

und abschließend 20 s mit deionisiertem Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ein Transmissions-FT-IR-Spektrum zeigte, daß derart hergestellte Proben Wasserstoffgruppen und nur wenig oder gar keinem Oxid aufwiesen. Diese Proben wurden in 1M Lösungen von 1-Octen, 1-Octin und 1-Undecen (Aldrich, >97%) in Toluol getaut, 18–20 h unter Rückfluß bei 110–180°C erhitzt und anschließend mit einem Biorad-FTS-60-FT-IR-Spektrometer mit Schmalband-MCT-Detektor untersucht. Nach der Umsetzung wurden die Proben in Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Reaktionszeiten von bis zu 5 d konnten immer noch Wasserstoffgruppen nachgewiesen werden.

Ferrocenyl-derivatisiertes poröses Silicium wurde ebenfalls durch direkte Umsetzung von PS mit Vinylferrocen als 0.5 M Lösung in Toluol hergestellt. Nach Waschen mit Toluol und Aceton zur Entfernung physisorbierten Materials wurde das Ferrocenyl-modifizierte poröse Silicium mit 0.1M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat in MeCN als Elektrolyt cyclovoltammetrisch untersucht. Die Referenzelektrode Ag/0.01M AgNO₃ war von der Arbeitselektrode durch eine feine Glasfritte getrennt.

Eingegangen am 14. April 1998 [Z11716]

Stichwörter: Alkylierungen • Hydrosilylierungen • Oberflächenchemie • Silicium

- [1] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92–98; R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *100*, 465–496.
- [2] a) M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631–12632; b) M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145–3155; c) A. Bansal, X. Li, I. Lauermann, N. S. Lewis, W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7225–7226.
- [3] M. J. Sailor, E. J. Lee, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 783–793.
- [4] N. Y. Kim, P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2297–2298.
- [5] E. J. Lee, T. W. Bitner, J. S. Ha, M. J. Shane, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5375–5382.
- [6] L. A. Zazzera, J. F. Evans, M. Deruelle, M. Tirrell, C. R. Kessel, P. McKeown, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2184–2189.
- [7] M. M. Sung, G. J. Kluth, O. W. Yauw, R. Maboudian, *Langmuir* **1997**, *13*, 6164–6168.
- [8] a) J. M. Buriak, M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1339–1340; b) J. H. Song, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2376–2381; c) N. Y. Kim, P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4516–4517.
- [9] G. C. Cleland, B. R. Horrocks, A. Houlton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 4001–4003; R. D. Eagling, J. E. Bateman, N. J. Goodwin, W. Henderson, B. R. Horrocks, A. Houlton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1273.
- [10] Die positive Bande auf der niederfrequenten Seite der Si-H_x-Streckschwingungsbande unterhalb von 2100 cm⁻¹ könnte auf die Bildung einer weniger fest gebundenen Oberflächenhydridspezies hindeuten, bei der das Siliciumatom auch an eine Alkylgruppe gebunden ist [Gl. (3)]. Solch eine Verminderung der Si-H-Streckung >SiH₂ + RCH=CH₂ → >SiH(CH₂)₂R (3) schwingungsfrequenz mit zunehmender Alkylsubstitution wurde bereits bei Alkylsilanen beobachtet, siehe z.B.: G. Lucovsky, *Solid State Commun.* **1979**, *29*, 571–576.
- [11] J. E. Bateman, R. D. Eagling, B. R. Horrocks, A. Houlton, D. R. Worrall, *Chem. Commun.* **1997**, 2275–2276.
- [12] Auf Basis der Ergebnisse von Oxidationsexperimenten mit PS kann man abschätzen, daß etwa 30% des Verlustes an Si-H_x-Gruppen auf Oxidation zurückgeführt werden kann, die übrigen 70% des Verlustes sind das Ergebnis der Reaktion mit Kohlenwasserstoffen.^[10]
- [13] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, NY, **1970**.
- [14] P. E. Laibinis, C. E. Stanton, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8765–8774.
- [15] R. H. Terrill, R. W. Murray, *Molecular Electronics* (Hrsg.: J. Jortner, M. Ratner), Blackwell Science, Oxford, **1997**, Kap. 6, S. 215–240.
- [16] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **1985**, *73*, 622–636.
- [17] K.-H. Li, C. Tsai, S. Shih, T. Hsui, D. L. Kwong, J. C. Campbell, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3816–3817.

