

Molekulare Kreisel

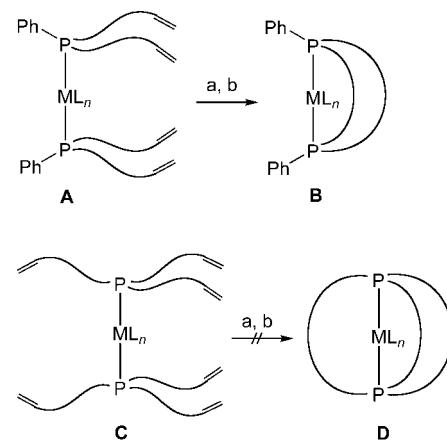
Molekulare Gyroskope: $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ - und $\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})\}^+$ -Rotatoren in einem dreispeichigen Stator; einfache Synthese durch Alkenmetathese**

Takanori Shima, Frank Hampel und John A. Gladysz*

Moleküle, die die Funktion eines Rotors ausführen können, werden zunehmend untersucht, vor allem im Zusammenhang mit nanoskaligen Bauelementen.^[1–6] Die Studien sind mittlerweile weit über das Konzeptstadium hinaus fortgeschritten^[7] und befassen sich unter anderem mit Materialien für die Nanofluidik und die Photonik. Rotoren bestehen aus einer rotierenden Einheit (dem Rotator) und einem statischen Teil (dem Stator). Wichtig ist hierbei, dass die rotierende Einheit – sofern sie ein elektrisches Dipolmoment hat – in einem justierten elektrischen Wechselfeld in eine Richtung ausgerichtet werden kann;^[1b] auch andere Arten externer Anregung können die Rotation entlang einer Vorzugsachse ausrichten.^[5b,6] Dies ist die wesentliche Voraussetzung für die Funktion molekularer Motoren.^[6]

Eine bestimmte Klasse molekularer Rotoren wird als molekulare Gyroskope bezeichnet.^[3,4] Diese bestehen aus einer Achse, deren Mittelteil unabhängig von den Endgruppen rotieren kann. Unseres Wissens gibt es jedoch keine Beispiele, bei denen der innere Rotator von einem mehrspeichigen Stator umgeben ist, sodass das System in Aufbau und Symmetrie (D_{nh}) einem Spielzeugkreisel gleichen würde.^[8] Hier berichten wir über eine neuartige, einfache und allgemeine Route zu solchen Verbindungen unter Anwendung der Ringschluss-Alkenmetathese. Die Länge der „Speichen“ kann leicht variiert werden, und dem Rotator kann ein Dipolmoment verliehen werden ohne dabei die sterischen Verhältnisse zu beeinflussen.

In früheren Studien konnten wir zeigen, dass Phosphan-Liganden, die $(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ -Substituenten ($n > 4$) enthalten und die *trans*-Positionen in planar-quadratischen Metallkomplexen einnehmen, durch Alkenmetathese verknüpft werden können.^[9] Wie in Schema 1 gezeigt ist, können analoge Reaktionen auch mit Komplexen durchgeführt werden, bei denen jeder Phosphan-Ligand zwei solche Substituenten enthält (**A**).^[9c] Hierbei entstehen doppelt verbrückte Anordnungen (**B**), allerdings sind die Ausbeuten geringer. Es gelang nicht, das Konzept auf Komplexe **C** mit



Schema 1. Synthese von Komplexen mit *trans*-ständigen Diphosphan-Liganden aus alkenfunktionalisierten *trans*-Bis(phosphan)-Komplexen. a) Alkenmetathese, b) Hydrierung. $\text{ML}_n = \text{Cl-Pt-C}_6\text{F}_5$.

dreifach substituierten Phosphan-Liganden $\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ **1**, $n = 4–6$, und entsprechend dreifach verbrückte Produktspezies **D** zu übertragen.^[10]

