

Olefinmethathese

Metallcarbene mit niedriger Oxidationsstufe als Initiatoren für Olefinmetathesen und verwandte Reaktionen

Thomas J. Katz*

Stichwörter:

Alkene · Alkine · Enine · Initiatoren · Metathesen

Vor 24 Jahren wurden Experimente mit Tantalcarbenen durchgeführt, aus deren Ergebnissen die häufig zitierte Hypothese abgeleitet wurde, dass Metalle (außer Ruthenium) ihre maximale Oxidationsstufe aufweisen müssen, damit ihre Carbenderivate Olefinmetathesen auslösen können. Diese Hypothese berechtigt zu der Annahme, dass nur Molybdän- und Wolframcarbene mit hoher Oxidationsstufe wirksame Initiatoren sind. Sie legt auch nahe, dass die schon früher als Initiatoren für Olefinmetathesen und verwandte Reaktionen entdeckten Fischer-Wolframcarbene oxidiert werden müssen, bevor sie wirksam werden können. Die neueren Initiatoren sind als „wohldefiniert“, die älteren als „undefiniert“ bezeichnet worden. Entspricht das den Fakten?

1. Einleitung

Eine Reihe von 1976 und 1977 publizierten Experimenten zeigte zum ersten Mal, dass es möglich ist, mit isolierbaren Metallcarbenen Olefinmetathesen auszulösen.^[1] Mit kleinen Mengen von Pentacarbonyl(diphenylmethylen)wolfram (**1**, Schema 1), zuvor durch Casey und Burkhardt synthetisiert^[2] und damals das reaktivste bekannte Metallcarben,^[3] wurden bei Temperaturen zwischen 25 und 40°C die Metathesen vielfältiger Alkene initiiert: Cycloalkene (Cyclobuten, -pen-ten, -hepten und -octen und Norbornen),^[1c] monosubstituierte

Cycloalkene (1-Methylcyclobuten und 1-Methyl-*trans*-cycloocten sowie später 2-Methylnorbornen und 1-Tri-methylsilylcyclobuten),^[1b,e,4] 1,1-disubstituierte Ethene (2-Methyl-1-penten, 2-Methyl-1-hepten)^[1a] sowie *cis*- und *trans*-2-Pentene.^[1f]

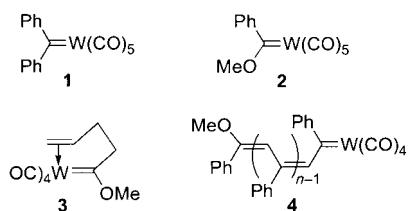
Im Jahr 1980 wurden auch Polymerisationen von Acetylenen mit **1** ausgelöst.^[5] Dies war der erste Hinweis auf Acetylen-Polymerisationen durch isolierbare Metallcarbene. 1985 wurden erstmals Enin-Umlagerungen [oder Enin-Metathesen, Gl. (1)] durchgeführt; diese Reaktionen wurden ebenfalls durch **1** ausgelöst.^[6]



Auch das weniger reaktive Pentacarbonyl(methoxyphenylmethylen)wolfram (**2**), das erste isolierte und charakterisierte Metallcarben (E. O. Fischer und Maasböl, 1964),^[7] löst Acetylen-Polymerisationen^[5], Enin-Umlagerungen^[6a] und Metathesen gespannter Olefine aus.^[1d]

Verglichen mit den zuvor als Initiatoren eingesetzten Mischungen^[8] weisen diese Metallcarbene zwei bedeutende Vorteile auf: 1) die Vermeidung säurekatalysierter Nebenreaktionen, an denen frühere Versuche zur Umwandlung 1,1-disubstituierter Ethene scheiterten,^[1a,b,e] und 2) eine einzigartig hohe Stereoselektivität bei der Retention der Konfiguration der Doppelbindung, sowohl in Metathesen nichtsubstituierter^[1c,d,f,g] und monosubstituierter Olefine,^[1b,e,4] als auch bei der Bildung von *cis*-Alkenen in Enin-Umlagerungen.^[6a,9]

Trotz dieser Ergebnisse legen einige jüngere Veröffentlichungen nahe, Carbenderivate früher Übergangsmetalle



Schema 1. Wolframcarben-Initiatoren für Olefinmetathesen.

[*] Prof. T. J. Katz
Department of Chemistry
Columbia University
New York, NY 10027 (USA)
Fax: (+1) 212-932-1289
E-mail: tjk1@columbia.edu

führten nur dann zu Olefinmetathesen, wenn das Metall in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliege.^[10,11] Die Metallatome in den besten heute eingesetzten Wolfram- und Molybdäncarben-Initiatoren^[12] (aber nicht in den noch wirksameren Rutheniumcarbenen!^[12]) weisen genau diese Oxidationsstufen auf. Daher wurde vermutet, Fischer-Wolframcarbene könnten nur dann Olefinmetathesen bewirken, wenn sie zuvor zu undefinierten Verbindungen mit hoher Oxidationsstufe oxidiert wurden.^[10a,13] Die Ausgangsverbindungen selbst, so wurde geäußert^[10a,b,f,14] oder impliziert,^[15,16] seien unwirksam. Daraus folge, dass Tantalcarbene der höchsten Oxidationsstufe^[14c,17] und Wolfram-Oxo-Derivate^[14c,18] die ersten Metallcarbene waren, die unmittelbar produktive Olefinmetathesen initiierten. Diese Behauptungen sind häufig wiederholt,^[10,13,14,16b] aber nie geprüft worden. Ich präsentiere daher in diesem Kurzaufsatz 1) Experimente, die die Auslösung von Olefinmetathesen, Acetylen-Polymerisationen und Enin-Umlagerungen durch Fischer-Wolframcarbene belegen, 2) Beweise für die Reaktionsmechanismen, 3) Beweise für die Identität wohldefinierter Initiatoren und 4) mögliche Vorteile von Metallcarbenen mit niedrigen Oxidationsstufen als Initiatoren.

2. Fischer-Wolframcarbene

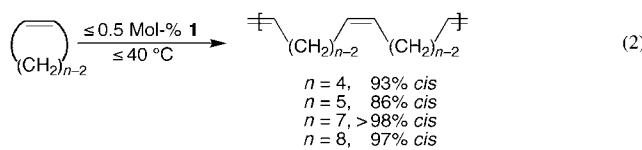
2.1. Olefinmetathesen durch Pentacarbonyl(diphenylmethylen)wolfram

Da jüngst eine Übersicht zu durch Fischer-Metallcarbene ausgelösten Olefinmetathesen, Acetylen-Polymerisationen und Enin-Umlagerungen erschienen ist,^[1g] gebe ich hier nur einige Hinweise. Etwa 3 M Lösungen von Cyclobutenen, -pentenen, -heptenen und -octenen in Toluol oder Benzol ergaben bei 25–41 °C mit 0.002–0.005 Äquivalenten **1** binnen 14–36 h die entsprechenden Polyalkenamere mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 53% [Gleichung (2)].^[1b] Die zahlenmittleren Molekulargewichte (\bar{M}_n) der Polymere betrugen $(1.8 \pm 0.4) \times 10^5$ und die gewichtsmittleren Molekulargewichte (\bar{M}_w) lagen zwischen 3.5×10^5 und 14×10^5 . Für das gespannte Alken Norbornen reichte 1/1700 Äquivalent an Initiator; nach 18 h bei 25 °C betrug die Ausbeute an Polymer 91% ($\bar{M}_n = 3.3 \times 10^5$ und $\bar{M}_w = 8.5 \times 10^5$).^[1b,19] Der Durchsatz pro Initiatormolekül betrug also 1500 bei Norbornen und 100–200 bei den anderen Cycloalkenen. Die Metathesen sind



Thomas J. Katz wurde in Prag geboren. Er erhielt 1956 in Wisconsin bei E. E. van Tamelen den Bachelortitel und promovierte 1959 in Harvard unter Anleitung von R. B. Woodward. Seitdem hat er an der Columbia University neuartige Strukturen (10 π -aromatische Anionen, Benzvalen, Prisman, Pentaalkylphosphorane, Helicene), Reaktionen (Rhodium-katalysierte Cycloadditionen, Enin-Metathesen) und präparative und mechanistische Verfahren (auf den Gebieten Photocyclisierung, Isotopeneffekte, Olefinmetathese und Enantiodifferenzierung) untersucht.

keinesfalls, wie manchmal behauptet wird,^[10a,c,14d] auf gespannte Olefine beschränkt.



