

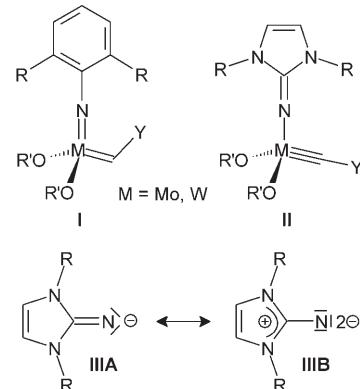
Effiziente Alkinmetathese bei Raumtemperatur mit wohldefinierten Imidazolin-2-iminato-Alkylidinwolframkomplexen**

Stephan Beer, Cristian G. Hrib, Peter G. Jones, Kai Brandhorst, Jörg Grunenberg und Matthias Tamm*

Die Olefinmetathese ist eine der wichtigsten Reaktionen in der organischen Chemie, und die Entdeckung von aktiven Katalysatoren für die Spaltung und Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen hatte enorme Auswirkungen auf die Entwicklung von Synthesemethoden für komplexe Naturstoffe und neue Materialien.^[1,2] Die verwandte Metathese von Alkinen ist weit weniger entwickelt,^[3] obwohl die ersten Homogenkatalysatoren, wie etwa Mischungen aus $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ und Phenolderivaten, sowie das Konzept der Anwendung von Alkylidinkomplexen in der Alkinmetathese bereits Mitte der 1970er Jahre vorgestellt wurden.^[4,5]

Bis heute gibt es nur eine überschaubare Zahl an wohldefinierten Alkylidinkomplexen, die den Ansprüchen an einen Alkinmetathesekatalysator in Bezug auf Aktivität, Substratkompatibilität und Reaktionstemperatur genügen.^[1a, 3a, 6] Am häufigsten wird noch der Neopentylidinwolframkomplex $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ eingesetzt, insbesondere für Ringschlussalkinmetathesen (RCAM) und Alkinkreuzmetathesen (ACM).^[7] Darüber hinaus wurden einige katalytisch aktive Systeme entwickelt, die auf der Aktivierung von Molybdän(III)-Triamidokomplexen des Typs $[\text{Mo}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ar}_3\}]$ basieren.^[8]

Hier stellen wir eine neue Strategie für den Entwurf von Alkinmetathesekatalysatoren vor, die sich an der Struktur der aktivsten Alkenmetathesekatalysatoren – den stabilen Molybdän- und Wolfram-Imidoalkyldenkomplexen des Typs I (Schema 1) – orientiert. Wir haben kürzlich über die Synthese von monoanionischen Imidazolin-2-iminato-Liganden des Typs III berichtet, die durch die mesomeren Grenzstrukturen IIIA und IIIB beschrieben werden können. Es wird deutlich, dass die Fähigkeit des Imidazolium-Rings, eine positive Ladung zu stabilisieren, zu sehr basischen Liganden^[9] mit



Schema 1. Grundlagen für den Entwurf von Alkinmetathesekatalysatoren.

einer starken Elektronendonorfähigkeit gegenüber frühen Übergangsmetallen führt.^[10] Durch die Möglichkeit, als $2\sigma,4\pi$ -Elektronendonoren zu fungieren, können diese Liganden als einzähnige Analoga von Cyclopentadienylidenverbindungen und auch als monoanionische Imidoliganden aufgefasst werden. Wird nun ein zweifach negativ geladener Arylimidoligand im Alkylidinkomplex I durch ein einfach negativ geladenes Imidazolin-2-imid ausgetauscht, so kann die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung in eine Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung übergehen. In den entstehenden Alkylidinkomplexen des Typs II bleiben Struktur und elektrolytische Eigenschaften erhalten, sodass diese eine unverminderte katalytische Aktivitäten aufweisen könnten.

