

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.

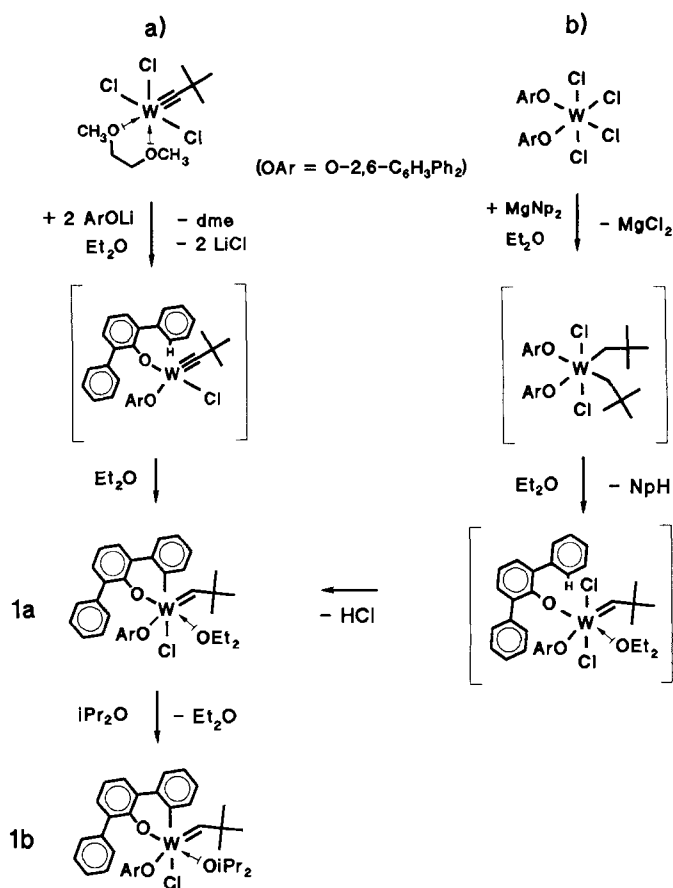
Ein cyclometallierter Aryloxy(chloro)neopentylidenwolfram-Komplex, ein hochaktiver, stereoselektiver Katalysator für die Metathese von *cis*- und *trans*-2-Penten, Norbornen, 1-Methylnorbornen und Ölsäureethylester**

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 d⁰-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].

0.00^[14] sind (im Metathesegleichgewicht, $trans/cis-C_4 \approx 3$ und $trans/cis-C_6 \approx 6$). Bei der Metathese von *trans*-2-Penten sind die *cis/trans*-Verhältnisse von C_4 und C_6 0.004 bei 0% Umsatz. Diese hohe Stereoselektivität unter Erhaltung der Konfiguration des Ausgangsolefins wird auch bei höheren Umsätzen erhalten (Abb. 1 und 2). Wenn jedoch das Gleich-

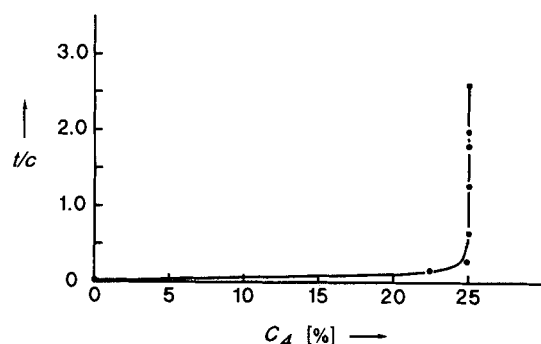


Abb. 1. Metathese von *cis*-2-Penten mit **1a** als Katalysator: Auftragung des Verhältnisses von *trans*- zu *cis*-2-Buten (t/c) gegen die Ausbeute an 2-Buten (C_4). Molares Verhältnis *cis*-2-Penten/**1a** = 500/1, $T = 25^\circ\text{C}$, Lösungsmittel C_6H_5Cl .

gewicht der produktiven Metathese nahezu erreicht ist (etwa bei 25% Ausbeute an 2-Buten), dann ändert sich die Konfiguration der Produkte drastisch, bedingt durch nachfolgende Metathese-Isomerisierungen, deren Verlauf zum endgültigen *trans/cis*-Verhältnis im Gleichgewicht führt.