2.1.1. Vorteile von Fischer-Metallcarbenen für Olefinmetathesen

Fischer-Metallcarbene vermitteln nicht nur Olefinmetathesen, sondern können sogar, wie die Polymerisation von Cyclohepten zeigt, klassische Initiatorgemische oder $[\text{W}(\text{CHtBu})(\text{NC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)(\text{OrBu})_2]$ übertreffen: Das Fischer-Wolframcarben lieferte in 66% Ausbeute das *cis*-Polyheptenamer ($>98\% \text{ cis}$), die klassische Mischung $\text{WCl}_6/\text{Et}_2\text{AlCl}$ brachte es nur auf 18% Produkt (91% *trans*),^[20] und $[\text{W}(\text{CHtBu})(\text{NAr})(\text{OrBu})_2]$ ergab gar kein Produkt.^[21]

Durch Fischer-Wolframcarbene ausgelöste Reaktionen [Gleichung (2)] verlaufen bemerkenswert stereospezifisch. Die Doppelbindungen in den Metatheseprodukten weisen überwiegend *cis*-Konfiguration auf ($95 \pm 2\%$ gemäß IR- und $93 \pm 6\%$ gemäß ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunden). Abbildung 1 gibt ein Spektrum aus einer dieser Untersu-

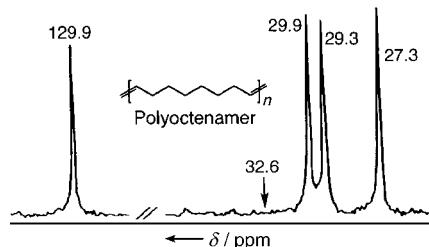


Abbildung 1. ^{13}C -NMR-Spektrum (25 MHz, CDCl_3) einer Lösung von gemäß Gleichung (2) synthetisiertem Polyoctenamer.

chungen wieder. Es tritt kein ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 32.6$ ppm auf, wie es für *trans*-Doppelbindungen zu erwarten wäre.^[1b,21] Auch die Doppelbindungen von aus *cis*-2-Penten entstandenem 2-Buten und 3-Hexen weisen fast ausschließlich *cis*-Konfiguration auf (97% bzw. 95% *cis*); aus *trans*-2-Penten wurden Produkte mit 73% bzw. 83% *trans*-Konfiguration erhalten.^[1f] In dem Polymer, das quantitativ aus Bicyclo[4.2.0]oct-7-en gebildet wird, sind 85% der Doppelbindungen *cis*-konfiguriert.^[22] Derartige Stereoselektivitäten sind außergewöhnlich. Sie wurden mit klassischen Initiatoren nur in Einzelfällen bei Metathesen mit Norbornen^[8a,23] und anderen Cycloalkenen,^[8a,24,25] mit einem Wolfram(vi)-Carben bei der Metathese von 2-Penten^[26,27] und mit einem anderen bei der Metathese von 2,3-Di(methoxycarbonyl)norbornadien erhalten.^[28] Sowohl die Rutheniumcarbene von Grubbs et al.^[29] als auch, mit einer Ausnahme,^[21] die Wolframcarbene von Schrock et al.^[21,30] erzielten solche Selektivitäten ausschließlich mit Norbornen.^[31]

Pentacarbonyl(diphenylmethylen)wolfram (**1**) initiiert auch Metathesen substituierter gespannter Cycloalkene. In Gegenwart von 2 Mol-% **1** reagierte 1-Trimethylsilylcyclobu-

ten bei 39 °C in 80 % Ausbeute zu einem Metathesepolymer, das innerhalb der Nachweisgrenze der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung (ca. 4 %) ausschließlich mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung (streng alternierend) und ausschließlich mit *E*-Konfiguration („*cis*“) vorliegt.^[4] Auch aus 1-Methyl-*trans*-cycloocten^[1e] und 2-Methylnorbornen^[4] entstehen streng alternierende Polymere mit $76 \pm 1\%$ *E*- bzw. ca. 60 % *Z*-konfigurierten Doppelbindungen. 1-Methylcyclobuten,^[1b] das erste erfolgreich durch Metathese polymerisierte substituierte Cycloalken, lieferte quantitativ *Z*-„Polyisopren“ (86 % *Z*), in dem 90 % der Einheiten alternierten.^[32] Das Carben **1** bewirkt auch den Austausch von Methylengruppen zwischen 2-Methyl-1-hepten und 2-Methyl-1-penten.^[1f] Keine dieser Metathesen mit substituierten Alkenen war zuvor möglich, da alle bekannten Initiatoren Gemische waren, die starke Säuren enthielten. Aus den Alkenen entstanden daher tertiäre Carbokationen und daraus andere Produkte.^[1a,b]

2.2. Olefinmetathesen mit anderen Fischer-Wolframcarbenen

Weniger reaktive Fischer-Metallcarbene als **1**, die bei gewöhnlichen Olefinen keine Metathesen auslösen, können dies bei Olefinen, die gespannt sind.^[1d,4,33,34] Beispielsweise bewirken 0.5 Mol-% **2** bei 50 °C die Umsetzung von Cyclobuten zum *cis*-Polybutenamer (60 % Ausbeute, 90 % *cis*) und auch die Reaktionen von weiteren Cyclobutenderivaten und Norbornen. Letzterer ergab unter Verwendung von 8×10^{-7} Äquivalenten eines verwandten Initiators ein Polynorboronamer (75 % *cis*, 21 % Ausbeute) mit $[\eta]$ (Benzol, 30 °C) = 3.52 dl g⁻¹.^[4]

2.3. Acetylen-Polymerisationen

In Mengen von 1–2 Mol-% initiieren beide Carbenkomplexe, **1** und **2**, die Polymerisation von Acetylenen.^[4,5,9,35] Nach 1–2 Tagen bei 50 °C betrug die mittlere Ausbeute an Polymeren für Phenyl-, Methyl-, *n*-Butyl- und *tert*-Butylacetylen 46 ± 18 %, die zahlenmittleren Molekulargewichte lagen meist bei $\bar{M}_n \approx 10^4$.^[5] Der Initiator **2** lieferte Poly(*tert*-butylacetylen) mit 82 ± 1 % (^{13}C -NMR-Analyse) und Poly(phenylacetylen) mit 75 ± 10 % (IR-Analyse) *E*-Konfiguration.^[4,9] Die Polymerisationen verlaufen langsam, nach ihren NMR-Spektren zu urteilen sind die Produkte aber bemerkenswert rein.^[4,5,9] Andere Fischer-Wolframcarbene (z. B. **3**) sind bei der Polymerisation von Acetylenen sogar noch reaktiver.^[36,37]

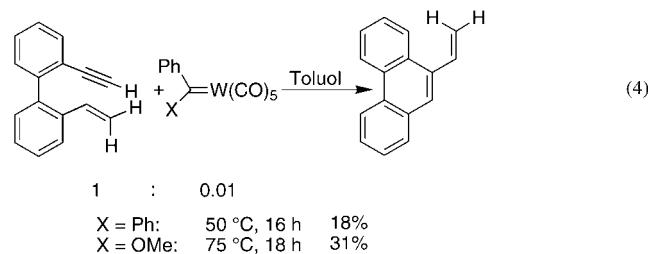
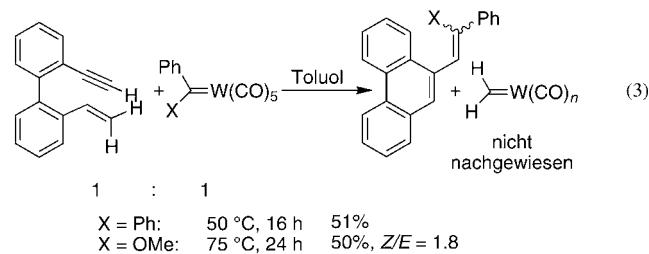
2.3.1. Vorteile von Fischer-Metallcarbenen für Acetylen-Polymerisationen

Von jüngst synthetisierten Metallcarbenen polymerisiert $[\text{Ru}(\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2]$ Acetylen nicht,^[38] und Derivate von $[\text{Mo}(\text{CHR})(\text{NR}^{\prime})_2(\text{OR}^{\prime})_2]$ sind nur in wenigen Fällen aktiv. Letztere versagen z. B. bei *tert*-Butylacetylen.^[39] Bei erfolgreichen Umsetzungen^[38,40] wurden entweder etwa 1–2 Mol-% – wie schon vor 24 Jahren bei den Fischer-Metallcarbenen – oder sehr viel größere Mengen Initiator eingesetzt.

