

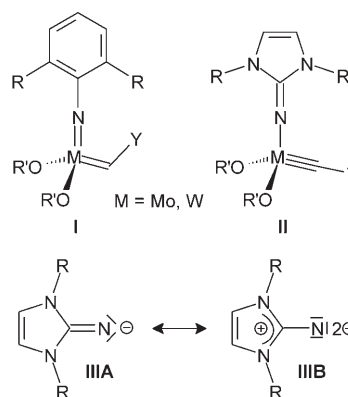
# Effiziente Alkinmetathese bei Raumtemperatur mit wohldefinierten Imidazolin-2-iminato-Alkylidinenwolframkomplexen\*\*

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.<sup>[1,2]</sup> Die verwandte Metathese von Alkinen ist weit weniger entwickelt,<sup>[3]</sup> 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.<sup>[4,5]</sup>

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.<sup>[1a,3a,6]</sup> Am häufigsten wird noch der Neopentylidinenwolframkomplex  $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$  eingesetzt, insbesondere für Ringschlussalkinmetathesen (RCAM) und Alkinkreuzmetathesen (ACM).<sup>[7]</sup> Darüber hinaus wurden einige katalytisch aktive Systeme entwickelt, die auf der Aktivierung von Molybdän(III)-Triamidokomplexen des Typs  $[\text{Mo}\{\text{N}(\text{tBu})\text{-Ar}\}_3]$  basieren.<sup>[8]</sup>

Hier stellen wir eine neue Strategie für den Entwurf von Alkinmetathesekatalysatoren vor, die sich an der Struktur der aktivsten Alkinmetathesekatalysatoren – den stabilen Molybdän- und Wolfram-Imidoalkylidenkomplexen 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<sup>[9]</sup> mit



**Schema 1.** Grundlagen für den Entwurf von Alkinmetathesekatalysatoren.

einer starken Elektronendonorfähigkeit gegenüber frühen Übergangsmetallen führt.<sup>[10]</sup> Durch die Möglichkeit, als  $2\sigma,4\pi$ -Elektronendonoren zu fungieren, können diese Liganden als einzähnige Analoga von Cyclopentadienylderivaten und auch als monoanionische Imidoliganden aufgefasst werden. Wird nun ein zweifach negativ geladener Arylimidoligand im Alkylidenkomplex **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 Alkylidynekomplexen des Typs **II** bleiben Struktur und elektronische Eigenschaften erhalten, sodass diese eine unverminderte katalytische Aktivitäten aufweisen könnten.

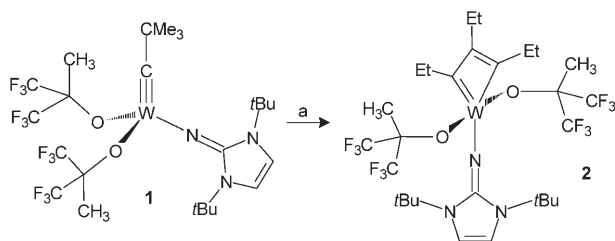
Für Komplexe des Typs **I** konnte gezeigt werden, dass Alkoxide mit elektronenziehenden Substituenten (z. B.  $\text{R}' = \text{CMe}(\text{CF}_3)_2$ ) die Elektrophilie des Metallatoms erhöhen und damit die katalytische Aktivität steigern. Wir planen daher die Synthese von Komplexen des Typs **II** 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.<sup>[11]</sup> Die Reaktion dieses Komplexes mit der Lithiumverbindung  $(\text{ImN})\text{Li}$ , hergestellt durch die Reaktion von 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-imin ( $\text{ImNH}$ ) mit Methyllithium, ergibt den Alkylidynekomplex  $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{ImN})\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$  (**1**) in Form eines gelben kristallinen Feststoffs (Schema 2). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet man die Resonanz des Alkylidinen-Kohlenstoffatoms mit  $\delta = 285.6$  ppm wie erwartet bei tiefem Feld mit einer  $^1J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W})$ -Kopplungskonstanten von 272 Hz. Die Bildung eines  $\text{C}_s$ -symmetrischen Komplexes wird durch die Beobachtung nur eines Satzes von Alkoxid-Resonanzen und durch das Auftreten von jeweils zwei Quartetts für die diastereotopen  $\text{CF}_3$ -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)

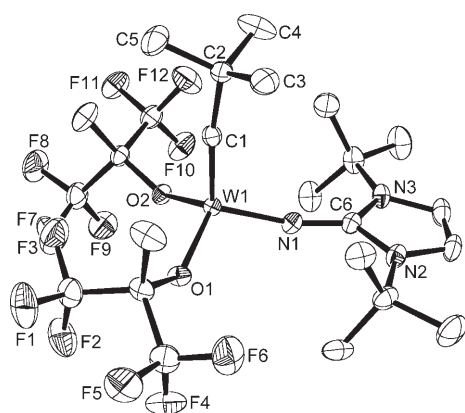
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Ta 189/6-2) unterstützt.

