{28}, \dots$) – aufgeführt.

Tabelle 1. Molverhältnis der cyclischen Oligomere (C_8H_{12})_n und Sesquioligomere (C_8H_{12})_n - C_4H_6 bezogen auf Cyclohexadecatetraen ($C_{16}/C_{16} = 1.0$) (nach [18]).

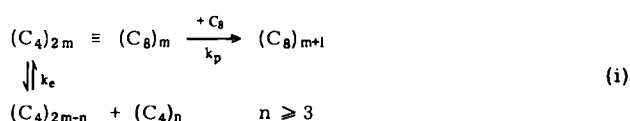
Umsatz [%]	C ₁₂ /C ₁₆	C ₂₀ /C ₁₆	C ₂₄ /C ₁₆	C ₂₈ /C ₁₆	C ₃₂ /C ₁₆
1.3	0.47	0.65	—	—	—
3.2	0.51	0.63	0.32	0.18	—
7.9	0.55	0.63	0.27	0.24	—
9.5	0.48	0.62	0.28	0.25	0.10
19.5	0.52	0.59	0.31	0.27	0.10
36.3	0.52	0.56	0.32	0.18	0.13
51.1	0.51	0.58	0.33	0.26	0.13
61.2	0.53	0.54	0.30	0.19	0.10
98.5	0.93	0.65	0.27	0.23	0.14

Tabelle 1 zeigt, daß sowohl die molaren Verhältnisse der „Sesquioligomere“ als auch die der „ganzen“ Oligomere relativ zu C_{16} über einen Bereich von 1.3–98.5% des Umsatzes im wesentlichen konstant bleiben. (Die einzige Abweichung ist das C_{12}/C_{16} -Verhältnis bei 98.5% Umsatz, die sich aber erklären ließ^[18].)

Um die Bedeutung dieser Ergebnisse zu würdigen, muß man bedenken, daß das C_{12} -Oligomer (1,5,9-Cyclododecatrien) nicht durch einen intermolekularen Prozeß entstanden sein kann, da der kleinste verfügbare Vorläufer ein C_6 -Ring ist (ganz gleich, welcher Mechanismus zugrunde gelegt wird). Dagegen könnte das C_{16} -Oligomer (1,5,9,13-Cyclohexadecatetraen) – zumindest im Prinzip – sowohl durch inter- als auch durch intramolekulare Prozesse entstehen. Der Befund, daß eine signifikante Menge des C_{12} -Produktes auch bei den niedrigsten gemessenen Umsätzen anwesend ist und daß dessen Konzentration im Verlauf der Polymerisation konstant bleibt, verdeutlicht, daß nur ein einziger Reaktionsweg zu cyclischen Oligomeren führt: nämlich ein intramolekularer Prozeß. Dieses Argument gilt auch für die höheren Oligomere, wie Tabelle 1 zeigt.

Obwohl die oben angeführten Daten mit der Vorstellung einer nicht-paarweisen Metathese recht gut vereinbar sind, schließen sie den paarweisen Reaktionsweg dennoch nicht vollständig aus. Die Daten können unter den folgenden kinetischen Annahmen einem paarweisen Mechanismus angepaßt werden:

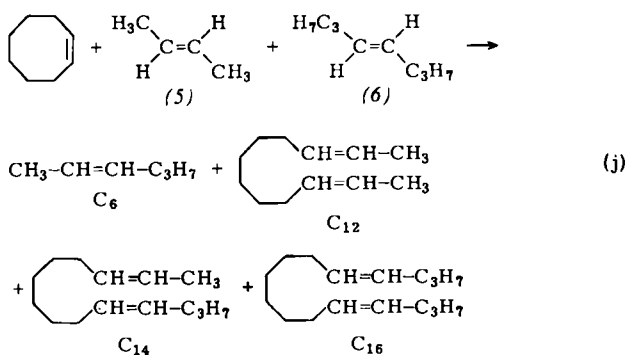
In Gl. (i) bezeichnet C_8 das 1,5-Cyclooctadien-Monomer, das sich an ein $(C_8)_m$ -Polymer mit der Geschwindigkeits-



konstanten k_p zu $(C_8)_{m+1}$ addiert. Da $(C_8)_m$ mit Polybutenamer strukturell übereinstimmt, kann man es auch als $(C_4)_{2m}$ bezeichnen. Dieses Makromolekül läßt sich zu jedem Zeitpunkt reversibel in die entsprechenden Reihen der cyclischen $(C_4)_n$ -Oligomere überführen. Ist $k_p \gg k_e$, so werden Oligomere ausschließlich durch intramolekulare Reaktion gebildet.

2.3. Gekreuzte Metathese von acyclischen Olefinen mit Cycloolefinen

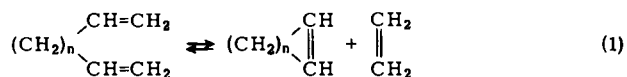
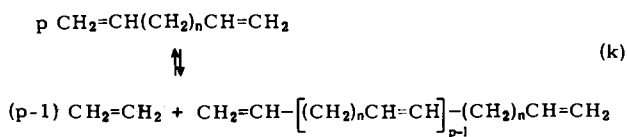
Über die Telomer-Zusammensetzung bei der gekreuzten Metathese von acyclischen und cyclischen Olefinen wurde mehrfach berichtet^[11, 17–22]. Die für die Entscheidung zwischen paarweisem und nicht-paarweisem Mechanismus vielleicht wichtigste Arbeit stammt von Katz^[22]. Im Anfangsstadium der gekreuzten Metathese von Cycloocten mit einer Mischung aus *trans*-2-Buten (5) und *trans*-4-Octen (6) (in Anwesenheit eines Katalysators auf Molybdän-Basis) entstanden ein C₆-Dien, das Kreuzungsprodukt aus 2-Buten und 4-Octen, sowie ein unsymmetrisches Dien (C₁₄) und zwei symmetrische Diene (C₁₂ und C₁₆) [Gl. (j)].



(Zusätzlich würde man noch die Bildung von höheren Telomer-Homologen erwarten. Darüber wurde jedoch nicht berichtet.) Nach Katz müßte das Verhältnis zwischen unsymmetrischem Dien und symmetrischen Dienen – C_{14}/C_{12} und C_{14}/C_{16} – zu Beginn gleich Null sein, wenn die paarweise Umordnung gleich welcher Art vorherrschte. Die Experimente ergaben im Anfangsstadium der Reaktion C_{14}/C_{12} - und C_{14}/C_{16} -Verhältnisse, die von Null deutlich verschieden waren; tatsächlich wiesen die auf $t=0$ extrapolierten Werte darauf hin, daß das unsymmetrische Dien anfänglich bevorzugt war. Diese kinetische Untersuchung stützte nachdrücklich ein nicht-paarweises Reaktionsschema (wie das Carben-Metall-Konzept), schloß aber die paarweisen Schemata dennoch nicht vollständig aus. Katz räumte ein, daß sein Experiment nur dann seine Aussagekraft behält, wenn man die Umalkylierung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der paarweisen Umordnung [Gl. (a)] annimmt. Wäre jedoch der Austausch-Schritt geschwindigkeitsbestimmend [Gl. (c)], so ließen sich die Ergebnisse mit beiden Mechanismen vereinbaren.