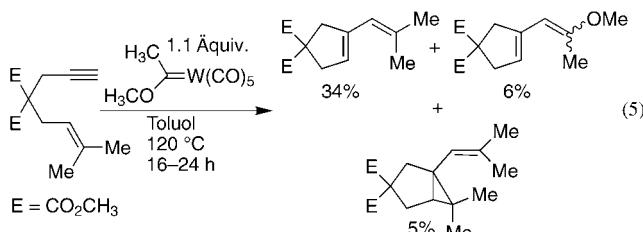
2.4. Enin-Metathesen

Masuda et al.^[41] vermuteten als erste, der Mechanismus der Polymerisation von Acetylen ähnele demjenigen der Olefinmetathese: Vereinfacht gesagt wird dabei ein Metallcarben an Acetylen addiert und aus dem entstehenden Metallacyclobuten wieder eliminiert. Wenn das zutrifft, sollte das Produkt der Umsetzung von **2** mit *n* Molekülen Phenylacetylen eine Struktur wie **4** aufweisen. Bei der Polymerisation wird ein stabilisierender Substituent,^[42] die Methoxygruppe, vom Carbenzentrum abgespalten. Dies legt nahe, dass, während **2** die Metathesen ungespannter Alkene wie 2-Penten oder Cyclopenten nicht initiiert, dies mit **4**, dem Produkt der Reaktion von **2** mit Phenylacetylen, wegen seiner Ähnlichkeit mit **1** aber doch gelingen könnte. Und in der Tat laufen bei Zusatz kleiner Mengen Phenylacetylen zu einer Mischung aus **2** und einem Alken wie 2-Penten oder Cyclopenten Metathesen ab,^[43] die ohne Phenylacetylen nicht beobachtet werden.^[44] Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten niedrig sind, führt zweifellos die Zugabe des Acetylen zum Einsetzen der Reaktionen. Außerdem ist die hohe Stereospezifität bemerkenswert. Werden Mischungen aus **2** und Phenylacetylen mit Alkenen umgesetzt, so weisen die Doppelbindungen der Produkte die ungewöhnliche *cis*-Konfiguration auf: 97 ± 1 % *cis* mit Cyclohepten, 94 ± 1 % *cis* mit Cycloocten, 95 ± 0.7 % *cis* mit 2-Penten und 66 % ± 8 % *cis* mit Cyclopenten.

Diesen Experimenten ähnlich sind solche, bei denen ein Alken mit dem Acetylen verknüpft ist.^[6] Ein Beispiel liegt in Gleichung (3) vor. Die Alkin-Polymerisation wird hier durch die Alken-Einheit nach nur einem Zyklus abgebrochen. Hier wurde nur das Phenanthren-Derivat als Produkt nachgewiesen, doch geben andere Experimente, in denen nur kleine Mengen Diphenyl- oder Methoxyphenylmethylene wolfram eingesetzt wurden, Hinweise auf das zweite Produkt, die Methylenwolfram-Verbindung. Diese kann dann mit Diphenyl- oder Methoxyphenylmethylene wolfram um das Enin konkurrieren; das Ergebnis ist die Enin-Umlagerung [Gl. (4)].^[6]



In zahlreichen Experimenten [eines ist in Gleichung (5) gezeigt]^[45] wurden aliphatische Enine mit Fischer-Carbenen von Wolfram, Chrom, Molybdän und Mangan umgesetzt.^[46a-c] Es entstanden analoge Produkte wie in den Gleichungen (3) und (4); überdies wurden Cyclopropane nachgewiesen, die zweifellos auf einem verwandten Reaktionspfad entstehen (siehe Abschnitt 2.5).



2.4.1. Vorteile von Fischer-Metallcarbenen für Enin-Metathesen

Diese Versuche sind bedeutsam, nicht nur, weil sie Metallcarben-vermittelte Enin-Metathesen belegen,^[46b,c,d] sondern auch, weil sie zeigen, dass bei der Reaktion hoch stereoselektiv das *Z*-Alken entsteht. Wird eines der Methylen-Wasserstoffatome des Ausgangsstoffs in Gleichung (4) gegen eine Methylgruppe ausgetauscht, so weist die Propylen-Einheit im Produkt *cis*-Konfiguration auf (95 % *cis* mit **1**, 78 % *cis* mit **2**).^[6] Für die Umwandlung vom Metallacyclobuten zum Metallbutadien lässt das auf den in Gleichung (6) skizzierten Mechanismus schließen.



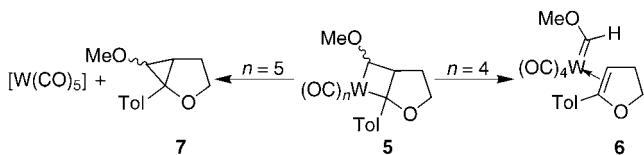
Dagegen scheint bisher nur ein Beispiel einer Enin-Metathese bekannt zu sein, die durch ein Wolfram- oder Molybdäncarben mit hoher Oxidationsstufe vermittelt wird,^[47] und einige Experimente scheiterten.^[47] Rutheniumcarbene mit niedriger Oxidationsstufe sind erfolgreich eingesetzt worden, liefern aber gewöhnlich Gemische aus *E*- und *Z*-Isomeren.^[46d] In Gegenwart eines Rutheniumcarbens und Ethen entstehen aus einigen Alkenen ausschließlich oder hauptsächlich *E*-Isomere,^[46d,48] nahezu reine *Z*-Isomere wurden von allen Metallcarben-Initiatoren nur mit Fischer-Wolframcarbenen erhalten. Der klassische Olefinmetathese-Initiator MoCl_5 zusammen mit Ph_4Sn liefert allerdings ebenfalls *Z*-Isomere.^[6b]

2.5. Beweise für die Reaktionsmechanismen

Beim Kochen in Benzol spaltet das Fischer-Wolframcarben $[(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)(\text{MeO})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5]$ unter Bildung von **3** CO ab;^[49] verwandte Verbindungen reagieren ähnlich.^[50] In eleganten Untersuchungen wiesen Casey et al. nach, dass diese CO-Abspaltung für die Bildung von Metathese-Produkten entscheidend ist.^[51] Unterbleibt die Abspal-

tung, so können Cyclopropane entstehen, eine Metathese tritt aber nicht ein (Schema 2): Die koordinativ gesättigte Verbindung **6** kann aus **5** nur dann entstehen, wenn vier CO-Liganden an das Wolframatom koordiniert sind. Sind fünf CO-Liganden gebunden, so entstehen **7** und $[\text{W}(\text{CO})_5]$, die Bildung einer zu **6** analogen Verbindung ist dagegen nicht möglich.

Der Beweis dafür war die Beobachtung, dass die Reaktion der *cis*- und *trans*-Isomere von $[(\text{MeOCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})(p\text{-Tolyl})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5]$ in Benzol bei 22 °C nach einer Induktionsphase autokatalytisch abläuft und hauptsächlich 2-*p*-Tolyl-4,5-dihydrofuran liefert. In Gegenwart mindestens äquimolarer Mengen von Liganden wie PPh_3 oder CH_3CN weist die Reaktion dagegen eine Kinetik erster Ordnung auf und führt ausschließlich zu **7**. Das Produkt **6** entsteht also nur, wenn zuvor eine ausreichende Menge einer koordinativ ungesättigten Wolframverbindung gebildet wurde, die ein CO-Molekül aus dem Metallcarben-Reaktant abspalten kann. Koordiniert diese Wolframverbindung jedoch den zugesetzten Liganden, so entsteht kein Dihydrofuran und eine Autokatalyse tritt nicht ein. Die Resultate weiterer Experimente^[50b,52] und das ^1H -NMR-spektroskopisch erwiesene Vorliegen des Analogons von **3**^[51] stützen diese Folgerungen. Casey et al. wiesen auf die Übereinstimmung zwischen Schema 2 und der frühen

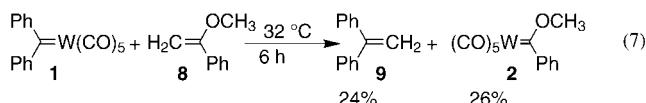


Schema 2. Die Bildung der Produkte **6** und **7** bei der Reaktion eines Wolframcarbens und eines Olefins hängt von der Zahl *n* der Liganden am Metallatom ab. Tol = *p*-Tolyl.