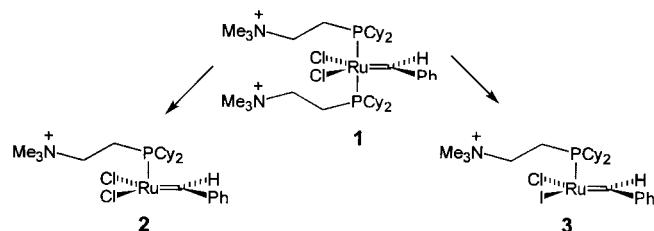
Olefinmetathese eines Ruthenium-Carben-Komplexes nach Elektrospray-Ionisierung in der Gasphase**

Christian Hinderling, Christian Adlhart und Peter Chen*

Die Olefinmetathese^[1] von acyclischen Alkenen und die Ringöffnungsreaktion (ROM) von Cycloalkenen durch den von Grubbs et al.^[2] entwickelten wasserlöslichen Ruthenium-Benzylidenkomplex **1** lassen sich im Massenspektrometer direkt nachweisen. Zum ersten Mal wurde hier die Olefinmetathese in der Gasphase an einem Komplex belegt, der diese Reaktion auch in Lösung eingeht. Bei ROM-Reaktionen von Cycloolefinen erhielten wir Hinweise auf eine intramolekulare Komplexierung der zweitletzten Doppelbindung in der wachsenden Oligomerkette an das Metallzentrum, und wir können diese Wechselwirkung quantifizieren. Ferner stellten wir fest, daß Gasphasenreaktionen von Komplexen des Typs [RuCl₂(=CHPh)(PR₂R')₂] verglichen mit den entsprechenden Flüssigphasenreaktionen zwar mit einer deutlich erhöhten absoluten Geschwindigkeit ablaufen, ihnen jedoch hinsichtlich Selektivität und relativen Geschwindigkeiten unerwartet stark ähneln.

Die Elektrospray-Tandem-MS-Experimente wurden in einem modifizierten TSQ-7000-Spektrometer (Finnigan MAT) durchgeführt, wie es in unseren Arbeiten über die C-H-Aktivierung in der Gasphase^[5] durch [CpIr(PMe₃)(CH₃)]⁺, Oxo-Transfer-Reaktionen^[6] durch [O=Mn^V(salen)]⁺ (salen = *N,N'*-Bis(salicylidene)ethylenediamin-Dianion), die Ziegler-Natta-Polymerisation^[7] von α -Olefinen durch Komplexe des Typs [Cp₂ZrR]⁺ und die reversible Hydrierung von Olefinen^[8] durch [Rh(PMe₃)₂]⁺ beschrieben wurde. Der Komplex **1** wurde nach Grubbs et al.^[2] hergestellt. Für die Elektrospray-Ionisierung wurden 10⁻⁵ M Lösungen des Diiodids von **1** in CH₂Cl₂ verwendet. Die Thermalisierung fand im ersten Octopol bei ca. 10 mTorr Inertgasdruck statt (Schema 1).

Unter relativ milden Desolvatisierungsbedingungen (Feldlinsenpotential vor dem ersten Octopol 44 V) bestand das Massenspektrum aus Signalen des Dikations **1**, des Monokat-



Schema 1. Reaktionen von **1** im Massenspektrometer. Cy = Cyclohexyl.

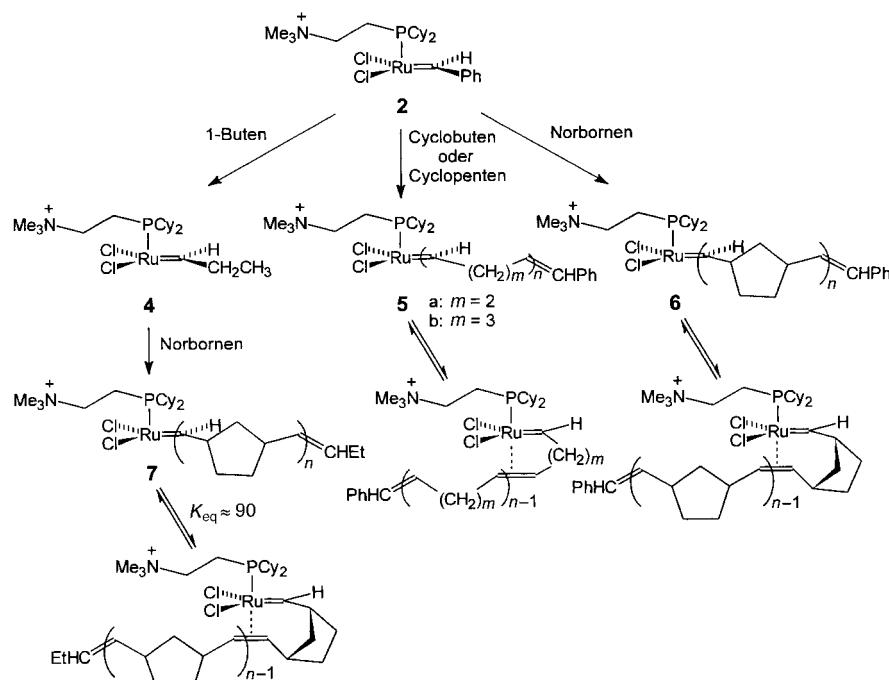
[*] Prof. Dr. P. Chen, C. Hinderling, C. Adlhart
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1280
E-mail: chen@org.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der ETH Zürich unterstützt. Wir danken dem Stipendienfonds der Baseler Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium an C.H.

