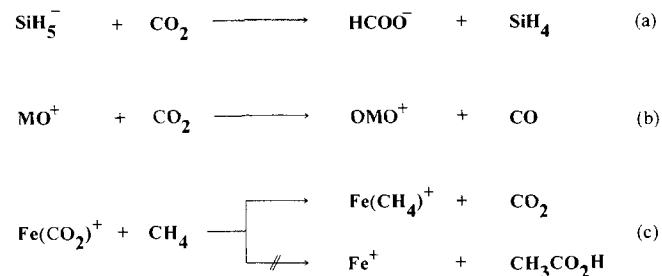


- Broderick, K. A. Andersen, O. P. Anderson, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *ibid.* **1992**, *114*, 7416.
- [4] a) J. W. Sibert, S. J. Lange, C. Stern, B. M. Hoffman, A. G. M. Barrett, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc., 206th National Meeting* (Chicago, IL), **1993**, INOR 60; b) A. G. M. Barrett, Vortrag beim Macrocycles Group Meeting der Royal Society of Chemistry (UK), University of Warwick, Großbritannien, **1994**.
- [5] a) J. W. Sibert, S. J. Lange, C. Stern, B. M. Hoffman, A. G. M. Barrett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1751; b) J. W. Sibert, S. J. Lange, B. M. Hoffman, D. J. Williams, A. G. M. Barrett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2300.
- [6] a) H.-J. Holdt, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 477; b) H.-J. Holdt, J. Teller, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 249.
- [7] C. F. van Nostrum, F. B. G. Benneker, N. Veldman, A. L. Spek, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 109.
- [8] C. J. Schramm, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 383.
- [9] M. E. Baguley, H. France, R. P. Linstead, M. Whalley, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3521.
- [10] Van Nostrum et al. beobachteten bei der Zugabe von bis zu 6 Äquiv. Ag⁺ zum Porphyrin Änderungen im sichtbaren Bereich des Spektrums von 7. Sie schreiben die Aufnahme von mehr als 4 Äquiv. Ag⁺ der Bildung eines dimeren Sandwichkomplexes zu, in dem sich die Metall-Ionen zwischen zwei Porphyrinazinmolekülen befinden^[7].
- [11] P. Doppelt, S. Huille, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 607.
- [12] Kristallstrukturdaten: triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 15.377(8)$ Å, $b = 17.685(6)$, $c = 19.002(7)$ Å, $\alpha = 104.94(3)$, $\beta = 95.57(4)$, $\gamma = 99.71(4)$ °, $V = 4867(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.161 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 4.20 \text{ cm}^{-1}$. Blauer, plättchenförmiger Kristall (48.0 × 14.0 × 0.02 mm), Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Mo_K-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å. Datensammlung: $T = 153$ K, $\omega\text{-}\theta$ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 45.9^\circ$, 14110 gemessene Reflexe, davon 13512 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.065$), 6424 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ verwendet. Die analytische Absorptionskorrektur ergab Transmissionsfaktoren zwischen 0.74 und 0.96; Lorentz und Polarisationskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Texsan 5.0). Die Ag-, Ni-, S- und O-Atome des Makrocyclus wurden anisotrop, alle weiteren Atome isotrop verfeinert. Die Positionen der Porphyrinazinatome und die periphere Koordination von acht Ag-Ionen stehen zweifelsfrei fest. Die maximale Restelektronendichte betrug $2.90 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.109$, $R_w = [(\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2)]^{1/2} = 0.136$, 632 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] Es wurden zusätzlich Kristalle mit kubischer Morphologie isoliert. Kristallstrukturdaten: kubisch, $a = b = c = 30.200(5)$ Å.
- [14] Weitere Ag⁺-Ionen, die nicht an Porphyrinazinmoleküle gebunden sind, liegen kokristallisiert im Gitter vor.
- [15] A. J. Blake, G. Reid, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1074.
- [16] Aktuelle Beispiele finden sich in: a) G. Smith, A. N. Reddy, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2425; b) S. O. Sommerer, B. L. Westcott, K. A. Abboud, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 48; c) H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, Y.-S. Ho, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 65.
- [17] C. S. Velazquez, T. F. Baumann, M. M. Olmstead, H. Hope, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9997.