Bei diesen früheren Versuchen war die lokale Symmetrie des Metallfragments in **C** nicht auf diejenige des Phosphan-Liganden **1** abgestimmt. Aus diesem Grund haben wir nun trigonal-bipyramidale Komplexe synthetisiert, die aus einer äquatorialen ML_3 -Einheit und zwei axialen Phosphan-Liganden aufgebaut sind. Da die Substituenten entlang der P-M-P-Achse gestaffelte Konformationen wie in **E** (Schema 2) bevorzugen sollten, sind solche Systeme in Hinblick auf die Zielmoleküle **D** besser ausgerichtet. Dementsprechend wurde (Benzylidenaceton)tricarbonyleisen mit **1a–c** umgesetzt.^[11] Nach Aufarbeitung wurden, ähnlich wie für andere Phosphan-Liganden beschrieben,^[12] die zweifach axial substituierten Komplexe *trans*-[$\text{Fe}(\text{CO})_3\{\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2)_3\}_2$] (**2a–c**) in Form gelber Öle mit Ausbeuten zwischen 75 und 67% erhalten.^[13] Im IR-Spektrum zeigten sie eine einzige starke ν_{CO} -Bande ($1860–1856 \text{ cm}^{-1}$), ebenso wie alle weiteren hier beschriebenen $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ -Spezies.

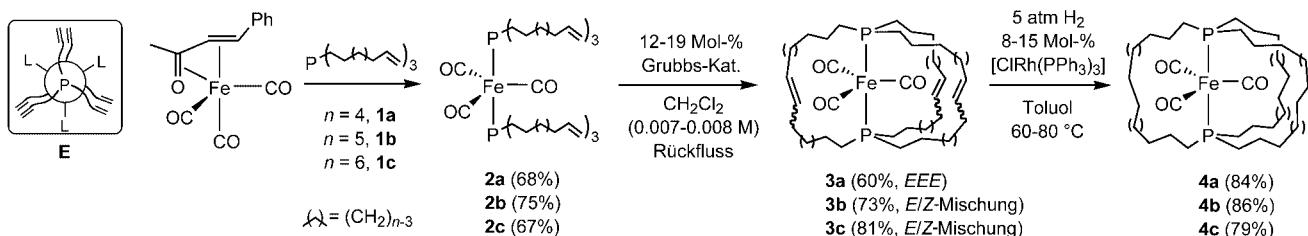
Zunächst wurde die Metathese von **2a** untersucht. Wie in Schema 2 gezeigt ist, wurde eine 0.0075 M Lösung in Dichlormethan mit dem Grubbs-Katalysator (13 Mol-% oder 4 % pro neuer C=C-Verknüpfung) zum Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde ein homogener farbloser Feststoff (**3a**) in 60% Ausbeute erhalten. Während der Reaktion wurden Proben entnommen und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigten, neben Spuren von Nebenprodukten, die Signale zweier Intermediates, die mit einem kontinuierlichen Verlauf der chemischen Verschiebungen von **2a** zu **3a** in Einklang sind ($\delta = 64.2$ (**2a**), 67.9, 75.0, 84.7 ppm (**3a**, C_6D_6). Das Massenspektrum von **3a** ergab einen Molekülionenpeak, der dem Produkt einer dreifachen intramolekularen Metathese entspricht; höhere Massen wurden nicht beobachtet.^[13] Das ^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6) weist auf eine hochsymmetrische Spezies hin und zeigt ein einziges Signal für FeCO , das mit beiden Phosphorkernen koppelt (213.9 ppm, t, $J_{\text{CP}} = 28 \text{ Hz}$), sowie ein einziges C=C-Signal (132.0 ppm) und vier Methylen-Signale. Aufgrund der Befunde wurde **3a** die in Schema 2 gezeigte Gyroskop-Struktur

[*] Dr. T. Shima, Dr. F. Hampel, Prof. Dr. J. A. Gladysz

Institut für Organische Chemie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-85-26865
E-mail: gladysz@organik.uni-erlangen.de

[**] Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, GL300/1-3) und der Humboldt-Stiftung (Stipendium für T.S.) für Unterstützung.

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



Schema 2. Synthesen von gyroskopförmigen Molekülen.

mit drei 13-gliedrigen Ringen und *E*-konfigurierten C=C-Bindungen zugewiesen.^[14]

In nächsten Schritt wurde eine Lösung von **3a** zusammen mit dem Wilkinson-Katalysator (8 Mol-%) bei 80°C mit H₂ (5 atm) behandelt. Nach der Aufarbeitung wurde das hydrierte Produkt **4a** in Form eines farblosen Feststoffs mit 84% Ausbeute erhalten. In Übereinstimmung mit der hohen idealisierten Molekülsymmetrie (*D*_{3h}) zeigten sich im ¹³C-NMR-Spektrum nur fünf CH₂-Signale.^[13] Bei der ³¹P-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion konnten erneut zwei Intermediate detektiert werden, deren Signale mit einem kontinuierlichen Verlauf der chemischen Verschiebungen von Edukt zu Produkt in Einklang sind ($\delta = 84.7$ (**3a**), 81.1, 78.1, 75.5 ppm (**4a**), C₆D₆). Die Komplexe **3a** und **4a** waren etwas luftempfindlich, zeigten aber keine Massenverluste bei Temperaturen unter 300°C (TGA). Der Komplex **4a** schmilzt bei 165–170°C (Kapillare; DSC: 174°C).