ions **2**, das durch Verlust eines Phosphanliganden aus **1** gebildet wurde, und eines zweiten Monokations **3**, das durch Austausch eines Chloridliganden von **2** gegen Iodid gebildet wurde. Wurde das Dichlorid von **1** eingesetzt, entfiel **3**. Beim schrittweisen Erhöhen des Feldlinsenpotentials auf 150 V nahm zunächst die Intensität des Peaks für **2** auf Kosten derjenigen für **1** zu, um dann durch den Verlust des zweiten Phosphans (das Phosphan erscheint im Spektrum, da es die Ladung in seiner Seitenkette trägt) sowie Verlust von HCl und Trimethylamin wieder abzunehmen. Diese Fragmente sind konsistent mit der angenommenen Struktur. Wurde 1-Buten als Thermalisierungsgas eingesetzt, erschien ein neues Signal mit der Masse des Propylidenkomplexes **4** (Verlust von Styrol) im Spektrum, was dem Produkt einer Olefinmetathese entspricht. Als daraufhin **1** oder **2** im ersten Quadrupol selektiert und im zweiten Octopol mit 1-Buten zur Reaktion gebracht wurden, erhielten wir in beiden Fällen **4** als einziges Metatheseprodukt (Abb. 1). Der Komplex **3** reagierte mit Alkenen unter vergleichbaren Bedingungen nur in wesentlich geringerem Ausmaß.^[9]

Mit Cyclobuten^[10] oder Norbornen wurden vorwiegend die neuen Komplexe **5a** ($n=1$) und **6** ($n=1$) gebildet. Deren Massen entsprachen den Addukten von **2** mit den Cycloalkenen, wie es für ROM-Produkte zu erwarten ist. CID (collision-induced dissociation; stoßinduzierte Fragmentierung) von **5a** ($n=1$) oder **6** ($n=1$) führte zum Verlust des Cycloalkens,^[11] vermutlich unter Rück-

bildung von **2** (Schema 2). Das aus der Reaktion mit Cyclobuten erhaltene Spektrum wies daneben ein kleines Signal bei der für **5a** ($n=2$) zu erwartenden Masse auf, was zeigte, daß ein zweites Cyclobutenmolekül addiert wurde. Wir führten daher zum Vergleich Messungen durch, bei denen **2** im ersten Quadrupol selektiert wurde, um dann in der Octopol-Kollisionszelle mit 1-Buten, Cyclobuten, Cyclopenten und Norbornen (jeweils 10 mtorr) zur Reaktion gebracht zu werden. Aus den gemessenen Produktverteilungen wurden die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten (Tabelle 1) durch Computersimulation der Cycloalken-Mehrfachadditionen ermittelt.^[12] Additionen von bis zu drei Cycloolefineinheiten



Schema 2. Reaktionen von **2** im Massenspektrometer.

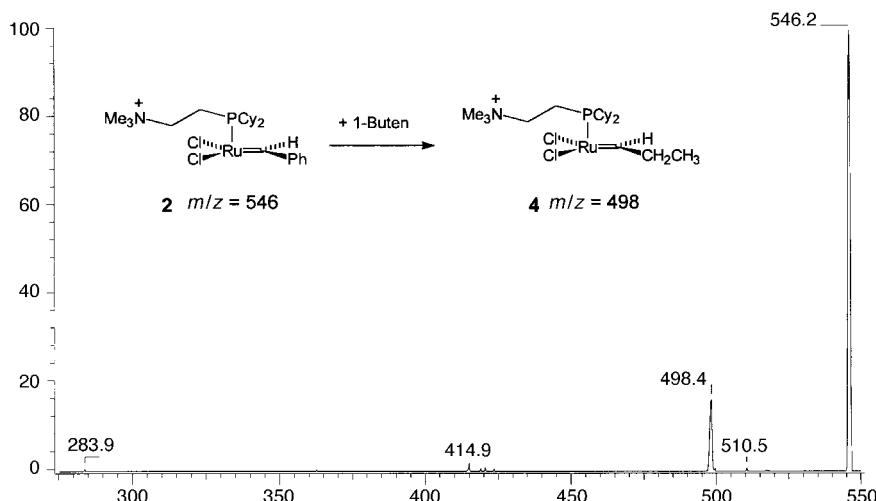


Abb. 1. Tochterionenspektrum einer verdünnten CH_2Cl_2 -Lösung von **1**: Nach Elektrospray-Ionisierung erfolgt Desolvatisierung, dann kollisionsbedingter Verlust eines Phosphanliganden, Thermalisierung im Octopol 1, Massenselektion des Ions bei m/z 546 im Quadrupol 1, Reaktion mit 1-Buten im Octopol 2 und Massenanalyse im Quadrupol 2.

wurden festgestellt, wobei die letzten beiden Addukte im „Segmented-scan“-Modus erfaßt wurden. Um den elektronischen Einfluß eines Alkylsubstituenten anstelle eines Arylsubstituenten auf die ROM-Reaktion zu ermitteln, wurde **4** im ersten Octopol durch Reaktion von **2** mit 1-Buten erzeugt, im ersten Quadrupol selektiert und mit Norbornen in der Kollisionszelle unter denselben Bedingungen zur Reaktion gebracht.