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



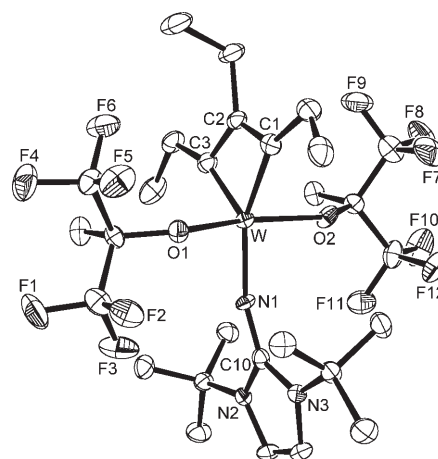
**Schema 2.** a) 3-Hexin, Hexan, RT.

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



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) eines der beiden unabhängigen Moleküle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] 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).

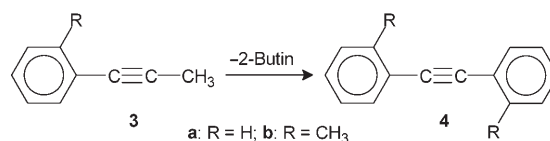
Die Reaktivität von **1** gegenüber Alkinen wurde zunächst durch Zugabe von zehn Äquivalenten 3-Hexin ( $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$ ) zu einer Hexanlösung untersucht, wobei ein sofortiger Farbwechsel von Gelb-Orange nach Tiefrot zu beobachten war. Abkühlen dieser Reaktionsmischung auf  $-35^\circ\text{C}$  führte zur Bildung von einkristallinen roten Plättchen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.<sup>[20]</sup> 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 Alkins  $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CEt}$  erklärt werden, woran sich eine [2+2]-Cycloaddition des intermediären Alkyldinkomplexes mit einem zweiten Äquivalent 3-Hexin anschließt. Die Koordinationsgeometrie um das Wolframatom wird am besten als quadratische Pyramide (SP) mit C3 an der Spitze beschrieben. Die basalen Atome sind coplanar angeordnet, mit einer Abweichung von  $\pm 0.04\text{ Å}$ ,



**Abbildung 2.** ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **2**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 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).

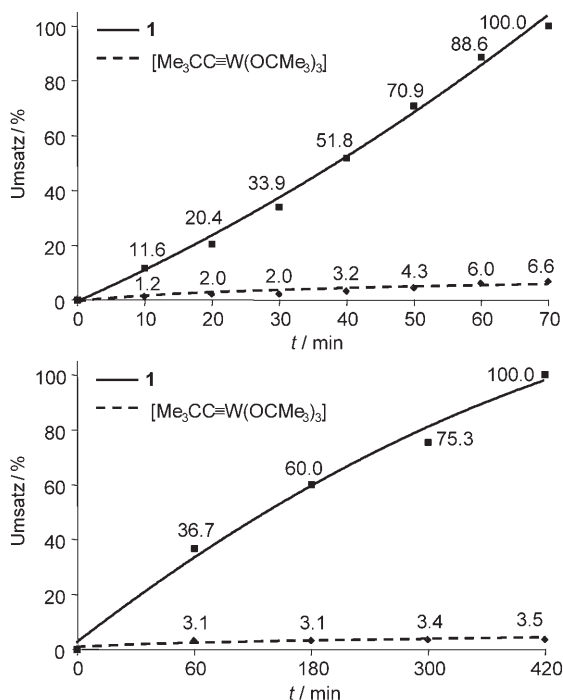
und der W-C3-Vektor bildet einen Winkel von  $22^\circ$  mit der Flächennormalen. Eine alternative Beschreibung als trigonale Bipyramide (TP) mit axialen Alkoxiden und äquatorialen Imido- und  $\text{C}_3\text{Et}_3$ -Liganden erscheint weniger angemessen, da die N1-W-C1- ( $152.40(16)^\circ$ ) und N1-W-C3-Winkel ( $126.28(16)^\circ$ ) 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  $\text{WC}_3$ -Ring weggebogen. In Übereinstimmung mit der SP-Struktur sind sowohl die W-C-Bindungslängen (W-C3 1.879(4), W-C1 1.992(4) Å) als auch die C-C-Bindungslängen (C1-C2 1.387(6), C2-C3 1.533(6) Å) deutlich unterschiedlich. Diese „Kurz-lang-kurzlang“-Abfolge von Bindungen innerhalb des  $\text{WC}_3$ -Ringes ist viel stärker ausgeprägt als bei den verwandten Komplexen  $[\text{W}(\text{C}_3\text{Et}_3)\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3]$ <sup>[11]</sup> und  $[\text{W}(\text{C}_3\text{Et}_3)\{\text{O}-2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}(\text{iPr})_2\}_3]$ .<sup>[13]</sup>