Die allgemeine Anwendbarkeit der beschriebenen Reaktionsabfolge wurde mit den Verbindungen **2b** und **2c** getestet. Metathese unter ähnlichen Bedingungen ergab **3b** und **3c**, mit drei 15- und 17-gliedrigen Ringen, in Ausbeuten von 73 und 81%. Die Massenspektren zeigten die Molekülionenpeaks, aber keine höheren Spezies. Wie die große Zahl von ³¹P-NMR-Signalen belegt, resultieren jedoch *E*- und *Z*-konfigurierte C=C-Bindungen. Bei Verwendung des Grubbs-Katalysators der zweiten Generation^[15] änderte sich die Ausbeute an **3c** nicht, die von **3a** erhöhte sich aber auf 76%. Die Hydrierungen von **3b** und **3c** ergaben **4b** und **4c** in Ausbeuten von 86 und 79%. Interessanterweise folgen die Frequenzen der ν_{CO} -Schwingung von **4a–c** einem eindeutigen Trend (1841, 1853, 1861 cm⁻¹).

Prismen von **4c** wurden gezüchtet, und

die Kristallstruktur wurde gelöst (siehe Hintergrundinformationen). Ansichten der Molekülstruktur sind in Abbildung 1 gezeigt. Die Substituenten an P1 und P1a sind gestaffelt angeordnet wie in **E**, und eine kristallographische *C*₂-Achse, die zwei der 17-gliedrigen Ringe ineinander überführt, verläuft durch die Fe-C1-O1-Linie. Die Bindungslängen und -winkel um das Eisenzentrum entsprechen den üblichen Werten. Die räumlichen Modelle lassen jedoch vermuten, dass die {Fe(CO)₃}-Einheit genug Platz hat, um innerhalb der drei P(CH₂)₁₄P-Speichen zu rotieren. Diesbezüglich ist es sinnvoll, die Fe-O-Abstände (2.93 Å) mit den Abständen von Fe zu den am weitesten entfernten C-Atomen der Makrocyclen (7.86–6.64 Å) zu vergleichen. Addiert man den Van-der-Waals-Radius von Sauerstoff zu den Fe-O-Abständen und subtrahiert den von Kohlenstoff von den Fe-C-Abständen, verbleibt immer noch ein beträchtlicher Freiraum (4.45 Å gegenüber 6.10–4.94 Å). Die Moleküle ordnen sich in Schichten mit vertical ausgerichteten P-Fe-P-Achsen an. Die Moleküle einer Schicht sind in beiden Dimensionen gegenüber den Molekülen der Nachbarschicht versetzt.