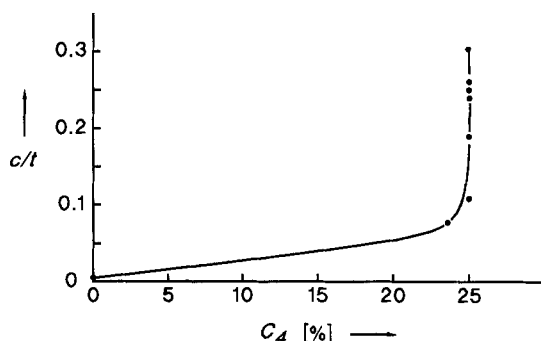
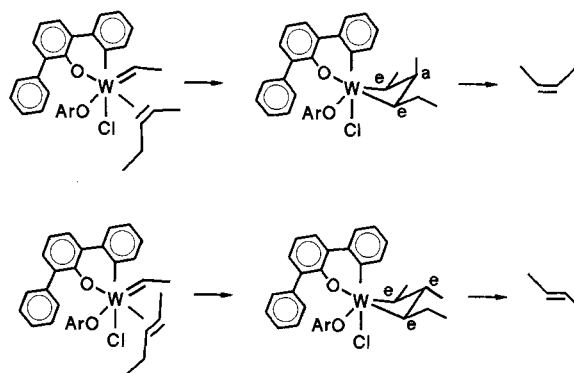


Abb. 2. Metathese von *trans*-2-Penten mit **1a** als Katalysator: Auftragung des Verhältnisses von *cis*- zu *trans*-2-Buten (c/t) gegen die Ausbeute an 2-Buten (C_4). Molares Verhältnis *trans*-2-Penten/**1a** = 500/1, $T = 25^\circ\text{C}$, Lösungsmittel C_6H_5Cl .

Solche hohen Stereoselektivitäten, die nahezu bis zum thermodynamischen Metathesegleichgewicht beobachtet werden können, wurden unseres Wissens bisher noch nicht bei der Metathese von 2-Penten mit hochaktiven Wolfram-Katalysatoren erreicht. Die weitgehende Konfigurationserhaltung des Ausgangsolefins kann dadurch erklärt werden, daß eine Wolframacyclobutan-Zwischenstufe mit zwei äquatorialen (e) Alkylgruppen in 1,3-Position bevorzugt ist (Schema 2)^[15]. Man kann annehmen, daß diese bevorzugten Konformationen besonders durch sperrige Liganden am Wolframatom und/oder durch die starre Struktur, die durch die Cyclometallierung verursacht wird, stabilisiert werden.

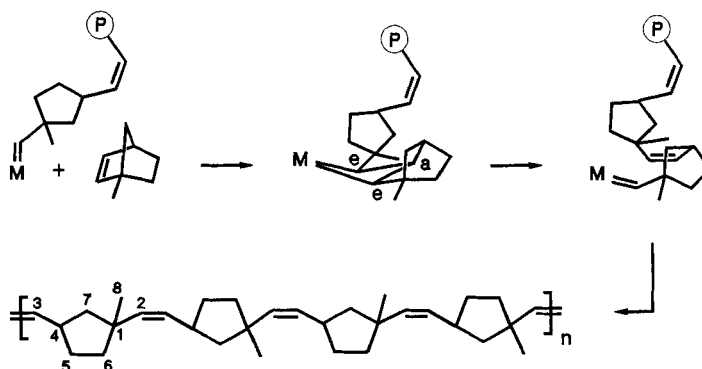
Mit **1a** polymerisieren 500 Äquivalente Norbornen bei 25°C in weniger als einer Minute^[16]. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 , 25°C) ergeben 70% *cis*-Konfiguration an der C,C-Doppelbindung. Dieser Wert ist in Einklang mit früheren Ergebnissen von Norbornen-Metathesepolymeri-



Schema 2. Die beiden bevorzugten Wolframacyclobutan-Zwischenstufen mit 1,3-diäquatorialen Alkylsubstituenten ergeben *cis*-2-Buten durch Metathese von *cis*-2-Penten und *trans*-2-Buten durch Metathese von *trans*-2-Penten.

