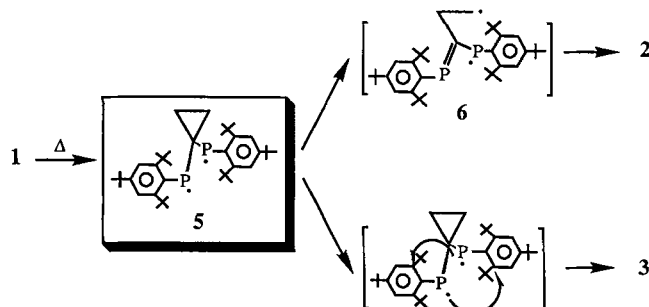


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P1A 3.170, P1-C9 1.813(4), P1A-C9 1.823(4), P1-C1 1.860(3), P1-C11A 1.840(4), P1A-C1A 1.865(4), P1A-C11 1.841(3), C1A-C11A 1.413(4), C1-C11 1.408(4); P1-C9-P1A 104.7(2), C9-P1-C1 91.1(2), C1-P1-C11A = C1A-P1-C11 96.1(2), C11A-P1-C9 90.4(2), C11-P1A-C9 89.8(1), C1A-P1A-C9 91.5(2), C10-C9-P1 122.6(3), C10A-C9-P1 122.0(4), C10-C9-P1A 121.1(4), C10-C9-C10A 59.8(4); Ebene 1: P1-P1A-C11-C1; Ebene 2: P1-P1A-C1A-C11A; Ebene 3: C9-C10A-C10; Ebene 4: C2-C1-C11-C12; Ebene 5: C2A-C1A-C11A-C12A; Ebene 6: C9-P1-P1A. Winkel zwischen den Ebenen: Ebene 1–Ebene 2 71.71, Ebene 1–Ebene 3 90.86, Ebene 4–Ebene 5 69.94, Ebene 3–Ebene 6 90.97, Ebene 4–Ebene 6 56.71, Ebene 5–Ebene 6 126.45, Ebene 1–Ebene 4 3.00, Ebene 2–Ebene 5 1.64.

phiranyl-Radikale. Bei der thermischen Ringöffnung konnten wir allerdings nie ein Zwischenprodukt beobachten, das Hinweise auf den exakten Mechanismus (radikalisch, diradikalisch oder konzertiert) gibt^[13, 14].



Schema 2. Mechanistischer Vorschlag zur Bildung von **2** und **3** aus **1**.

Die Reaktion von **1** über **5** nach **3** wird durch die freie Rotation der Arylgruppen ($\Delta G^\ddagger = 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 20°C für **1**) und die größere PCP-Winkelspannung in **1** begünstigt. Eine ähnliche aromatische Substitution, bei der Phosphor^[15] und Silyl-Radikale^[16] eine Rolle spielen, wurde bei der Thermolyse von Germaphosphenen und Disilacyclopropanen beobachtet. Analoge Umlagerungen unter Beteiligung von Arylgruppen wurden von Niecke et al. beschrieben und mit der Abspaltung von Isobuten erklärt^[17].

Obwohl das ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** ein Singulett ($\delta = 29$) aufweist, weichen die Bindungslängen und -winkel um die Phosphoratome geringfügig voneinander ab (Abb. 1). Die Summe der Bindungswinkel am Phosphor ist mit 277° größer als die Summe der Winkel am P-Atom in einem 1-Phosphanorbornadien (269°)^[18].

Arbeitsvorschrift

Eine farblose Lösung von **1** (0.115 g, 0.194 mmol) in 2.0 mL entgastem Toluol wurde in Gegenwart von AIBN (0.320 g, 1.94 mmol) 5 h auf 100°C erhitzt, wobei sie gelb wurde. Der nach Abdestillation des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und dünn-schichtchromato-

graphisch (vorbeschichtete Merck-Platten: Silicagel 60 F_{254} , Eluent: Hexan/Toluol, 90:10) getrennt. Umkristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur ergab 50 mg (44%) **2** (gelbe, nadelförmige Kristalle), 23 mg (30%) **3** (schwachgelbliche Kristalle, $\text{Fp} = 232^\circ\text{C}$) sowie 31 mg (26%) **4**.