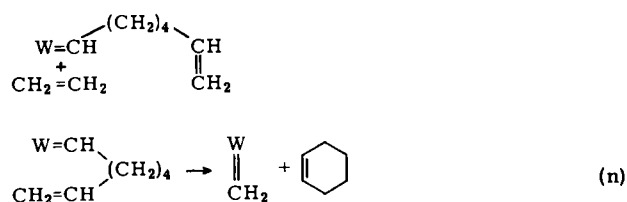
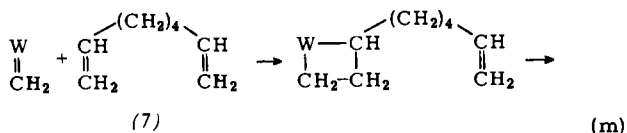
2.4. Metathese von α,ω -Dienen

Behandelt man nicht konjugierte α,ω -Diene mit einem Metathese-Katalysator, so unterliegen sie entweder einer metathetischen Polykondensation^[23] und bilden offenkettige Oligomere mit terminalen Doppelbindungen [Gl. (k)], oder sie gehen durch intramolekulare Metathese^[19] in ein Cycloolefin über [Gl. (l)]. Bei beiden Prozessen entsteht Ethylen.



Welcher Prozeß im Gleichgewichtszustand die Oberhand gewinnt, hängt vor allem von der Größe von n ab, die ihrerseits mit der relativen thermodynamischen Stabilität einer gegebenen Sequenz $[-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-]$ in einem Ring und in einer Kette korreliert ist. Zum Beispiel erhielt *Dall'Asta*^[23] bei der Metathese von 1,4-Pentadien und 1,5-Hexadien ausschließlich höhermolekulare lineare Oligomere, weil die entsprechenden monomeren Cycloolefine stark gespannt sind. Andererseits konnte *Kroll*^[24] 1,7-Octadien mit 99proz. Selektivität in das stabile Produkt Cyclohexen umwandeln.

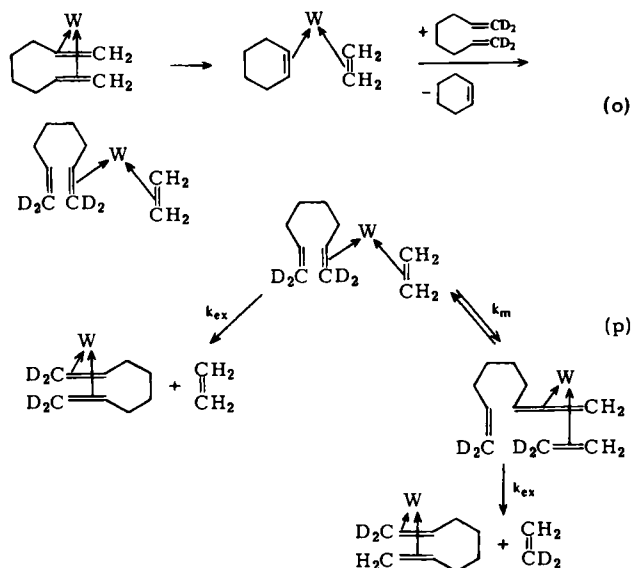
1,7-Octadien (7) ist ein Substrat, das sich für Metathese-Studien ganz besonders eignet. Für die folgenden Feststellungen gibt es sichere Anhaltspunkte: a) 1,7-Octadien unterliegt keiner intermolekularen Metathese entsprechend Gl. (k); b) das während der intramolekularen Cyclisierung entstehende Cyclohexen nimmt an weiteren Metathese-Prozessen nicht teil. Diese Eigenschaften wurden von *Grubbs*^[25] ausgenutzt, als er die Metathese einer Mischung aus 1,7-Octadien und [1,1,8,8- D_4]-1,7-Octadien untersuchte, um zwischen einem nicht-paarweisen Kettenmechanismus und dem paarweisen Mechanismus unterscheiden zu können. Der nicht-paarweise Weg ist in Gl. (m) und (n) verdeutlicht.



Für eine äquimolare Mischung von (7) und [1,1,8,8- D_4]-1,7-Octadien hat man eine statistische Verteilung (1:2:1) von $[\text{D}_4]$ -, $[\text{D}_2]$ - und $[\text{D}_0]$ -Ethylen zu erwarten (bei niedrigem Umsatz und ohne Rückverteilungsreaktionen des Ethylens). Für den paarweisen Reaktionsablauf [Gl. (o) und (p)] lassen sich dagegen Verteilungen der deuterierten Ethylene vorhersagen, die von den relativen Geschwindigkeiten k_m und k_{ex} von Metathese und Austausch abhängen.

Die nach Gl. (p) entstehenden di- und tetradeuterierten zweizähligen Bisolefin-Komplexe gehen bei der Metathese nach Gl. (o) in Cyclohexen und die entsprechenden Ethylene über.

Wäre der intramolekulare Austausch schnell und $k_{ex} \gg k_m$ (d.h. wenn der Umalkylierungs-Schritt geschwindigkeitsbestimmend wäre), würde man eine 1:0:1-Verteilung von $[\text{D}_4]$ -, $[\text{D}_2]$ - und $[\text{D}_0]$ -Ethylen am Anfang der Reaktion erwarten. Wenn also ein Cyclohexen- durch ein 1,7-Octadienmolekül ersetzt wird [Gl. (o)], eliminiert der neue Komplex rasch

