

Tetra-*tert*-butyltetraboran(6) $B_4H_2tBu_4$ – ein Derivat aus der Reihe B_nH_{n+2}

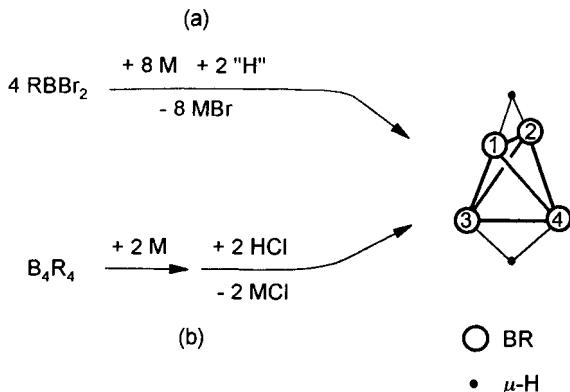
Andreas Neu, Theo Mennekes, Ulli Englert, Peter Paetzold,* Matthias Hofmann und Paul von Ragué Schleyer

Professor Gottfried Huitner zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Reihe der Tetraborane B_4H_4 , B_4H_6 , B_4H_8 und B_4H_{10} ist die *arachno*-Clusterverbindung B_4H_{10} schon seit 1912 bekannt;^[1] mehrere *arachno*-Derivate vom Typ B_4H_8L (L = Lewis-Base) sind wohlcharakterisierte Substanzen.^[2] Derivate des unbekannten B_4H_4 wie B_4Cl_4 ^[3] und B_4R_4 ($R = tBu$)^[4] kennt man seit Jahren. Alle vier Tetraborane waren auch Gegenstand theoretischer Untersuchungen.^[5]

Wir haben mit $B_4H_2R_4$ ein Derivat von B_4H_6 hergestellt, indem wir $RBBR_2$ mit Na/K-Legierung in Toluol reduzierten; nur 13% der eingesetzten Menge an BR finden sich im Produkt wieder [Schema 1, Gl. (a)]. Die beiden Bor gebundenen H-Atome im Produkt stammen nicht aus dem Lösungsmittel, sondern offenbar aus überschüssigen *tBu*-Gruppen, da in $[D_8]Toluol$ Deuterium-freies $B_4H_2R_4$ entsteht. Dasselbe Produkt erhält man in 74% Ausbeute, wenn man B_4R_4 ^[4] in THF in Gegenwart von [18]Krone-6 mit Na/K-Legierung behandelt und das anionische Zwischenprodukt mit HCl versetzt [Schema 1, Gl. (b)].

Die NMR-Spektren zeigen, daß nur eine Sorte von B-Atomen und *tBu*-Gruppen vorliegt und dies auch bei $-80^\circ C$. Die Signale der beiden Gerüst-H-Atome kann man im $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nicht beobachten, wohl aber bei $-80^\circ C$; sie ergeben auch einen Kreuzpeak im $^1H\{^{11}B\}$ -HMQC-NMR-Spektrum. Der massenhöchste Peak im Massenspektrum ist der Molekülpeak (2%). Zwar läßt sich ein Struk-



Schema 1.

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, A. Neu, Dr. T. Mennekes, Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888288
E-mail: peter.paetzold@ac.rwth-aachen.de
Dr. M. Hofmann, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

turmodell anhand der Röntgenbeugungsdaten von kristallinem $B_4H_2R_4$ nicht zufriedenstellend verfeinern,^[6] erlaubt aber doch den Schluß, daß die Moleküle tetraederartig gebaut sind. Diese experimentellen Befunde sprechen für eine Struktur von $B_4H_2R_4$, die sich von der Tetraeder-Struktur von B_4R_4 dadurch ableitet, daß zwei gegenüberliegende Tetraederkanten durch H-Atome überbrückt werden (D_{2d} -Symmetrie).