Eingegangen am 9. November 1991 [Z 5012]

CAS-Registry-Nummern:

1, 140389-76-0; **2**, 140389-77-1; **3**, 140389-78-2; **4**, 140389-79-3.

- [1] A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809–886.
- [2] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312–322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312–322.
- [3] a) J. K. Crandall, D. R. Paulson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3291–3294; b) J. R. Salaün, J. M. Conia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1579–1580.
- [4] a) J. K. Crandall, W. W. Conover, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 33–34; b) D. H. Aue, R. B. Lorens, G. S. Helwig, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4795–4798; c) J. K. Crandall, W. W. Conover, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 63–66.
- [5] R. Boese, D. Bläser, K. Gomann, U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1501–1503.
- [6] T. Miyashi, Y. Takahashi, H. Ohaku, K. Yokogawa, S. I. Morishima, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2411–2414.
- [7] a) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 85–92; b) L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Organometallics* **1988**, *7*, 978; c) M. Gouygou, C. Tachon, R. El-Quatib, O. Ramarijaona, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 177–178.
- [8] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 259.
- [9] a) Y. Kobayashi, I. Kumadaki, H. Hamana, S. Fujino, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3057–3058; b) Y. Kobayashi, S. Fujino, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2465–2466.
- [10] $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{P}_2$, $M_r = 478.6 \text{ g mol}^{-1}$; Kristallgröße: $0.6 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}$. Huber-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, Messung bei Raumtemperatur; Elementarzelle: $a = 10.544(2)$, $b = 12.516(2)$, $c = 13.207(3)$, $\alpha = 75.98(2)$, $\beta = 65.48(3)$, $\gamma = 75.66(2)^\circ$; $V = 1516.9(7) \text{ Å}^3$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$. $F(000) = 520$; triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, keine Absorptionskorrektur; $\mu = 0.17 \text{ mm}^{-1}$ ($\lambda = 0.71069 \text{ Å}$); $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$; 6978 unabhängige Reflexe, 4169 mit $I > 2.5 \sigma(I)$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELX-86) gelöst und die C- und P-Atompositionen anisotrop mit der Methode der kleinsten Quadrate mit SHELX-76 verfeinert. Wasserstoffatome wurden in ihren theoretischen Positionen mit eingeschlossen. $R = 0.068$; $R_w = 0.076$ mit $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.001839 F^2)$; $S = 1.55$; Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56009, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] M. Gouygou, C. Tachon, M. Koenig, G. Etemad-Moghadam, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 315–317.
- [12] M. Gouygou, C. Tachon, M. Koenig, A. Dubourg, J. P. Declercq, J. Jaud, G. Etemad-Moghadam, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5665–5802.
- [13] M. Gouygou, J. Bellan, J. Escudié, C. Couret, A. Dubourg, J. P. Declercq, M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 593–595.
- [14] G. Pfister-Guillouzo, M. König, unveröffentlicht.
- [15] M. Andrianarison, C. Couret, J. P. Declercq, A. Dubourg, J. Escudié, J. Satgé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 921–923.
- [16] M. Ishikawa, S. Matsuzawa, H. Sugisawa, F. Yano, S. Kamitori, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7706–7710.
- [17] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Organometallics* **1991**, *10*, 10–11.
- [18] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4595–4597.

Die erste Reaktion mit S_5N_6 ; Struktur eines Komplexes mit einem S_2N_3^- -Liganden**

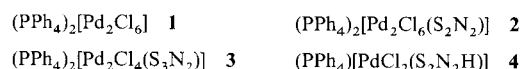
Von Paul F. Kelly, Alexandra M. Z. Slawin, David J. Williams und J. Derek Woollins*

Ungeachtet ihrer langen Geschichte^[1] birgt die Chemie von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen immer noch eine Vielzahl unerwarteter und zuweilen unerklärbarer Reaktio-

[*] Dr. J. D. Woollins, Dr. P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
South Kensington, GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

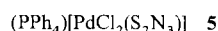
[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council und der Wolfson Foundation gefördert.