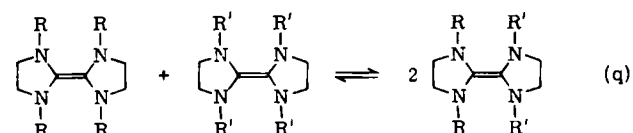


Ethylen und bildet eine zweizählige Spezies [linke Seite der Gl. (p)]. Wäre andererseits $k_m \gg k_{ex}$, so würde der entstehende Bisolefin-Komplex einer Umalkylierung unterliegen [rechte Seite der Gl. (p)] und zusammen mit C_2H_4 etwas $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ liefern. *Grubbs* berechnete für das Verhältnis von $[\text{D}_4]$ -, $[\text{D}_2]$ - und $[\text{D}_0]$ -Ethylen einen Grenzwert von 1:1.6:1, wenn in Gl. (o) und (p) $k_m \gg k_{ex}$ ist. Das experimentell bestimmte Verhältnis war von den beiden letztgenannten Grenzwerten deutlich verschieden. Die Häufigkeit der jeweiligen Ethylene lag einer statistischen Verteilung näher, was für einen nicht-paarweisen Mechanismus spricht. Ein wichtiger Befund war auch, daß sich bei dieser speziellen Metathese im restlichen 1,7-Octadien das Verhältnis von $[\text{D}_4]$ -, $[\text{D}_2]$ - und $[\text{D}_0]$ -Spezies vom Anfang bis zum Ende nicht veränderte. Dies zeigt sehr deutlich, daß zwischen den terminalen Doppelbindungen der Dienmoleküle keine regenerative intermolekulare Umordnung der Methylen-Einheiten stattgefunden hatte. Aus der Verteilung von $[\text{D}_4]$ -, $[\text{D}_2]$ - und $[\text{D}_0]$ -Ethylen vor und nach dem Einspritzen von $[\text{D}_0]$ -Ethylen in die Reaktionsmischung schloß *Grubbs*, daß bei den herrschenden Reaktionsbedingungen kein nennenswerter Austausch von Methylen- und Dideuteriomethylen-Einheiten bei den Ethylenmolekülen vorlag.

Bisher sind vier experimentelle Befunde diskutiert worden, die recht oft als Beweis für einen nicht-paarweisen Umalkylierungs-Schritt angeführt wurden. Von diesen läßt sich nur die Arbeit von *Grubbs*^[25] nicht ohne weiteres den paarweisen Schemata zuordnen.

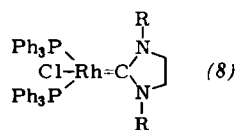
3. Anhaltspunkte für eine Carben-Metall-Beteiligung

Obwohl *Pettit*^[6] bei seinem Vorschlag für den Übergangszustand der Olefin-Metathese nicht die „Carben“-Nomenklatur verwendete, wies seine Beschreibung deutlich auf eine Beteiligung von Carbenen bei diesem Prozeß hin. Seitdem sind einige experimentelle Befunde veröffentlicht worden, die als Beweis für diesen Vorschlag interpretiert werden könnten. *Cardin*^[26] beobachtete eine teilweise Dismutation bei der Reaktion von



ungesättigten Aminen mit einem Rhodium-Phosphan-Katalysator [Gl. (q); $R = C_6H_5$, $R' = p-CH_3-C_6H_4$].

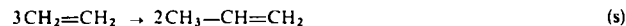
Als Nebenprodukt wurde ein Rhodium(I)-Komplex mit einer Hälfte des elektronenreichen Olefins isoliert, für den die Struktur (8) vorgeschlagen wurde. (Die analoge Verbindung mit R' statt R ist ebenfalls gefunden worden.)



O'Neill^[27] beobachtete, daß sich Diazomethan mit einem CoO/MoO_3 -Trägerkatalysator (der die Propylen-Metathese aktiviert) sofort in Ethylen und N_2 zersetzt:

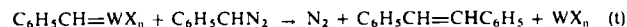


Man vermutete, daß die gleichen Katalysator-Stellen, die bei der Metathese aktiv sind, „also selectively convert adsorbed methylenes into ethylene“. Auf elegante Weise legte O'Neill^[28] anschließend dar, daß ein $Mo(CO)_6/Al_2O_3$ -Katalysator imstande war, Ethylen direkt in Propylen umzuwandeln:



O'Neill versuchte, einen Mechanismus für diesen einzigartigen $3C_2 \rightleftharpoons 2C_3$ -Prozeß zu entwerfen. Der einfachste und unkomplizierteste Weg besteht in einer Spaltung von Ethylen in Methylen-Teile, welche sich an andere Ethylenmoleküle addieren und Trimethylen bilden, das sich dann in Propylen umlagert. Es muß betont werden, daß sich Reaktion (s) von der Metathese qualitativ unterscheidet, obwohl der verwendete Katalysator formal ein Metathese-Katalysator ist. Jeder überzeugende Mechanismus für die $3C_2 \rightleftharpoons 2C_3$ -Reaktion muß auch die Wasserstoffverschiebung einschließen. Selektive Olefin-Metathese-Reaktionen verlaufen ohne Wasserstoffverschiebung. Man kann also den Carben-Mechanismus für die $3C_2 \rightleftharpoons 2C_3$ -Reaktion nicht einfach auf die Olefin-Metathese „transplantieren“.

Dolgoplosk^[8] konnte zeigen, daß ein aktiver Cycloolefin-Metathese-Katalysator durch Reaktion von WCl_6 oder WCl_4 mit Phenyldiazomethan hergestellt werden kann. Bei Abwesenheit von Cycloolefin-Monomeren wurde eine zur O'Neillschen Reaktion (r) analoge Umsetzung beobachtet: Phenyldiazomethan zersetzte sich in Stickstoff und Stilben. Dolgoplosk schlug die in Gl. (t) gezeigte Reaktionsfolge vor:

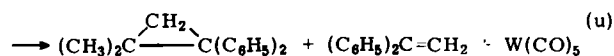
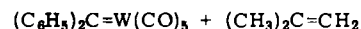


In Gegenwart von Cycloolefin-Monomeren wird ein Polyalkenamer mit sehr hohem Molekulargewicht gebildet. Es wird angenommen, daß diese Polymerisation nach dem Mechanismus von Chauvin abläuft, bei dem sich das Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht [Gl. (e)] an einem aktiven Carben-Metall-Kettenende abspielt.

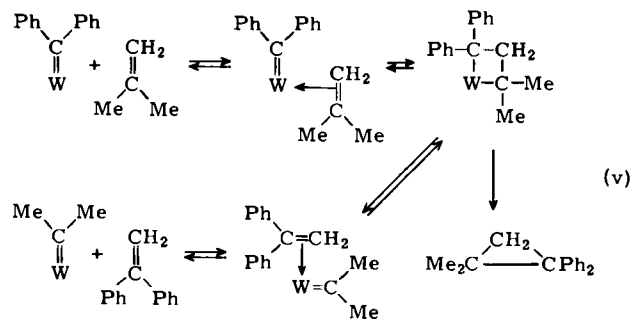
Casey^[29] isolierte vor einiger Zeit $(C_6H_5)_2C=W(CO)_5$, einen Carben-Metall-Komplex ohne Heteroatom an C_{Carben} . Vor dieser Veröffentlichung glaubte man allgemein, daß bei stabilen Metall-Carben-Komplexen ein elektronenspendendes Heteroatom direkt an C_{Carben} gebunden sein müsse. Schrock^[30, 31] arbeitete in dieser Richtung weiter und konnte „unstabilisierte“ Carben-Komplexe des Tantals wie

$(CH_3)_3CHC=Ta[CH_2C(CH_3)_3]_3$ und $H_2C=Ta(C_5H_5)_2(CH_3)$ isolieren und charakterisieren.

Beim Erhitzen von $(C_6H_5)_2C=W(CO)_5$ mit Isobuten ($100^\circ C$, 2 h) erhält man eine Produktmischung^[32], die auf die Übertragung einer $[CH_2]$ -Gruppe von Isobuten auf Diphenylcarben schließen läßt [Gl. (u)].



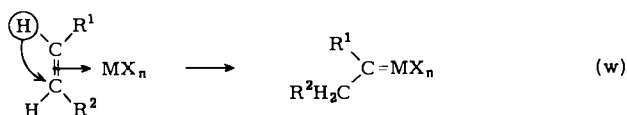
Der hierfür vorgeschlagene Mechanismus [Gl. (v)] erklärt sowohl die beobachtete Cyclopropanierungsreaktion als auch die Methylen-Übertragung von Isobuten zum Diphenylcarben (die Carbonylliganden sind weggelassen worden).



Caseys bemerkenswertes Experiment hatte, als es zum erstenmal durchgeführt wurde, eher stöchiometrischen als katalytischen Charakter, und es fehlte das Element der Reversibilität. Erst kürzlich hat Katz^[43] gezeigt, daß $(C_6H_5)_2C=W(CO)_5$ tatsächlich als Metathese-Katalysator wirken kann.

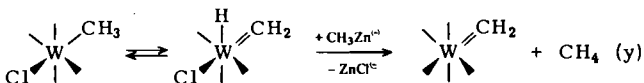
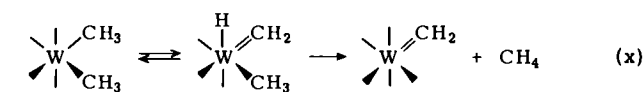
4. Mögliche Quellen für Carben-Metall-Spezies

Die Vielfalt der metathese-aktiven Metalle sowie ihrer Derivate und Kombinationen ist sehr groß. Akzeptiert man den nicht-paarweisen Carben-Metalloccyclus-Mechanismus, stellt sich die Frage nach den möglichen Bildungswegen der primär entstandenen Carben-Metall-Spezies. Es empfiehlt sich dazu, die Metathese-Katalysatoren in zwei Hauptkategorien einzuteilen: a) Katalysator-Kombinationen ohne Organometall-Komponenten und b) Kombinationen mit Organometall-Verbindungen als Cokatalysatoren. Zur ersten Kategorie gehören die klassischen heterogenen Trägerkatalysatoren wie MoO_3 , $W(CO)_6$ und Re_2O_7 auf Aluminiumoxid. In dieselbe Kategorie lassen sich auch Kombinationen wie WCl_6/AlX_3 oder das photochemisch induzierte $W(CO)_6/CCl_4$ -System einordnen, wie zwei Arbeitsgruppen^[34, 35] vor kurzem unabhängig voneinander bekanntgaben. Typische Systeme der zweiten Kategorie sind unmodifizierte und alkoholmodifizierte Katalysatoren wie $WCl_6/R_mAl_2Cl_n$ ($m+n=3$), $MoCl_5/R_3Al$, WCl_6/R_4Sn , $Mo[(Ph_3P)_2Cl_2(NO)_2]/R_3Al_2Cl_3$ und WCl_6/R_2Zn . Wie Dolgoplosk^[8] betonte, initiieren die Katalysatoren der ersten Kategorie die Katalyse (oder mit anderen Worten: erzeugen den primär entstehenden Carben-Komplex) vermutlich analog dem von Clark^[33] vorgeschlagenen Prozeß: Bei der Umsetzung bestimmter Acetylen-Platin-Komplexe mit Methanol konnte eine Methoxycarben-Platin-Spezies nachgewiesen werden. Die analoge Umwandlung eines Olefin-Metall-Komplexes ist in Gl. (w) schematisch dargestellt.

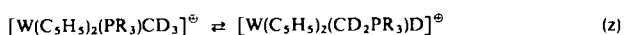


Es sei jedoch betont, daß dieser Vorschlag ziemlich spekulativ ist und daß es bei den eigentlichen Metathese-Reaktionen noch keinen experimentellen Beweis für einen solchen Prozeß gibt.

Katalysator-Systeme mit Organometall-Verbindungen als Cokatalysatoren, die vermutlich Übergangsmetall-Zwischenstufen mit wenigstens einer σ -gebundenen Alkylgruppe am Metall bilden, neigen dazu, sich in Carben-Metall-Spezies umzuwandeln. Bei der Reaktion von WCl_6 mit Alkyl-Metall-Verbindungen beobachtete *Muetterties*^[36, 37] eine beachtliche Bildung von Alkanen. So entstand z. B. bei der Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ mit WCl_6 in einem deuterierten Lösungsmittel deuteriumfreies Methan. Es wurde vorgeschlagen, daß der primär gebildete Carben-Wolfram-Komplex durch eine α -Wasserstoff-Eliminierung aus einer Wolfram-Methylgruppe entsteht [Gl. (x) oder (y)].



Die Existenz eines $\text{W}-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{W}(\text{=CH}_2)\text{H}$ -Gleichgewichts, das über die Wanderung eines α -Wasserstoffatoms von einer σ -gebundenen Alkylgruppe zum Metall abläuft, ist auch von *Green*^[38] im Zusammenhang mit folgender reversibler Umlagerung vorgeschlagen worden [Gl. (z)]:



Neuere Arbeiten von *Schrock* mit Organotantal-Verbindungen lassen vermuten, daß sowohl intramolekulare als auch intermolekulare α -Wasserstoff-Abstraktionen direkt zu isolierbaren Carben-Tantal-Komplexen führen, die nicht durch ein Heteroatom stabilisiert sind. Um die Struktur von $\text{CH}_2=\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ zu ermitteln und die Rotationsbarriere der $\text{Ta}=\text{CH}_2$ -Bindung abzuschätzen, wurden NMR-Untersuchungen und Röntgen-Strukturanalysen durchgeführt^[39]. Der Komplex (Abb. 2) enthält zwei ekliptische Cyclopentadienringe. Die $\text{H}_2\text{C}-\text{Ta}$ -Bindung ist kürzer als die $\text{H}_3\text{C}-\text{Ta}$ -Bindung, was für einen gewissen Doppelbindungscharakter der erstgenannten Bindung spricht. Die Methyl-Wasserstoffatome sind senkrecht zur $\text{C}-\text{Ta}-\text{C}$ -Ebene angeordnet.