Für Komplexe des Typs I konnte gezeigt werden, dass Alkoxide mit elektronenziehenden Substituenten (z. B. $\text{R}' = \text{CMe}(\text{CF}_3)_2$) die Elektrophilie des Metallatoms erhöhen und damit die katalytische Aktivität steigern. Wir planten daher die Synthese von Komplexen des Typs II ausgehend vom gut zugänglichen Komplex $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3(\text{dme})]$, in dem das Wolframatom durch Dimethoxyethan (dme) stabilisiert ist.^[11] Die Reaktion dieses Komplexes mit der Lithiumverbindung (ImNLi), hergestellt durch die Reaktion von 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-imin (ImNH) mit Methylolithium, ergibt den Alkylidinkomplex $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{ImN})\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ (I) in Form eines gelben kristallinen Feststoffs (Schema 2). Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man die Resonanz des Alkylidin-Kohlenstoffatoms mit $\delta = 285.6$ ppm wie erwartet bei tiefem Feld mit einer $^1\text{J}(\text{C}^{13}, \text{W})$ -Kopplungskonstanten von 272 Hz. Die Bildung eines C_s -symmetrischen Komplexes wird durch die Beobachtung nur eines Satzes von Alkoxid-Resonanzen und durch das Auftreten von jeweils zwei Quartetts für die diastereotopen CF_3 -Gruppen in

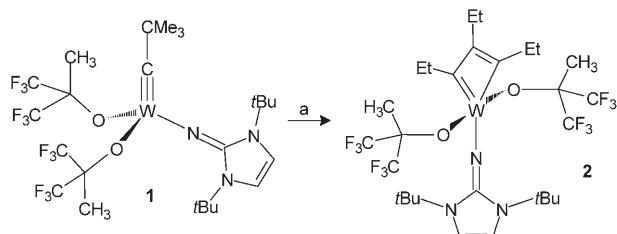
[*] S. Beer, Dr. C. G. Hrib, Prof. Dr. P. G. Jones, Prof. Dr. M. Tamm
Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Technische Universität Carolo-Wilhelmina
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
Fax: (+49) 531-391-5309
E-Mail: m.tamm@tu-bs.de
Homepage: <http://www.tu-braunschweig.de/iaac>

K. Brandhorst, Priv.-Doz. Dr. J. Grunenberg
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Carolo-Wilhelmina
38106 Braunschweig (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Ta 189/6-2) unterstützt.

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



Schema 2. a) 3-Hexin, Hexan, RT.

den ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren angezeigt. Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse^[20] geeignet waren, wurden aus einer gesättigten Lösung in Diisopropylether bei -35°C erhalten. Die Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle ist in Abbildung 1 gezeigt, wodurch die Bildung eines monomeren Wolfram-Alkylidinkomplexes mit leicht verzerrter Tetraedergeometrie bestätigt wird.^[12]

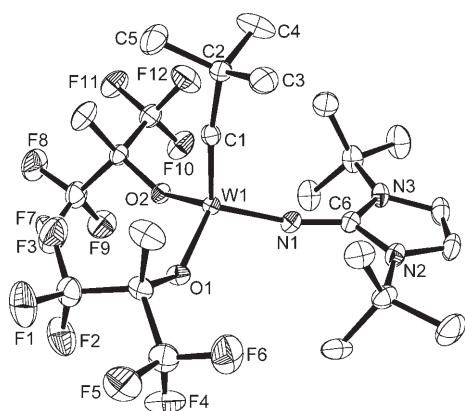


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) eines der beiden unabhängigen Moleküle 1. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Molekül 1/Molekül 2: W1-C1 1.768(3)/1.764(3), W1-N1 1.852(2)/1.844(2), W1-O1 1.929(2)/1.936(2), W1-O2 1.927(2)/1.923(2), N1-C6 1.315(4)/1.328(4); W1-C1-C2 171.8(2)/173.2(2), W1-N1-C6 164.2(2)/162.1(2).

Die Reaktivität von **1** gegenüber Alkinen wurde zunächst durch Zugabe von zehn Äquivalenten 3-Hexin ($\text{EtC}\equiv\text{CEt}$) zu einer Hexanlösung untersucht, wobei ein sofortiger Farbumschlag von Gelb-Orange nach Tiefrot zu beobachten war. Abkühlen dieser Reaktionsmischung auf -35°C führte zur Bildung von einkristallinen roten Plättchen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.^[20] Die erhaltene Molekülstruktur (Abbildung 2) belegt die Bildung des Metallacyclobutadien-Komplexes **2**. Die Bildung dieses Komplexes kann durch den Austausch der Neopentylidinwolfram-Einheit $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}\}$ in **2** durch eine Propylidinwolfram-Einheit $\{\text{EtC}\equiv\text{W}\}$ unter Bildung des Alkin $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CEt}$ erklärt werden, woran sich eine [2+2]-Cycloaddition des intermediären Alkylidinkomplexes mit einem zweiten Äquivalent 3-Hexin anschließt. Die Koordinationsgeometrie um das Wolframatom wird am besten als quadratische Pyramide (SP) mit $\text{C}3$ an der Spitze beschrieben. Die basalen Atome sind coplanar angeordnet, mit einer Abweichung von $\pm 0.04 \text{ \AA}$,