nen. Dies gilt in besonderem Maße für Umsetzungen mit Metallverbindungen. So reagiert beispielsweise S_4N_4 mit der Palladiumverbindung **1** zu **2**, **3**^[2] und **4**^[3]. Die Bildung so



unterschiedlicher Produkte bei Reaktionen mit S-N-Verbindungen verlangt nach einer rationalen mechanistischen Deutung. Bei derartigen Umsetzungen macht man in der Regel nur von ein paar wenigen S-N-Ausgangssubstanzen wie S_4N_4 , $S_4N_5^-$, $S_3N_3^-$ oder $S_3N_3Cl_3$ Gebrauch. Eine Verbindung, die bisher nicht zur Herstellung von Schwefel-Stickstoff-Metallacyklen eingesetzt wurde ist S_5N_6 ^[4, 5], ja unseres Wissens sind überhaupt noch keine Reaktionen mit S_5N_6 bekannt. Dies ist zum Teil zweifelsohne auf seine schwierige Handhabbarkeit zurückzuführen; S_5N_6 ist sowohl äußerst explosiv als auch sehr luftempfindlich. Wir beschreiben nun die erste erfolgreiche Umsetzung mit S_5N_6 .

Rührt man eine Mischung aus **1** und S_5N_6 ca. 12 h in Dichlormethan, so erhält man drei Produkte, die sich aus der Reaktionslösung durch langsames Eindiffundieren von Diethylether kristallisieren lassen. Zwei der Produkte wurden IR-spektroskopisch als **2** und **3** identifiziert. Das dritte Produkt **5** wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert^[6].



Das Anion in **5** ist im wesentlichen planar (Abb. 1), wobei Cl(1) mit 0.10 Å am stärksten aus der Ebene ragt. Der

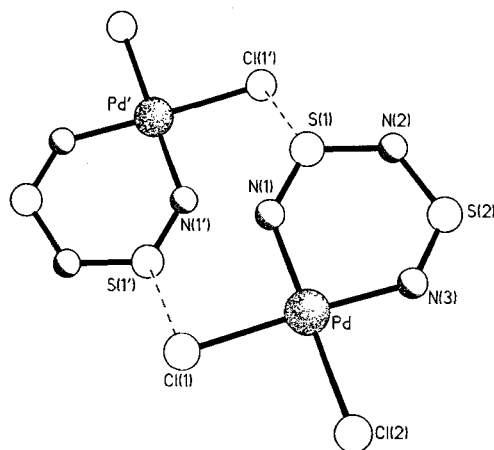


Abb. 1. Struktur eines Paares symmetrieverwandter Anionen in **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-Cl(1) 2.336(2), Pd-Cl(2) 2.321(2), Pd-N(1) 1.950(6), Pd-N(3) 1.953(6), N(1)-S(1) 1.484(6), N(3)-S(2) 1.489(6), S(1)-N(2) 1.601(7), S(2)-N(2) 1.607(7); Cl(1)-Pd-Cl(2) 92.1(1), N(1)-Pd-N(3) 93.7(2), Pd-N(1)-S(1) 132.2(4), Pd-N(3)-S(2) 132.1(4), N(1)-S(1)-N(2) 120.2(4), N(3)-S(2)-N(2) 120.0(3), S(1)-N(2)-S(3) 121.6(4). Nichtbindende Kontakte: Cl(1)···S(1') 3.56, N(1)···N(1') 3.30, S(1)···N(1') 3.41.

PdS_2N_3 -Ring ist innerhalb 0.035 Å (N(3)) planar und leicht um ca. 5° bezogen auf die $PdCl_2$ -Ebene verdreht. Das Anion hat eine nichtkristallographische C_{2v} -Symmetrie; die äquivalenten Ringbindungenlängen und -winkel sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich. Während in den bekannten MS_2N_3 -Ringen^[7-11] (die den trianionischen $S_2N_3^{3-}$ -Liganden enthalten) die S-N-Bindungslängen innerhalb des Rings