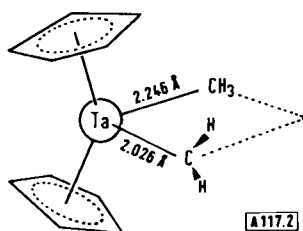


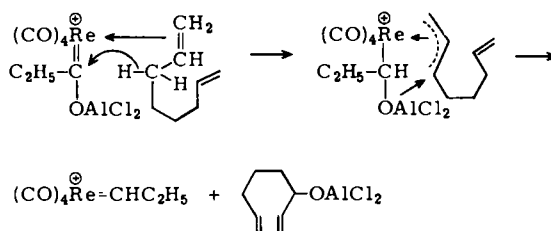
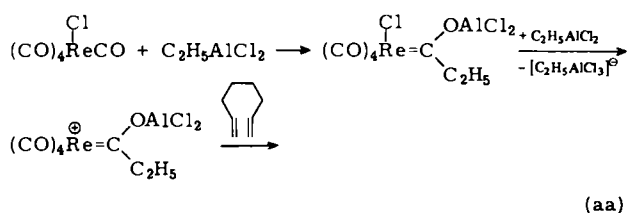
Abb. 2. Struktur des Komplexes $\text{CH}_2=\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CH}_3$.

Diese Beobachtungen sind mit der Annahme eines sp^2 -hybridisierten C_{Carben} -Atoms im Einklang, dessen freies p_z -Orbital bevorzugt mit einem hybridisierten Ta-Orbital in der $\text{C}-\text{Ta}-\text{C}$ -Ebene überlappen kann.

Die Rotationsbarrieren für $=\text{CH}_2$, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ und $=\text{CHC}_6\text{H}_5$ um die entsprechenden $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Ta}$ -Bindungen wurden aus temperaturabhängigen NMR-Messungen^[39] ermittelt; die freien Aktivierungsenthalpien der Rotation, ΔG^\ddagger , betragen $\geq 21,4$, 16,8 bzw. 19,3 kcal/mol. Diese hohen Werte spiegeln den deutlichen Doppelbindungscharakter in Carben-Komplexen ohne Heteroatom am Carben-Kohlenstoffatom wider.

Anhaltspunkte für einen alternativen Reaktionsweg für die Bildung der primären Carben-Metall-Spezies hat *Farona*^[40, 41] kürzlich entdeckt: Bei der Untersuchung der Homo-Metathese von 1,7-Octadien und von 4-Octen mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ - oder $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}/\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ -Kombinationen konnte er mit hochempfindlichen GC-MS-Techniken Spuren von anomalen olefinischen Produkten nachweisen, die wohl aus dem primär gebildeten Carben entstanden waren. Wurde bei der Metathese von 1,7-Octadien $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ als Cokatalysator verwendet, so entstanden als erste Olefine 1-Buten und 1,7-Decadien, während bei Verwendung von 4-Octen als Substrat geringe Mengen 3-Hepten gefunden wurden. Daraus schloß *Farona*, daß die primär gebildete Carben-Metall-Verbindung eine Propylen-Re-Spezies gewesen sein mußte. In einem analogen Experiment mit CH_3AlCl_2 als Cokatalysator deuteten die zuerst erhaltenen Olefine auf die primäre Bildung einer Ethylen-Re-Spezies hin.

Die von *Farona*^[41] vorgeschlagene Bildungsweise des primär entstandenen Propylen-Re-Komplexes wird in Gl. (aa) veranschaulicht.



Die Anwesenheit eines ungewöhnlichen Nebenprodukts (1,7-Octadien-3-on) wurde als zusätzlicher Beweis für dieses Schema betrachtet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man die Bildung der primären Carben-Metall-Verbindung zwar bei Katalysator-Systemen mit Alkyl-Metall-Komponenten erklären kann, daß es jedoch keine experimentellen Arbeiten gibt, die einen Carben-Reaktionsweg bei Katalysator-Systemen ohne Organometall-Komponenten stützen. Es spricht einiges dafür, daß Carben-Liganden ohne stabilisierende Heteroatom-Substituenten im wesentlichen sp^2 -gebunden sind und daß man die Carben-Metall-Bindung im vorgeschlagenen Carben-Metalloccycclus-Mechanismus als Doppelbindung betrachten kann.

5. Strukturelle Selektivität bei gekreuzten Metathese-Reaktionen

Es wurde bereits erwähnt^[17, 18, 20], daß gewisse Katalysatoren an terminale Olefine anscheinend nur schwach aktivierend wirken; dieselben Katalysatoren liefern jedoch selektiv gekreuzte Metatheseprodukte, wenn man zu Mischungen von terminalen Olefinen und Olefinen mit innenständiger Doppelbindung übergeht. Tabelle 2 zeigt die Produktverteilung bei der gekreuzten Metathese von 1-Penten mit *cis*-2-Penten, nachdem 25 % des 2-Pentens verbraucht sind (50 % des theoretischen Gleichgewichts). Die Selbst-Metathese der Olefine führt zu symmetrischen Produkten; Ethylen und 4-Octen entstehen aus 1-Penten, während 2-Buten und 3-Hexen aus 2-Penten gebildet werden. Die Hauptprodukte der gekreuzten Metathese waren jedoch unsymmetrisch. Je nach Orientierung des in den Komplex eintretenden Olefins bezüglich einer spezifischen Stelle der Carben-Metall-Verbindung kann man Propylen, 3-Hepten, 1-Buten und 2-Hexen erhalten. Die Daten weisen darauf hin, daß 1-Penten mit 2-Penten sofort zu den unsymmetrischen Kreuzungsprodukten reagiert, obwohl sich 1-Penten bei der Selbst-Metathese sehr träge verhält.

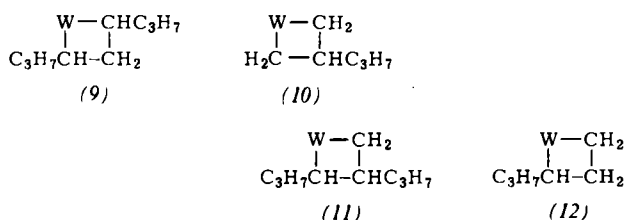
Tabelle 2. Gekreuzte Metathese von 1-Penten und *cis*-2-Penten (nach [18]).

$$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CHCH}_3$$

Relative Konzentrationen [a]			
Symmetrisch		Unsymmetrisch	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	4
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$	1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$	4
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	12
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$	2	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$	12

[a] Werte bei 50 % des theoretischen Gleichgewichts.