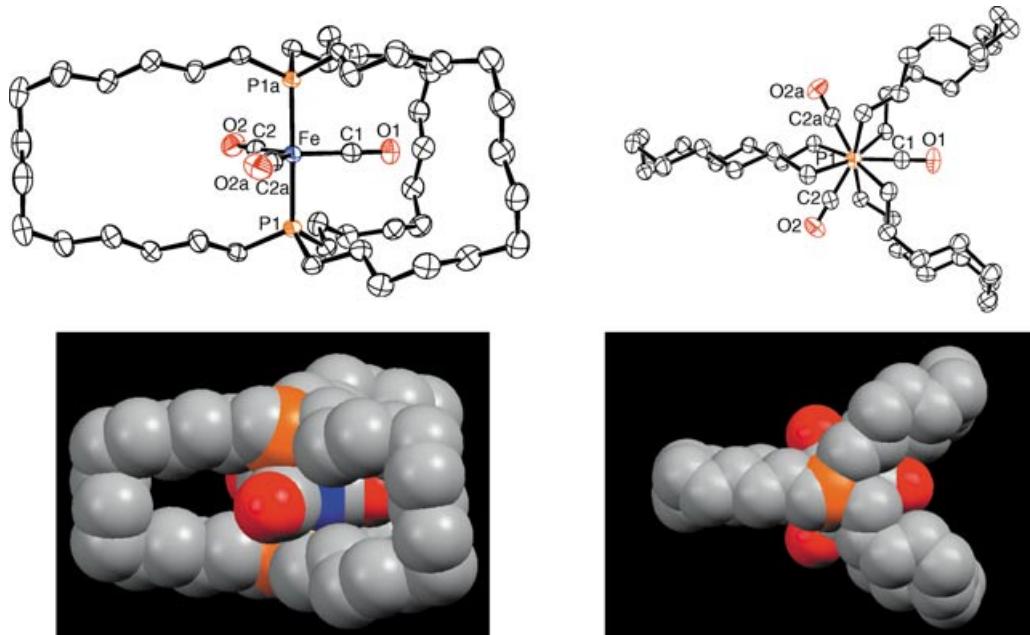
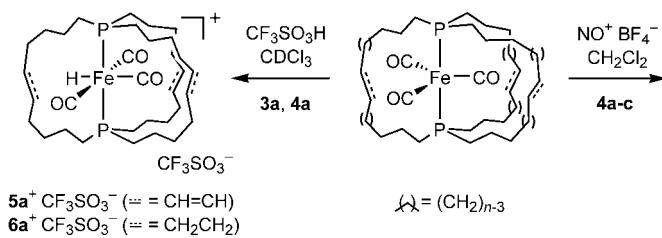


Abbildung 1. ORTEP-Plots (oben) und Kalottenmodelle (unten) der Struktur von **4c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-C1 1.761(3), Fe-C2 1.764(2), Fe-P1 2.2056(5), C1-O1 1.162(3), C2-O2 1.164(3); Fe-C1-O1 180.000(1), Fe-C2-O2 179.3(2), C1-Fe-C2 118.99(7), C2-Fe-C2a 122.02(14), C1-Fe-P1 90.565(17), C2-Fe-P1 90.32(6), P1-Fe-P1a 178.87(3).

Die Verbindungen **3a** und **4a–c** sind zu symmetrisch, um die Rotationsfrequenz der $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ -Einheit durch konventionelle NMR-Techniken in Lösung detektieren zu können. Deshalb wurde versucht, weniger symmetrische Derivate zu erzeugen. Wie in Schema 3 gezeigt ist, wurden **3a** und **4a** in



Schema 3. Symmetrized reduction of gyroscopic molecules.

CDCl_3 in einem NMR-Röhrchen mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ versetzt. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen bei ähnlichen Komplexen^[12] entstehen quantitativ die kationischen Eisenhydrido-Komplexe **5a⁺·CF₃SO₃⁻** und **6a⁺·CF₃SO₃⁻**, wie die charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Signale belegen ($\delta = -9.41$ und -9.42 ppm, t, $J_{\text{HP}} = 21.4$ und 21.8 Hz). Die bei Raumtemperatur aufgenommenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigen zwei Signalsätze (2:1) für das Fragment $\{\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{C}\}$, was auf einen langsamen Austausch bei jedem denkbaren Prozess, der zu äquivalenten Brücken führt (z.B. $\{\text{HFe}(\text{CO})_3\}$ -Rotation), hindeutet.

Im nächsten Schritt haben wir je einen der Carbonyl-Liganden in **4a–c** durch einen Liganden mit ähnlicher Größe ersetzt. Wie in Schema 3 gezeigt ist, ergaben die Reaktionen mit $\text{NO}^+\text{·BF}_4^-$ die isoelektronischen und isosterischen Dicarbonylnitrosylkationen **7a–c⁺·BF₄⁻** in Ausbeuten zwischen 98 und 81%.^[13] Auch wenn viele ähnlich reagierende $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ -Spezies bekannt sind,^[16] ist es aus mechanistischer Sicht bemerkenswert, dass die Substitution durch die drei Methylenbrücken nicht behindert wird. Die IR-Spektren von **7a–c⁺·BF₄⁻** zeigen zwei ν_{CO} -Banden ($2023\text{--}2030\text{ cm}^{-1}$, m, $1953\text{--}1965\text{ cm}^{-1}$, s) und eine ν_{NO} -Bande ($1752\text{--}1764\text{ cm}^{-1}$, s). Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **7a,b⁺·BF₄⁻** zeigen zwei Signalsätze (2:1) für die $\{\text{P}(\text{CH}_2)_{n+1}\}$ -Einheiten, während das Spektrum von **7c⁺·BF₄⁻** nur einen Satz aufweist. Dies deutet darauf hin, dass – wie aufgrund der Struktur von **4c** im Kristall erwartet – bei Raumtemperatur die Rotation von $\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})\}^+$ auf der NMR-Zeitskala bei **7c⁺·BF₄⁻** schnell ist, bei **7a,b⁺·BF₄⁻** jedoch langsam. Hierbei muss betont werden, dass beide Phosphoratome von **7c⁺·BF₄⁻** nach wie vor mit den Kohlenstoffkernen $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und CO koppeln, was einen denkbaren dissoziativen Mechanismus, der die Brücken ebenfalls äquilibrieren könnte, ausschließt.