nur wenig variieren, unterscheiden sich diese im Anion von **5** signifikant. Die Bindungslängen der S-Atome zum Brücken-N-Atom betragen im Durchschnitt 1.604 Å und zu den am Metall koordinierten N-Atomen 1.486 Å, womit diese zu den kürzesten bisher bekannten S-N-Bindungen in S-N-Ringen gehören. Die einzige auffällige, geringe Asymmetrie tritt in den Pd-Cl-Bindungslängen auf (2.336(2) gegenüber 2.321(2) Å für Cl(1) bzw. Cl(2)). Diesen Unterschied führen wir auf eine schwache intermolekulare Wechselwirkung zwischen Cl(1) und S(1') zurück, die über ein kristallographisches Inversionszentrum 3.56 Å voneinander getrennt sind^[12]. Die Pd-N-Abstände liegen im erwarteten Bereich; kurze Kation-Anion-Kontakte treten nicht auf. MS_2N_3 -Metallacyklen sind bereits bekannt, doch in allen Fällen wurde dem S_2N_3 -Liganden eine dreifach negative Ladung zugeordnet. In unserem Fall liegt dagegen ein monoanionischer Ligand vor. Eine Verbindung mit einem monoprotonierten $S_2N_3^{3-}$ -Liganden ist beschrieben, das komplexe Anion in **6**^[13].



Aus der Röntgenstrukturanalyse von **5** werden jedoch keine Hinweise auf eine Protonierung der N-Atome erhalten, was auch durch IR-spektroskopische Befunde bestätigt wird. IR-Studien an **5**, einschließlich der Aufnahme von Differenzspektren mit **1** und **2**, schließen die Anwesenheit von $\nu(NH)$ -Schwingungen aus. $\nu(NH)$ -Schwingungen in MSN-Verbindungen sind normalerweise problemlos zu detektieren, im Anion von **6** beispielsweise tritt diese Schwingung als eine Bande mittlerer Intensität bei 3275 cm^{-1} auf.

Die Umsetzung von S_5N_6 mit **1** zeigt, wie nützlich diese S-N-Verbindung beim Aufbau neuartiger Strukturtypen sein kann. Die Bildung von **5** legt nahe, daß der $S_2N_3^{3-}$ -Ligand möglicherweise eine wichtige Rolle in der Chemie von S-N-Metallacyklen spielen wird.

Experimentelles

5: Eine Mischung aus festem S_5N_6 [**5**] (0.13 g, 0.53 mmol) (**Achtung**: explosiv!) und **1** (0.286 g, 0.26 mmol) wurde mit CH_2Cl_2 (50 mL) versetzt und die entstandene Lösung ca. 12 h gerührt. Dabei wurde diese zunehmend dunkler und hellte sich anschließend wieder auf. Die Lösung wurde auf wenige mL eingengt, filtriert und das Filtrat mit Et_2O überschichtet. Nach langsamer Diffusion (24 h) hatte sich ein kristallines Produkt abgeschieden, das mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Drei Arten von Kristallen waren vorhanden: Braune Plättchen zusammen mit orangen Nadeln und sehr dunkle, schwarz-rote Plättchen. Die Kristalle wurden manuell getrennt. Die braunen Plättchen und orangen Nadeln wurden als **2** (115 mg, 37%) bzw. **3** (45 mg, 15%) IR-spektroskopisch identifiziert. Umkristallisieren der dunklen Kristalle durch Eindiffundieren von Et_2O in eine CH_2Cl_2 -Lösung ergab reines **5** (36 mg, 11% bezogen auf Pd). Korrekte C, H, N-Analyse. IR (ohne PPh_4 -Banden): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 1126(m), 858(vs), 409(m), 308(m).

Eingegangen am 11. Dezember 1991 [Z 5066]

- [1] P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1986**, *5*, 607–632; T. Chivers, F. Edelmann, *ibid.* **1986**, *5*, 1661–1699.
- [2] P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2337–2340.
- [3] V. C. Ginn, P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 963–968.
- [4] T. Chivers, J. Proctor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 642–643.
- [5] H. W. Roesky, M. N. S. Rao, T. Nakajima, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3351–3357.
- [6] **5**: $C_{24}H_{20}Cl_2N_3PdS_2$, $M_r = 622.8$, monoklin, $a = 13.095(2)$, $b = 14.048(3)$, $c = 13.912(3)$ Å, $\beta = 99.89(2)^\circ$, $V = 2521$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.641$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 11.96$ cm⁻¹. Datensammlung auf einem Siemens-P4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst,

alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. $R = 0.052$ für 2958 beobachtete unabhängige Reflexe [$3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [7] H. Wadle, E. Conradi, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 796–798.
 [8] H. W. Roesky, J. Schimkowiak, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 175–178.
 [9] H. W. Roesky, J. Anhaus, H. G. Schmidt, G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1270–1279.
 [10] T. A. Kabanos, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 193–194.
 [11] N. Burford, T. Chivers, R. T. Oakley, A. W. Cordes, P. N. Swebston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1204–1205.
 [12] Man beachte, daß die Drehung der PdCl_2 -Ebene aus der PdS_2N_3 -Ebene so erfolgt, daß der intermolekulare $\text{Cl} \cdots \text{S}$ -Abstand verringert wird.
 [13] E. Conradi, H. Wadle, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 48–52.

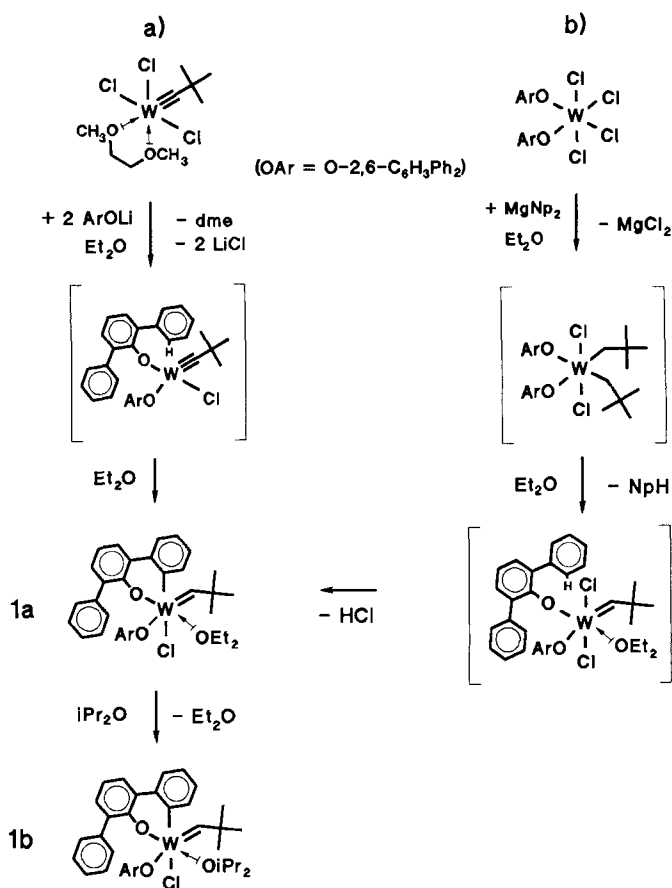
Ein cyclometallierter Aryloxy(chloro)neopentylidenwolfram-Komplex, ein hochaktiver, stereoselektiver Katalysator für die Metathese von *cis*- und *trans*-2-Penten, Norbornen, 1-Methylnorbornen und Ölsäureethylester**

Von Jean-Luc Couturier, Christophe Paillet, Michel Leconte, Jean-Marie Basset* und Karin Weiss

Die Entwicklung von vielseitig verwendbaren, hochaktiven und eindeutig charakterisierten Katalysatoren ist das vorrangige Forschungsziel auf dem Gebiet der Olefin-Metathese^[1]. In den letzten Jahren wurde nachgewiesen, daß einige Neopentylidenwolfram(VI)-Komplexe mit Alkoxy-^[2, 3], Imido-^[3] oder Aryloxy-Liganden^[4] aktive homogene Metathesekatalysatoren sind. Aryloxy-Liganden erwiesen sich als besonders nützlich, da ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften durch Variation der Substituenten sowie der Stellung der Substituenten am Phenoxy-Liganden in einem weiten Bereich verändert werden können. Mit diesen Liganden gelang es, sowohl die Aktivität als auch Stereoselektivität der Metathesekatalysatoren zu steuern^[4, 5]. Wir berichten hier über Darstellung und katalytische Eigenschaften eines neuen 2,6-Diphenylphenoxy(neopentyliden)wolfram-Derivats, das die cyclometallierte Struktur **1a/1b** (Schema 1) hat.