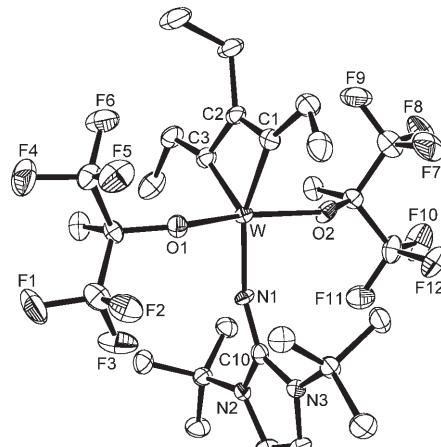
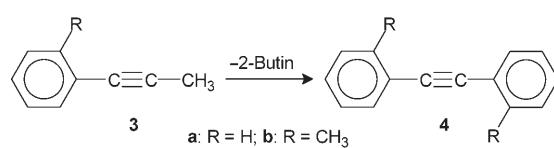


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **2**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W-C1 1.992(4), W-C2 2.209(4), W-C3 1.879(4), W-N1 1.853(3), W-O1 2.034(3), W-O2 2.043(3), C1-C2 1.387(6), C2-C3 1.533(6), N1-C10 1.309(5); W-N1-C10 162.6(3), C1-W-N1 152.40(16), C3-W-N1 126.28(16), O1-W-O2 157.93(11), W-C1-C2 79.4(3), W-C3-C2 80.0(2), C1-C2-C3 119.3(3).

und der W-C3-Vektor bildet einen Winkel von 22° mit der Flächennormalen. Eine alternative Beschreibung als trigonale Bipyramide (TP) mit axialen Alkoxiden und äquatorialen Imido- und C_3Et_3 -Liganden erscheint weniger angemessen, da die N1-W-C1- ($152.40(16)^\circ$) und N1-W-C3-Winkel ($126.28(16)^\circ$) stark voneinander abweichen. Darüber hinaus sind die W-O1- und W-O2-Bindungen mit einem O1-W-O2-Winkel von $157.93(11)^\circ$ deutlich vom WC_3 -Ring weggebogen. In Übereinstimmung mit der SP-Struktur sind sowohl die W-C-Bindungslängen ($\text{W-C3 } 1.879(4)$, $\text{W-C1 } 1.992(4) \text{ \AA}$) als auch die C-C-Bindungslängen ($\text{C1-C2 } 1.387(6)$, $\text{C2-C3 } 1.533(6) \text{ \AA}$) deutlich unterschiedlich. Diese „Kurz-lang-kurz-lang“-Abfolge von Bindungen innerhalb des WC_3 -Ringes ist viel stärker ausgeprägt als bei den verwandten Komplexen $[\text{W}(\text{C}_3\text{Et}_3)\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3]$ ^[11] und $[\text{W}(\text{C}_3\text{Et}_3)\{\text{O-2,6-C}_6\text{H}_3-(i\text{Pr})_2\}_3]$.^[13]

Um den Komplex **1** als Katalysator in der pääparativen Alkinmetathese zu testen, führten wir die Homodimerisierung von 1-Phenylpropin (**3a**) bei Raumtemperatur unter verminderter Druck durch. In einem typischen Experiment wurde eine Lösung von **3a** (260.0 mg, 2.24 mmol) und **1** (18.1 mg, 22 μmol) in Hexan (15 mL) 30 min bei 350 mbar gerührt, wodurch 2-Butin kontinuierlich entfernt wurde (Schema 3). Nach Filtration über Aluminiumoxid und Waschen mit Hexan wurde Diphenylacetylen (Tolan, **4a**) in Ausbeuten über 90% erhalten. Um einen Vergleich mit dem am häufigsten eingesetzten Alkinmetathesekatalysator $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ ^[7a] zu erhalten, wurde die Homodi-



Schema 3. Kreuzmetathese von 1-Phenylpropinen.

merisierung von **3a** gaschromatographisch verfolgt (Abbildung 3). Es zeigt sich, dass der Katalysator **1** bei Raumtemperatur deutlich aktiver ist. Der gleiche Trend wird bei der