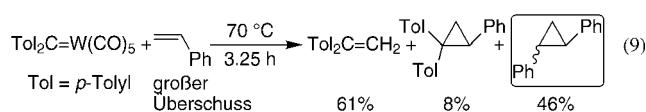
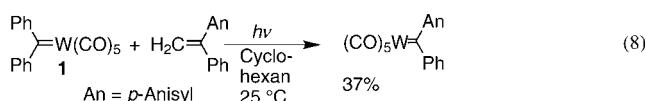
Beobachtung von Fischer und Dötz^[53] hin, der zufolge CO die Bildung von Cyclopropanen auf Kosten der Alken-Produkte begünstigt.^[51] Ein entsprechendes Ergebnis erhielten Casey und Cesa dann auch für **1** und **2**: Die Geschwindigkeit, mit der die Carbonylgruppen gegen isotopenmarkiertes Kohlenmonoxid austauschen, ist für diese Verbindungen vergleichbar mit derjenigen der Metallcarben-induzierten Metathese.^[54]

Ein Experiment von Casey und Burkhardt lieferte entscheidende Anhaltspunkte dafür, dass Fischer-Metallcarbene am entscheidenden Schritt von Olefinmetathesen beteiligt sind [Gl. (7)].^[55] Anschließende Untersuchungen stützten diese Hypothese: **2** [in diesem Fall als Reaktant, nicht als Produkt wie in Gleichung (7)] reagiert mit Vinylaminen zu Pentacarbonyl(aminomethylen)wolfram-Verbindungen,^[56] während mit Ethylvinylether unter einer CO-Atmosphäre oder mit den α,β -ungesättigten Estern Methylcinnamat und Diethylmaleat Cyclopropanderivate entstehen.^[53,57] Ferner reagiert die zu **2** analoge Chromverbindung mit Ethylvinylether oder *N*-Vinylpyrrolidon zu **8**,^[53,58] und **1** ergibt mit anderen Vinyletheren als **8** entweder **9** oder Analoga von **2**.^[55,59,60]

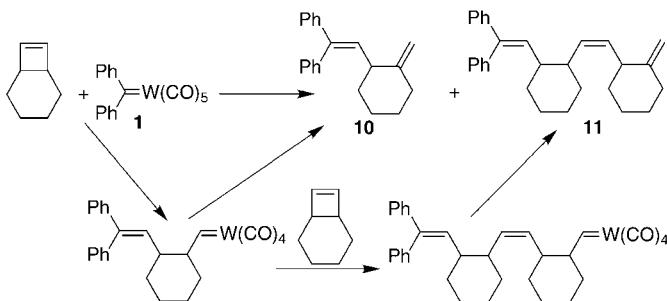
Auch die Bestrahlung von **1** führte zu einer Austauschreaktion [Gleichung (8)].^[62] Wahrscheinlich wird unter diesen



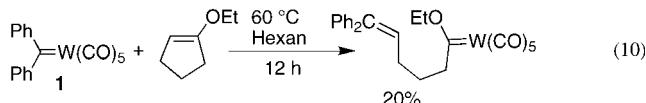
Bedingungen CO abgespalten (analog zum Verhalten von **2** und anderen Fischer-Metallcarbenen).^[50a,61] Diese Reaktionsvariante ist bedeutsam, weil sie ein Metallcarben ohne stabilisierende Alkoxygruppe am Carbenzentrum liefert. Ähnlich wichtig ist die Isolierung der 1,2-Diphenylcyclopropan-Diastereomere bei der Reaktion in Gleichung (9), die auf die Addition eines Benzylidenwolfram-Intermediats an Styrol hinweist.^[63]



Wichtige Indizien für den Mechanismus der Reaktion mit Fischer-Metallcarbenen lieferten Experimente, bei denen Initiator-Fragmente als Endgruppen an einem Ringöffnungs-metathese-Polymer nachgewiesen wurden:^[64] eine Erweiterung des Casey-Burkhardt-Experiments aus Gleichung (7) [siehe Gleichung (10)]^[65,66] sowie die in Schema 3 gezeigte Untersuchung.



Schema 3. Produkte der Reaktion des Wolframcarbens **1** mit einem Olefin, die Fragmente des Metallcarbens enthalten.



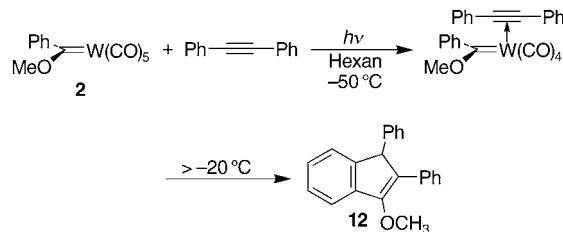
Zwei Produkten dieser Reaktion wurden die Strukturen **10** und **11** zugeschrieben, deren Entstehung auf den wieder-gegebenen Mechanismus schließen lässt.^[22,67] Ferner weisen UV-spektroskopische Befunde darauf hin, dass die durch Diphenylmethylen-carben **1** initiierte Metathese von 1-Methyl-*trans*-cycloocten ein Polymer mit etwa einer (experi-

teller Wert 0.8) Diphenylmethylen-Einheit pro Kette er-gibt.^[1e]

Ähnlich aufschlussreich sind die Ergebnisse der Experi-mente in den Gleichungen (3) und (5) in Abschnitt 2.4, da die endständigen Fragmente Auskunft über den Auslösungsmechanismus von Enin-Metathesen mit Fischer-Wolframcarbenen geben.

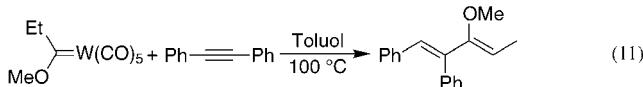
Eine Endgruppenanalyse lieferte auch Indizien für die Hypothese, eine wachsende Polyacetylenkette initiere Olefinmetathesen. Wurden Mischungen aus Phenylacetylen und WCl₆ eingesetzt, um die Polymerisation von Cyclopenten auszulösen, so enthielt das Polypentenamer eine farbige Einheit, deren Größe pro Polymerkette unabhängig vom Zeitpunkt des Kettenabbruchs war. Diese farbige Einheit (vermutlich Polyphenylacetylen) muss also mit dem Anfangs-punkt jeder Polypentenamerkette verknüpft sein.^[68]

Zahlreiche stöchiometrische Reaktionen von Fischer-Metallcarbenen mit Acetylenen – am Bekanntesten ist wohl die Dötz-Reaktion – deuten auf eine Insertion der Carbene in C-C-Mehrfachbindungen hin.^[12b,69] Wir verweisen hier auf die Umsetzung in Schema 4, weil dort eines der bei obigen



Schema 4. Insertion eines Wolframcarbens in Diphenylacetylen.

Untersuchungen eingesetzten Wolframcarbene beteiligt ist.^[61a] Das Inden **12** entsteht nicht nur auf dem angegebenen Weg, sondern auch beim Erhitzen von Mischungen aus **2** und Diphenylacetylen.^[61a] Andere substituierte Acetylene liefern analoge Indene.^[70] Als Erklärung wurde bisher nur die Insertion der Acetylene in die C-W-Doppelbindung vorge-schlagen. Das gleiche gilt für die Umsetzung in Glei-chung (11).^[71]



Die Resultate dieser Untersuchungen zeigen, dass Olefin- und Acetylene in die Kohlenstoff-Metall-Bindungen von Fischer-Metallcarbenen wie **1** und **2** inserieren, höchstwahr-scheinlich nach der Abspaltung eines Liganden vom Metall-atom. Dabei entstehen Metallcarbene, die mit weiteren Olefin- und Acetylen-Molekülen reagieren können. Das führt zu Olefinmetathesen, Acetylen-Polymerisationen, durch Acetylene ausgelösten Olefinmetathesen und Enin-Metathesen.