Tabelle 2 zeigt außerdem, daß 1-Penten die Selbst-Metathese von 2-Penten tatsächlich soweit hemmt, daß die Tendenz von 2-Penten zur Bildung der Kreuzungsprodukte achtmal größer ist als seine Neigung zur Selbst-Metathese. Diese Beobachtung hat Muetterties^[42] mit 2-Penten und 1-Nonen unter Verwendung eines $\text{AlCl}_3/\text{WCl}_6/\text{ROH}$ -Katalysators kürzlich bestätigt. Eine Hypothese zur Erklärung dieses Befundes ist, daß die terminalen Olefine zwar eine höhere Reaktivität zeigen als Olefine mit innenständiger Doppelbindung, aber bei der regenerativen Metathese dennoch den Metalloacyclus (9) oder (10) bevorzugen.



Dieses Phänomen ist vor kurzem von Katz^[43] und Muetterties^[42] erneut bestätigt worden. Die Übergangszustände (11) und (12) sind offensichtlich nicht begünstigt, da sie mit einer regenerativen Metathese unvereinbar sind.

Läßt man Olefine mit innenständiger Doppelbindung und terminale Olefine miteinander reagieren, so überwiegt die regenerative Metathese, so daß die Selbst-Metathese des nicht-ter-

minalen Olefins unterbunden wird. Die terminalen Olefine besetzen den Katalysator; wenn jedoch gelegentlich ein Olefin mit innenständiger Doppelbindung in den Komplex eintritt, liefert die darauffolgende Metathese ein unsymmetrisches Produkt.

Die regenerative Metathese terminaler Olefine wurde experimentell durch Untersuchung der Produktverteilung bei der gekreuzten Metathese von 1-Penten mit $[D_{10}]$ -1-Penten bestätigt (Tabelle 3).

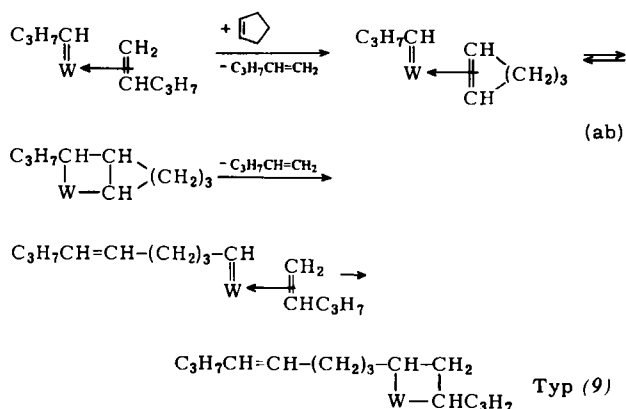
Tabelle 3. Gekreuzte Metathese von 1-Penten und [D₁₀]-1-Penten; GC/MS-Daten. C₈H₁₆, C₈H₈D₈ und C₈D₁₆ entstanden nur in Spuren (nach [18]).

Verbindungen	m/e	relative Konzentrationen		
		am Anfang	nach 10 min	Gleichgewicht (ber.)
$C_3D_7CD=CD_2$	80	0.1074	0.0395	0.0115
$C_3D_7CD=CH_2$	78	—	0.0685	0.0959
$C_3H_7CH=CD_2$	72	—	0.0771	0.0959
$C_3H_7CH=CH_2$	70	0.8926	0.8148	0.7967

Tabelle 3 zeigt, daß die Ausgangsmischung aus $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CH}_2$ ($m/e=70$) und $\text{C}_3\text{D}_7\text{CD}=\text{CD}_2$ ($m/e=80$) nach 10 Minuten ungefähr 70 % der berechneten Umordnung erreichte. 4-Octene entstanden nur in Spuren.

Um zu klären, ob die regenerative Metathese über den Übergangszustand (9) oder (10) verläuft, wurde die Entstehung der Telomere bei der gekreuzten Metathese von 1-Penten und Cyclopenten untersucht. Nach diesen Untersuchungen^[18, 20] werden bevorzugt die unsymmetrischen Polyene der allgemeinen Formel $C_3H_7 \cdot CH[=CH-(CH_2)_3-CH=]_x CH_2$ ($C_{10}, C_{15}, C_{20}, \dots$) neben kleinen Mengen der symmetrischen Polyene $CH_2[=CH-(CH_2)_3-CH=]_x CH_2$ ($C_7, C_{12}, C_{17}, \dots$) und $C_3H_7 \cdot CH[=CH-(CH_2)_3-CH=]_x CHC_3H_7$ ($C_{13}, C_{18}, C_{23}, \dots$) gebildet^[*]. Abbildung 3 zeigt ein Chromatogramm einer Metathese-Mischung aus 1-Penten und Cyclopenten. Die Hauptpeaks entsprechen den unsymmetrischen homologen Verbindungen.

Verliefe die regenerative Metathese über die Zwischenstufe (9), so müßten die unsymmetrischen Polyene offensichtlich durch Einbau von Cyclopenten-Einheiten über die Reaktionsfolge (ab) entstehen.



[*] Bei Reaktionen von Cycloocten mit α -Olefinen haben *Herisson* und *Chauvin* bei niedrigen Umsätzen ebenfalls eine hohe Selektivität festgestellt [11], während *Lal* und *Smith* mit Cycloocten bei höheren Umsätzen eine niedrigere Selektivität beobachteten [48].

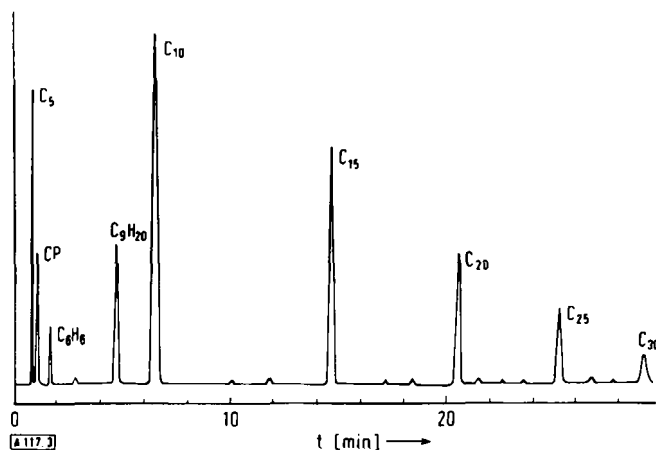
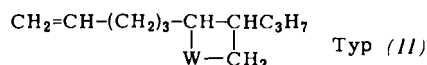
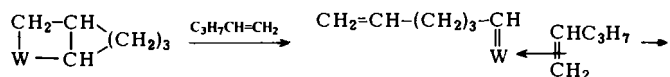
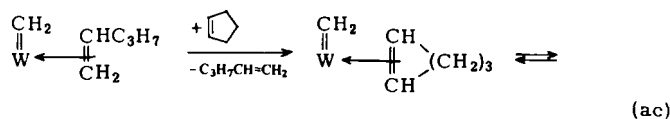


Abb. 3. Gaschromatogramm der bei der gekreuzten Metathese von 1-Penten und Cyclopenten (CP) erhaltenen Polyene (nach [18]).