Einige Aussagen zum Mechanismus können sogar ohne weitere thermisch-chemische Messungen (über CID-Schwellenmessungen,^[13] wie sie am verwendeten Gerät möglich sind^[5]) getroffen werden: Die Elektrospray-Ionisierung von mittleren bis großen organometallischen Komplexen wurde

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten, normalisiert auf die Reaktion **2** → **4**.^[a]

Reaktion	rel. Geschwindigkeit (rel. Intensität)	$k_{0 \rightarrow 1, \text{rel}}$	$k_{1 \rightarrow 2, \text{rel}}$	$k_{2 \rightarrow 3, \text{rel}}$
2 + 1-Buten → 4	1.0 (0.150)	NA	NA	
2 + Cyclopenten → 5b	0.01 (0.0015)	–	–	
2 + Cyclobuten → 5a	13 (4.86)	0.03 (0.0151)	–	
2 + Norbornen → 6	15 (7.32)	0.01 (0.00678)	–	
4 + Norbornen → 7	9 (2.53)	0.1 (0.0238)	0.1 (0.000154)	

[a] Erhalten aus der Simulation der gemessenen Signalintensitäten für die erste, zweite und dritte Addition einer Alkeneinheit an **2** oder **4**, unter Bildung von **4**–**7**. Die Signalintensitäten in Klammern verstehen sich relativ zur Signalintensität für **2** oder **4** im entsprechenden Tochterionenspektrum. (NA = nicht anwendbar; – = nicht detektiert).

bereits beschrieben,^[14, 15] aber noch nicht systematisch^[16] mit den zahlreichen Methoden für mechanistische Studien von Ionen-Molekül-Reaktionen an kleinen organometallischen Gasphasenionen kombiniert.^[17] Andere auf dem Gebiet der Ionen-Molekül-Reaktionen tätige Arbeitsgruppen wiesen Olefinmetathese vor allem bei einigen einfachen Metallcarbenen nach,^[18] z.B. $[\text{Mn}=\text{CH}_2]^+$, $[\text{Fe}=\text{CH}_2]^+$ und $[\text{Co}=\text{CH}_2]^+$. Dabei erfolgte die Metathese zumeist durch Reaktion mit deuteriertem Ethen. Wir haben hier jedoch erstmals gezeigt, daß ein Flüssigphasen-Metathesekatalysator dieselben Reaktionen in der Gasphase eingeht.

Wichtiger ist allerdings die große Ähnlichkeit der Gas- und Flüssigphasenreaktionen: Viele der bei den Lösungsexperimenten erhaltenen Befunde, oder zumindest deren Tendenzen, werden auch bei den Gasphasenexperimenten erhalten. Die Dissoziation eines Phosphanliganden von **1** ist Voraussetzung für Metathesereaktionen sowohl in der Gasphase als auch in flüssiger Phase.^[19] Dies äußert sich im Auftreten von Produkten wie **4**, ohne daß Metatheseprodukte mit zwei Phosphanliganden vorkommen. Das Gasphasenion **2** hat keinerlei Metatheseaktivität gegenüber Carbonylverbindungen, was wiederum mit Experimenten in Lösung übereinstimmt.^[20] Das Metatheseproduct der Reaktion von **2** mit 1-Buten ist der Rutheniumpropyliden-Komplex **4** und nicht der ebenfalls mögliche Rutheniummethylen-Komplex. Innerhalb des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses von ca. 100:1 bei der Aufnahme eines Spektrums (10000:1 kann im Segmented-scan-Modus erreicht werden) konnte dieses andere, mögliche Produkt nicht nachgewiesen werden. Wir nehmen an, daß **4** unter den Nichtgleichgewichtsbedingungen kinetisch bevorzugt gebildet wird. Diese Präferenz wurde von Grubbs et al.^[21] für die Reaktion von $[\text{RuCl}_2(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)]$ mit 1-Buten in Lösung beschrieben: Bei ihren Untersuchungen bildet sich anfangs der Propylidenkomplex, der zum thermodynamisch günstigeren Methylenkomplex äquilibriert. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist die ROM der ersten Cycloalkeneinheit viel schneller als die nachfolgenden Additionen. Dies deckt sich mit der Feststellung von Grubbs et al.,^[21] daß in ROMP-Reaktionen mit Rutheniumbenzyliden-Komplexen in Lösung die Initiierungsgeschwindigkeiten viel größer als die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten sind (das Verhältnis k_i/k_p beträgt 9 für die Reaktion mit Norbornen bei 17 °C).