3. Kritische Anmerkungen zu Experimenten mit Fischer-Metallcarbenen

3.1. Oxidation von Wolframcarbenen

Folgende Gründe lassen die Vermutung^[10a,13] zweifelhaft erscheinen, um die beschriebenen Metathesen zu vermitteln, müssten sich Fischer-Wolframcarbene zunächst in geringem Umfang zu Alkyldenkomplexen mit hoher Oxidationsstufe zersetzen.

- 1) Bei den Experimenten mit **1** und **2** passierten Lösungen der Alkene in Toluol oder Benzol eine Säule mit basischem Aluminiumoxid, wurden entgast und über Calciumhydrid auf einen Kaliumspiegel und dann auf Pentacarbonyl(diphenylmethylen)wolfram destilliert, und dann im Vakuum verschlossen.^[1c] Verwandte Experimente mit **3** wurden ebenfalls im Vakuum ausgeführt.^[33] Die hypothetischen Oxidationen müssten daher abgelaufen sein, ohne dass auch nur geringste Spuren von Oxidationsmitteln vorhanden waren.
- 2) Fischer-Metallcarbene zersetzen sich nicht leicht und werden auch nicht leicht oxidiert, und als Produkte dieser Zersetzung und Oxidationen wurden keine Verbindungen mit nennenswerter Reaktivität nachgewiesen.^[2] Um **1** zu zersetzen, wurde es mehrere Stunden in Heptan (Sdp. 98°C) gekocht; dabei entstanden Tetraphenylethen, Diphenylmethan und Hexacarbonylwolfram. Zwecks Oxidation wurde eine sauerstoffgesättigte Lösung in Ether vier Tage unter einer Sauerstoffatmosphäre gerührt; dabei wurde in 41 % Ausbeute Benzophenon gebildet. Das Methoxyphenylcarben **2** ist viel stabiler.^[72] Laut UV-Spektrum blieb das Wolframcarben **3** unverändert, nachdem es mehr als 20-mal so lange erhitzt worden war, als zu einer vollständigen Metathese von Norbornen notwendig ist.^[33]
- 3) Die Oxidationsstufe von Wolfram ändert sich bei den Umsetzungen in den Gleichungen (7), (8) und (10) ebenso wenig wie bei einer weiteren Reaktion.^[66] Diese Umsetzungen ahmen den Schlüsselschritt der Olefinmetathese durch **1** nach.
- 4) Kein Wolframcarben mit hoher Oxidationsstufe induziert bei Metathesen mit Cycloalkenen eine vergleichbar hohe *cis*-Stereospezifität wie Fischer-Wolframcarbene. Ebenso wenig besitzen sie die Fähigkeit zur Polymerisation von *tert*-Butylacetylen oder zur Metathese von Cyclohepten (siehe die Abschnitte 2.1.1 und 2.3.1).

Es ist daher unwahrscheinlich, dass kleinste Mengen nicht nachgewiesener und nicht spezifizierter oxiderter Verunreinigungen (mit für oxidierte Verbindungen beispiellosen Eigenschaften) aus Fischer-Metallcarbenen entstehen und Olefinmetathesen oder verwandte Reaktionen auslösen. Auch die Annahme, Fischer-Wolframcarbene könnten Olefinmetathesen nicht unterhalten, erscheint befremdlich, sind doch die wirksamsten bekannten Initiatoren – Ruthenium(II)-Carben-Derivate – isoelektronisch mit Molybdän(0).

3.2. Fischer-Wolframcarbene als Kettenträger

Es wurde behauptet, Fischer-Wolframcarbene könnten Metathesen wahrscheinlich nicht unterhalten, da sich $[W(CHPh)(CO)_5]$ oberhalb von -60°C zersetzen und bei Umsetzung mit Olefinen keine Metatheseprodukte liefern würde.^[10a,c] H. Fischer et al. widerlegten den ersten Punkt, indem sie $[W(CHPh)(CO)_5]$ isolierten und bei Raumtemperatur handhabten.^[73] Außerdem gibt es zahlreiche Umsetzungen, die als Kettenreaktionen abzulaufen scheinen, obgleich die Kettenträger nicht isoliert wurden. Der zweite Punkt widerspricht der Behauptung von Casey^[74] (Abschnitt 2.5), das Zwischenprodukt müsse vier Carbonyl-Liganden enthalten, und nicht fünf wie $[W(CHPh)(CO)_5]$.^[75] Ferner ist es unbegründet, Wolframcarbene mit niedriger Oxidationsstufe als Kettenträger bei Olefinmetathesen auszuschließen, da sie bei Enin-Umlagerungen (Abschnitt 2.4) genau diese Funktion zu erfüllen scheinen.

3.3. Charakterisierung von Fischer-Metallcarben-Initiatoren

Es wurde bemängelt, dass Fischer-Metallcarbene die nachstehenden Kriterien für wohldefinierte Initiatoren nicht erfüllen:^[10a,c,76] 1) Die Zwischenstufe der Kettenreaktion muss entweder in Lösung nachgewiesen^[16b] oder auf andere Weise charakterisiert werden;^[16c] 2) die Strukturen von Initiator und Zwischenstufe im Katalyseprozess müssen nahezu identisch sein;^[10c,16b] 3) der Initiator reagiert mit Olefinen zu nachweisbaren, von diesen Olefinen abgeleiteten, neuen Carbenkomplexen;^[10c] 4) der Initiator ist wesentlich am Katalyseprozess beteiligt.^[77,78]

Eine Begründung für diese Kriterien, die erst nach der Einführung neuer Metathese-Initiatoren formuliert wurden, liegt bis heute nicht vor. Es ist auch unklar, warum der Ausdruck „Initiator“ als „wohldefinierter Initiator“ neu definiert werden soll, sodass abbrechende Kettenreaktionen ausgeschlossen sind. Warum wird für Substanzen, die diesen neuen Kriterien entsprechen, kein neuer Ausdruck geprägt?^[79] Weiterhin liefert keine der Veröffentlichungen über die neue Definition irgendwelche Belege dafür, dass die neueren Metathese-Initiatoren ihrerseits diese Kriterien erfüllen – Anscheinend tun sie es nicht.

In Experimenten mit $[Mo(CHtBu)(NAr)\{OCMe(CF_3)_2\}_2]$ ($Ar=2,6\text{-Diisopropylphenyl}$),^[80] $[W(CHtBu)(NAr)\{OCMe(CF_3)_2\}_2]$ ^[31] und mit einem Rutheniumcarben^[29a] waren nur geringe Bruchteile der Initiatormengen an der Katalyse beteiligt. NMR-Signale, die den reaktiven Metallcarben-Zwischenstufen zugeschrieben wurden, wurden in Lösung erst lange nach Ablauf der Reaktionen gemessen, an denen die Metallcarbene beteiligt gewesen sein sollen. In Experimenten mit $[W(CHtBu)(NAr)\{OCMe(CF_3)_2\}_2]$ zersetzte sich die Hauptmenge an Wolframcarben wohl in undefinierter Weise.^[31] Diese Ergebnisse sind nicht in Einklang mit den Kriterien (1) und (4).

Die Fischer-Carbene **1** und **2** sind dagegen beide gut charakterisiert.^[2,7,61,62,81] Ihre NMR-, IR-, UV- und Massenspektren, Schmelzpunkte und Dipolmomente sind bekannt, und die Elementarzusammensetzungen und Molekülstruktur-

ren sind analysiert worden. Die Carbene führen zu Olefinmetathesen, Acetylen-Polymerisationen und Enin-Umlagerungen. Der Mechanismus dieser Initiationen ist zwingend belegt durch die in Abschnitt 2.5 beschriebenen Untersuchungen, die zeigen, dass ein Ligand vom Metallzentrum abgespalten werden muss, und durch die in Abschnitt 2.4 und Abschnitt 2.5 [Gleichungen (3), (5), (7), (8), (9), (10) und (11) sowie Schema 3] beschriebenen Untersuchungen, die endständige Initiatorfragmente in den Reaktionsprodukten nachweisen. Fischer-Metallcarbene sind folglich keine undefinier-ten Initiatoren.