An den Modellverbindungen B_4H_6 und $B_4H_2Me_4$ haben wir ab-initio-Rechnungen auf MP2(fc)/6-31G*-Niveau^[7] durchgeführt, um den Strukturvorschlag abzusichern. Für B_4H_6 konnten wir drei Minima auf der Potentialenergiehyperfläche lokalisieren (Abb. 1), von denen die D_{2d} -symmetrische Struktur 4 energetisch am tiefsten liegt. Sie entspricht, wie für $B_4H_2R_4$

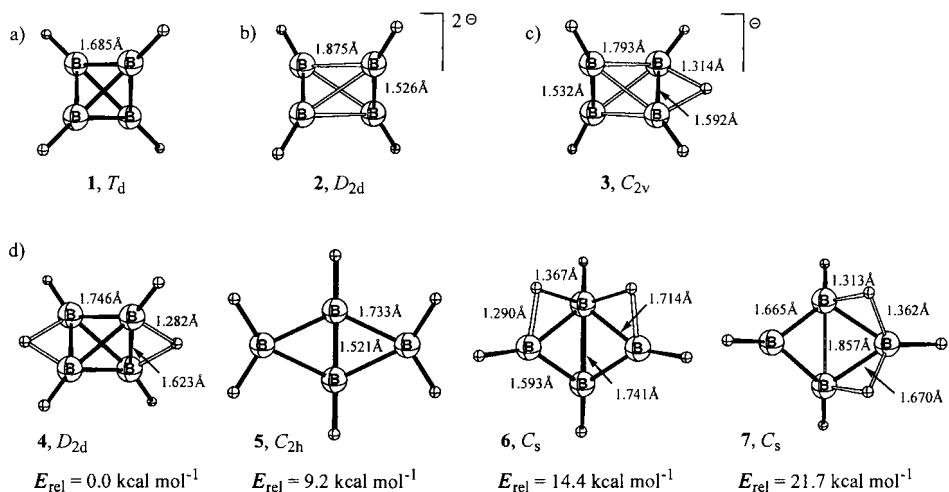


Abb. 1. Auf MP2(fc)/6-31G*-Niveau optimierte Geometrien: a) B_4H_4 , b) $[B_4H_4]^{2-}$, c) $[B_4H_5]^-$, d) B_4H_6 .

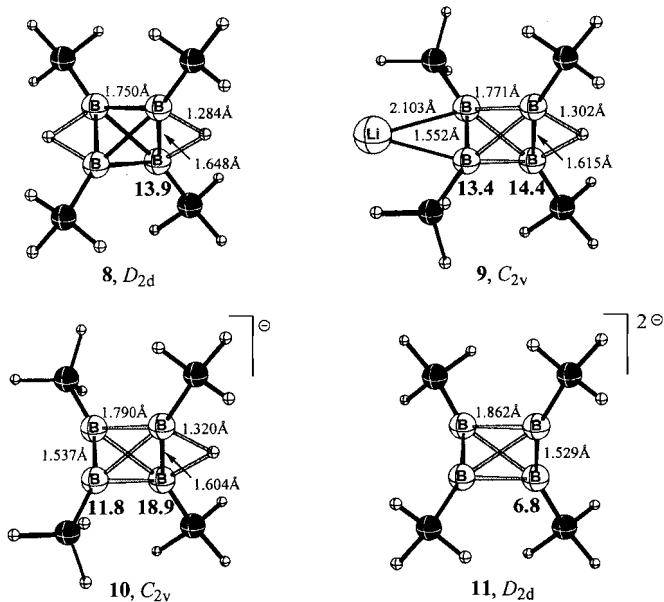
postuliert, einem gestreckten Tetraeder mit zwei gegenüberliegenden, H-verbrückten Kanten. Diese sind mit 1.623 Å gegenüber B_4H_4 (1.685 Å) verkürzt, während die übrigen (1.746 Å) verlängert sind.