Die Tendenzen der relativen Geschwindigkeiten in dieser Arbeit lassen sich durch Annahme eines intramolekularen π -Komplexes zwischen dem Metallzentrum und der vorletzten Doppelbindung nach vorausgegangener Addition von mindestens einer Cycloalkeneinheit an **2** oder **4** deuten. Die Existenz dieser Art von π -Komplex^[22] wurde für Ruthenium-^[23] und Wolframcarben-Komplexe^[24] durch Röntgenstrukturanalysen belegt und wurde zur Erklärung sowohl der *cis*-Selektivität^[25] bei ROMP-Reaktionen als auch der relativen Geschwindigkeiten von ROMP-^[26] und ADMET-Reaktionen^[27] vorgeschlagen. Wir können das Reaktivitätsmuster von **2** mit 1-Buten, Cyclobuten, Cyclopenten und Norbornen damit erklären, daß die Addition weiterer Cycloalkeneinheiten ans unkomplizierte Metallzentrum mit der intramolekularen π -Komplexierung konkurriert.

Patton und McCarthy^[26] schlugen vor, daß dieser intramolekulare Komplex dem Metallacyclobuten auf der Reaktionskoordinate für die Umkehrreaktion (Verlust von Cycloalken und Regenerierung von **2**) vorausgeht. Wir nehmen an, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten mit Cyclobuten und Norbornen am größten sind, weil die kurzen und/oder rigiden Brücken in **5a** oder **6** eine π -Komplexierung behindern. Die längere und flexiblere Methylenbrücke in **5b** andererseits begünstigt die intramolekulare π -Komplexierung; sie verhindert so weitere Additionen und begünstigt den Verlust von Cyclopenten. In diesem Bild ist die Geschwindigkeit für die Reaktion **2** → **5b** so niedrig, weil die ROM von Cyclopenten leicht umkehrbar ist. Die zweite und die nachfolgenden ROM-Additionen sind stets langsamer als die erste, weil bei allen in Tabelle 1 aufgeführten Reaktionen für $n=0$ das vorgelagerte Gleichgewicht fehlt, das die folgenden Reaktionen hemmt. Der Benzylidenkomplex **2** ist vermutlich aus elektronischen Gründen bezüglich der Addition der ersten Norborneneinheit reaktiver als der Propylidenkomplex **4**. Im nächsten Additionsschritt ist die Reaktion mit **6** ($n=1$) aber langsamer als mit **7** ($n=1$), obwohl der einzige strukturelle Unterschied (ein Alkyl- statt eines Arylrestes am Kettenende) vom Metallzentrum weit entfernt ist. Daß **6** weniger reaktiv ist als **7**, liegt wahrscheinlich daran, daß die Donoreigenschaften einer Styrylgruppe besser sind als die eines einfachen Olefins. Dies sollte eine π -Komplexierung begünstigen und durch Verschieben des vorgelagerten Gleichgewichts zur Erniedrigung der Gesamtgeschwindigkeit der folgenden Reaktion führen. Schließlich können wir die Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Addition einer weiteren Norborneneinheit an **4** oder an **7** als Gleichgewichtskonstante für die intramolekulare Komplexierung interpretieren ($K_{eq} \approx 90$ oder $\Delta G_{diss} \approx 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 70 °C). Dies ist hier möglich, da die elektronischen Einflüsse der Alkylidenliganden in **4** und **7** ähnlich sein sollten. Wir arbeiten gegenwärtig an der Verallgemeinerung dieser kinetischen Methode zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten, um systematisch sterische und elektronische Einflüsse auf die Komplexierung zu erfassen.

Die absolute Reaktionsgeschwindigkeit ist die Ausnahme in der ansonsten weitgehenden Ähnlichkeit zwischen der Gas- und der Flüssigphasenreaktion. Wie bei Ziegler-Natta-Polymerisationen durch unsolvatisierte Metallocenkationen^[7]