Das dynamische Verhalten von **7a–c⁺·BF₄⁻** wurde mit $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie durch Hoch- und Tieftemperatursmessungen untersucht. Eine Lösung von **7c⁺·BF₄⁻** in CDFCl_2 wurde von -10 bis -80°C abgekühlt. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale von $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ blieben praktisch konstant, während sich die Signale der anderen Methylenkohlenstoffkerne änderten. Das Signal der Einheit

PCH_2CH_2 zeigte eine gut definierte Dekoaleszenz, was eine Spektrensimulation und Linienformanalyse ermöglichte. Daraus wurden für die $\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})\}^+$ -Rotation Werte von $\Delta H^\ddagger = 9.5\text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -6.5\text{ eu}$ abgeleitet. Falls CO- oder NO-Dissoziation nötig wären, um die Brücken äquivalent zu machen, wäre ein großer positiver ΔS^\ddagger -Wert zu erwarten gewesen. Zuletzt wurde eine Lösung von **7b⁺·BF₄⁻** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ von 25°C auf 100°C erhitzt. Obwohl offensichtlich Koaleszenz eintrat, waren quantitative Analysen nicht möglich, weil die Signale, wahrscheinlich wegen Spuren von Zersetzungsprodukten, ohnehin verbreitert waren.

Zusammengefasst haben wir eine einfache Synthese für eine Klasse von Molekülen entwickelt, die die

Symmetrie, Konnektivität und Rotatorfunktion eines Spielzeugkreisels wiedergeben. Der Stator besteht aus drei Speichen, die die Enden der Gyroskopachse überspannen. Ihre Längen können im Hinblick auf die Rotationsbarriere des Rotators justiert werden. Die innere rotierende Einheit besteht entweder aus einer $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ - oder einer isoelektronischen und isosterischen $\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})\}^+$ -Gruppe. Die $\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})\}^+$ -Gruppe führt ein Dipolmoment ein, das es eventuell ermöglicht, die Rotation in nur eine Richtung zu lenken. Das Idealziel eines reibungslosen Gyroskops ist bei den vorliegenden Systemen allerdings noch nicht verwirklicht, hierzu werden andere Strukturen benötigt.

Die Titelverbindungen können als eine besondere Klasse von Cryptaten angesehen werden.^[17] Durch Entfernen der $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ -Fragmente aus **4a–c** (ein bekannter Reaktionstyp) entstünden bicyclische Brückenkopfphosphane mit *in,in*-Isomerie. Solche Spezies sind ungewöhnlich und normalerweise nur durch vielstufige Synthesen oder in geringen Ausbeuten zugänglich.^[18] Wichtig ist, dass eine ähnliche Methode auch zur Synthese von zweispeichigen Gyroskopmolekülen angewendet werden kann.^[10,19] Diese sowie weitere Eigenschaften der hier behandelten Komplexe werden an anderer Stelle veröffentlicht werden. Schließlich erweitern die bei diesen Studien gewonnenen Einblicke in das Design von Gyroskopen den Anwendungsbereich der Alkenmetathese zur Synthese metallorganischer und anorganischer Verbindungen.^[20]

Eingegangen am 1. Mai 2004

Online veröffentlicht am August 27, 2004

Stichwörter: Alkenmetathese · Eisen · Nitrosyl-Liganden · Phosphan-Liganden · Ringschluss-Metathese

[1] a) J. Vacek, J. Michl, *New J. Chem.* **1997**, 21, 1259; b) X. Zheng, M. E. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Magnera, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4540, zit. Lit.