Die Elektronenmangelverbindung B_4H_4 hat – ebenso wie das elektronenpräzise Tetrahedran C_4H_4 – T_d -Symmetrie; in der ersten Verbindung sind die beiden e -Orbitale unbesetzt, in der zweiten sind sie vollständig besetzt. In $B_4H_4^{2-}$ führt die Besetzung dieser Orbitale mit nur einem Elektronenpaar zu Jahn-Teller-Verzerrung und Symmetrierniedrigung nach D_{2d} . Der große Unterschied in den BB-Abständen (1.526 Å und 1.875 Å) wird durch zusätzliche H-Brücken in $B_4H_5^-$ (1.592 Å und 1.793 Å) und B_4H_6 (1.623 Å und 1.746 Å) abgeschwächt. Analoges gilt für die Tetramethyllderivate (vgl. Abb. 2). Die mit IGLO/DZ^[8] für $B_4H_2Me_4$ in D_{2d} -Symmetrie berechnete ^{11}B -NMR-Verschiebung ($\delta = 13.9$) paßt gut zu dem für $B_4H_2R_4$ gemessenen Wert ($\delta = 14.8$), so daß kein Zweifel daran besteht, daß beide denselben Strukturtyp repräsentieren. Bemerkenswert ist die extreme Änderung von $\delta(^{11}B)$ um $\Delta\delta = 120$ zu höherem Feld beim Übergang von B_4R_4 ($\delta = 135.4$) zu $B_4H_2R_4$ ($\delta = 14.6$ ppm).

Behandelt man $B_4H_2R_4$ in Tetrahydropyran (L) mit Lithium, so läßt sich ein brückenständiges H-Atom gegen ein Li-Atom austauschen. Im kristallinen Produkt sind noch zwei Moleküle L an das Lithiumatom gebunden [Gl. (c)].



Die NMR-Spektren (1H , 7Li , ^{11}B , ^{13}C) des Produkts in $[D_{10}]Et_2O$ lassen bei Raumtemperatur nur eine Sorte von BR-Fragment, von Li-Kation und von Cluster-H-Atom erkennen.



Beim Abkühlen spalten die NMR-Signale des Produkts teilweise auf, und daneben bildet sich ein neuer Satz von Signalen heraus, der zu einem offenbar isomeren Produkt gehört, das bei -80°C zu ca. einem Fünftel der Gesamtmenge anfällt. Das mengenmäßig überwiegende Isomer enthält zwei Sorten von BR-Fragmenten sowie eine Sorte von Li-Kation und Cluster-H-Atom; dies spricht für ein verzerrtes Tetraeder mit C_{2v} -Symmetrie, dessen beide durch die C_2 -Achse halbierten, gegenüberliegende Kanten durch ein H- und ein Li-Atom überbrückt werden, eine Struktur, die auch im Kristall angetroffen wird. In welcher Weise das Li-Kation von den Lösungsmittel-Molekülen oder von Tetrahydropyran koordiniert wird, bleibt dabei offen. Das bei -80°C in kleinerer Menge beobachtete Isomer mag ein in solvatisierte Li-Kationen und in Anionen $[\text{B}_4\text{HR}_4]^-$ aufgespaltenes Produkt sein; ein über alle sechs Brückenpositionen auch bei -80°C noch rasch fluktuierendes H-Atom spiegelt in den NMR-Spektren T_d -Symmetrie vor. Bei Raumtemperatur liegt in Et_2O wohl überwiegend ein Molekül LiB_4HR_4 vor, um dessen B_4R_4 -Tetraedergerüst das H-Atom und das mehr oder weniger solvatisierte Li-Kation frei beweglich sind. In $[\text{D}_8]\text{THF}$ beobachtet man NMR-Signale, die sich beim Kühlen auf -80°C nicht wesentlich verändern und die denen der in Et_2O gefundenen Tief temperatur-Minderkomponente entsprechen. Wir vermuten, daß das Produkt in THF schon bei Raumtemperatur in ionisierter Form auftritt.

Im Kristall liegen Moleküle $(\text{L}_2\text{Li})\text{B}_4\text{HR}_4$ mit C_2 -Symmetrie vor (Abb. 3). Die überbrückten Kanten sind mit 1.63 bzw. 1.57 Å wiederum viel kürzer als die vier nicht überbrückten Kanten mit 1.79 und 1.80 Å.