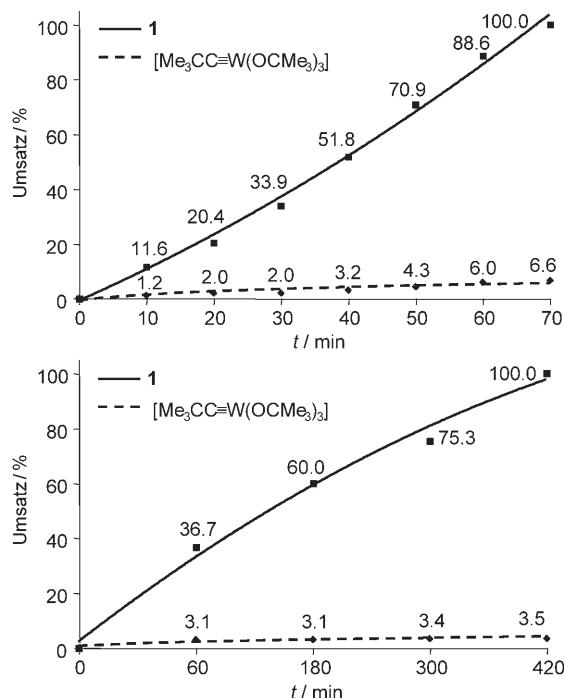
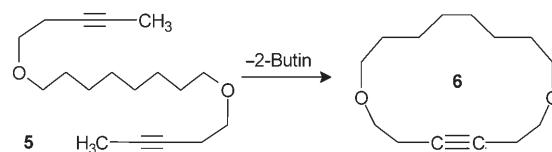


Abbildung 3. Umsatz-Zeit-Diagramme der Kreuzmetathese von 1-Phenylpropin (**3a**) (oben) und 1-(2-Methylphenyl)propin (**3b**) (unten); Reaktionsbedingungen: Hexan (25 mL), n (Substrat) = 2.24 mmol, n (Katalysator) = 2.2×10^{-5} mol (1 Mol-%), $T = 293$ K, $p = 350$ mbar. Die Probenahme erfolgte im Argon-Gegenstrom innerhalb eines Zeitintervalls von 4 min. Der Umsatz wurde gaschromatographisch ermittelt.

Homodimerisierung des sterisch stärker gehinderten Substrats 1-(2-Methylphenyl)propin (**3b**) beobachtet, wobei die Reaktion unter den oben genannten Bedingungen innerhalb von 7 h abgeschlossen ist. Im Unterschied dazu ist der Komplex $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ nicht in der Lage, diese Reaktion bei Raumtemperatur effizient zu katalysieren (Abbildung 3). Es muss aber betont werden, dass $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ nach 2 h zufriedenstellende Ausbeuten von Bis(2-methylphenyl)acetylen (**4b**) ergibt, wenn die Reaktion bei erhöhter Temperatur (60°C) ausgeführt wird. Wird **1** bei 60°C eingesetzt, verläuft die Reaktion ebenfalls deutlich schneller, und quantitativer Umsatz wird innerhalb von 30 Minuten erreicht. Letztere Reaktion ist für die Herstellung von konjugierten Poly(phenylenethinylenen) bedeutsam, die unter anderem durch Alkinmetathese von dialkylierten Dipropinylarenen synthetisiert wurden.^[6a,14] Wir betonen ausdrücklich, dass in der vorliegenden Vergleichsstudie bislang nur Phenylalkine in der intermolekularen Metathese eingesetzt wurden, theoretische Studien (siehe unten) lassen allerdings erwarten, dass sich der beobachtete Trend verallgemeinern lässt.

Der neue Katalysator **1** wurde darüber hinaus in der RCAM unter Verwendung von 6,15-Dioxaecosa-2,18-diin (**5**) als Modellsubstrat getestet (Schema 4). Die Reaktion wurde wie oben beschrieben durchgeführt, allerdings bei sehr viel



Schema 4. Ringschlussalkinmetathese.

größerer Verdünnung (4.5 mM in Hexan). Der Ringschluss zum 5,14-Dioxacyclohexadecin (**6**) wurde innerhalb von 120 Minuten bei einer Katalysatorkonzentration von 2 Mol-% erreicht, und nach Filtration über Aluminiumoxid wurde das cyclische Alkin mit 95 % Ausbeute in Form eines farblosen Sirups erhalten. Die Filtration ist notwendig, da das Entfernen des Lösungsmittels ohne vorherige Zerstörung des Katalysators zu einem weißen Feststoff führt, der gemäß GC/MS-Analyse oligomere Produkte enthält. Da **1** bei Raumtemperatur aktiv bleibt, nimmt beim Einengen der Lösung die Ausbeute an **6** deutlich ab, zugunsten der Bildung von höheren oligomeren Ringen.