[2] T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10662.

[3] a) Z. Dominguez, H. Dang, J. M. Strouse, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7719; b) Z. Dominguez, T.-A. Khuong, H. Dang, C. N. Sanrame, J. E. Nuñez, M. A. Garcia-

- Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8827; c) C. E. Godinez, G. Zepeda, C. J. Mortko, H. Dang, M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1652.
- [4] C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1513.
- [5] Beispiele für molekulare Rotoren mit kovalent gebundenen Achsen: a) T. R. Kelly, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 514; b) R. A. van Delden, J. H. Hurenkamp, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2845, zit. Lit.; c) H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5091; d) M. F. Hawthorne, J. I. Zink, J. M. Skelton, M. J. Bayer, C. Liu, E. Livshits, R. Baer, D. Neuhauser, *Science* **2004**, *303*, 1849.
- [6] Neuere Übersicht über molekulare Motoren: C. P. Mandl, B. König, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1622.
- [7] P. Kaszynski, A. C. Friedli, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 601.
- [8] Moores „molekulare Drehkreuze“, die aus einer $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_2-\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse und einem Stator mit zwei Speichen bestehen,^[2] erfüllen beinahe diese Kriterien. Das Anbringen oder Entfernen zweier *tert*-Butylgruppen am Stator würde zusammen mit einer rotierenden C_6H_4 -Einheit, die gewünschte D_{2h} -Symmetrie liefern.
- [9] a) J. Ruwwe, J. M. Martín-Alvarez, C. R. Horn, E. B. Bauer, S. Szafer, T. Lis, F. Hampel, P. C. Cagle, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3931; b) E. B. Bauer, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2003**, *22*, 5567; c) T. Shima, E. B. Bauer, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Dalton Trans.* **2004**, 1012.
- [10] E. B. Bauer, T. Shima, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Erlangen-Nürnberg.
- [11] Die Phosphane **1a–c** wurden in Ausbeuten zwischen 87 und 56% durch Reaktion der Grignard-Verbindungen $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ (synthetisiert ausgehend von den einfach erhältlichen Alkylbromiden) mit PCl_3 hergestellt. Die spektroskopischen Eigenschaften ähneln denen der bereits beschriebenen homologen Verbindungen $\text{PhP}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2)_2$.^[9c]
- [12] J. R. Sowa, Jr., V. Zanotti, G. Facchin, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9185.
- [13] Ergebnisse der NMR- (^1H , ^{13}C , ^{31}P), IR- und MS-Experimente sowie der Elementaranalyse befinden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC237814 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Die *E*-Konfiguration der $\text{C}=\text{C}$ -Einheiten wird durch Analogieschluss zu den bei Ringschluss-Metathesen anderer Komplexe mit *trans*- $\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen bewiesenen Konfigurationen angenommen (z.B. **A** → **B**).^[9a,c]
- [15] $[\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{H}_2\text{IMes})(\text{PCy}_3)(\text{Cl})_2]$; H_2IMes = 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden.
- [16] B. F. G. Johnson, J. A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1268.
- [17] Konzeptionell verwandte Systeme: a) V. J. Catalano, B. L. Bennett, R. L. Yson, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10056; b) V. J. Catalano, B. L. Bennett, M. A. Malwitz, R. L. Yson, H. M. Kar, S. Muratidis, S. J. Horner, *Comments Inorg. Chem.* **2003**, *24*, 39.
- [18] a) I. Bauer, O. Rademacher, M. Gruner, W. D. Habicher, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3043; b) R. W. Alder, D. Read, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2879.
- [19] Ein interessantes Molekül, das durch Alkenmetathese eines *trans*-Bis(pyridin)dichloropalladium-Komplexes hergestellt wurde und als Vorstufe einer solchen Molekülklasse betrachtet werden kann, ist beschrieben: P. L. Ng, J. N. Lambert, *Synlett* **1999**, 1749. Eine Rotation der PdCl_2 -Einheit ist bei diesem Molekül durch die Ringgröße ausgeschlossen.
- [20] a) Übersicht: E. B. Bauer, J. A. Gladysz in *Handbook of Metathesis*, Vol. 2 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, New York, **2003**, S. 403; b) V. Martinez, J.-C. Blais, D. Astruc, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4366.