Berechnete Geometrieparameter für LiB_4HMe_4 in C_{2v} -Symmetrie (9, Abb. 2) stimmen gut mit den experimentellen Werten für $(\text{L}_2\text{Li})\text{B}_4\text{HR}_4$ überein; lediglich die Abstände zwischen den Boratomen und dem in der Modellverbindung unkomplexierten Lithiumatom sind erwartungsgemäß zu kurz. Da Lithium im wesentlichen ionisch als Li-Kation an das Boran-Anion B_4HR_4^- gebunden ist, beeinflußt es die Gerüstgeometrie im Vergleich zu kovalent gebundenen Brückenwasserstoffatomen nur wenig. Die für LiB_4HMe_4 berechneten und für LiB_4HR_4 bei -80°C in Ether gefundenen ^{11}B -NMR-Signale stimmen hervorragend überein (vgl. Abb. 2).

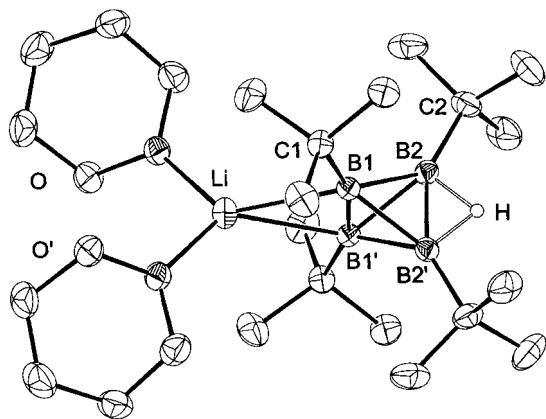


Abb. 3. Struktur von $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})_2\text{Li}]\text{B}_4\text{HR}_4$ im Kristall [10] (Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] für die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (die Lagen gestrichelter Atome gehen aus denen ungestrichener durch die Symmetrieeoperation $1/2 - x, y, 1/2 - z$ hervor): B1-B1' 1.582(4), 1.565(4), B2-B2' 1.619(5), 1.634(5), B1-B2 1.787(3), 1.801(3), B1-B2' 1.798(3), 1.793(3), B1-Li 2.329(6), 2.331(6), B1-C1 1.610(4), 1.620(3), B2-C2 1.598(3), 1.594(3), B2-H 1.16(2), 1.20(3); B1-Li-B1' 39.79(14), 39.26(13), O-Li-O' 105.6(2), 107.6(3).

Geschlossene polyedrische Borane vom Typ B_nH_{n+2} sind im allgemeinen nicht zugänglich – im Gegensatz zu den entsprechenden Anionen $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$), die als mehr oder weniger stabile Salze des Typs $\text{M}_2[\text{B}_n\text{H}_n]$ wohlbekannt sind. In den größeren Anionen $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10 - 12$) verteilt sich die negative Ladung so über das Polyedergerüst, daß es sich um sehr schwache Brönsted-Basen handelt, die hypothetischen korrespondierenden Säuren B_nH_{n+2} also umgekehrt sehr starke Säuren sind. Die Basizität des kleineren Anions $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ liegt mit $\text{p}K_{\text{B}} = 7$ im Bereich schwächer, aber nicht sehr schwacher Basen.^[11] Die Basizität eines hypothetischen Anions $[\text{B}_4\text{R}_4]^{2-}$, in welchem sich zwei negative Ladungen nur noch über ein Tetraedergerüst verteilen können, scheint sehr groß zu sein, da selbst unser einfacher protoniertes Lithiumtetraborat LiB_4HR_4 in THF mit der schwachen Säure $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ vollständig zu $\text{B}_4\text{H}_2\text{R}_4$ reagiert. Umgekehrt läßt sich $\text{B}_4\text{H}_2\text{R}_4$ auch mit starken Basen wie LiMe , LiBu oder $\text{K}[\text{BHEt}_3]$ nicht deprotonieren. Experimentelle und theoretische Ergebnisse über das *nido*-Tetraboran $\text{B}_4\text{H}_4\text{R}_4$ und das korrespondierende Anion $[\text{B}_4\text{H}_3\text{R}_4]^-$ teilen wir in Kürze mit.