Der Wolframkomplex **1a** konnte auf zwei unabhängigen Wegen dargestellt werden. Die Reaktion von $[\text{WCl}_3(\text{CCMe}_3)(\text{dme})]^{[6]}$ ($\text{dme} = \text{Dimethoxyethan}$) mit zwei Äquivalenten LiOAr ($\text{OAr} = \text{O}-2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Ph}_2$) in Diethylether liefert einen orangebraunen Feststoff **1a**, der wahrscheinlich über den Reaktionsweg a) entstanden ist. Durch die Reaktion von $[\text{WCl}_4(\text{O}-2, 6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Ph})_2]^{[7]}$ mit einem Äquivalent $\text{MgNp}_2 \cdot \text{Dioxan}$ ($\text{Np} = \text{Neopentyl}$) wird, nach Reinigung durch Austausch des Diethylethers mit Diisopropylether, der

orangebraunen Feststoff **1b** erhalten^[8]. Den wahrscheinlichen Reaktionsverlauf zur Synthese von **1b** gibt Reaktionsweg b) wieder. **1a** und **1b** wurden durch Elementaranalysen sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren^[9] charakterisiert.



Schema 1. Zwei Synthesewege zur Darstellung der cyclometallierten Komplexe **1a** und **1b**. Da noch keine Röntgenstrukturanalyse vorliegt, sind die Strukturformeln Hypothesen, die sich auf Strukturvorschläge von R. R. Schrock et al. für den Ausgangskomplex $[\text{WCl}_3(\text{CCMe}_3)(\text{dme})]$ [6] und auf die Kenntnis der Struktur des Komplexes $[\text{WCl}_4(\text{O}-2, 6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Ph})_2]$ [7] stützen.

Der entscheidende Reaktionsschritt beider Synthesen ist die – unterschiedliche – intramolekulare Aktivierung der C-H-Bindung des Arylsubstituenten am d^0 -Metallzentrum, die zu einer stabilen, cyclometallierten Struktur führt^[10–12]. Bei Weg a) wird durch die C-H-Aktivierung die Addition eines Wasserstoffatoms an den Carbinliganden bewirkt, wodurch ein Carbenligand bei gleichzeitiger Cyclometallierung entsteht, bei Weg b) führt die C-H-Aktivierung zur Eliminierung von HCl . Die Rolle des schwach koordinierten Ethers ist wahrscheinlich eine entscheidende im Reaktionsverlauf a), bei dem ein pentakoordiniertes W^{VI} -Zentrum mit einer vermutlich agostischen C-H-Bindung die Vorstufe zu einem Carbenkomplex ist, der über einem Vier-Zentren-Übergangszustand gebildet wird, ein Reaktionsverlauf, der für elektrophile Aktivierungen von C-H-Bindungen häufig diskutiert wird^[13].

Die Komplexe **1a** und **1b** sind hervorragende Katalysatoren für die Metathese von Olefinen. So wird z.B. mit **1a** das Metathesegleichgewicht von 500 Äquivalenten *cis*-2-Penten oder *trans*-2-Penten in 1 min bei 25°C erreicht (das Gleichgewichtsgemisch besteht aus 2-Buten, 2-Penten und 3-Hexen im Verhältnis von ca. 1:2:1)^[1a]. **1a** reagiert auch hochstereoselektiv: Die Extrapolation auf 0% Umsatz ergibt, daß die *trans/cis*-Verhältnisse von 2-Buten (C_4) und 3-Hexen (C_6) bei der Metathese von *cis*-2-Penten praktisch gleich 0.01 bzw.

[*] Dr. J.-M. Basset, J.-L. Couturier, Dr. C. Paillet, Dr. M. Leconte
 Institut de Recherches sur la Catalyse
 Laboratoire Propre du CNRS, conventionné à l'Université Claude Bernard – Lyon 1
 und
 Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon2, Avenue Albert Einstein,
 F-69626 Villeurbanne Cédex (Frankreich)
 Dr. K. Weiss
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
 Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth

[**] Diese Arbeit wurde von der Société Nationale Elf-Aquitaine und der Kommission der Europäischen Gemeinschaft gefördert. Wir danken Prof. R. R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology) für eine Vorabkopie von [6b].