Um besser zu verstehen, weshalb **1** eine höhere katalytische Aktivität aufweist als $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$, haben wir eine Reihe von DFT-Rechnungen durchgeführt.^[20] Hierbei wurde die Metathese von 2-Butin ($\text{MeC}\equiv\text{CMe}$) mit den eng verwandten Systemen $[\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{ImN})\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ (**A**) und $[\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ (**B**) untersucht, die sich von den verwendeten Katalysatorsystemen nur durch die Wahl des Substrats 2-Butin unterscheiden. Alle relevanten stationären Punkte wurden auf der Basis des konventionellen [2+2]-Cycloadditions-/Cycloreversions-Mechanismus charakterisiert.^[15] Enthalpische und entropische Beiträge wurden mit Methoden der statistischen Thermodynamik ermittelt, wie sie im Gaussian03-Programmpaket implementiert sind.^[16] Da eine symmetrische Metathesereaktion betrachtet wurde, haben wir nur die eine Hälfte des Gesamtprofils der Reaktion von **A** und **B** mit 2-Butin berechnet (Abbildung 4).

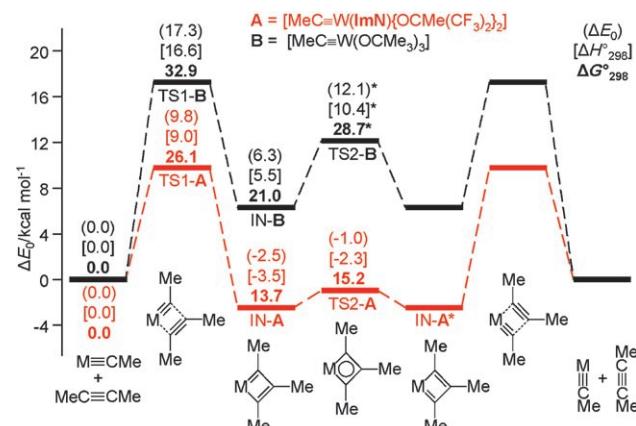


Abbildung 4. Potentialenergieprofil der Alkinmetathese von **A** (rot) und **B** (schwarz) mit 2-Butin. ΔE_0 : relative Energie bei 0 K, ΔH°_{298} : Enthalpie bei 298 K, ΔG°_{298} : freie Enthalpie bei 298 K. Die Berechnung des Übergangszustandes TS2-B ist aufgrund der vielen internen Rotationsfreiheitsgrade nicht vollständig konvergiert. Die entsprechenden Werte stellen deshalb eine obere Grenze dar.^[20]

Bei beiden Modellsystemen ist der Ringschluss zum Metallacyclobutadien der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalyzyklus. Während sich nach unseren Berechnungen für den Schrock-Alkylidinkomplex **B** eine freie Aktivierungsenthalpie ($\Delta G_{298}^{\ddagger}$) von 32.9 kcal mol⁻¹ ergibt, führt die Verwendung des Imidazolin-2-iminato-Systems zu einer deutlich niedrigeren Barriere von 26.1 kcal mol⁻¹. Wenn man für beide Reaktionen einen ähnlichen Frequenzfaktor in der Arrhenius-Gleichung annimmt, errechnet sich aus der Differenz von 6.8 kcal mol⁻¹ eine um den Faktor 97000 höhere Geschwindigkeitskonstante von **A** gegenüber **B** (bei Raumtemperatur).^[17] Die entropischen Beiträge zur freien Enthalpie ΔG (Gasphase, Raumtemperatur) betragen 17.1 (**A**) und 16.3 kcal mol⁻¹ (**B**) im Falle der Aktivierungsbarriere ($\Delta G_{298}^{\ddagger}$) sowie 17.2 (**A**) und 15.5 kcal mol⁻¹ (**B**) für die Bildung des Metallacyclobutadien-Intermediats (ΔG_{298}°). Demnach müssen die Unterschiede sowohl in $\Delta G_{298}^{\ddagger}$ als auch in ΔG_{298}° hauptsächlich enthalpischer Natur sein. Während die Bildung des Metallacyclobutadien-Intermediats **IN-A** nach unseren Berechnungen exotherm ist ($\Delta H_{298}^{\circ} = -3.5$ kcal mol⁻¹), verläuft die entsprechende Reaktion mit dem Katalysator **B** deutlich endotherm ($\Delta H_{298}^{\circ} = +5.5$ kcal mol⁻¹). Mit Hinblick auf zukünftige Untersuchungen soll hier betont werden, dass für den eingeschlagenen assoziativen Reaktionsweg die entropischen Effekte in der kondensierten Phase kleiner werden, sodass sich stabilisierende enthalpische Effekte noch stärker auf die freie Aktivierungsenthalpie auswirken.^[18]

