

Experimentelles

Vorsicht: FC(O)OOC(O)F ist beim Erhitzen und beim Kontakt mit oxidierbaren Stoffen explosibel. Bei der Handhabung dieser Verbindung sind angemessene Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Die Reaktionen sollten im millimolaren Maßstab ausgeführt werden.

Synthese von **1**: Etwa 2 mmol FC(O)OOC(O)F und 20 mmol CO werden in einen sauberen, trockenen und oberflächenbehandelten (1 Stunde mit 100 mbar FC(O)OOC(O)F) 1-L-Glaskolben gefüllt. Die Mischung wird so lange bei 60 °C aufbewahrt, bis FC(O)OOC(O)F nahezu vollständig verbraucht ist (ca. 4 bis 6 h; der Fortgang der Reaktion wird durch Probenahmen IR-spektroskopisch verfolgt). Nach Abkühlen auf –196 °C und Abpumpen des überschüssigen CO im Vakuum wird die Reaktionsmischung durch fraktionierende Kondensation getrennt (bei –70, –120 und –196 °C). **1** sammelt sich neben nichtumgesetztem Peroxid in der –120 °C-Kühlfalle. Die Fraktionen mehrerer Synthesen werden vereinigt, und das Peroxid wird im Vakuum bei –95 °C so lange verdampft, bis eine reine Probe von **1** in der Kühlfalle zurückbleibt.

¹⁹F-NMR: 282.40 MHz, –50 °C, CFCl₃; ¹³C-NMR: 75.47 MHz, –50 °C, CD₂Cl₂.

MS (70 eV): *m/z* (%): 110 (1.5) [*M*⁺], 85 (Spuren) [CF₃O⁺], 69 (1) [CF₃⁺], 66 (14) [F₂CO⁺], 63 (Spuren) [FCO₂⁺], 50 (1) [CF₂⁺], 47 (43) [FCO⁺], 44 (100) [CO₂⁺], 33 (0.5) [F₂CO²⁺], 32 (2) [O₂⁺], 31 (2) [FC⁺], 28 (17) [CO⁺ oder N₂⁺].

UV (Gas): λ (σ in 10^{–20} cm² Molekül^{–1}): 190 (18.79), 200 (11.14), 210 (4.54), 220 (1.32), 230 (0.40), 240 (0.19), 250 (0.11), 260 (0.05), 270 nm (0.02).

Dampfdruckkurve (flüssige Phase): *p* [mbar], *T* [K], 274 K > *T* > 227 K: lg(*p*) = 9.767(0.015) – 1976.5(3.8) *T*^{–1}.

Eingegangen am 25. April 2002 [Z19176]

- [1] A. J. Arvia, P. J. Aymonino, C. H. Waldow, H. J. Schumacher, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 169.
- [2] R. L. Cauble, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5161.
- [3] P. G. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1811.
- [4] E. L. Varetto, P. J. Aymonino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 680.
- [5] P. G. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4316.
- [6] D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2179.
- [7] D. A. Couch, R. A. De Marco, J. M. Shreeve, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 91.
- [8] D. Pilipovich, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2531.
- [9] F. A. Hohorst, D. D. DesMarteau, L. R. Anderson, D. E. Gould, W. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3866.
- [10] A. Russo, D. D. DesMarteau, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 905.
- [11] *Proceedings of the Workshop on the Atmospheric Degradation of HCFCs and HFCs* (Boulder, USA, 17–19. November 1993), AFEAS, Washington, **1993**.
- [12] J. S. Francisco, M. M. Maricq, *Adv. Photochem.* **1995**, 20, 79.
- [13] S. I. Ahonkhai, A. Nölle, P. Behr, H. Heydtmann, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, 80, 389.
- [14] J. S. Francisco, M. M. Maricq, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 391.
- [15] R. Meller, G. K. Moortgat, *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 579.
- [16] L. K. Christensen, T. J. Wallington, A. Guschin, M. D. Hurley, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4202.
- [17] G. A. Argüello, H. Willner, F. E. Malanca, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1195.
- [18] S. Sander, H. Pernice, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3645.
- [19] S. von Ahsen, J. Hufen, H. Willner, J. S. Francisco, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1189.
- [20] G. A. Argüello, H. Grothe, M. Kronberg, H. Willner, H.-G. Mack, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17525.
- [21] F. E. Malanca, G. A. Argüello, E. H. Staricco, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 103, 19.
- [22] F. E. Malanca, G. A. Argüello, E. H. Staricco, R. P. Wayne, *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, 117, 163.
- [23] N. Fukuhara, L. A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 788.
- [24] H. Pernice, M. Berkei, G. Henkel, G. A. Argüello, T. R. Webb, M. L. McKee, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [25] J. M. Heras, A. J. Arvia, P. J. Aymonino, H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem.* **1961**, 28, 250.
- [26] A. J. Arvia, P. J. Aymonino, H. J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 327.
- [27] A. J. Arvia, P. J. Aymonino, *Spectrochim. Acta Part A* **1962**, 18, 1299.
- [28] Gaussian 98 (Revision A.5), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [29] H. Pernice, H. Willner, R. Eujen, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 277.
- [30] H. Pernice, M. Berkei, H. Oberhammer, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] G. Bednarek, G. A. Argüello, R. Zellner, *Ber. Bunsen-Ges.* **1996**, 100, 445.
- [32] M. Goto, M. Kawasaki, T. J. Wallington, M. D. Hurley, A. P. Sharratt, *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, 34, 139.
- [33] M. M. Maricq, J. J. Szente, T. S. Dibble, J. S. Francisco, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12294.
- [34] W. Gombler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6616.