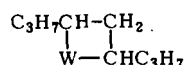
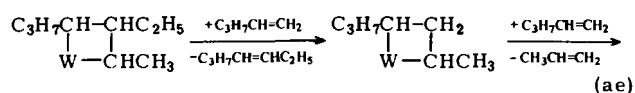
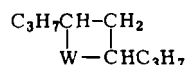
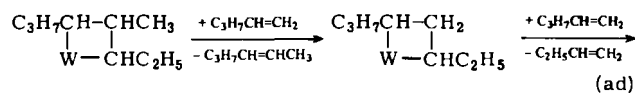
Nimmt man aber an, daß bei der regenerativen Metathese von 1-Penten der Übergangszustand (10) durchlaufen wird, so müßten sich die selektiv erhaltenen unsymmetrischen Polyene unter Beteiligung eines „nicht-begünstigten“ Übergangszustands vom Typ (11) bilden [siehe Gl. (ac)].



Da in diesem Fall zwei Carben-Typen vorhanden sind, ist der Reaktionsverlauf nach Gl. (ac) energetisch vielleicht ungünstiger als derjenige nach Gl. (ab), in dem durchweg nur monosubstituierte Carbene auftreten. Die Resultate schließen das eine oder das andere Schema jedoch nicht eindeutig aus.

Wertvolle Informationen könnte die gekreuzte Reaktion von Ethylen und Olefinen mit innenständiger Doppelbindung ergeben, denn hier würden sich die Übergangszustände (11) und (12) während der Bildung der Kreuzungsprodukte nicht vermeiden lassen, und man könnte vielleicht anhand der kinetischen Effekte Unterscheidungen treffen.

Einigen Aufschluß über den Einfluß sterischer Effekte auf den Metathese-Verlauf erhält man bei der oben diskutierten Reaktion von 1-Penten mit 2-Penten. Bei einer Reaktionsfolge analog zu Gl. (ab) würde bei der gekreuzten Metathese zuerst $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{W}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5)$ entstehen, das im nächsten Schritt zwei isomere Metallocyclus-Zwischenstufen bilden

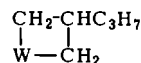
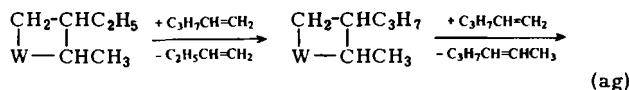
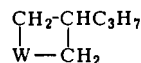
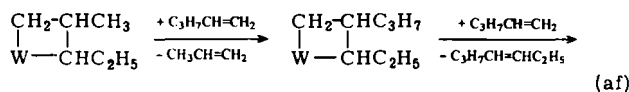


kann. Diese liefern entweder 2-Hexen und 1-Buten [Gl. (ad)] oder 3-Hepten und Propylen [Gl. (ae)].

Wie Tabelle 2 zeigt, wird die Reaktionsfolge (ad) [mit dem Katalysator-System $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}/\text{WCl}_6/\text{ClC}_2\text{H}_4\text{OH}$] gegenüber der Reaktionsfolge (ae) deutlich bevorzugt. Die unterschiedliche Bildungstendenz der Produkte muß auf einer sterischen Hinderung beruhen. Auf der Basis des Reaktionsschemas (ad) erscheint folgende Schlußfolgerung zulässig: Die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten am β -C-Atom wirken sich im intermediären Metallocyclus stärker aus als diejenigen der α -C-Atom-Substituenten. Einleuchtende Gründe für diese sterische Forderung gibt es allerdings nicht.

Weitere Anhaltspunkte für die bevorzugte Bildung von Metallocyclen, deren β -C-Atom die wenigsten Substituenten trägt, haben Casey et al.^[32, 44] vor kurzem mitgeteilt. Für Modellstudien verwendeten die Autoren eine Wolframverbindung mit sperrigem Diarylcarben-Liganden. Bei der Reaktion dieser Wolframverbindung mit verschiedenen Olefinen wurden auf den Carben-Liganden weitaus bevorzugt jene Alkyliden-Einheiten übertragen, die am wenigsten substituiert waren [vgl. dazu auch Gl. (v)]. Die Autoren wiesen darauf hin, daß bei der Metathese vorzugsweise diejenige Metall-Carben-Spezies neu entsteht, die das stabilste (d. h. am stärksten substituierte) Carben besitzt.

In Anbetracht der sterischen Effekte, die bei der Reaktion von 1-Penten mit 2-Penten beobachtet wurden, kann man auch ein Schema heranziehen, das von Struktur (10) ausgeht [analog zu Gl. (ac)]:



Nach der in Tabelle 2 angegebenen Produktverteilung überwiegt der Reaktionsweg (ag). Die Annahme, daß die größten sterischen Wechselwirkungen in der nächsten Umgebung des Übergangsmetalls auftreten, wird dadurch ebenfalls bestätigt. Ein plausibler Grund für diese sterischen Effekte könnte der hohe Raumbedarf der Liganden in der Nachbarschaft des Metalls sein.

6. Schlußfolgerungen

Trotz zahlreicher Versuche, die strittigen Fragen zur Chemie der Olefin-Metathese mit neuen und ausgeklügelten Experimenten zu beantworten, bleibt eine Anzahl schwieriger Probleme ungelöst.

Die neueren Publikationen stimmen darin überein, daß es sich um einen Kettenmechanismus vermutlich unter Beteiligung einer Metall-Carben-Spezies handelt, wenn sich auch die Argumente, die ein paarweises Schema stützen, immer wieder wie Phönix aus der Asche erheben. Erst kürzlich hat Gassman^[45] neue Daten vorgelegt, aus denen hervorgeht, daß

man mit einem typischen Olefin-Metathese-Katalysator ein geeignetes Diolefin quantitativ in eine Cyclobutanstruktur umwandeln kann. Daß Cyclobutane während der Metathese-Reaktionen nicht beobachtet werden konnten, ist früher als Argument gegen die Glaubwürdigkeit eines „Quasicyclobutan“-Übergangszustands verwendet worden. Da zwei isolierte Doppelbindungen energetisch mit einem Cyclobutan vergleichbar sind, hatte man erwartet, daß beide Formen anwesend sein müßten, wenn die Metathese nach dem paarweisen Schema verläuft. *Gassman* hebt hervor, daß wohl eher die relativen Energien eines Paares koordinierter Doppelbindungen (beträchtliche Stabilisierung) gegenüber koordiniertem Cyclobutan (sehr geringe Stabilisierung) als die relativen Stabilitäten der freien Spezies entscheidend sind.