Die berechneten Strukturen, die während der Alkinmetathese von 2-Butin mit dem Katalysator **A** durchlaufen werden, sind in Abbildung 5 dargestellt. Die Strukturparameter von **A** und dem Intermediat **IN-A** sind in sehr guter Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse der Komplexe **1** und **2** (siehe Abbildungen 1 und 2), wobei die Theorie für **IN-A** eine etwas ausgeprägtere Bindungslängenalternanz im WC₃-Ring vorhersagt. Die gegenseitige Umwandlung der quadratisch-pyramidalen Komplexe **IN-A** und **IN-A*** verläuft über einen trigonal-bipyramidalen Übergangszustand **TS2-A** mit fast gleichlangen W-C- und C-C-Bindungen im WC₃-Ring. Die theoretische Aktivierungsbarriere von nur 1.5 kcal mol⁻¹ deutet an, dass diese Umlagerung zu schnell ist, um auf der NMR-Zeitskala detektierbar zu sein. Dementsprechend werden im ¹⁹F-NMR-Spektrum nur ein Singulett und im ¹H-NMR-Spektrum nur zwei Reso-

nanzen für die Ethylgruppen von **2** in einem Temperaturbereich von +20 und -103°C beobachtet. In Lösung nimmt dieser Komplex also eine zeitlich gemittelte C_{2v} -Symmetrie ein.

Anhand unserer Ergebnisse kann prognostiziert werden, dass sich Alkylidinkomplexe des Typs [RC≡W(ImN)(OR')]₂ mit Imidazolin-2-imiden zu einer neuen Klasse von hochaktiven Alkinmetathesekatalysatoren entwickeln werden. Ihr Entwurf gründete sich auf der Struktur verwandter Imido-Alkyldenkomplexe [RHC≡M(NR)(OR')]₂ (M = Mo, W), die zu den aktivsten Alkenmetathesekatalysatoren gehören. In beiden Fällen scheint die Kombination eines elektronenreichen Imidoliganden mit elektronenziehenden Alkoxiden essenziell für die Bildung eines effizienten Katalysatorsystems zu sein.^[19] Zukünftige Studien zur Katalysatorentwicklung und -optimierung sollten diese „Push-Pull-Situation“ berücksichtigen, und die experimentellen Untersuchungen sollten sich nach theoretischen Studien richten, die auf eine Minimierung der Energie des Übergangszustandes **TS1** abzielen (Abbildung 4).

Eingegangen am 16. Juli 2007,
veränderte Fassung am 22. August 2007
Online veröffentlicht am 12. Oktober 2007

Stichwörter: Alkine · Alkinmetathese · Alkylidinkomplexe · Carbinliganden · N-Liganden

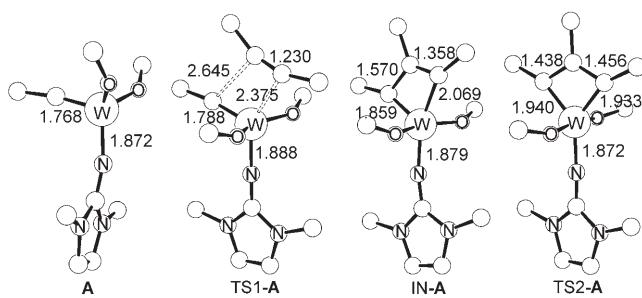


Abbildung 5. PLUTO-Darstellungen und ausgewählte Bindungslängen (in Å) der an der Reaktion von **A** mit 2-Butin beteiligten Spezies. Die CH₃- und CF₃-Gruppen der Imido- und Alkoxidliganden wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