verlaufen auch die hier beschriebenen Olefinmetathese- und ROM-Reaktionen um bis zu ca. 10⁴mal schneller als die entsprechenden von Grubbs et al.^[21] beschriebenen Reaktionen in Lösung. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in der Gasphase wurden durch Vergleichen der Produktausbeuten für Reaktionen im zweiten Octopol mit der Zahl aller Stöße (reaktiver und nichtreaktiver) ermittelt. Diese Stoßzahl wurde in einer Monte-Carlo-Simulation der Ionentransmission durch einen „Hochdruckoctopol“ abgeschätzt.^[7] Die Resultate aus der Simulation wurden durch Vergleich der berechneten und gemessenen Ionenverweilzeiten in der Octopolkollisionszelle bestätigt.^[28] Die Abwesenheit externer vorgelagerter Gleichgewichte^[29] mit Lösungsmittelmolekülen oder freiem Phosphan sowie das Fehlen von Ionenpaareffekten tragen sicher zu dieser Geschwindigkeitssteigerung bei. Wir nehmen aber an, daß diese Steigerung zu einem erheblichen Teil auf Ionen-induzierte Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen ist, wie sie allen Ionen-Molekül-Reaktionen gemeinsam ist. Diese Wechselwirkung kann bis zu 10 kcal mol⁻¹ zum Überschreiten der Aktivierungsbarriere einer bimolekularen Reaktion beisteuern.^[30] Daß die Geschwindigkeitssteigerung nicht ausreicht, um Reaktionen von **2** diffusionskontrolliert werden zu lassen, zeigt sich darin, daß die aus Lösungsexperimenten bekannten Reaktivitätsunterschiede bei den Gasphasenexperimenten noch immer festgestellt werden. Die Steigerung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit bei weitgehender Erhaltung der relativen Geschwindigkeiten in der Metathesereaktion steht im Gegensatz zu Erfahrungen an typischen organischen Ionen-Molekül-Reaktionen^[30] wie S_N2- oder Protonentransferreaktionen. Vermutlich ist dies auf die Abwesenheit großer Ladungsumverteilungen entlang der Metathesereaktionskoordinate zurückzuführen.

Schließlich könnte man argumentieren, daß die Komplexe mit den Massen von **5a–7** aus den ROM-Reaktionen von **2** und **4** intermolekulare π-Komplexe und nicht ROM-Produkte sind. Daß es sich dabei tatsächlich um ROM-Produkte handelt, läßt sich wie folgt begründen: a) Die Reaktion von **2** mit einem acyclischen Olefin (1-Buten) im Massenspektrometer ist zweifelsfrei eine Metathesereaktion. Es wäre merkwürdig, wenn Cycloalkene nicht unter ROM reagieren würden, da sich deren Metathesegeschwindigkeiten üblicherweise nicht sehr von denen acyclischer Olefine unterscheiden.^[31] b) Die in Tabelle 1 aufgeführten relativen Geschwindigkeiten sind konsistent mit ROM-Reaktionen. Des weiteren beschreiben Patton und McCarthy,^[26] daß Norbornen leichter von einem intermolekularen π-Komplex dissoziert als Cyclopenten, was genau der Umkehrung der in dieser Arbeit festgestellten Reihenfolge entspricht. Weitere Untersuchungen zur Selektivität und Thermochemie der Reaktion sind geplant. Die Anwendbarkeit dieser Methode auf anionische Molybdän- und Wolframcarben-ROMP-Katalysatoren,^[32] für die die katalytisch aktiven Spezies schlecht charakterisiert sind, soll ebenfalls untersucht werden.

Eingegangen am 22. April 1998 [Z11765]

Stichwörter: Carbenkomplexe · Gasphasenchemie · Massenspektrometrie · Metathese · Ruthenium

- [1] Die homogene Olefinmetathese wurde erstmals als solche erkannt von: a) N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3327; sie wurde ausführlich in einer kürzlich erschienenen Monographie beschrieben: b) *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, K. J. Ivin, J. C. Mol, Academic Press, New York, **1997**.
- [2] B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 4317.
- [3] Die Grundlagen der Elektrosprayquelle für die Massenspektrometrie wurden beschrieben von: C. M. Whitehouse, R. N. Dreyer, M. Yamashita, J. B. Fenn, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 675.
- [4] Eine umfassende Monographie über die Methode ist: *Electrospray Ionization Mass Spectrometry* (Hrsg.: R. D. Cole), Wiley, New York, **1997**.
- [5] a) C. Hinderling, D. A. Plattner, P. Chen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 243; b) C. Hinderling, D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10793.
- [6] D. Feichtinger, D. A. Plattner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1718.
- [7] D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7125.
- [8] Y. M. Kim, P. Chen, *Int. J. Mass Spectrom.*, eingereicht.
- [9] Viel geringere Reaktivitäten der Rutheniumcarbene mit Iodid- statt Chloridliganden wurden auch beschrieben von: E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- [10] Cyclobuten wurde durch E₂-Eliminierung aus Cyclobutylmesitylat hergestellt. Durch ¹H-NMR-Spektroskopie des Produktes wurde keine Verunreinigung durch das isomere 1,3-Butadien nachgewiesen.
- [11] Selektion eines Isotopomers von **6** (*n*=1) und anschließende CID mit 1.3 mTorr Argon in der Kollisionszelle bei einer Kollisionsenergie von ca. 50 eV (Laborsystem) lieferte folgende Fragmente (rel. Intensitäten) im Tochterionspektrum: 225 (0.38), 284 (0.69), 546 (1.0), 640 (0.86). Die ersten beiden Massen werden auch als Tochtermassen nach CID von **2** registriert.
- [12] Das einfachste mögliche kinetische Modell mit bis zu vier aufeinanderfolgenden Reaktionen pseudoerster Ordnung wurde verwendet. Die Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit wurden mit dem Programm POWERSIM (Modelldata AS) numerisch integriert. Wegen der endlichen Verweilzeit eines Ions in der Kollisionszelle wurde die Integration bis zu einer festgelegten, willkürlichen Zeit durchgeführt. Die auf diese Weise erhaltenen absoluten Geschwindigkeiten sind deshalb auch willkürlich, wohingegen die relativen Geschwindigkeiten physikalisch sinnvoll sind.
- [13] a) L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **1982**, *1*, 963; b) P. B. Armentrout, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6501; c) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 784. Für weitere Arbeiten an kleinen Komplexen siehe: d) L. S. Sunderlin, D. Wang, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12060; e) L. S. Sunderlin, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 337.
- [14] a) R. Colton, J. C. Traeger, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 153; b) A. J. Carty, P. R. Trail, R. Colton, I. M. Thomas, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *210*, 91; c) R. Colton, A. D'Agostino, J. C. Traeger, *Mass Spec. Rev.* **1995**, *14*, 79, zit. Lit.; d) L. P. Kane-Maguire, R. Kanitz, M. M. Sheil, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 243; e) B. H. Lipshutz, K. L. Stevens, B. James, J. G. Pavlovich, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6796; f) C. Q. Jiao, B. S. Freiser, S. R. Carr, C. J. Cassidy, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1995**, *6*, 521; g) C. L. Gatlin, F. Turecek in Lit. [4], Kap. 15.
- [15] Einige analytische Elektrospray-MS-Anwendungen auf katalytische Reaktionen wurden beschrieben: a) Z. M. Dzhabieva, V. P. Kozlovskii, Yu. M. Shul'ga, A. F. Dodonov, G. P. Belov, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 474; b) R. Saf, R. Schitter, C. Mirtl, F. Stelzer, K. Hummel, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7651; c) A. O. Aliprantis, J. W. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985; d) S. R. Wilson, Y. Wu, *Organometallics* **1993**, *12*, 1478; e) R. T. Alpin, J. E. Baldwin, C. J. Schofield, S. G. Waley, *FEBS Lett.* **1990**, *277*, 212.
- [16] Ein neuerer Übersichtsartikel: T. G. Spence, T. D. Burns, L. A. Posey, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 139.
- [17] Eine neuere Monographie: *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), Kluwer, Dordrecht, **1996**. Weitere Arbeiten: a) M. Dieterle, J. N. Harvey, C. Heinemann, J. Schwarz, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 399; b) G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2273; c) R. Wesendrup, H. Schwarz, *Organometallics* **1997**, *16*, 461; d) G. Hornung, D. Schröder,