4. Kritische Anmerkungen zu Experimenten mit Tantalcarbenen

Die Berichte über Tantalcarbene als Initiatoren drehen sich um eine Kernaussage, die, wörtlich^[82] oder leicht abgewandelt,^[10a,c,83] häufig wiederholt wurde. Diese Aussage bezieht sich auf die Auslösung der Metathese von *cis*-2-Penten durch $[\text{Ta}(\text{CH}_3\text{Bu})\text{Cl}(\text{OrBu})_2(\text{PMe}_3)]$ und zitiert eine Mitteilung von 1980 und eine Übersicht von 1981:^[14c,17] „Auf diese Weise wurde zum ersten Mal eine produktive Metathese eines einfachen Olefins nachgewiesen, die durch einen wohldefinier-ten Carben- (oder Carbenoid-) Komplex ausgelöst wurde.“^[82] Diese Initiatorwirkung wird allerdings weder in den genann-ten Literaturstellen, noch irgendwo sonst in der chemischen Literatur beschrieben.

Mit Hinweis auf experimentelle Befunde mit diesem und drei weiteren Tantalcarbenen wurde ferner postuliert, dass Alkoxo-Liganden die Metathese mit Tantalcarbenen „ermög-lichen“, „fördern“, „unterstützen“ oder „aktivieren“.^[10a,b,14a,84] Dabei wurde nur die Metathese von *cis*-2-Penten erwähnt, und die drei weiteren Initiatoren waren $[\text{Ta}(\text{CH}_3\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{thf})_2]$ (mit einem Durchsatz von „~6“), $[\text{Ta}(\text{CHPh})\text{Cl}_3(\text{thf})_2]$ (mit einem Durchsatz von „5–6“) und $[\text{Ta}(\text{CH}_3\text{Bu})(\text{OrBu})_3]$ (mit einem Durchsatz von „ca. 7“).^[17] Die Grundlage für die Vermutung, Alkoxo-Liganden machen Tantalverbindungen zu Metathese-Katalysatoren, ist also dürrig.^[85] Sie wird zusätzlich geschwächt durch das Fehlen fast aller experimen-teller Details, die Unstimmigkeiten zwischen den wenigen genannten Angaben^[86] und die unvollständige Charakterisie- rung der Tantalcarben-Initiatoren.^[87,88] Sechs Jahre danach^[89] wurde von einem anderen Tantalcarben behauptet, es habe eine glatte Metathese von 2-Penten bewirkt, ohne dass experimentelle Details genannt wurden. Wie später nachge-wiesen wurde, vermittelte dieses Tantalcarben die Metathese von Norbornen.^[89b]

Tantalcarbene lösen also die Metathese von Norbornen aus. Es gibt aber keine Indizien dafür, dass ein gut charak-terisiertes und isolierbares Tantalcarben die Metathese nicht-gespannter Olefine initiiieren kann.^[90]

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es gibt klare Hinweise darauf, dass Fischer-Wolframcarbene Olefinmetathesen, Acetylen-Polymerisationen und Enin-Umlagerungen katalysieren, obwohl die Wolframatome

nicht ihre höchste Oxidationsstufe aufweisen. Olefinmeta-thesen mit Vertretern der beiden neueren Klassen von Initiatoren, $[\text{M}(\text{CH}_3\text{Bu})(\text{NAr})(\text{OR})_2]$ ($\text{M} = \text{W}$ oder Mo) und $[\text{Ru}(\text{CHR})\text{Cl}_2\text{L}_2]$, verlaufen sehr viel schneller und tolerieren weit mehr funktionelle Gruppen. Diese Initiatoren induzie-ten aber in Olefin- und Enin-Metathesen keine so hohe *cis*-Stereoselektivität wie Fischer-Wolframcarbene. Molybdän- oder Wolframverbindungen mit hoher Oxidationsstufe lösen Enin-Metathesen selten aus, und Rutheniumverbindungen scheitern bei den Acetylen-Polymerisationen. Rutheniumcarbene vermitteln sehr wirksam Enin-Metathesen, ihre Selektivität für Reaktionen mit Alkenen und Alkinen unterschei-det sich aber gewöhnlich von derjenigen früher eingesetzter Wolfram-Initiatoren.^[91] Heutzutage werden häufig große Initiatormengen eingesetzt.^[12b,d]

Die Initiatoren sind zwar gegenüber den früher entdeckten bereits stark verbessert worden, dennoch sollten weitere Fortschritte möglich sein. Es gibt keinen Grund dafür, bei der Suche danach Metallverbindungen mit niedriger Oxidationsstufe zu vernachlässigen. Die Reaktivitätsunterschiede zwi-schen den zuerst eingesetzten und den jüngst entwickelten Metallcarbenen sind ähnlich groß wie diejenigen zwischen den jetzt eingesetzten Metallcarbenen und ihren Derivaten mit anderen Liganden. Ersetzt man den Alkoxo-Ligand $\text{OCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ in $[\text{W}(\text{CH}_3\text{Bu})(\text{NAr})(\text{OR})_2]$ durch $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ^[10d,e,31] oder den Ligand $\text{L} = \text{PCy}_3$ in $[\text{Ru}(\text{CHR})\text{Cl}_2\text{L}_2]$ durch $\text{L} = \text{PPh}_3$,^[92] so nimmt die Wirksamkeit der Initiatoren stark ab und nur noch Metathesen gespannter Olefine wie Norbornen gelingen. Diese Unterschiede sind ebenso groß oder größer als bei einer Änderung der Oxidationsstufe. Da die Liganden einen so großen Einfluss haben, sollte die Suche nach besseren Initiatoren (z. B. solchen mit hoher Stereoselektivität) nicht auf Verbindungen von Mo, W, Re (jeweils mit der Elektronenkonfiguration d^0) und Ru (d^4) beschränkt, sondern weiter ausgedehnt werden.^[93]

Eingegangen am 26. Juli 2004,
veränderte Fassung am 27. Oktober 2004
Online veröffentlicht am 31. März 2005

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Seeheim-Jugenheim

- [1] a) J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 605; b) T. J. Katz, J. McGinnis, C. Altus, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 606; c) T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 4247; d) T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 4251; e) S. J. Lee, J. McGinnis, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7818; f) T. J. Katz, W. H. Hersh, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 585; Übersicht: g) T. J. Katz in *Handbook of Metathesis*, Bd. 1 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 1.5, S. 47–60.
- [2] a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5833; b) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2127.
- [3] C. P. Casey in *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Bd. 1 (Hrsg.: H. Alper), Academic Press, New York, **1976**, Kap. 3, S. 189–233.
- [4] T. J. Katz, S. J. Lee, M. A. Shippey, *J. Mol. Catal.* **1980**, 8, 219.
- [5] T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 422.