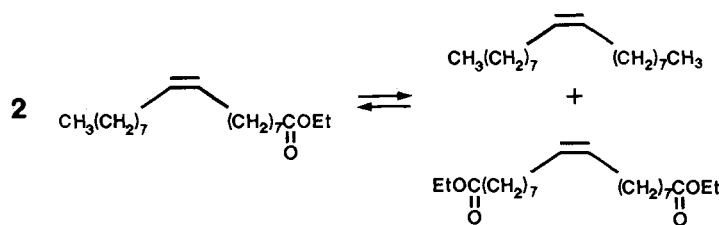
sationen mit anderen stereoselektiven Aryloxy(chloro)carben-wolfram-Katalysatoren^[17].

Aus 1-Methylnorbornen entsteht mit **1a** oder **1b** reines Kopf-Schwanz-verknüpftes, überwiegend syndiotaktisches Poly-1-Methylnorbornen mit 100% *cis*-C=C-Bindungen^[18]. Solche extrem hohen Stereoselektivitäten können wiederum mit der bevorzugten Konfiguration der Wolframacyclobutan-Zwischenstufe erklärt werden, mit den beiden sperrigsten Alkylsubstituenten in 1,3-diäquatorialer Position (Schema 3)^[20].



Schema 3. Bei der ringöffnenden Metathesepolymerisation von 1-Methylnorbornen führt der begünstigte Reaktionsweg zur Bildung eines Kopf-Schwanz-*cis*-Polymers.

Sehr vielversprechende erste Resultate lieferte die Metathese von Ölsäureethylester (9-Octadecensäureethylester), einem Olefin mit einer funktionellen Gruppe (Schema 4). **1a** konvertiert selektiv ca. 50% von 500 Äquivalenten Ölsäureethylester^[21] in 60 min bei 25°C in 9-Octadecen und 9-Octadecendicarbonsäurediethylester (Abb. 3); die Gleichgewichtsmischung enthält Ölsäureethylester, 9-Octadecen und den Diester im Verhältnis von ca. 2:1:1. Unseres Wissens ist dies



Schema 4. Die Gleichgewichtsmetathesereaktion von Ölsäureethylester liefert 9-Octadecen und 9-Octadecendicarbonsäurediethylester.

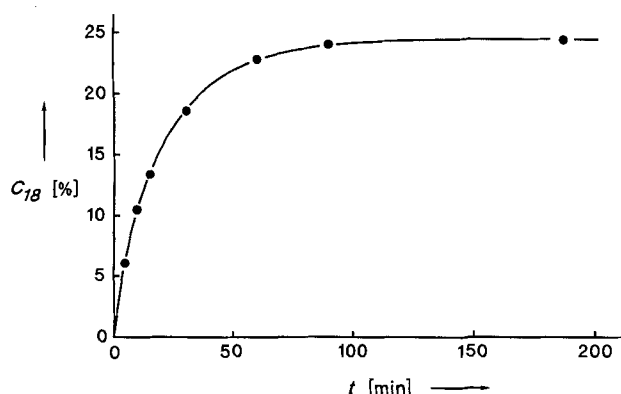


Abb. 3. Metathese von Ölsäureethylester mit **1a** als Katalysator: Auftragung der Ausbeute an 9-Octadecen (C₁₈) gegen die Reaktionszeit (t). Ölsäureethylester/**1a** = 500/1, T = 25 °C, Lösungsmittel C₆H₅Cl.

die höchste bisher bekannte Aktivität eines Homogenkatalysators für die Metathese von Substraten dieses Typs^[3, 22].