Ein selbstgenerierender, hochaktiver und wiederverwendbarer Katalysator für die Olefinmetathese**

Stephen J. Connon, Aileen M. Dunne und Siegfried Blechert*

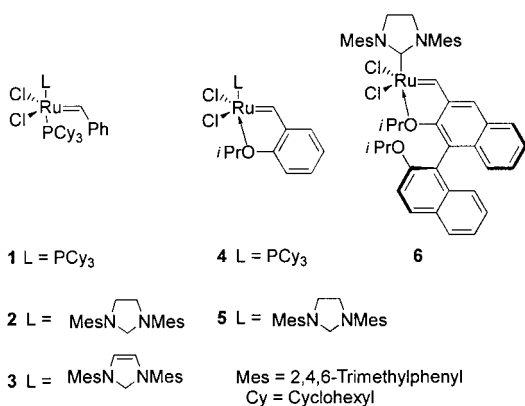
Ein wichtiges Anliegen der organischen Synthese mit metallvermittelten, katalytischen Methoden ist die Entwicklung aktiver und wiederverwendbarer Übergangsmetallkatalysatoren, um ein kostenbewusstes und umweltgerechtes Handeln zu ermöglichen. In den letzten Jahren haben effiziente homogene Ruthenium-Alkyliden-Präkatalysatoren (**1–6**^[1]) starkes Interesse an der Olefinmetathese als wirksame Methode zur Knüpfung von C-C-Bindungen unter milden Bedingungen geweckt.^[2] Daher ist es nicht überraschend, dass die Entwicklung wiederverwendbarer Katalysatoren das Ziel vieler Forschungsgruppen geworden ist.^[3,4]

[*] Prof. Dr. S. Blechert, Dr. S. J. Connon, Dr. A. M. Dunne
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-3142-3619
E-mail: blechert@chem.tu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. S.J.C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungstipendium. Wir danken S. Gessler für hilfreiche Diskussionen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



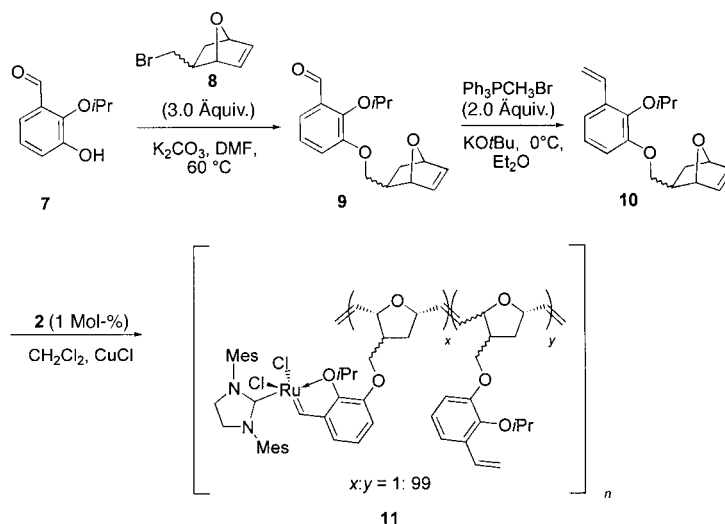
Verschiedene Strategien zur Rückgewinnung von Katalysatoren wurden beschrieben:

- Abtrennen eines homogenen Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch Chromatographie^[1c,d]
- Filtern eines Reaktionsgemischs zum Abtrennen eines heterogenen Katalysators, der an einen polymeren Träger gebunden ist^[3a-e,g-i]
- selektive Fällung homogener Katalysatoren aus der Reaktionslösung nach Beendigung der Reaktion.^[3f]

Die Rückgewinnung durch Chromatographie liefert den reinen Katalysator zur Wiederverwendung, ist aber zeitaufwändig und verursacht beträchtliche Kieselgel- und Lösungsmittelabfälle. Heterogene Katalysatoren können bei minimalen Abfallmengen leicht zurückgewonnen werden, zeigen aber abgesehen von einer einzigen Ausnahme^[3i] eine wesentlich geringere katalytische Aktivität als ihre homogenen Analoga. Die Strategie der selektiven Fällung bietet sich für Rutheniumalkylidene an, die ein den homogenen Katalysatoren entsprechendes Reaktivitätsprofil haben, aber zugleich durch eine einfache Änderung der Polarität des Lösungsmittels leicht vom Substrat abtrennbar sind. Bisher wurde diese Methode nur für die Rückgewinnung einer Variante des Präkatalysators **4** beschrieben, der an eine Polyethylenglycol(PEG)-kette gebunden ist und mit Diethylether ausgefällt werden konnte.^[3f] Ein kritischer Punkt bei allen heterogenen Systemen ist der Restgehalt an Ruthenium im Produkt. In dieser Zuschrift beschreiben wir die Entwicklung und Herstellung eines polymergebundenen, wiederverwendbaren und hochaktiven homogenen Ruthenium-Katalysators. Der polymere Träger scheint das Ruthenium nach der Reaktion zurückzuhalten, sodass der Gehalt an Ruthenium in den Metatheseprodukten äußerst gering ist.

Es ist bekannt, dass substituierte Oxanorbornenderivate bei der Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) Produkte liefern, die häufig in organischen Lösungsmitteln – mit Ausnahme von Methanol, Diethylether oder Diethylether/Hexan-Gemischen – löslich sind. Wir vermuteten daher, dass ein in diese Produkte eingebundenes Ruthenium-Alkyliden als wiederverwendbarer und leicht herstellbarer Katalysator dienen und so den teuren Einsatz käuflicher Festphasenharze als Träger ersparen kann. Der Phenolether **10** (Schema 1) sollte eine geeignete Vorstufe für einen derartigen Katalysator sein, wobei die Verknüpfung der Rutheniumeinheit mit

dem Polymer durch aufeinanderfolgende (Eintopf-)ROMP und Kreuzmetathese (CM) erfolgt. **10** enthält eine Isopropoxystyroleinheit, die für die Katalysatorbildung erforderlich ist, und einen Oxanorbornenring, der nach erfolgter ROMP als polymerer Träger fungiert. Darüber hinaus befindet sich eine Etherbindung in *ortho*-Position zur chelatisierenden Isopropoxygruppe. Dies ist ein wichtiger Punkt, denn aus unseren Arbeiten mit dem Katalysator **6** und aus vorangegangenen Untersuchungen in unserem Labor wussten wir, dass das Vorhandensein von Alkoxygruppen in *ortho*-Position zu Katalysatoren führt, die eine gegenüber **5** stark erhöhte Aktivität zeigen.^[1f]



Schema 1. Synthese des Katalysators **11**.

Der Aldehyd **9** ließ sich leicht in 76% Ausbeute durch Umsetzung des Kaliumsalzes von **7** mit dem Bromid **8** in Dimethylformamid (DMF) herstellen.^[5] Die anschließende Wittig-Olefinierung ergab das Styrolerivat **10** in 79% Ausbeute. **10** reagierte mit **2** in CH₂Cl₂ bei 20°C und in Gegenwart von CuCl als Phosphanfänger zum polymergebundenen Katalysator **11** (Schema 1).

11 wurde in einfachen Ringschlussmetathesereaktionen (RCM) getestet und lieferte hierbei vielversprechende Ergebnisse. Ausgezeichnete Umsetzungen wurden für bis zu vier aufeinanderfolgende Zyklen erhalten, jedoch waren lange Reaktionszeiten (7–12 h) für eine quantitative Umsetzung nötig. Wir vermuteten, dass die geringe Aktivität auf Schwierigkeiten bei der Bildung der katalytisch wirksamen 14-Elektronen-Spezies^[6] in Gegenwart von 99 Äquivalenten des Liganden zurückzuführen ist und verringerten das Ligand-Katalysator-Verhältnis um den Faktor 10. Um eine Situation zu vermeiden, bei der zwei Katalysatoreinheiten unmittelbar benachbart sind, wurde ein Oxanorbornenbenzoat-Comonomer **12** als Spacer hinzugefügt. Dieses Comonomer wurde aus dem gleichen Oxanorbornenylalkohol hergestellt wie **8** und hatte folglich auch das gleiche *endo-exo*-Isomerenverhältnis (etwa 1:1) wie **10**. Um die Herstellung des Katalysators möglichst einfach zu gestalten, wurden die *endo-exo*-Isomerenmischungen nicht getrennt, die bei der Herstellung von **8** durch die Diels-Alder-Reaktion auftreten. Nach unseren

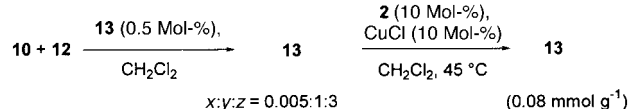
Tabelle 2. Wiedergewinnung und -verwendung von **13** bei der RCM von **30**.

Zyklus	<i>t</i> [h]	Umsatz [%] ^[a]
1	1	> 98
2	1	> 98
3	1	> 98
4	1	> 98
5	1	> 98
6	2	> 98
7	4	> 98
8	72	75

[a] Bestimmt aus dem ¹H-NMR-Spektrum.

zeigt, dass die Rückgewinnung von **13** überwiegend auf einen Überschuss an Lewis-basischem Liganden zurückzuführen ist, der die katalytisch wirksame Spezies nach der Reaktion abfängt. Wenn man den niedrigen Rutheniumanteil (1 Mol-% bei sieben Zyklen) in Betracht zieht, schneidet **13** gegenüber literaturbekannten Systemen^[3] in Bezug auf die Wiederverwendbarkeit besonders günstig ab. Darüber hinaus zeigt **13** im Vergleich zu **5** bei der RCM von **30**^[9] eine deutlich erhöhte Metatheseaktivität. Die Reaktionsgeschwindigkeit war etwa gleich hoch wie die des Standardkatalysators **2**. So wurden für einen Umsatz von 80% bei der RCM von **30** (in hoher Verdünnung: 0.01M, CH₂Cl₂, 20 °C, an Luft) zu **31** bei Verwendung von **13** nur 65 Minuten benötigt, während mit dem nicht-polymergebundenen Katalysator **5**^[9] 119 Minuten erforderlich waren.

Die Bildungsweise von **13** sollte einen hohen Grad an Selbstgenerierung des Polymerträgers ermöglichen. Gab man nur 0.5 Mol-% **13** zu einer Lösung von **10** und **12** (im Verhältnis 1:3) in CH₂Cl₂, war die Polymerisation wie erwartet nach 10 Minuten beendet und lieferte das nahezu rutheniumfreie **13** (von mattweißer Farbe), ohne dass im ¹H-NMR-Spektrum ein Alkylidensignal erkennbar war. Diese Variante von **13** konnte anschließend mit kommerziell erhältlichem **2** bis zu einem zuvor festgelegten Maß unter Standardbedingungen beladen werden (Schema 3). Diese Vorgehensweise könnte zu einer verbesserten Kontrolle im Katalysatorbeladungsprozess führen.



Schema 3. Selbstgenerierung des Polymerträgers.

Somit haben wir einen hocheffizienten und wiederverwendbaren Katalysator auf der Basis von ROMP entwickelt,^[10] der eine hohe Aktivität in Lösung zeigt und sich einfach rückgewinnen lässt, was die Verwendung von oft teuren Trägerharzen erspart. Der Katalysator wird auf direktem Weg aus preiswerten Ausgangsverbindungen hergestellt, wobei in nur einem einfachen Schritt durch aufeinanderfolgende ROMP und CM die Bildung des Trägermate-

rials und die Beladung mit der Rutheniumeinheit möglich ist. Die Metatheseprodukte aus den Umsetzungen mit **13** haben einen bisher unerreicht niedrigen Rutheniumgehalt.^[7] Der neu konzipierte Katalysator **13** zeigt sowohl die hohe Aktivität geeigneter substituierter Analoga von **6** als auch die gute Wiederverwendbarkeit von **5**.

Derzeit versuchen wir, dieses flexible Katalysatorsystem weiterzuentwickeln und neuartige Anwendungen zu finden. Beispielsweise sollten Spuren des Polymers im Reaktionsprodukt durch den Einbau eines Fluoreszenzmarkers in den Katalysator leicht erkennbar sein. Eventuell kann hierüber auch eine massenspektrometrische Untersuchung Auskunft geben. Über die Ergebnisse dieser und weiterer Untersuchungen wird in Kürze berichtet werden.

Eingegangen am 12. Juni 2002 [Z19469]

- [1] a) M. O'Regan, M. DiMare, J. Robbins, G. C. Bazan, J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3881; b) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039–2041; c) J. S. Kingsbury, J. P. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799; d) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179; e) S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973–9976; f) H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 832–834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 794–796; g) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956; h) S. P. Nolan, J. Huang, E. D. Stevens, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678; i) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Westcamp, F. J. Kohl, W. A. Hermann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787–4790; j) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250.
- [2] Übersichtsartikel zur Olefinmetathese: a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043; c) R. Roy, S. J. Das, *Chem. Commun.* **2000**, 519–529; d) A. J. Phillips, A. D. Abell, *Aldrichimica Acta* **1999**, *32*, 75–90; e) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 371–388; f) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413–4450; g) K. J. Ivin, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 1–16; h) *Alkene Metathesis in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. Fürstner), Springer, Berlin, **1998**; i) M. L. Randall, M. L. Snapper, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 29–40; j) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036–2056.
- [3] a) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195–200; b) M. Ahmed, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, S. M. Cramp, P. A. Procopiou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657–8662; c) M. Ahmed, T. Arnauld, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, P. A. Procopiou, *Synlett* **2000**, 1007–1009; d) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4075–4078; e) S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062–4065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3898–3901; f) Q. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4060–4062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3896–3898; g) J. S. Kingsbury, S. B. Garber, J. M. Gifto, B. L. Gray, M. M. Okamoto, R. A. Farrer, J. T. Fourkas, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4251–4256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3898–3901; h) S. Randl, N. Buschmann, S. J. Connon, S. Blechert, *Synlett* **2001**, 1547–1549; i) L. Jafarpour, A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 442–444; j) J. Dowden, J. Savovic, *Chem. Commun.* **2001**, 37–38.
- [4] Kürzlich wurde ein wiederverwendbarer, asymmetrischer Katalysator auf Molybdän-Basis beschrieben: K. C. Hultsch, J. A. Jernelius, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 609–613; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 589–593.
- [5] Eine genaue Beschreibung der Herstellung von **7**, **8**, **9**, **10**, **12** und **13** aus preiswerten, kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen – zusammen mit einer allgemeinen Vorschrift für die Metathesereaktionen mit **13** – ist in den Hintergrundinformationen enthalten.

- [6] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
- [7] Wir danken Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, 60439 Frankfurt/Main, für die TXRF-Ru-Analysen.
- [8] a) L. A. Paquette, J. D. Schloss, I. Efremov, F. Fabris, F. Galtou, J. Mendez-Andino, J. Yang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1259–1261; b) H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4137–4140.
- [9] S. J. Connon, M. Zaja, S. Blechert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Arbeiten zur ROMP-Gel-Anwendung: a) A. G. M. Barrett, S. M. Cramp, R. S. Roberts, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1083–1086; b) A. G. M. Barrett, S. M. Cramp, R. S. Roberts, F. J. Zecri, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 261–264; c) A. G. M. Barrett, S. M. Cramp, A. J. Hennessy, P. A. Procopiou, R. S. Roberts, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 271–273; d) M. Mayr, B. Mayr, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3957–3960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3795–3797.