- [6] a) T. J. Katz, T. M. Sivavec, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 737; b) T. J. Katz in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 293.
- [7] a) E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580; b) E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445.
- [8] Übersichten: a) K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**; b) T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 283.
- [9] In Poly-*tert*-butylacetylen, das unter Einwirkung von **2** entsteht, weisen die meisten Doppelbindungen ebenfalls *E*- (oder „*cis*-“) Konfiguration auf. T. J. Katz, T. H. Ho, N.-Y. Shih, Y.-C. Ying, V. I. W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2659.
- [10] a) R. R. Schrock, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *213*, 21; b) W. C. P. Tsang, K. C. Hultzsch, J. B. Alexander, P. J. Bonitatebus, Jr., R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2652; c) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592; d) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423; e) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158; f) R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 249.
- [11] In Lit. [10b] ist die Formulierung zweideutig, doch findet sich im selben Zusammenhang die Behauptung, dass Metallcarbene mit niedriger Oxidationsstufe Olefinmetathesen nicht initiieren. Auch andere Schriften von Schrock behaupten, dass alle Molybdän- oder Wolfram-Initiatoren für Olefinmetathesen eine hohe Oxidationsstufe aufweisen.
- [12] a) *Handbook of Metathesis*, Bd. 1–3 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) F. Zaragoza Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1999**; c) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012; d) K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, *Classics in Total Synthesis II*, Wiley, New York, **2003**, Kap. 7, 8 und 16.
- [13] R. R. Schrock, zitiert nach A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2002**, *80*, 34.
- [14] a) R. R. Schrock in *Handbook of Metathesis*, Bd. 1 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 1.3, S. 8; b) R. R. Schrock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2541 (siehe S. 2546); c) R. Schrock, S. Rocklage, J. Wengrovius, G. Rupprecht, J. Fellmann, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73; d) R. H. Grubbs, T. M. Trnka, M. S. Sanford in *Fundamentals of Molecular Catalysis* (Hrsg.: H. Kurosawa, A. Yamamoto), Elsevier, New York, **2003**, Kap. 4, S. 202–203.
- [15] Der Titel von Lit. [16a] lautet „A Well-Characterized, Highly Active, Lewis Acid Free Olefin Metathesis Catalyst“, der Beitrag geht jedoch nicht auf die gut charakterisierten, aber weniger aktiven, Lewis-Säure-freien Olefinmetathese-Katalysatoren ein, die bereits bekannt waren. Dasselbe gilt für Lit. [16b,c]. Aufsätze über gut charakterisierte Molybdän- und Wolframkomplexe als Initiatoren für Olefinmetathesen. In Lit. [16b] wird fälschlicherweise behauptet, die erste Ringöffnungsmetathese durch gut charakterisierte Molybdän- oder Wolframverbindungen sei die Polymerisation von Norbornen durch $[W(CH_3Bu)(NAr)(OBu)_2]$ gewesen. In Lit. [16d,e] werden Fischer-Wolframcarbene nicht als Einkomponenten-Initiatoren angesehen.
- [16] a) C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771; b) R. R. Schrock in *Alkene Metathesis in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. Fürstner), Springer, New York, **1998**, Kap. 1, S. 1–36 (siehe insbesondere S. 4, 5, 7, und 17); c) M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565; d) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; e) A. Hafner, P. A. van der Schaaf, A. Mühlenbach, *Chimia* **1996**, *50*, 131; f) R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907.
- [17] S. M. Rocklage, J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1440.
- [18] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missett, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4515; in diesem Beitrag wird mitgeteilt, dass $[W(CH_3Bu)(O)Cl_2(PEt_3)]$ (die Menge ist nicht angegeben) in Chlorbenzol kurzlebige Metathesen (wie kurzlebig wird nicht gesagt) terminaler und interner (nicht weiter identifizierter) Olefine vermittelt.
- [19] Siehe Tabelle 1.5-1 in Lit. [1g].
- [20] a) G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella, *Makromol. Chem.* **1966**, *91*, 87; b) ein Iridiumtrifluoracetat-Initiator lieferte in 17% Ausbeute ein Produkt mit 65% *trans*-Anteil: L. Porri, P. Diversi, A. Lucherini, R. Rossi, *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 3121.
- [21] P. Dounis, W. J. Feast, A. M. Kenwright, *Polymer* **1995**, *36*, 2787. Ein Schrock-Wolframcarben (nicht völlig spezifiziert) reagierte mit Cycloocten zu *cis*-Polyoctenamer (90% *cis*, keine Ausbeuteangabe). Cyclopent-, Cyclodec- und Cyclododecene lieferten Produkte mit 55, 20 bzw. 20% *cis*-Anteil. Cyclohepten lieferte kein Polymer. Schrock-Molybdäncarbene ergaben Polymere, in denen die Doppelbindungen hauptsächlich *trans*-konfiguriert waren.
- [22] H. Höcker, L. Reif, C. T. Thu, *Makromol. Chem. Suppl.* **1984**, *6*, 331.
- [23] a) J. G. Hamilton in *Handbook of Metathesis*, Bd. 3 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 3.5, S. 143–179; b) B. Al Samak, V. Amir-Ebrahimi, D. G. Corry, J. G. Hamilton, S. Rigby, J. J. Rooney, J. M. Thompson, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 13.
- [24] Siehe Literaturverweise in Lit. [1c] und [8b].
- [25] Die Stereoselektivitäten bei Metathesen acyclischer Alkene mit klassischen Initiatoren waren niedrig.^[8a]
- [26] J.-L. Couturier, C. Paillet, M. Leconte, J.-M. Basset, K. Weiss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 628. Mit einem einzigen Norbornenderivat lieferte dieser Initiator ebenfalls ein Polymer, dessen Doppelbindungen größtenteils *cis*-konfiguriert sind.
- [27] Mit zwei verwandten Initiatoren war die Stereoselektivität niedriger: F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1816.
- [28] M. B. O'Donoghue, R. R. Schrock, A. M. LaPointe, W. M. Davis, *Organometallics* **1996**, *15*, 1334.
- [29] a) C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903; b) Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4975; c) V. Amir-Ebrahimi, D. A. Corry, J. G. Hamilton, J. M. Thompson, J. J. Rooney, *Macromolecules* **2000**, *33*, 717; d) K. J. Ivin, A. M. Kenwright, E. Khosravi, J. G. Hamilton, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 37; e) K. J. Ivin, A. M. Kenwright, E. Khosravi, J. G. Hamilton, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3624; f) F. Lefebvre, X. Bories-Azeau, J. M. Basset in *Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry* (Hrsg.: E. Khosravi, T. Szymanska-Buzar), Kluwer, Dordrecht, **2002**, S. 365; g) M. Buchowicz, J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *148*, 97.
- [30] Eines der Molybdäncarbene von Schrock reagiert mit Norbornenderivaten (aber nicht mit einfachen Cycloalkenen^[21]) zu *cis*-Polyalkenameren: a) W. J. Feast, V. C. Gibson, E. L. Marshall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1157; b) E. Khosravi, A. A. Al-Hajaji, *Polymer* **1998**, *39*, 5619; c) R. R. Schrock, J.-K. Lee, R. O'Dell, J. H. Oskam, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5933 sowie Lit. [23a], [29d] und [29e].
- [31] R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1169.
- [32] a) 18 Jahre später wurde wieder „erstmalig“ über die Polymerisation berichtet: Z. Wu, R. H. Grubbs, *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 39; ein neuerer Initiator erbrachte bessere Ergebnisse. b) 1966 berichteten Dall'Asta und Manetti über den Versuch, 1-Methylcyclobuten mit einem Gemisch aus WCl_6 und Et_3Al oder $EtAlCl_2$ zu polymerisieren, sie erhielten aber zum größten Teil