Experimentelles

Tetra-*tert*-butyltetraboran(6): Zu Dibrom-*tert*-butylboran [12] (51.30 g, 0.225 mol) in Toluol (120 mL) gibt man Na/K-Legierung (20 g). Die Mischung wird ohne äußere Wärmezufuhr so heiß, daß sie 15 min lang unter Rückfluß siedet; nach ca. 3 h erreicht sie wieder Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren fester Bestandteile über eine G4-Fritte und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird alles Flüchtige, zuletzt bei $80^\circ\text{C}/0.001$ Torr, in eine auf -196°C gekühlte Vorlage kondensiert. Das Kondensat versetzt man bei 0°C mit Butyllithium in Hexan (20 mL, 1.6 M), entfernt die Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur und kondensiert das unreine Produkt bei $70^\circ\text{C}/0.001$ Torr in eine Vorlage. Aus Acetonitril kristallisiert farbloses $\text{B}_4\text{H}_2\text{R}_4$ (2.00 g, 13%), Schmp. 112°C . Dasselbe Produkt erhält man, wenn man Tetra-*tert*-butyltetraboran [4] (100 mg, 0.37 mmol) in THF (2 mL) bei 0°C zu einer Mischung aus Na/K-Legierung (0.10 g) und [18]Krone-6 (190 mg, 0.72 mmol) tropft, von unlöslichem filtriert, das blaue Filtrat mit HCl in Et_2O (1 mL, 2 M) versetzt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, den Rückstand in Hexan aufnimmt und erneut filtriert. Nach Entfernen von Hexan und Überkondensieren des Produkts im Vakuum kristallisiert $\text{B}_4\text{H}_2\text{R}_4$ aus Acetonitril (75 mg, 74%). ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -80°C): $\delta = 0.85$ (breit, $\mu\text{-H}$), 1.05 (s, $t\text{-Bu}$); ^{11}B -NMR (160.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 14.8$; ^{13}C -NMR (125.7 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -80°C): $\delta = 31.3$ (q, Me), 21.3 (breit, BC).

[Bis(tetrahydropyran)lithium]-tetra-*tert*-butylhydrotetraboran: Eine Mischung aus Lithium (40 mg, 5.8 mmol) und $\text{B}_4\text{H}_2\text{R}_4$ (200 mg, 0.73 mmol) in Tetrahydropyran (4 mL) wird 10 h mit Ultraschall behandelt. Nach Entfernen flüchtiger Anteile bei zuletzt 11 mbar wird das Produkt in heißem Hexan (6 mL) aufgenommen und über

Kieselgur heiß filtriert. Alle Reaktionsgefäße und Kieselgur müssen mit $\text{HN-}(\text{SiMe}_3)_2$ von Wasserspuren befreit werden sein. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert analysenreines Produkt (140 mg, 42%). ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$, 22 °C): $\delta = 0.29$ ($\mu\text{-H}$), 1.00 (s, $t\text{Bu}$), 1.53, 1.62, 3.60 (3mc, 2:1:2, CH_2); ^7Li -NMR (194.2 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$, 22 °C): $\delta = 1.24$; ^{11}B -NMR (160.4 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$, 22 °C): $\delta = 14.9$; ^{13}C -NMR (125.6 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$, 22 °C): $\delta = 24.3$, 27.4, 69.3 (3t, 1:2:2, CH_2), 20.1 (breit, BC), 34.1 (q, Me). Tieftemperaturmessungen: ^1H - ^{11}B -NMR (−80 °C): $\delta = -0.08$ ($\mu\text{-H}$), 0.92, 1.03, 1.08 (3s, ca. 5:5:2, $t\text{Bu}$), 1.57, 1.64, 1.86, 3.50, 4.11 (5mc, 1:4:1:2:2, CH_2); ^7Li -NMR (−80 °C): $\delta = -1.21$, 1.27 (1:5); ^{11}B -NMR (−80 °C): $\delta = 13.3$, 15.5, 20.6 (ca. 5:5:2); ^{13}C -NMR (−80 °C): $\delta = 23.6$, 26.7, 69.1 (3t, 1:2:2, CH_2), 34.1, 33.3, 34.5 (3q). MS (Finnigan MAT 95; 70 eV): $M_{\text{ref.}} = 280.343$, $M_{\text{ber.}} = 280.343$ ($\text{LiB}_4\text{HR}_4^+$; 100%). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{57}\text{B}_4\text{LiO}_2$ C 69.10, H 12.71, B 9.57, Li 1.55; gef. C 68.67, H 12.75, B 9.57, Li 1.55.