Eingegangen am 7. August,
veränderte Fassung am 19. Dezember 1991 [Z 4856]

- [1] a) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**; b) K. J. Ivin in *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts* (Hrsg.: Y. Imamoglu, B. Zümreoglu-Karan, und A. J. Amass), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**, S. 1.
- [2] a) J. Kress, M. Wesolek, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 514–516; b) J. Kress, A. Agüero, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 1–12.
- [3] C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2771–2773.
- [4] F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1816–1817.
- [5] a) J.-M. Basset, M. Leconte, J. Ollivier, F. Quignard, Fr. Pat. 8309876, **1983**, SNEA, US-Pat. 4550216, **1985**, SNEA; b) Fr. Pat. 8501930, **1985**, SNEA, US-Pat. 4654-462, **1987**, SNEA; c) Fr. Pat. 8611978, **1986**, SNEA, US-Pat. 4861 848, **1989**, SNEA; d) F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Mol. Catal.* **1985**, 28, 27–32; e) *ibid.* **1986**, 36, 13–29.
- [6] a) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, 1, 1645; b) R. R. Schrock, J. Sancho, S. F. Pedersen, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 44–51.
- [7] F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, L.-Y. Hsu, J. J. Alexander, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4272–4277.
- [8] In unserer ersten Untersuchung [4] hatten wir gefunden, daß ein Äquivalent MgNp₂ mit [WCl₄(O-2, 6-C₆H₃Ph₂)₂] in Et₂O zu einer Verbindung **A I** reagiert, deren ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bei δ = 8.7 ein an ein Carben-Kohlenstoffatom gebundenes Proton anzeigt und die sich als weitgehend inaktiv für die Metathese von *cis*-2-Penten erwies. Wir haben inzwischen einige Hinweise dafür, daß **A I** eine dimere Neopentyliden-Verbindung ist, welche durch Dimerisierung von **1a** oder **1b** entsteht (sie konnte aber noch nicht eindeutig identifiziert werden). Diese Dimerisierung verläuft in Lösung rasch (besonders in CHCl₃ oder CH₂Cl₂), kann aber auch im Feststoff beobachtet werden, wo sie viel langsamer ist.
- [9] Charakteristische ¹H- (100 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (25 MHz) für **1a** (C₆D₆, 25 °C): δ(W = CHCMe₃) = 10.11 (J_{w,h} = 14 Hz), δ(W = CHCMe₃) = 0.57; δ(W = CH) = 296.66 (J_{c,h} = 130.5, J_{c,w} = 166 Hz), δ(W-C_{ipso}) = 183.15 (J_{c,w} = 115 Hz), δ(W = CHCMe₃) = 45.24, δ(W = CHCMe₃) = 31.82. Die entsprechenden Daten von **1b** sind praktisch gleich.
- [10] M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1984**, 3, 1554–1562.
- [11] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, 9, 2262–2275.
- [12] a) J. L. Kerschner, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5840–5842; b) J. L. Kerschner, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, W. E. Streib, *Organometallics* **1988**, 7, 1871–1873; c) J. L. Kerschner, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *ibid.* **1989**, 8, 1431–1438.
- [13] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203–219.
- [14] Die Stereoselektivität bei 0 % Umsatz der Metathese von *cis*-2-Penten wird bestimmt durch die Auftragung des *trans/cis*-Verhältnisses von 2-Buten gegen das *trans/cis*-Verhältnis von 2-Penten und durch Extrapolation

trans/cis-2-Penten = 0 (im Falle von *trans*-2-Penten wird *cis/trans*-C₄ gegen *cis/trans*-C₅ aufgetragen).