- [1] Übersichtsartikel: a) R. R. Schrock, C. Czekelius, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 55–77; b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18–29; c) R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7117–7140; d) A. Deiters, S. F. Martin, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2199–2238; e) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4592–4633; f) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1944–1968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1900–1923; g) S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1317–1382; h) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3012–3043; i) M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1565–1604; j) M. R. Buchmeiser, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 176, 89–119; k) M. R. Buchmeiser, *Monatsh. Chem.* **2003**, 134, 327–342; l) *Handbook of Metathesis*, Vol. 1–3 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; m) *Alkene Metathesis in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. Fürstner), Springer, Berlin, **1998**.
- [2] Nobel-Vorträge: a) Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3824–3831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3740–3747; b) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832–3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748–3759; c) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3845–3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3760–3765.
- [3] a) A. Fürstner, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2005**, 2307–2320; b) A. Fürstner in *Handbook of Metathesis*, Vol. 2 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 432.
- [4] a) A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 786–787; b) A. Mortreux, N. Dy, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.* **1975/76**, 1, 101–109; c) A. Mortreux, F. Petit, M. Blanchard, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 4967–4968; d) A. Bencheick, M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, *J. Mol. Catal.* **1982**, 15, 93–101; e) A. Mortreux, J. C. Delgrange, M. Blanchard, B. Lubochinsky, *J. Mol. Catal.* **1977**, 2, 73–82; f) A. Mortreux, F. Petit, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.* **1980**, 8, 97–106.
- [5] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1592–1594.

- [6] Übersichtsartikel: a) W. Zhang, J. S. Moore, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 93–120; b) P. Van de Weghe, P. Bisseret, N. Blanchard, J. Eustache, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5078–5108; c) A. Mortreux, O. Coutelier, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *254*, 96–104; d) R. R. Schrock, *Chem. Commun.* **2005**, *22*, 2773–2777; e) U. H. F. Bunz, *Science* **2005**, *308*, 216–217.
- [7] a) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pederson, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645–1651; b) J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932–3934.
- [8] a) A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9453–9454; b) A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5299–5317; c) Y.-C. Tsai, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, *19*, 5260–5262; d) J. M. Blackwell, J. S. Figueroa, F. H. Stephens, C. C. Cummins, *Organometallics* **2003**, *22*, 3351–3353; e) W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2003**, 832–833; f) W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 329–335; g) W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11863–11870.
- [9] M. Tamm, D. Petrovic, S. Randoll, S. Beer, T. Bannenberg, P. G. Jones, J. Grunenberg, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 523–530.
- [10] a) M. Tamm, S. Randoll, T. Bannenberg, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2004**, 876–877; b) M. Tamm, S. Beer, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1497–1504; c) M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrewe, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2006**, 459–467.
- [11] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1563–1573.
- [12] R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145–179.
- [13] M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1984**, *3*, 1554–1562.
- [14] a) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605–1644; b) U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998–1010; c) U. H. F. Bunz, L. Kloppenburg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 503–505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 478–481; d) N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2481–2484; e) L. Kloppenburg, D. Jones, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4194–4203; f) L. Kloppenburg, D. Song, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7973–7974.
- [15] J. Zhu, G. Jia, Z. Lin, *Organometallics* **2006**, *25*, 1812–1819.
- [16] Gaussian03 (Revision A.1), M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [17] Der Frequenzfaktor ist in beiden Fällen natürlich nicht exakt gleich und für unser System **A** wegen der geringeren Wahrscheinlichkeit erfolgreicher bimolekularer Zusammenstöße wohl etwas kleiner. Die unterschiedlichen Frequenzfaktoren können die Unterschiede in den exponentiellen Termen jedoch bei Weitem nicht wettmachen.
- [18] S. F. Vyboishchikov, M. Bühl, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3962–3975.
- [19] Eine ähnliche Schlussfolgerung wurde in einer aktuellen theoretischen Arbeit über die Verwendung von d⁰-Olefinmetathese-katalysatoren gezogen: A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8207–8216.
- [20] Details der DFT-Rechnungen und der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen können den Hintergrundinformationen entnommen werden. CCDC-653192 (**1**) und CCDC-653193 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.