Eingegangen am 24. April 1997 [Z 10380]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Bor · Cluster · Elektronenmangel · Tetraboran

- [1] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3539–3568.
 [2] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th Ed. *Boron Compounds 3rd Suppl. Vol. 1*, Springer, Berlin **1987**, S. 100–103.
 [3] G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5809.
 [4] T. Daran, J. A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 250–251; T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173–175.
 [5] M. Bühl, J. Gauss, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12385–12390.
 [6] Kristalle von $\text{B}_4\text{H}_9\text{R}_4$ zeigen nur bei kleinen Beugungswinkel meßbare Reflexintensitäten. Kristalldaten bei 243 K ergaben eine orthorhombische Raumgruppe $\text{Pba}2$ (Nr. 32); $a = 33.56(1)$, $b = 28.74(1)$, $c = 9.066(5)$ Å, $V = 8743(9)$ Å 3 , $Z = 16$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.832$ gcm $^{-3}$, $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 2.79$ cm $^{-1}$, $F(000) = 2464$. Ein Strukturlösungsversuch mit Direkten Methoden erbrachte drei symmetrieeinabhängige Molekülfragmente (substituierte Tetraeder) in allgemeiner Lage und zwei mit kristallographischer C_2 -Symmetrie; eine freie Verfeinerung gelang nicht. Verfeinerungsversuche mit starren idealisierten $t\text{Bu}$ -Gruppen resultierten in ungewichteten Gütefaktoren von ca. 0.25 und sehr großen Versetzungsparametern für die peripheren Atome. Weitergehende Fehlordinationsmodelle scheiterten an der sehr geringen Anzahl signifikanter Intensitätsdaten. Tieftemperaturdaten konnten wegen eines Phasenübergangs nicht registriert werden.
 [7] Geometrieeoptimierungen und Frequenzberechnungen wurden auf MP2(fc)/6-31G*-Niveau mit Gaussian 94 durchgeführt; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, J. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. Y. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Blinkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**. Relative Energien entsprechen dem MP2(fc)/6-31G*-Niveau und beinhalten mit dem Faktor 0.93 skalierte Korrekturen bezüglich der Nullpunktsschwingungsenergien.
 [8] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193–200; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919–1933; c) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165. DZ bezeichnet Huzinagas „Double-zeta“-Basissatz in der empfohlenen Kontraktion: S. Huzinaga, Approximate Atomic Wave Functions, University of Alberta, Edmonton, **1971**.
 [9] Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4; Mo K_α -Strahlung, Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit $\omega = 20$ -Abtastung bei 203 K gesammelt. $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})_2\text{Li}] \text{B}_4\text{HR}_4$: farbloses, transparentes Parallellepiped, $0.80 \times 0.72 \times 0.48$ mm, monokline Raumgruppe $P2/n$ (Nr. 13); $a = 14.463(3)$, $b = 12.634(3)$, $c = 18.395(6)$ Å, $\beta = 112.05(2)$ °, $V = 3115(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.963$ gcm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.51$ cm $^{-1}$, $F(000) = 1008$; 9521 Reflexe mit $3 < \theta < 28$ ° registriert, 3752 symmetrieeinabhängige mit $I > \sigma(I)$ in Strukturlösung [13] und Verfeinerung [14] für 528 Parameter; alle Wasserstoffatome wurden mit isotropen Versetzungsparametern verfeinert. $R = 0.063$, $R_w = 0.056$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$; die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle von kristallographischer C_2 -Symmetrie. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. 100346“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-Mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
 [10] A. L. Spek, PLATON 94, Utrecht, **1994**.
 [11] W. Preetz, A. Heinrich, J. Thesing, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1319–1326.
 [12] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5182–5188.
 [13] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen, **1986**.
 [14] B. A. Frenz und ENRAF-Nonius, SDP, Version 5.0, **1989**.