- [15] M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7296–7302.
- [16] Der Katalysator wird durch Zugabe von Benzaldehyd inaktiviert; das Polynorbornen wird nach Zugabe von THF mit Methanol ausgefällt, abfiltriert und getrocknet.
- [17] Dj. Boutarfa, F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, J. G. Hamilton, K. J. Ivin, J. J. Rooney in *Transition Metal Catalyzed Polymerizations: Ziegler-Natta and Metathesis Polymerizations* (Hrsg.: R. P. Quirk), Cambridge University Press, Cambridge, **1988**, S. 695.
- [18] Die 100proz. Kopf-Schwanz- und 100proz. *cis*-Struktur des Poly-Methylnorbornens, die mit **1a** und **1b** erhalten wurde, konnte aus ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren abgeleitet werden^[19]. ¹³C{¹H}-NMR (62.8 MHz, CDCl₃): δ = 29.29 (C-8), 33.02 (C-5), 38.14 (C-4), 41.82 (C-6), 44.13 (C-1), 50.02 (C-7), 135.08 (C-3), 139.47 (C-2) (zur Numerierung der C-Atome siehe Schema 3). Die überwiegend syndiotaktische Struktur wurde durch ¹³C-NMR-Analyse des hydrierten Polymers bestimmt [19].
- [19] J. G. Hamilton, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *Br. Polym. J.* **1984**, 16, 21–33.
- [20] J.-M. Basset, Dj. Boutarfa, E. Custodero, M. Leconte, C. Paillet in *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts* (Eds.: Y. Imamoglu, B. Zümreoglu-Karan, A. J. Amass), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**, S. 45.
- [21] Ölsäureethylester (Sigma, 99proz.) wurde unmittelbar nach Erhalt und Öffnen der Ampulle auf einer Säule mit aktiviertem Aluminiumoxid gereinigt und sofort umgesetzt.
- [22] J. C. Mol, *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, 145–162.

N-Lithiomethyl-N,N',N'',N'''-tetramethyldiethylentriamin: erste Alkylolithiumverbindung, die in Kohlenwasserstoffen monomer ist

Von Gerhard W. Klumpp*, Hendrikus Luitjes,
Marius Schakel, Franciscus J. J. de Kanter,
Robert F. Schmitz und Nicolaas J. R. van Eikema Hommes

Alkylolithiumverbindungen sind in Kohlenwasserstoffen meistens tetramer oder hexamer^[1, 2]. Setzt man geeignete Lewis-Basen B (Ether, tertiäre Amine) zu, führt dies zum Zerfall der Hexamere unter Bildung von Lewis-Base-Komplexen mit tetramerer Alkylolithiumeinheit [R₄Li₄] · n B (n = 1–4)^[1]. Eine weiterführende Dissoziation in Dimer-Komplexe [R₂Li₂] · 4 B wird nur bei sehr tiefen Temperaturen in THF beobachtet und wird bereits durch den Zusatz geringer Mengen an Kohlenwasserstoff rückgängig gemacht^[3]. Die Gegenwart vielzähliger Lewis-Basen wie N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), das zwei Basen B entspricht^[3] oder N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA), das drei Basen B entspricht^[4], ist dagegen vorteilhaft. Hindern sich die organischen Gruppen in den Aggregaten stark (R = *tert*-Butyl, Neopentyl), können unter den oben genannten günstigen Bedingungen auch komplexierte Monomere [RLi] · 3 B auftreten und Dimere [R₂Li₂] · 4 B sich schon in Ether bilden^[4].

Intramolekulare Lewis-Base-Gruppen führen durch den Chelat-Effekt zu besonders stabilen Komplexen. Wir haben deshalb sekundäre Alkylolithiumverbindungen synthetisiert, die zwei Lewis-Base-Gruppen enthalten. Sie liegen bei Raumtemperatur in Kohlenwasserstofflösungen vollständig als Dimere vor^[5]. Nun haben wir, unseres Wissens erstmals für eine Alkylolithiumverbindung, beobachtet, daß das kürzlich von uns hergestellte N-Lithiomethyl-N,N',N'',N'''-tetramethyldiethylentriamin **1**^[6], das drei Lewis-Base-Gruppen enthält, bei ca. 5 °C in Kohlenwasserstoffen monomer vorliegt. Kryoskopie von Lösungen der Kristalle von **1** in Ben-

[*] Prof. Dr. G. W. Klumpp, Drs.-Ing. H. Luitjes, Dr. M. Schakel,
Dr. F. J. J. de Kanter, R. F. Schmitz
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Dr. N. J. R. van Eikema Hommes
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg