

- [13] R. A. Forbes, F. H. Lauken, J. Wronka, *J. Int. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23.
- [14] $k_r(\text{Ta}^+ + \text{CO}_2) = 6.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_r(\text{TaO}^+ + \text{CO}_2) = 5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1} \text{ s}^{-1}$; k_{ADO} (für beide Reaktionen) = $6.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 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-

$[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PR}_3)_2]$, **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**

[*] 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.

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 [$\delta(^1\text{H}) = 17.94$ (**1**), 19.56 (**3**); $\delta(^{13}\text{C}) = 288.9$ (**1**), 310.1 (**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 Phosphan-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

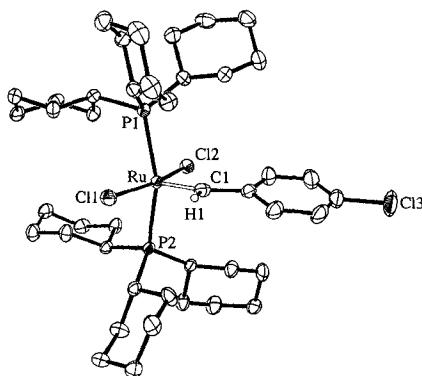
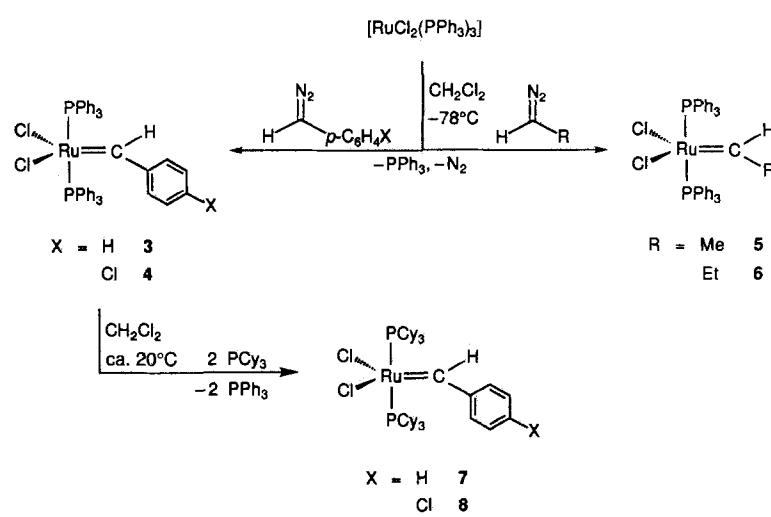


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ru-C1 1.839(3), Ru-Cl1 2.401(1), Ru-Cl2 2.395(1), Ru-P1 2.397(1), Ru-P2 2.435(1), Cl1-Ru-P1 87.2(1), P1-Ru-C1 97.5(1), P1-Ru-Cl2 91.5(1), Cl1-Ru-P2 90.8(1), Cl1-Ru-P2 101.2(1), Cl1-Ru-C1 88.7(1), Cl1-Ru-Cl2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



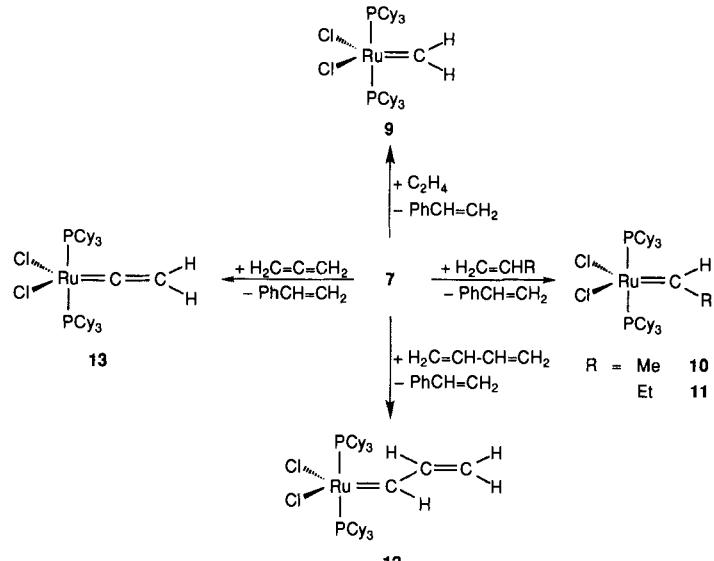
Schema 1. Synthese von Alkyldenekomplexen aus Diazoalkanen und nachfolgenden Phosphan-Austausch. Cy = Cyclohexyl. Spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen 3–13 (ohne ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Phosphanliganden).

3: ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.56$ (t, $J(\text{PH}) = 10.2$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.80–7.64 und 6.99–6.66 (beide m, C_6H_5); ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 310.12$ (t, $J(\text{PC}) = 11.4$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 155.36 (s, <i>ipso</i> -C von C_6H_5), 130.03, 128.71 und 127.09 (alle s, C_6H_5); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 30.63$ (s, PPPh_3)
4: ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.27$ (t, $J(\text{PH}) = 9.2$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.51–7.44 und 6.88–6.84 (beide m, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 307.34$ (t, $J(\text{PC}) = 10.6$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 153.82 (s, <i>ipso</i> -C von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 128.87, 128.81 und 128.07 (alle s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 30.47$ (s, PPPh_3)
5: ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.47$ (tq, $J(\text{PH}) = 10.2$, $^3J(\text{HH}) = 5.1$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 2.59 (s, CH_3); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 320.65$ (t, $J(\text{PC}) = 9.9$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 49.17 (s, CH_3); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 29.99$ (s, PPPh_3)
6: ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.21$ (tt, $J(\text{PH}) = 10.8$, $^3J(\text{HH}) = 6.6$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 3.11 (dq, $^3J(\text{HH}) = 3J(\text{HH}') = 6.6$ Hz, CH_2CH_3), 0.79 (t, $^3J(\text{HH}) = 6.6$ Hz, CH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 320.88$ (t, $J(\text{PC}) = 10.0$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 53.20 (s, CH_2CH_3), 29.74 (s, CH_2CH_3); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 30.02$ (s, PPPh_3)
7: ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.02$ (s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 8.44 (d, $^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz, ρ -H von C_6H_5), 7.56 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz, p -H von C_6H_5), 7.33 (dd, $^3J(\text{HH}) = 3J(\text{HH}') = 7.6$ Hz, m -H von C_6H_5); ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 294.72$ (s(br.), $\text{Ru}=\text{CH}$), 153.17 (s, <i>ipso</i> -C von C_6H_5), 131.21, 129.49 und 129.27 (alle s, C_6H_5); ^{31}P -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.61$ (s, PCy_3)
8: ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.98$ (s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 8.43 (d, $^3J(\text{HH}) = 8.7$ Hz, ρ -H von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.29 (d, $^3J(\text{HH}) = 8.7$ Hz, m -H von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 291.46$ (t, $J(\text{PC}) = 8.0$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 151.81 (s, <i>ipso</i> -C von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 134.64, 132.56 und 129.51 (alle s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); ^{31}P -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.81$ (s, PCy_3)
9: ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.94$ (s, $\text{Ru}=\text{CH}_2$); ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 294.71$ (t, $J(\text{PC}) = 7.6$, $J(\text{CH}) = 164.0$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}_2$); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 43.74$ (s, PCy_3)
10: ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.26$ (q, $^3J(\text{HH}) = 5.1$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 2.57 (d, $^3J(\text{HH}) = 5.1$ Hz, CH_3); ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 316.32$ (t, $J(\text{PC}) = 7.6$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 49.15 (s, CH_3); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 35.54$ (s, PCy_3)
11: ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.12$ (t, $^3J(\text{HH}) = 5.0$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 2.79 (dq, $^3J(\text{HH}) = 5.0$, $^3J(\text{HH}') = 7.1$ Hz, CH_2CH_3), 1.35 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, CH_2CH_3); ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 322.59$ (t, $J(\text{PC}) = 9.3$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 53.48 (s, CH_2CH_3), 29.57 (s, CH_2CH_3); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.39$ (s, PCy_3)
12: ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.06$ (d, $^3J(\text{HH}) = 10.5$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 8.11 (ddd, $^3J(\text{HH}) = 10.5$, $^3J(\text{HH}') = 9.3$, $^3J(\text{HH}'') = 16.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.25 (d, $^3J(\text{HH}) = 9.3$ Hz, H'^{cis} von $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.01 (d, $^3J(\text{HH}) = 16.8$ Hz, H'^{trans} von $\text{CH}=\text{CH}_2$); ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 296.00$ (t, $J(\text{PC}) = 7.6$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 153.61 (s, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 115.93 (s, $\text{CH}=\text{CH}_2$); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.17$ (s, PCy_3)
13: ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.63$ (s, $\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}_2$); ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 327.41$ (t, $J(\text{PC}) = 17.2$ Hz, $\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}_2$), 99.34 (s, $\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}_2$); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 35.36$ (s, PCy_3)

quadratisch-pyramidal koordiniert ist, wobei die Atome Cl1, Ru und Cl2 annähernd auf einer Geraden liegen (Winkel am Ru 167.61°). Die Carben-Einheit steht senkrecht auf der P1-Ru-P2-Ebene, und der Arylligand ist nur geringfügig aus der Cl1-Ru-Cl2-C1-Ebene herausgedreht. Der Ru-C-Abstand ist kleiner (1.838(3) Å) als in **2** [1.851(21)] oder in $[\text{RuCl}(\text{=C}(\text{OMe})-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2](\text{BF}_4)$ [1.874(3)]^[10].

7 ist nicht nur bemerkenswert aktiv in ROMP- und RCM-Reaktionen, sondern auch ein ausgezeichneter Katalysator für die Metathese acyclischer Olefine (Schema 2) und dabei wesentlich reaktiver als **2**^[11]. So reagiert er in einer Ethen-Atmosphäre quantitativ zu $[\text{RuCl}(\text{=CH}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ **9**, dem unseres Wissens ersten isolierbaren Metathese-aktiven Methylidenkomplex überhaupt. Alkylenkomplexe mit Alkylresten am Carben-Kohlenstoffatom, wie **10** und **11**, sind quantitativ durch Umsetzung von **7** mit dem entsprechenden 1-Alken in geringem Überschuß bei rascher Aufarbeitung zugänglich. Bei längeren Reaktionszeiten erhöht sich der Anteil an **9** im Reaktionsgemisch, und nach 20 h liegt nur noch **9** als Reaktionsprodukt vor. Dies läßt



Schema 2. Metathese acyclischer Alkene mit **7** als Katalysator. Spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.

vermuten, daß die Bildung der Alkylenkomplexe (**10**, **11**) kinetisch, die des Methylidenkomplexes **9** thermodynamisch kontrolliert ist. Eine bemerkenswerte Aktivität weist **7** auch gegenüber Verbindungen mit konjugierten und kumulierten Doppelbindungen auf: Die Reaktion mit 1,3-Butadien führt zum Komplex **12** mit dem unsubstituierten Vinylcarben als Liganden, der nicht durch Ringöffnung von Cyclopropen erhalten werden kann^[11], und bei der Umsetzung von **7** mit 1,2-Propadien (Allen) erhält man den Vinylidenkomplex **13** annähernd quantitativ.

Die hier beschriebenen Untersuchungen belegen, daß Diazoalkane eine ausgezeichnete Carbenquelle für die einfache Synthese einer Reihe definierter Ruthenium-Metathesekatalysatoren des Typs $[\text{RuCl}_2=\text{CHR}'](\text{PR}_3)_2$ sind. Diese Komplexe sind aktiver Metathesekatalysatoren als die Komplexe **1** und **2**. Der Komplex mit $\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{Cy}$ (**7**) lieferte darüber hinaus nicht nur den ersten Metathese-aktiven Methylidenkomplex (**9**) in quantitativer Ausbeute, sondern durch Kreuz-Metathese auch eine Vielzahl weiterer Alkylenkomplexe. Weitere Untersuchungen konzentrieren sich derzeit auf die Einführung von Funktionalitäten in den Alkylenliganden zur Kontrolle der Endgruppen bei der Synthese von telechelen Polymeren sowie auf die Aufklärung von Kinetik und Mechanismus der Olefin-Metathese.

Experimentelles

- Eine Lösung von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (2.37 g, 2.47 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurde bei -78°C mit einer -50°C kalten Lösung von Phenyliazomethan (584 mg 4.94 mmol, 2.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt. Nach dem Entfernen des Kühlades wurde die braungrüne Reaktionsmischung 5 min gerührt und anschließend auf ca. 3 mL eingeeignet. Durch Zugabe von Pentan (20 mL) wurde ein grüner Feststoff ausgefällt, der von der braunen Mutterlauge abgetrennt, in CH_2Cl_2 (3 mL) aufgenommen und erneut ausgefällt wurde. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die Mutterlauge annähernd farblos war. Der erhaltene, olivgrüne, luftstabile mikrokristalline Feststoff wurde mehrere Stunden im Vakuum getrocknet; Ausbeute 1.67 g (89%). C,H-Analyse: gef.: C 65.83, H 4.59%; ber.: C 65.65, H 4.61%. Die Verbindungen **4**, **5** und **6** wurden auf analogem Weg hergestellt; Ausbeuten 80–85%.
- Eine Lösung von **3** (242 mg, 0.31 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Tricyclohexylphosphan (190 mg, 0.68 mmol, 2.2 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrfach mit Aceton (je 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ein violetter, luftstabilier

mikrokristalliner Feststoff wurde erhalten; Ausbeute 209 mg (89%). C,H-Analyse: gef.: C 62.84, H 8.71%; ber.: C 62.76, H 8.82%. Komplex **8** wurde analog synthetisiert; Ausbeute 87%.

9: Eine Lösung von **7** (821 mg, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wurde bei Raumtemperatur in einer Ethen-Atmosphäre 20 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrfach mit Aceton oder Pentan (5 mL) gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Ein rotvioletter, luftstabiler mikrokristalliner Feststoff wurde isoliert; Ausbeute 745 mg (quant.). C,H-Analyse: gef.: C 59.42, H 9.29%; ber.: C 59.50, H 9.18%. Die Verbindungen **10–13** wurden auf vergleichbarem Weg synthetisiert; Ausbeuten ca. 95%.

Polynorbornen ausgehend von **3:** Eine Lösung von Norbornen (59 mg, 0.63 mmol) in CH_2Cl_2 (0.7 mL) wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von **3** (4.9 mg, 6.25 μmol) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) versetzt. Die viskose Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt und anschließend an Luft mit CH_2Cl_2 (2 mL) versetzt, das 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol und Ethylvinylether in Spuren enthielt. Die Lösung wurde 20 min gerührt und nach Filtration über eine kurze Säule mit Kieselgel in heftig röhrendes Methanol getropft. Man erhielt ein weißes, körniges Polymer, das mehrfach mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde; Ausbeute 56 mg (95%), 90% *trans*, $M_n = 34.5 \text{ kg mol}^{-1}$ PDI(Toluol): 1.04.

Eingegangen am 2. Mai 1995 [Z 7950]

Stichworte: Carbenkomplexe · Diazoverbindungen · Metathese · Rutheniumverbindungen

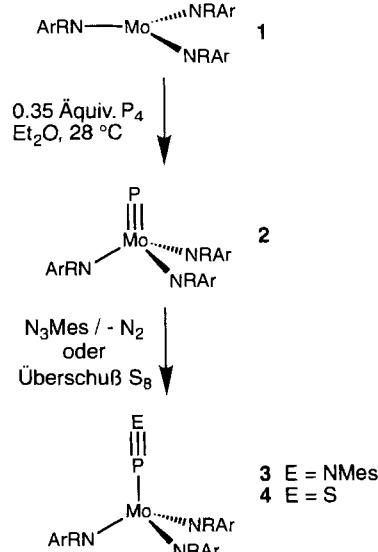
- [1] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- [2] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859.
- [3] Übersichten zu ROMP: a) R. H. Grubbs in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1982**, S. 499–551; b) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**; c) M. Leconte, J. M. Basset, F. Quignard, C. Larroche in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**, S. 371–420; d) R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907–915; e) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158–165; f) J. Feldman, R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1–74; g) D. S. Breslow, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1141–1195.
- [4] Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4975–4977.
- [5] M. Hillmyer, Dissertation, California Institute of Technology, **1994**.
- [6] a) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856–9857; b) S.-H. Kim, N. Bowden, R. H. Grubbs, *ibid.* **1994**, *116*, 10801–10802; c) S. J. Miller, S.-H. Kim, Z.-R. Chen, R. H. Grubbs, *ibid.* **1995**, *117*, 2108–2109.
- [7] Zum Einsatz von Diazoalkanen in der präparativen Metallorganik siehe: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 855–868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 800–813; b) *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 486–499; c) W. A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *65*, C17–C20; d) W. A. Herrmann, C. Bauer, G. Krichbaum, H. Kunkely, M. L. Ziegler, D. Speth, E. Guggolz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 878–900; e) W. A. Herrmann, C. Bauer, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, C54–C58; f) W. A. Herrmann, G. W. Krichbaum, C. Bauer, B. Kombouris, H. Pfisterer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *ibid.* **1984**, *262*, 89–122; g) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1498–1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1480–1482; h) A. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1127–1128.
- [8] P. Schwab, R. H. Grubbs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Kristalle aus CH_2Cl_2 /Pentan; Kristallgröße $0.2 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$; triklin, Raumgruppe **P1**, $Z = 2$; $a = 10.6413(14)$, $b = 12.392(2)$, $c = 17.730(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 107.088(8)$, $\beta = 93.811(7)$, $\gamma = 105.750(9)^\circ$; $V = 2123.5(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.341 \text{ g cm}^{-3}$; $\theta = 4.0\text{--}50.0^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, 2*θ*-Scan, $T = 158 \text{ K}$); 7782 gemessene Reflexe, 7347 unabhängige, davon 6411 beobachtete [$F > 3\sigma(F)$], semiempirische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.7742/0.8871); Direkte Methoden (SHELXTL PLUS), Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung, Wasserstoffatome isotrop, alle anderen Atome anisotrop verfeinert; $R = 0.035$, $R_w = 0.036$; Reflex/Parameter-Verhältnis 8.8; Restelektronendichte $+0.63/-0.52 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Hinterlegungsnummer CSD-59036 angefordert werden.
- [10] M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, E. Onate, L. A. Oro, B. Zeier, *Organometallics* **1994**, *13*, 4258–4265.
- [11] S. T. Nguyen, Dissertation, California Institute of Technology, **1995**.

Eine Molybdän-Phosphor-Dreifachbindung: Synthese, Struktur und Reaktivität von [Mo(P)(NR₂)₃], einem Komplex mit terminalem Phosphidoliganden**

Catalina E. Laplaza, William M. Davis und
Christopher C. Cummins*

Der Amidomolybdän(III)-Komplex **1** ($\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$, Ar = 3,5-C₆H₃Me₂) mit dreifach koordiniertem Metallzentrum hat eine ausgeprägte Affinität gegenüber atomarem Stickstoff. So reagiert **1** mit Distickstoffmonoxid^[1] oder Distickstoff^[2] unter Spaltung der N-N-Bindung zum Molybdän(vi)-Komplex **[Mo(N)(NR₂)₃]** mit terminalem Nitridoliganden. Um zu überprüfen, ob sich diese Affinität auch auf dreiwertige Atome der höheren Homologe erstreckt, haben wir die Reaktion von **1** mit weißem Phosphor untersucht. Wir berichten nun über die Synthese und Struktur des monomeren Phosphido(P^{3-})-Komplexes **[Mo(P)(NR₂)₃]** **2** mit einer Molybdän-Phosphor-Dreifachbindung. Zweifach oder dreifach verbrückende P_1 -Liganden in zwei- oder dreikernigen Metallkomplexen sind bekannt^[3], ein terminaler P_1 -Ligand ist präzedenzlos^[4].

Rotoranges **[Mo(NR₂)₃]** **1** ist ein trigonal-planarer High-spin-Komplex, isolabel mit einem Stickstoff- oder Phosphoratom^[5]. Daß **1** im Gegensatz zu den ebenfalls bekannten Dimeren **[M₂X₆]** ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; X = Alkyl, Amido, Alkoxy) mit MM-Dreifachbindung^[6] als Monomer stabil ist, kann zumindest teilweise auf den beachtlichen sterischen Anspruch der drei NR₂-Liganden zurückgeführt werden. Zugabe von 0.35 Äquivalenten P_4 (Überschuß von 40%) zu einer 0.05 M Lösung von **1** in Diethylether führt innerhalb von etwa 45 min zu einer Faränderung der Lösung nach braungrün (Schema 1). Diese dunkle Färbung der Lösung röhrt jedoch nicht von **2** her, dessen Lösungen wie auch die isolierte Substanz selbst eine goldgelbe Farbe aufweisen. ¹H- und ²H-NMR-Spektren^[7] von Proben, die der Reaktionslösung zu verschiedenen Zeitpunkten – zwischen 5 und 60 min Reaktionszeit – entnommen wurden, ließen jedoch keinerlei Rückschlüsse auf die Anwesenheit von Zwischenprodukten zu. Analysenreines **2** wurde in guter Ausbeute (ca. 79%) durch Umlenkristallisieren aus Di-



Schema 1. Synthese von **2–4**.

[*] C. E. Laplaza, Dr. W. M. Davis, Prof. Dr. C. C. Cummins
Department of Chemistry 2-227
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/253-7030
E-mail: ccummins@mit.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CAREER award für C. C. C., CHE-9501992) und vom Department of Chemistry des MIT unterstützt. Wir danken Michael G. Fickes für eine Spende von Mesitylazid und Aaron L. Odom für Hilfe bei den Röntgenstrukturanalysen.