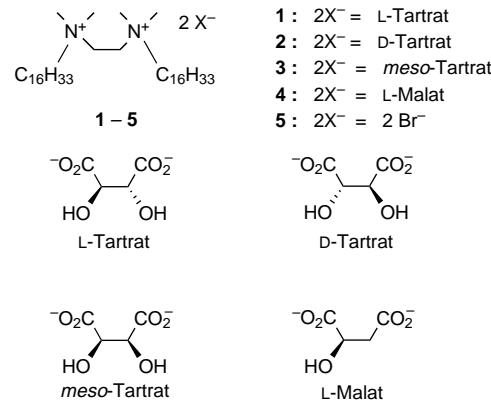
- H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8192; e) D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5857; f) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8344; g) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2769; h) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75; i) P. B. Armentrout, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 430; j) B. S. Freiser, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 353.
- [18] a) A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6449; b) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 67; c) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2605; d) D. Stöckigt, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2817.
- [19] D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1627.
- [20] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, R. H. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- [21] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [22] Ein intramolekularer π -Komplex wurde für $[\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PCy}_3)]$ für Fälle postuliert, in denen R Doppelbindungen enthält (Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4975), und wird in den in Lit.[9] beschriebenen Schemata zum Mechanismus angenommen.
- [23] J. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157.
- [24] a) C. A. Toledano, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 574; b) C. A. Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 576.
- [25] a) E. A. Ofstead, J. P. Lawrence, M. L. Senyek, N. Calderon, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 227; b) K. J. Ivin, G. Lapenius, J. J. Rooney, *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 9.
- [26] a) P. A. Patton, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2939; b) P. A. Patton, T. J. McCarthy, *Polym. Prepr.* **1985**, *26*, 66; c) P. A. Patton, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **1987**, *20*, 778.
- [27] ADMET = acyclic diene metathesis. Eine Verringerung der Geschwindigkeiten wurde bei der ADMET-Polymerisation festgestellt: K. Brzezinska, P. S. Wolfe, M. D. Watson, K. B. Wagener, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2065.
- [28] Die Verweilzeit der Ionen in der Kollisionszelle wurde durch gleichzeitiges schnelles Scannen beider Quadrupole mit einem variablen Massenoffset („neutral loss scan“) ermittelt. Aus dem Ionenstrom als Funktion des Massenoffsets und der Scangeschwindigkeit läßt sich die Verweilzeitverteilung berechnen. Die gemessenen Verweilzeiten liegen im Bereich von mehreren ms für Kollisionsgasdrücke von mehreren mTorr. Die Resultate stimmen sehr gut mit den Simulationen überein; Reaktionen in der Kollisionszelle können demnach als thermische Reaktionen bei der Kamertemperatur (70°C) betrachtet werden.
- [29] In Lit.[19] wird eine zehnfache Beschleunigung der Reaktion durch Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts nach Protonierung des Liganden beschrieben. Unter diesen Bedingungen betrug das aus NMR-Daten ermittelte Verhältnis von Monophosphan- zu Bisphosphankomplex 1:2. Das vorgelagerte Gleichgewicht für die Phosphandissoziation kann also nicht als Hauptgrund für die Geschwindigkeitssteigerung beim Übergang von der Flüssig- zur Gasphase verantwortlich sein.
- [30] a) W. E. Farneth, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7891; b) W. N. Olmstead, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4219; c) O. I. Asubiojo, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3715; d) M. J. Pellerite, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5993; e) S. Sharma, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 19; f) G. Caldwell, T. F. Magnera, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 959; g) T. B. McMahon, T. Heinis, G. Nicol, J. K. Hovey, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7591.
- [31] a) W. J. Kelly, N. Calderon, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1975**, *9*, 911; b) T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592; c) R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3265; d) T. J. Katz, R. Rothschild, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2519; e) T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1903.
- [32] a) B. L. Goodall, W. J. Kroenke, R. J. Minchak, L. F. Rhodes, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*, 607; b) M. McCann, D. McDonnell, B. L. Goodall, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *96*, 31; c) L. F. Rhodes (B. F. Goodrich, USA), EP-B 0 435 146 A2, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 184150]; d) A. M. Mazany (B. F. Goodrich, USA), EP-B 0 755 938 A1, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 200209].

Zwillingstenside als neue niedermolekulare Gelbildner in organischen Lösungsmitteln und Wasser**

Reiko Oda, Ivan Huc* und Sauveur J. Candau

In den letzten zehn Jahren wurde in mehreren Veröffentlichungen die Selbstorganisation von kleinen Molekülen in Lösung zu ausgedehnten Aggregaten wie Stäben, Bändern, Helices oder Röhren beschrieben. Wenn diese Strukturen ausreichend lang und ineinander verschlungen sind, können sie die Lösungsmittelmoleküle in ihrem Netz festhalten, was zur Bildung von Gele führt.^[1] Obwohl die Bildung der Aggregate bislang selten auf molekularer Ebene aufgeklärt werden konnte,^[2] wird allgemein angenommen, daß der Wachstumsprozeß von Aggregaten in Wasser oder organischen Lösungsmitteln durch einen oder mehrere Faktoren bestimmt wird: Das Vorhandensein von Chiralitätszentren bewirkt häufig Helicität und verringert die bei Racematen vorhandene Kristallinität;^[1] gerichtete, attraktive Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen^[3] oder die Fläche-auf-Fläche-Stapelung von Arenen über π - π -Wechselwirkungen^[4] unterstützen das Entstehen einer linearen Molekulanordnung. Es wurde außerdem nachgewiesen, daß in dimeren Tensiden (Zwillingstensiden)^[5] kovalente Verbindungen zwischen geladenen Kopfgruppen die Bildung wurmartiger Micellen und Röhren in Wasser fördern.^[6, 7] Hier berichten wir darüber, daß durch die Verknüpfung von Kopfgruppen in Zwillingstensiden auch bei deren Aggregation in organischen Lösungsmitteln die Bildung ähnlicher Gele ermöglicht wird wie in wäßriger Lösung.

Die Verbindungen **1–5** bestehen aus Dimeren von Cetyltrimethylammonium(CTA)-Ionen und unterschiedlichen Ge-



[*] Dr. I. Huc

Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 388-35-80-99
E-mail: ihuc@chimie.u-strasbg.fr

Dr. R. Oda, Dr. S. J. Candau
Laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes
Université Louis Pasteur, Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Firma Rhône-Poulenc und vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Wir danken M. Schmutz für die Hilfe bei der Elektronenmikroskopie.