nischen Chemie und der Biochemie haben in den vergangenen Jahren zu enormen Fortschritten auf dem Gebiet der CO₂-Aktivierung geführt^[2]. So wurden beispielsweise katalytische Systeme entwickelt, mit denen sich CO₂ effizient zu Ameisensäure hydrieren lässt, wenngleich bislang nur im Labormaßstab^[3]. Ein weitgehend ungelöstes Problem ist allerdings die Kupplung von CO₂ mit Alkanen RH zu den entsprechenden Carbonsäuren RCO₂H, was nicht zuletzt an der ungünstigen Energiebilanz dieser Reaktion liegt. So ist beispielsweise die Bildung von Essigsäure aus Kohlendioxid und Methan unter Standardbedingungen endergonisch und in der Gasphase sogar 9 kcal mol⁻¹ endotherm^[4]. Die Reaktion lässt sich nur durch Ausnutzen von Lösungsmittelleffekten oder durch Komplexierung der Reaktionspartner und Produkte an Metallzentren bewerkstelligen^[1]. Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase haben sich wiederholt als geeignet erwiesen, um die Elementarschritte metallorganischer Reaktionen zu untersuchen^[5]. Zur Reaktivität von CO₂ wurden bislang jedoch nur wenige Studien durchgeführt, von denen einige in Schema 1 aufgeführt sind.



Schema 1.

Anionen wie SiH₅⁻ können Kohlendioxid unter Hydridtransfer zu Formiat reduzieren [Schema 1, Reaktion (a)]^[6]. Für Kationen liegen entsprechende Ergebnisse nicht vor und sind auch kaum zu erwarten. Hingegen lässt sich CO₂ von „nackten“ Metallkationen M⁺ oder von kationischen Oxiden MO⁺ zu Kohlenmonoxid reduzieren [Reaktion (b)], wenn die Bindungsenthalpie der neu gebildeten M-O-Bindung 127 kcal mol⁻¹ übersteigt^[7]. Kürzlich gelang es Schwarz und Schwarz, den Komplex Fe(CO₂)⁺ zu isolieren und seine Eigenschaften zu untersuchen^[8a]. Leider verhält sich der Komplex gegenüber molekularem Wasserstoff gänzlich unreakтив, und mit Methan findet lediglich der langsame Austausch des CO₂-Liganden gegen CH₄ statt [Reaktion (c)]. Für die erhoffte Kupplung von CO₂ und CH₄ unter Bildung von Essigsäure gibt es keinerlei Anzeichen. Freilich ist dieses Ergebnis wenig überraschend, weil auch nacktes Fe⁺ in seinem Grundzustand keine exothermen Reaktionen mit Methan eingeht^[8a, b] und der schwach gebundene Ligand CO₂ die elektronische Struktur des Metalls kaum beeinflusst^[8b, c]. Jedoch könnte ein Metallkation, das sowohl mit Methan als auch mit Kohlendioxid reagiert, zu deren simultaner Aktivierung und mithin zu einer C-C-Kupplung in der Lage sein. Wie früher bereits gezeigt wurde, reagieren Kationen der dritten Übergangsreihe, Ta⁺, W⁺, Os⁺, Ir⁺ und Pt⁺, exotherm mit Methan zu den entsprechenden Carbenkomplexen MCH₂⁺, wobei molekularer Wasserstoff freigesetzt wird^[9]. Von diesen Metallen sind lediglich für Ta⁺ und W⁺ die Metalloxidbindungen M⁺-O stark genug für eine exotherme Reduktion von CO₂^[4]. So entsteht aus W⁺ in Gegenwart von CO₂ zuerst das Monoxid WO⁺ und als Folgeprodukt WO₂^[9d]. Nackte Ta⁺-Ionen sind hochreaktiv und aktivieren selbst reaktionsträge Moleküle wie O₂^[10a], NH₃^[10b], Benzol^[10c] und SF₆^[10d]. Die Reaktion von Ta⁺ mit CO₂ ist bislang noch nicht untersucht worden.

Kupplung von Kohlendioxid und Methan durch einen Tantalkomplex in der Gasphase**

Ralf Wesendrup und Helmut Schwarz*

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von CO₂ und seine Verwendung als C₁-Baustein in chemischen Reaktionen ist für Chemiker seit langem eine Herausforderung, die die Natur mit der Photosynthese eindrucksvoll gelöst hat^[1]. Intensive Forschung in der Metallorga-

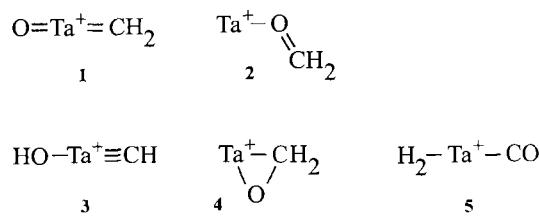
[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. R. Wesendrup
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – Abkürzungen: ICR = Ionen-cyclotronresonanz, FERETS = front-end resolution enhancement (using) tailored sweeps, CID = collision induced dissociation, ADO = averaged dipole orientation.

Im folgenden werden die Reaktionen von nacktem Ta^+ und seinem Carbenkomplex TaCH_2^+ mit CO_2 beschrieben. Dieses System ist in der Lage, die Kohlenstoffatome von CH_4 und CO_2 zu verknüpfen. Alle Experimente wurden an einem Spectrospin-CMS-47X-FT-ICR-Massenspektrometer durchgeführt^[11]. Ta^+ -Ionen wurden in der externen Ionenquelle durch Laserdesorption/-ionisation von metallischem Tantal erzeugt^[12] und durch ein System elektrischer Potentiale und Linsen in die ICR-Zelle transferiert. Für alle Isolationsschritte, insbesondere die Isolation von $^{181}\text{Ta}^+$, wurde FERETS verwendet^[13]. Die Ionen wurden durch zugepulsten Stickstoff thermaliert und anschließend vorsichtig ein weiteres Mal isoliert. Zur zusätzlichen Thermalisierung, wie auch als Stoßgas für CID-Experimente, diente Argon ($p_{\text{Ar}} \approx 2-5 \times 10^{-7}$ mbar). TaO^+ und TaO_2^+ wurden durch die Reaktion von nacktem Ta^+ mit zugepulstem CO_2 erzeugt, der Carbenkomplex TaCH_2^+ ganz analog durch einen CH_4 -Puls, und $[\text{TaCH}_2\text{O}]^+$ durch sequentielle Zupulsen von CH_4 und CO_2 . Reaktantgase wurden durch ein Leckventil bei konstantem Druck in die ICR-Zelle geleitet. Aus der logarithmischen Auftragung der Eduktintensitäten über der Reaktionszeit wurde die absolute Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Dieser Wert wurde um den Anteil der Reaktionen mit Restgasen korrigiert. Der Fehler der so ermittelten Geschwindigkeitskonstante beträgt $\pm 50\%$.

Die Intensitäts-Zeit-Kurve für die Reaktion von Ta^+ mit CO_2 ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Wie erwartet ist TaO^+ das Primärprodukt, das zu TaO_2^+ als ionischem Endprodukt weiterreagiert. Beide Reaktionen sind stark exotherm (-57 bzw. -29 kcal mol^{-1}) und erfolgen mit Stoßfrequenz^[14]. Im Gegen-

geschlossen werden. Vermutlich enthält $[\text{TaCH}_2\text{O}]^+$, wie der Carben-Vorläufer, eine Ta^+ -C-Bindung und zusätzlich eine Ta^+ -O-Bindung. Das Ergebnis des CID-Experiments stützt diese Vermutung. Als Hauptfragmente werden TaO^+ (44%) und Ta^+ (40%) gebildet. Die Nebenprodukte TaCO^+ (10%) und TaH_2^+ (6%) entstehen möglicherweise über eine stoßinduzierte Isomerisierung via 5. Da der Verlust eines OH-Radikals im Stoßexperiment nicht beobachtet wird, ist die Bildung des Hydroxy(carben)-Komplexes 3 bei der Reaktion von TaCH_2^+ mit CO_2 wenig wahrscheinlich. Jedoch stehen der Oxo(carben)-Komplex 1 und



der Oxametallacyclus 4 in Einklang mit den experimentellen Daten. Eine eindeutige Zuordnung der Struktur von $[\text{TaCH}_2\text{O}]^+$ ist derzeit nicht möglich.

Überraschend ist, daß der Tantalkomplex $[\text{TaCH}_2\text{O}]^+$ ungethachet seiner tatsächlichen Struktur langsam mit einem zweiten Äquivalent CO_2 reagiert ($k_r = 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{ADO}} = 6.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$). Dabei entsteht als ionisches Produkt ausschließlich TaO_2^+ (Abb. 2). Das eigentlich

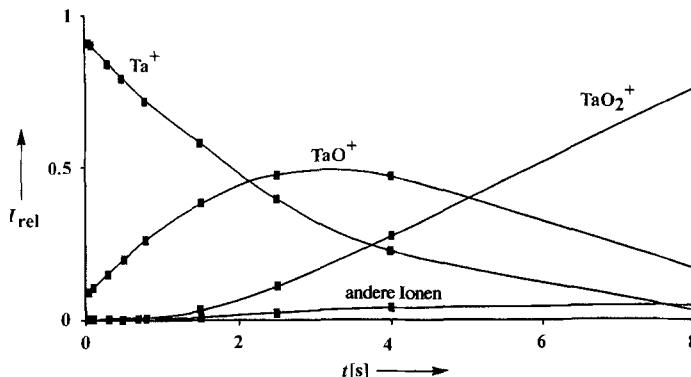


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Ta^+ mit CO_2 .

satz zu oxidischen Kationen der späten Übergangsmetalle^[15] reagieren TaO^+ und TaO_2^+ nicht mit Methan, was einer experimentellen Geschwindigkeitskonstante von kleiner als $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$ entspricht. Daher erzeugten wir aus CH_4 und Ta^+ den Carbenkomplex TaCH_2^+ als „aktiviertes Methanäquivalent“, um zu prüfen, ob auf diesem Weg eine Verknüpfung mit CO_2 realisiert werden kann.

Wie schon nacktes Ta^+ reagiert auch TaCH_2^+ schnell mit CO_2 ($k_r = 6.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{ADO}} = 6.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$). Dabei entstehen CO und ein Komplex der Summenformel $[\text{TaCH}_2\text{O}]^+$ (Abb. 2). Die Formeln 1–5 geben mögliche Strukturen für diesen Komplex wieder. Aufgrund von thermochemischen Überlegungen scheidet der Formaldehydkomplex 2 aus. Die entsprechende Reaktion zu 2 könnte nur ablaufen, wenn die Bindungsenergie des Formaldehydiganden an das Metall mindestens 70 kcal mol^{-1} betrüge. Aus ähnlichen Gründen kann auch der CO/H_2 -Komplex 5 aus-

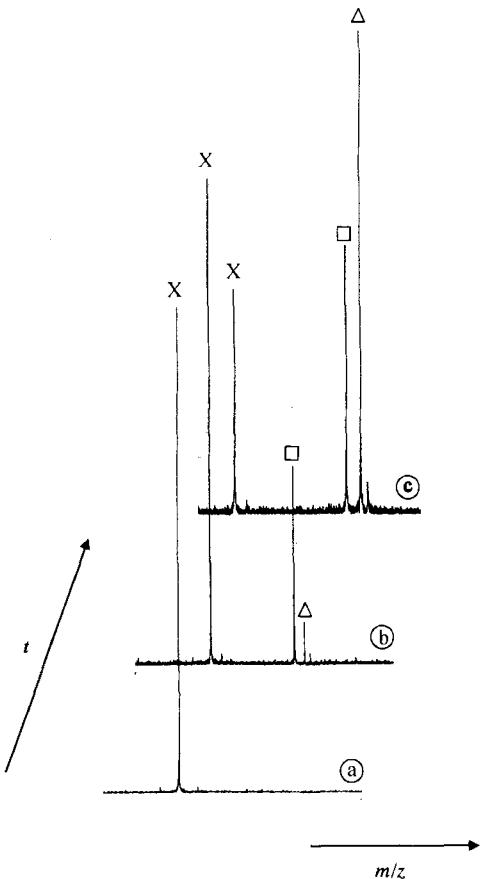


Abb. 2. Ausschnitte aus dem Reaktionsverlauf von TaCH_2^+ und CO_2 aufgenommen nach a) 0.3 s, b) 6 s und c) 16 s Reaktionszeit (X \Rightarrow TaCH_2^+ ; \square \Rightarrow $[\text{TaCH}_2\text{O}]^+$; Δ \Rightarrow TaO_2^+).

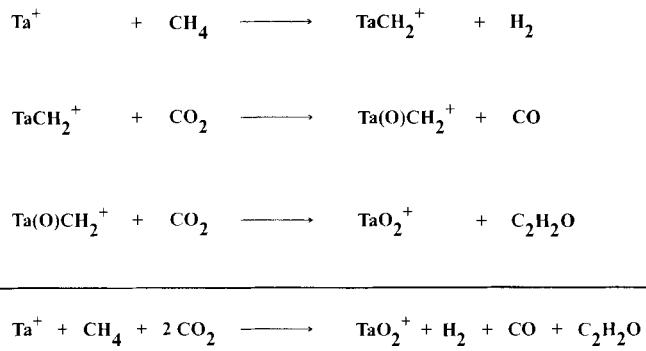
Interessante an dieser Reaktion ist das entstehende Neutralteilchen. Auch wenn die Struktur des gebildeten „ C_2H_2O “ im FT-ICR-Massenspektrometer nicht ermittelt werden kann, lässt sich die Zahl der möglichen Isomere anhand thermochemischer Daten erheblich eingrenzen. Tabelle 1 enthält die Bildungsenthalpien für „ C_2H_2O “-Isomere und deren Dissoziationspro-

Tabelle 1. Bildungsenthalpien von C_2H_2O -Isomeren und Fragmentierungsprodukten [a].

Spezies	ΔH_R [kcal mol ⁻¹]	Spezies	ΔH_R [kcal mol ⁻¹]
$\text{CH}_2=\text{C=O}$	-11.4	C_2HO^+ + H^+	94
$\text{HC}\equiv\text{COH}$	25.6 [b]	$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2$	141
Oxiren	66 [c]	$\text{CH}_2\text{O} + \text{C}$	145
$\text{CH}_3 + \text{CO}$	67	$\text{HCO}^+ + \text{CH}^+$	153

[a] Siehe Lit. [4]. [b] Berechneter Wert aus Lit. [16]. [c] Berechneter Wert aus Lit. [17].

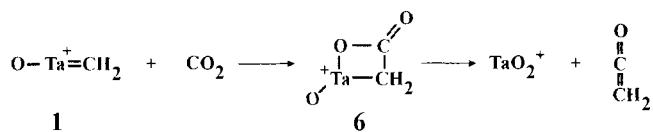
dukte. Danach kann die Gesamtreaktion $Ta^+ + CH_4 + 2CO_2 \rightarrow TaO_2^+ + H_2 + CO + C_2H_2O$ nur dann exotherm sein, wenn als Neutralteilchen entweder Keten ($\Delta H_r = -53 \text{ kcal mol}^{-1}$) oder Hydroxyacetylen ($\Delta H_r = -16 \text{ kcal mol}^{-1}$) gebildet wird (Schema 2)^[16]. Mechanistisch be-



Schema 2.

trachtet erscheint jedoch die Bildung von $\text{HC}\equiv\text{COH}$, ausgehend von **1** oder **4**, schwierig. Plausibel ist dagegen eine Metathesereaktion, die über **1** und **6** als reaktive Zwischenstufen verlaufen könnte (siehe Schema 3) und so die Verknüpfung der C_1 -Bausteine CO_2 und CH_4 zu Keten bewirkt. Über eine vergleichbare Reaktion in der kondensierten Phase haben kürzlich Proulx und Bergman berichtet^[18], die einen Tantal-Carbenkomplex mit einem CO-Donor zur Reaktion brachten. Dabei erhielten sie ein Produkt mit einer Vinyliden- ($\text{C}=\text{CH}_2$) und einer TaO -Einheit. Beiden Prozessen gemeinsam ist, daß unter Spaltung einer C-O- und einer Ta-C-Bindung eine C-C- und eine Ta-O-Mehrfachbindung neu gebildet werden. Obwohl der genaue Ablauf der Reaktionen nicht bekannt ist, liegt die Analogie zur Wittig-Reaktion auf der Hand. Danach würde zunächst ein Oxatantalacyclobutanon **6** als Intermediat entstehen, das seinerseits konzertiert oder schrittweise in die Produkte TaO_2^+ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ zerfällt (Schema 3). Proulx und Bergman vermuten, daß in ihrem Fall die Fragmentierung des Ringes über ein zwitterionisches Intermediat verläuft. Für das hier vorliegende kationische System ist jedoch ein konzertierter Prozeß wahrscheinlicher.

Die vorgestellte Reaktionssequenz (Schema 2) belegt zum ersten Mal, daß die Aktivierung von CO_2 und CH_4 und deren



Schema 3.

Kupplung zu Essigsäure auf molekularer Ebene möglich ist. Über einen vergleichsweise kleinen Komplex entsteht dabei höchstwahrscheinlich primär Keten ($\text{CH}_2=\text{C=O}$). Die Bildung der starken Tantal-Sauerstoff-Bindungen liefert die Triebkraft für die Bildung des Ketens. Ein schwerwiegender Nachteil dieser Reaktion ist allerdings, daß Ta^+ in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wird und zu TaO_2^+ abreagiert. Da aber die Reduktion von TaO_2^+ zu Ta^+ nicht mit geläufigen Reduktionsmitteln wie Wasserstoff oder Alkanen möglich ist, ist diese Reaktion wohl „nur“ von akademischem Interesse. Die Suche nach einer katalytischen Methode, um Essigsäure aus Kohlendioxid und Methan darzustellen, bleibt also weiterhin lohnenswert und spannend.

Eingegangen am 18. Mai 1995 [Z 8003]

Stichworte: Kohlendioxid-Aktivierung · Massenspektrometrie · Methan-Aktivierung · Tantal

- [1] Neuere Monographien: a) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988; b) W. M. Ayers, *Catalytic Activation of Carbon Dioxide*, ACS Symp. Ser. 363, 1988; c) M. Aresta, J. V. Schloss, *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization*, NATO ASI Ser. Ser. C 1990, 314.

[2] Siehe beispielsweise: a) D. Walther, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1992, 40, 1214; b) N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 5496; c) W. Leitner, *Angew. Chem.* 1994, 106, 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 173; d) I. Willner, B. Willner, *Top. Curr. Chem.* 1991, 159, 153.

[3] a) J. C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5117; b) T. Burgemeister, F. Kastner, W. Leitner, *Angew. Chem.* 1993, 105, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 739; c) F. Gaßner, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 1465; d) W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* 1994, 475, 257; e) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature (London)* 1994, 368, 231; f) W. Leitner, *Angew. Chem.* 1995, 107, Nr. 20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, Nr. 20.

[4] Alle thermodynamischen Daten entstammen den folgenden Sammlungen, falls nicht ausdrücklich anders vermerkt: a) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry*, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.* 1 1989; b) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, S. A. Kafasi, *NIST Standard Reference Database, Positive Ion Energetics*, Version 2.01, Gaithersburg, MD, USA, 1994.

[5] Neuere Übersichtsartikel: a) P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 313; b) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* 1991, 91, 1121; c) K. Eller, *Coord. Chem. Rev.* 1993, 123, 93; d) B. S. Freiser, *Acc. Chem. Res.* 1994, 27, 353.

[6] D. J. Hajdasz, Y. Ho, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10751, zit. Lit.

[7] a) Siehe beispielsweise: M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 942. Siehe auch: b) D. E. Lersen, R. L. Asher, P. J. Brucat, *J. Chem. Phys.* 1991, 95, 1414; c) M. R. Sievers, P. B. Armentrout, *ibid.* 1995, 102, 754.

[8] a) J. Schwarz, H. Schwarz, *Organometallics* 1994, 13, 1518; b) J. Schwarz, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 11405. c) Über die langsame Aktivierung von CO_2 durch Fe^{n+} -Cluster ($n = 2 - 4$) wird demnächst berichtet: O. Gehret, M. P. Irion, *Chem. Eur. J.*, eingereicht. Wir danken Prof. Irion für Vorabinformation.

[9] a) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 75; b) S. W. Buckner, T. J. MacMahon, G. L. Byrd, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3511; c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2769; d) *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 8344; e) R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1174; f) C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 239, 75.

[10] a) Y. Matsuo, H. Maeda, M. Takami, *Chem. Phys. Lett.* 1993, 201, 341; b) S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6606; c) R. M. Pope, S. L. Van Orden, B. T. Cooper, S. W. Buckner, *Organometallics* 1992, 11, 2001; d) C. Q. Jiao, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6268.

[11] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1989, 93, 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 621.

[12] a) B. S. Freiser, *Talanta* 1982, 32, 697; b) B. S. Freiser, *Anal. Chim. Acta* 1985, 178, 137.

- [13] R. A. Forbes, F. H. Lauken, J. Wronka, *J. Int. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23.
- [14] $k_r(\text{Ta}^+ + \text{CO}_2) = 6.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_r(\text{TaO}^+ + \text{CO}_2) = 5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$; k_{ADO} (für beide Reaktionen) = $6.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$. Siehe: T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1973**, *12*, 347.
- [15] Für eine jüngere Übersicht siehe: D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126–2150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 18.
- [16] B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 282.
- [17] A. P. Scott, R. H. Nobes, H. F. Schaefer III, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10159.
- [18] G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9802.

Eine Reihe definierter Metathesekatalysatoren – Synthese von und Reaktionen mit $[\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PR}_3)_2]$ **

Peter Schwab, Marcia B. France, Joseph W. Ziller und Robert H. Grubbs*

Die Metathese-Aktivität der Vinylcarbenruthenium-Komplexe **1**^[1] und **2**^[2], die aus $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ und Diphenylcyclopro-

$[\text{RuCl}_2(\text{=CH-CH=CPh}_2)(\text{PR}_3)_2]$, **1**, R = Ph; **2**, R = Cy

pen erhältlich sind, wurde in den letzten drei Jahren in unserer Arbeitsgruppe eingehend untersucht. Diese Verbindungen weisen neben einer hohen Metathese-Aktivität auch eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber funktionellen Gruppen auf, doch die aufwendige Mehrstufensynthese der Carben-Vorstufe sowie die niedrigen Initiierungsgeschwindigkeiten von **1** und **2** limitieren ihren Einsatz. Letzteres Phänomen führt zu relativ breiten Molekulargewichtsverteilungen in der ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP)^[3–5] und zu recht langen Reaktionszeiten in der Ringschluß-Metathese (RCM)^[6]. Wir berichten nun, daß durch den Einsatz von Diazoalkanen^[7] als Carben-Vorstufe eine Reihe neuartiger Alkyldenruthenium-Komplexe $[\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PR}_3)_2]$ (R' = Alkyl, Aryl; R = Ph, Cy) in hohen Ausbeuten zugänglich ist und daß diese hohe Initiierungsgeschwindigkeiten aufweisen.

$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ reagiert bei -78°C in CH_2Cl_2 mit Alkyl- und Aryldiazoalkanen zu den Verbindungen **3–6**, die als luftstabile, grüne Feststoffe in 80–89% Ausbeute erhalten werden (Schema 1). Im Gegensatz zu **1** zersetzen sich die Verbindungen **3–6**

in Lösung binnen weniger Stunden (**3**, **4** schneller als **5**, **6**) unter Bildung der entsprechenden disubstituierten Olefine $\text{R}'\text{CH}=\text{CHR}'$ ($\text{R}' = \text{Me, Et, Ph, } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), d. h. auf bimolekularem Weg. Diese Instabilität kann auf den Verlust eines konjugativen Effekts zurückgeführt werden, der sich auch in der Tieffeld-Verschiebung der Carben-Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigt ($[\delta(^1\text{H}) = 17.94 \text{ (1), } 19.56 \text{ (3); } \delta(^{13}\text{C}) = 288.9 \text{ (1), } 310.1 \text{ (3)}]$).

Die Komplexe **3–6** erwiesen sich als effiziente Katalysatoren in der lebenden ringöffnenden Metathese-Polymerisation von Norbornen und substituierten Cyclobutenen. So wird bei der Umsetzung von **3** mit 100 Äquivalenten Norbornen bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 oder C_6H_6 monodisperses Polynorbornen ($Q = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.04$) erhalten ($Q = 1.25$ mit **1** als Katalysator^[1]). Kinetikstudien haben gezeigt, daß die Initiierungsgeschwindigkeit mit **3** ca. 1000mal höher ist als mit **1** (zum Vergleich: $k_i/k_p = 9$ für **3**, 6×10^{-3} für **1**^[8]).

Die Umsetzung von **3** oder **4** mit zwei Äquivalenten Tricyclohexylphosphoran führt unter Phosphoran-Austausch in nahezu 90% Ausbeute zu den luftstabilen Feststoffen **7** bzw. **8** (siehe Schema 1). Im Gegensatz zu **3**, **4** sind **7**, **8** auch bei 60°C in C_6D_6 mehr als 48 h stabil. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **8** (Abb. 1) zeigt^[9], daß das Metallzentrum verzerrt

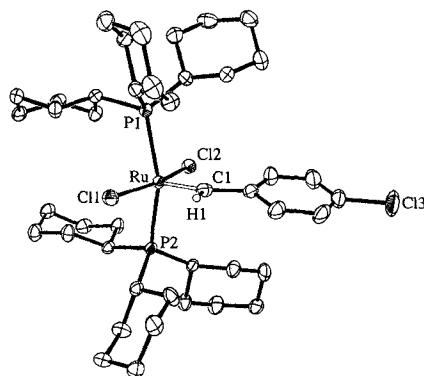
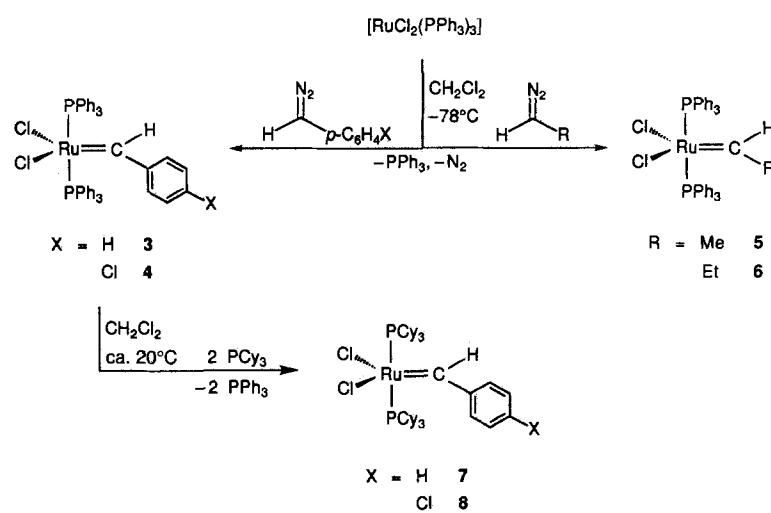


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ru-C1 1.839(3), Ru-C11 2.401(1), Ru-Cl2 2.395(1), Ru-P1 2.397(1), Ru-P2 2.435(1), Cl1-Ru-P1 87.2(1), P1-Ru-C1 97.5(1), P1-Ru-Cl2 91.5(1), Cl1-Ru-P2 90.8(1), Cl1-Ru-P2 101.2(1), Cl1-Ru-C1 88.7(1), Cl1-Ru-Cl2 167.6(1), Cl1-Ru-Cl2 103.7(1), P1-Ru-P2 161.1(1), Cl2-Ru-P2 86.5(1).



Schema 1. Synthese von Alkyldenkomplexen aus Diazoalkanen und nachfolgenden Phosphoran-Austausch. Cy = Cyclohexyl. Spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.

[*] Prof. Dr. R. H. Grubbs, Dr. P. Schwab
The Arnold and Mabel Beckman Laboratory
of Chemical Synthesis
Division of Chemistry and Chemical Engineering
California Institute of Technology
Pasadena, CA 91125 (USA)
Telefax: Int. + 818/564-9297

Prof. Dr. M. B. France
Washington and Lee
Lexington, VA 24450 (USA)
Telefax: Int. + 703/463-8479

Dr. J. W. Ziller
Department of Chemistry
University of California
Irvine, CA 92717-2025 (USA)
Telefax: Int. + 714/824-8571

[**] Contribution Number 9105. Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung, der National Science Foundation und den National Institutes of Health gefördert.