- gesättigte Polymere: G. Dall'Asta, R. Manetti, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Re* **1966**, 41, 351).
- [33] M. Doherty, A. Siove, A. Parlier, H. Rudler, M. Fontanille, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, 6, 33.
- [34] C. T. Thu, T. Bastelberger, H. Höcker, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, 2, 7.
- [35] R. Nomura, K. Watanabe, T. Masuda, *Polym. Bull.* **1999**, 43, 177.
- [36] a) D. J. Liaw, A. Soum, M. Fontanille, A. Parlier, H. Rudler, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1985**, 6, 309; b) D.-J. Liaw, S.-D. Leu, C.-L. Lin, C.-F. Lin, *Polym. J.* **1992**, 24, 889; c) D.-J. Liaw, C.-L. Lin, *Polym. Int.* **1995**, 28, 29; d) D.-J. Liaw, K.-R. Hu, H.-H. Chiang, E.-T. Kang, *Polym. J.* **1995**, 27, 262; e) D.-J. Liaw, J.-S. Tsai, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 475.
- [37] a) J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Dromzee, Y. Jeannin, D. Ades, M. Fontanille, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1055; b) D. Meziane, A. Soum, M. Fontanille, H. Rudler, *Makromol. Chem.* **1985**, 186, 367; c) D. Meziane, A. Soum, M. Fontanille, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 1407.
- [38] S. Koltzenburg, E. Eder, F. Stelzer, O. Nuyken, *Macromolecules* **1999**, 32, 21.
- [39] M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **1997**, 30, 2274.
- [40] a) R. R. Schrock, S. Luo, J. C. Lee, Jr., N. C. Zanetti, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3883; b) H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2827; c) R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8004.
- [41] T. Masuda, N. Sasaki, T. Higashimura, *Macromolecules* **1975**, 8, 717.
- [42] a) C. F. Bernasconi, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2002**, 37, 137; b) F. J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.* **1980**, 27, 1; c) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 545.
- [43] T. J. Katz, S. J. Lee, M. Nair, E. B. Savage, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7940.
- [44] Siehe Fußnote von Tabelle I in Lit. [43].
- [45] T. R. Hoye, J. A. Suriano, *Organometallics* **1992**, 11, 2044.
- [46] Übersichten: a) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 271; b) M. Mori in *Alkene Metathesis in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. Fürstner), Springer, USA, **1998**, S. 133; c) M. Mori in *Handbook of Metathesis*, Bd. 2 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 2.5, S. 176–204; d) S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1317.
- [47] S.-H. Kim, W. J. Zuercher, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1073.
- [48] H.-Y. Lee, B. G. Kim, M. L. Snapper, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1855.
- [49] a) C. Alvarez Toledano, J. Levisalles, M. Rudler, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, C7; b) H. Rudler, F. Rose, M. Rudler, C. Alvarez, *J. Mol. Catal.* **1982**, 15, 81; c) C. Alvarez Toledano, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 574; d) A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer, M. Fontanille, A. Soum, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1041.
- [50] a) C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2417; b) C. P. Casey, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3754; c) C. Alvarez Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 576.
- [51] C. P. Casey, N. L. Hornung, W. P. Kosar, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4908.
- [52] C. P. Casey, A. J. Shusterman, *Organometallics* **1985**, 4, 736.
- [53] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3966.
- [54] C. P. Casey, M. C. Cesa, *Organometallics* **1982**, 1, 87.
- [55] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7808.
- [56] J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, *Organometallics* **1995**, 14, 1429.
- [57] K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1356.
- [58] E. O. Fischer, B. Dorrer, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1156.
- [59] K. Weiss, K. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, C24.
- [60] W.-C. Haase, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2014.
- [61] a) H. C. Foley, L. M. Strubinger, T. S. Targos, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3064; b) H.-P. Gut, N. Welte, U. Link, H. Fischer, U. E. Steiner, *Organometallics* **2000**, 19, 2354.
- [62] L. K. Fong, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2595. Das andere erwartete Produkt **9** wurde bei einer ähnlichen Reaktion nach zwei Wochen bei 30 °C in 22 % Ausbeute isoliert.
- [63] C. P. Casey, H. E. Tuinstra, M. C. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 608; für jedes Mol 1,1-Ditolylethen sollte auch ein Mol Benzylidenwolfram-Komplex gebildet werden, aus dem bis zu einem Mol 1,2-Diphenylcyclopropan entstehen kann.
- [64] Die Behauptung^[10a] dass solche Versuche nie durchgeführt wurden, ist falsch.
- [65] J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, 259.
- [66] Ähnliche Experimente wurden mit 2-Ethoxynorbornen durchgeführt, das Produkt wurde kristallographisch und NMR-spektroskopisch untersucht: a) J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, J. Daran, Y. Jeannin, L. Martin, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 155, C1; b) H. Rudler, *J. Mol. Catal.* **1980**, 8, 53.
- [67] Obwohl das Signal für das Molekülion im Massenspektrum und die chemischen Verschiebungen und Intensitäten im ¹H-NMR-Spektrum aufgeführt sind und das IR-Spektrum abgebildet ist, sind die Beweise für die Zuordnung der Struktur **11** unvollständig. Dies gilt noch stärker für die Struktur **10**.
- [68] C.-C. Han, T. J. Katz, *Organometallics* **1985**, 4, 2186.
- [69] W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 12 (Hrsg.: L. S. Hegedus), Elsevier, Amsterdam, **1995**, Kap. 5.3, S. 469–547.
- [70] W. D. Wulff, B. M. Bax, T. A. Brandvold, K. S. Chan, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, J. Mitchell, J. Clardy, *Organometallics* **1994**, 13, 102.
- [71] D. W. Macomber, *Organometallics* **1984**, 3, 1589.
- [72] Für thermische Reaktionen wurde das klargestellt: A. Wienand, H.-U. Reissig, *Organometallics* **1990**, 9, 3133; über eine Oxidationsempfindlichkeit bei Raumtemperatur wurde nicht berichtet, und an der Luft tritt keine nachweisbare Veränderung auf.
- [73] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 684.
- [74] a) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7282; b) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6097.
- [75] $[\text{W}(\text{CHPh})(\text{CO})_5]$ liefert Cyclopropane, weil es mit Olefinen reagiert, bevor ein Ligand abgespalten wird.
- [76] a) R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7117; b) R. H. Grubbs in *Handbook of Metathesis*, Bd. 1 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 1.2, S. 4–7.
- [77] M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2036.
- [78] Lit. [10c] ging vom Gegenteil aus.
- [79] Zaragoza Dörwald wies auf die positive Konnotation des Ausdrucks „well-defined“ Initiator hin und kritisierte ihn: F. Zaragoza Dörwald, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 395.
- [80] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875. Es dauerte 15 h (keine Temperaturangabe), bis die Hälfte des $[\text{Mo}(\text{CHtBu})(\text{NAr})\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl) mit *cis*-3-Hexen in Benzol reagiert hatte und NMR-Signale erhalten wurden, die dem Propyliden-Analogon des Metallcarbens zugeschrieben wurden. Dagegen isomerisierten 84 % des *cis*-3-Hexens zum *trans*-Isomer, bevor sich das ¹H-NMR-Spektrum des Metallcarbens signifikant veränderte, und es dauerte nur 2 min, bis das Metallcarben in Toluol bei 25 °C die Gleichgewichtseinstellung zwischen 2-Penten, 2-Buten und 3-Hexen bewirkte. Wenn nach 24 h 80 % des Metallcarbens zum

- vermuteten Propylen-Analogen umgesetzt wurden, mutet es merkwürdig an, dass sich 15 h später die Metallcarbene komplett zerstört haben sollen.
- [81] a) O. S. Mills, A. D. Redhouse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1082; b) J. A. Connor, E. M. Jones, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2419; c) G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1071.
- [82] a) Siehe S. 13 in Lit. [14a]; b) R. R. Schrock in *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Dekker, New York, **2002**, Kap. 7, S. 211; c) Lit. [10f], S. 251.
- [83] a) G. Black, D. Maher, W. Risse in *Handbook of Metathesis*, Bd. 3 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 3.2, S. 8. Diese Autoren zitieren Lit. [17] und geben an, $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$ [sic] sei der erste wohldefinierte, isolierbare Tantalalkylenkomplex gewesen, der produktive Metathesen interner Alkene katalysierte; b) R. R. Schrock, *Chem. Eng. News* **2003**, *81*, 140.
- [84] R. R. Schrock, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 571.
- [85] Eine Modelluntersuchung in Lit. [14c] und [17] wird manchmal als Beleg zitiert,^[10a,10c,83b] obwohl Modelluntersuchungen wie die von Casey und Burkhardt,^[55] an der sie sich orientiert, in Lit. [14c] abschätzig behandelt werden.
- [86] Für die Experimente mit $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$ und $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{Bu})_3(\text{OrBu})_3]$ wurden lediglich folgende Details angegeben: Das Lösungsmittel war im ersten Fall „2.5 THF, Ether“, im zweiten Toluol; ca. 0.02 Äquivalente des zweiten Initiators wurden eingesetzt, die Menge des ersten ist nicht angegeben; der erste Initiator wurde bei einer Temperatur von 25°C verwendet und die Reaktionsdauer betrug hier 4 h, für den zweiten sind weder Temperatur noch Reaktionsdauer angegeben.^[17]
- [87] $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{thf})_2]$ und $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{Bu})(\text{OrBu})_3]$ wurden anhand von fragmentarischen spektroskopischen Daten charakterisiert, Reinheitsangaben wurden aber nicht veröffentlicht.^[17,88] Eine *In-situ*-Bildung von $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}_3(\text{thf})_2]$ wurde beim Mischen von $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_3]$ mit *cis*-2-Penten, THF und Diethylether vermutet, ohne spektroskopische Belege anzuführen. Die Entstehung von Nebenprodukten wurde aber als Hinweis auf die Bildung des Carbenkomplexes und als Grundlage für die Berechnung des Durchsatzes angesehen.^[17]
- [88] G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, J. D. Fellmann, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6236.
- [89] a) K. C. Wallace, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, *5*, 2162; b) K. C. Wallace, A. H. Liu, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4964.
- [90] In Lit. [16f] wird das Gegenteil, die Existenz hoch effizienter Tantal-Metathesekatalysatoren, behauptet.
- [91] Die Rutheniumcarben-Initiatoren reagieren bevorzugt mit Alkenen,^[46d] die Wolframcarben-Initiatoren bevorzugt mit Alkenen.^[6a,43,68]
- [92] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
- [93] Lit. [10a] legt etwas anderes nahe.