Einkomponentige Katalysatoren für die thermische und photoinduzierte Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation

Andreas Hafner,* Andreas Mühlbach und Paul A. van der Schaa

Neue Generationen stereospezifischer Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen haben der Polymerindustrie entscheidende Impulse gegeben. Eine Vielzahl thermoplastischer, auf α -Olefinen basierender Materialien mit genau definierter Taktizität und Blocklänge dürften in naher Zukunft kommerzialisiert werden.^[1] Eine ähnliche Entwicklung kann für Duromere („Thermosets“) erwartet werden. So lassen sich mit der Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP)^[2] neue Polymertypen mit attraktiven mechanischen und elektrischen Eigenschaften synthetisieren. Die gegenwärtig im industriellen Sektor benutzten ROMP-Katalysatoren sind schlecht definierte Mehrkomponentensysteme, basierend auf Komplexen der frühen Übergangsmetalle und wasserempfindlichen Alkylaluminium-Cokatalysatoren. In der Mitte der 80er Jahre wurden dann die ersten wohldefinierten einkomponentigen ROMP-Initiatoren durch Osborn (z. B. $[\text{WCl}_2(=\text{CHCMe}_3)(\text{OR})_2]$)^[3] und Schrock (z. B. $[\text{Mo}(=\text{CHCMe}_3)(=\text{NAr})(\text{OR})_2]$)^[4] entwickelt. Diese Katalysatoren sind jedoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich und tolerieren kaum Monomere mit protischen Substituenten, Füllstoffe oder andere Additive.

Im Gegensatz zu den Katalysatoren mit frühen Übergangsmetallen sind die auf Ruthenium und Osmium basierenden Komplexe wasserstabil und erstaunlich tolerant gegenüber den meisten funktionellen Gruppen.^[5] Der Anwendungsbereich dieser Katalysatoren umfaßt deshalb weit mehr als die klassischen Olefin-Metathese-Reaktionen.

Unsere Arbeit auf dem ROMP-Gebiet begannen wir mit dem Studium der Reaktivität von $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, womit eine Vielzahl von Homo- und Copolymeren mit unterschiedlich funktionalisierten cyclischen Olefinen hergestellt werden konnte.^[6] Basierend darauf entwickelten wir die ersten Photokatalysatoren für ROMP (PROMP), wobei wir das Konzept des photoinduzierten Aren-Austausches benützten, um $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ausreichend von $[\text{Ru}(\eta^6\text{-Aren})_2]^{2+}$ -Komplexen herzustellen.^[7, 8] Nachteilig bei diesen Katalysatoren sind ihre moderate Reaktivität sowie ihr kationischer Charakter, der die Anwendbarkeit auf eine polare Umgebung beschränkt. Deshalb haben wir unsere Anstrengungen auf die Synthese löslicherer und aktiverer Ruthenium- und Osmium-Komplexe konzentriert.

Grubbs et al. publizierten 1992 die Synthese der ersten wohldefinierten Metathese-aktiven Ruthenium-Carbenkomplexe via Ringöffnung eines substituierten Cyclopropens mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.^[9] 1995 beschrieben dann Noels et al. die Bildung von Carbenkomplexen aus Aren(phosphan)ruthenium-Komplexen und Trimethylsilyldiazomethan *in situ*.^[10] Beide Studien zeigten, daß der Kegelwinkel („cone angle“, θ) des koordinierenden Phosphans die Katalysatoraktivität bestimmt. Etwa gleichzeitig mit Noels et al. untersuchten wir die Photoaktivität einer Serie von Aren(phosphan)ruthenium- und Aren(phosphan)osmium-Komplexen.^[11]

Osmium-Komplexe des Typs $[\text{Os}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)]$ [$\text{R} = \text{Cy}$ (Cyclohexyl), **1**; $i\text{Pr}$, **2**; $n\text{Bu}$, **3**; Ph , **4**; Me , **5**; $m\text{-Tol}$, **6**]

[*] Dr. A. Hafner, Dr. A. Mühlbach, Dr. P. A. van der Schaa
Ciba Specialty Chemicals Inc.

Additives Research
CH-1723 Marly 1 (Schweiz)
Telefax: Int. + 26/4356219
E-mail: andreas.hafner@chema.mhs.ciba.com