Mechanismen mit anderen Zwischenstufen, wie das von *Haines* und *Leigh* in ihrer ausgezeichneten und umfassenden Übersicht^[46] kürzlich beschriebene tetraedrische Trimethylen-Modell (in dem alle drei Methylengruppen gleichwertig an das Metall gebunden sind), könnten die Metathese-Reaktionen ebenso erklären und dürfen nicht außer acht gelassen werden. In der Tat nehmen einige Autoren an, daß die Metathese vielleicht mehr als einen Reaktionsweg einschlagen kann und daß der Reaktionsweg in einer gegebenen Situation vom Katalysator abhängt.

Wegen der enormen Vielfalt der Reagentien, die metatheseaktive Spezies erzeugen, bleibt der Versuch, einen gemeinsamen Metathese-Mechanismus für alle Systeme zu finden, eine echte Herausforderung. Zweifellos scheinen die Katalysatoren gegenüber den Liganden, die das Übergangsmetall umgeben, ziemlich tolerant zu sein; gelegentlich wird auch die Möglichkeit einer bimetalischen Spezies diskutiert.

Die Ursache der Stereospezifität bei Metathese-Reaktionen bleibt ein Geheimnis. Homogene Katalysatoren zeigen im allgemeinen bei Reaktionen mit *cis*-Olefinen eine schwache *cis*-dirigierende Tendenz. *Basser*^[47] wies nach, daß *cis*-2-Penten am Anfang ungefähr 55 % *cis*-3-Hexen und 60 % *cis*-2-Buten ergab, gleichgültig welcher Katalysator verwendet wurde. Bei Cycloolefinen treten dagegen je nach Katalysator große Abweichungen in der Struktur der entstehenden Polymere auf. Offensichtlich übt die wachsende Polymerkette einen ausgeprägten Einfluß auf die Stereospezifität des Metathese-Prozesses aus. Dieses Phänomen könnte auf mehrfacher Koordination der Polymerkette beruhen, die bei der Reaktion von acyclischen Olefinen nicht möglich ist.

Eingegangen am 16. März 1976 [A 117]
Übersetzt von Dr. Werner Winter, Tübingen

- [1] N. Calderon, H. Y. Chen u. K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3327.
- [2] N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy u. K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4133 (1968).
- [3] J. C. Mol, J. A. Moutijn u. C. Boelhouwer, *Chem. Commun.* 1968, 633.

- [4] R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 217 (1964).
- [5] C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman u. L. Turner, *J. Catal.* 7, 269 (1967).
- [6] G. S. Lewandos u. R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* 1971, 789.
- [7] R. H. Grubbs u. T. K. Brunck, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2538 (1972).
- [8] B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, T. G. Golenko, Y. V. Korshak u. E. I. Timyakova, *Eur. Polym. J.* 10, 901 (1974).
- [9] N. Calderon, E. A. Ofstead u. W. A. Judy, Vortrag beim Central Regional Meeting der American Chemical Society, Akron, Ohio, Mai 1968.
- [10] N. Calderon, *Acc. Chem. Res.* 5, 127 (1972).
- [11] J. L. Herisson u. Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* 141, 161 (1970).
- [12] J. P. Arlie, Y. Chauvin, D. Commereuc u. J. P. Soufflet, *Makromol. Chem.* 175, 861 (1974).
- [13] K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy u. J. P. Ward, *Adv. Chem. Ser.* 91, 399 (1969).
- [14] K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy u. J. P. Ward, *Rubber Chem. Technol.* 44, 1341 (1971).
- [15] K. W. Scott, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 13, 874 (1972).
- [16] E. A. Ofstead u. N. Calderon, *Makromol. Chem.* 154, 21 (1972).
- [17] N. Calderon, Vortrag beim Japan-U.S. Seminar on Unsolved Problems in Ionic Polymerization, Hakone (Japan), Okt. 1974.
- [18] W. J. Kelly u. N. Calderon, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A9, 911 (1975).
- [19] E. A. Zuch, W. B. Hughes, D. H. Kubicek u. E. T. Kitterman, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 528 (1970).
- [20] W. J. Kelly, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prepr.* 17, H32 (1972).
- [21] R. Rossi, P. Diversi, A. Lucherini u. L. Porri, *Tetrahedron Lett.* 1974, 879.
- [22] T. J. Katz u. J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1592 (1975).
- [23] G. Dall'Asta, G. Stigliani, A. Greco u. L. Motta, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 13, 910 (1972); siehe auch *Chim. Ind. (Mailand)* 55, 142 (1973).
- [24] W. R. Kroll u. G. Doyle, *J. Catal.* 24, 356 (1972).
- [25] R. H. Grubbs, P. L. Burk u. D. C. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3265 (1975).
- [26] D. J. Cardin, M. J. Doyle u. M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 927.
- [27] P. P. O'Neill u. J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 104.
- [28] P. P. O'Neill u. J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4383 (1972).
- [29] C. P. Casey u. T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5833 (1973).
- [30] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6796 (1974).
- [31] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6577 (1975).
- [32] C. P. Casey u. T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7808 (1974).
- [33] M. H. Chrisholm u. H. C. Clark, *Chem. Commun.* 1970, 763.
- [34] A. Agapiou u. E. McNelis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 187.
- [35] P. Krausz, F. Garnier u. J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 437 (1975).
- [36] E. L. Muetterties u. M. A. Busch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 754.
- [37] E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 14, 951 (1975).
- [38] N. J. Cooper u. M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 761.
- [39] L. J. Guggenberger u. R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6578 (1975).
- [40] M. F. Farona u. W. S. Greenlee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 759.
- [41] W. S. Greenlee u. M. F. Farona, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [42] M. T. Mocella, M. A. Busch u. E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [43] J. McGinnis, T. J. Katz u. S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 605 (1976).
- [44] C. P. Casey, H. E. Tuinstra u. M. C. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 608 (1976).
- [45] P. G. Gassman u. T. H. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 861 (1976).
- [46] R. J. Haines u. G. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* 4, 155 (1975).
- [47] J. M. Basset, J. L. Bilhou, R. Mutin u. A. Theolier, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 7376 (1975).
- [48] J. Lal u. R. R. Smith, *J. Org. Chem.* 40, 775 (1975).