Um den Komplex **1** als Katalysator in der präparativen Alkinmetathese zu testen, führten wir die Homodimerisierung von 1-Phenylpropin (**3a**) bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck durch. In einem typischen Experiment wurde eine Lösung von **3a** (260.0 mg, 2.24 mmol) und **1** (18.1 mg, 22  $\mu\text{mol}$ ) 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  $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ <sup>[7a]</sup> zu erhalten, wurde die Homodi-



**Schema 3.** Kreuzmetathese von 1-Phenylpropinen.

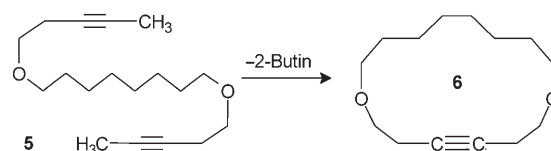
merisierung von **3a** gaschromatographisch verfolgt (Abbildung 3). Es zeigt sich, dass der Katalysator **1** bei Raumtemperatur deutlich aktiver ist. Der gleiche Trend wird bei der



**Abbildung 3.** Umsatz-Zeit-Diagramme der Kreuzmetathese von 1-Phenylpropin (**3a**) (oben) und 1-(2-Methylphenyl)propin (**3b**) (unten); Reaktionsbedingungen: Hexan (25 mL),  $n(\text{Substrat}) = 2.24$  mmol,  $n(\text{Katalysator}) = 2.2 \times 10^{-5}$  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(phenylenethynylenen) bedeutsam, die unter anderem durch Alkinmetathese von dialkylierten Dipropinylarenen synthetisiert wurden.<sup>[6a,14]</sup> 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.

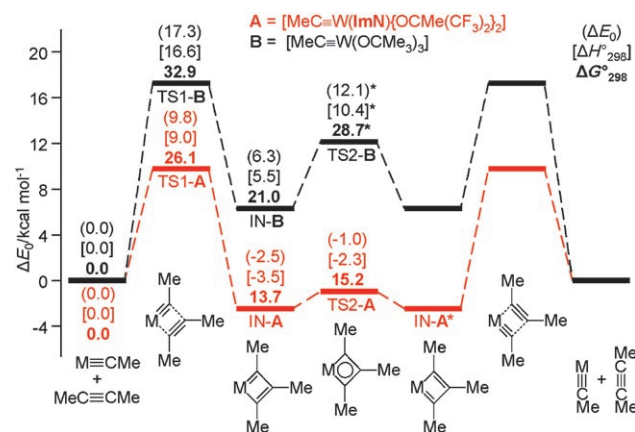
Der neue Katalysator **1** wurde darüber hinaus in der RCAM unter Verwendung von 6,15-Dioxaecosa-2,18-diin (**5**) als Modellsubstrat getestet (Schema 4). Die Reaktion wurde wie oben beschrieben durchgeführt, allerdings bei sehr viel



**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.

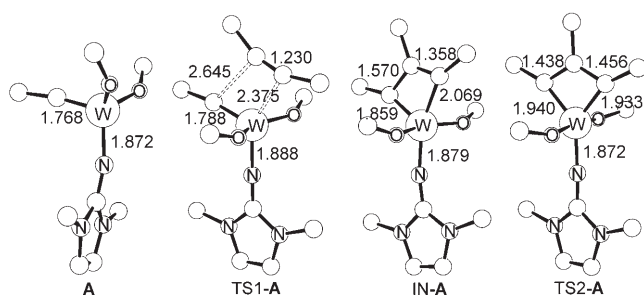
Um besser zu verstehen, weshalb **1** eine höhere katalytische Aktivität aufweist als  $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ , haben wir eine Reihe von DFT-Rechnungen durchgeführt.<sup>[20]</sup> Hierbei wurde die Metathese von 2-Butin ( $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ ) mit den eng verwandten 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.<sup>[15]</sup> Enthalpische und entropische Beiträge wurden mit Methoden der statistischen Thermodynamik ermittelt, wie sie im Gaussian03-Programmpaket implementiert sind.<sup>[16]</sup> 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.  $\Delta E_0$ : relative Energie bei 0 K,  $\Delta H_{298}^\circ$ : Enthalpie bei 298 K,  $\Delta G_{298}^\circ$ : 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.<sup>[20]</sup>

Bei beiden Modellsystemen ist der Ringschluss zum Metallacyclobutadien der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus. Während sich nach unseren Berechnungen für den Schrock-Alkyldinkomplex **B** eine freie Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G_{298}^\ddagger$ ) von 32.9 kcal mol<sup>-1</sup> ergibt, führt die Verwendung des Imidazolin-2-iminato-Systems zu einer deutlich niedrigeren Barriere von 26.1 kcal mol<sup>-1</sup>. Wenn man für beide Reaktionen einen ähnlichen Frequenzfaktor in der Arrhenius-Gleichung annimmt, errechnet sich aus der Differenz von 6.8 kcal mol<sup>-1</sup> eine um den Faktor 97 000 höhere Geschwindigkeitskonstante von **A** gegenüber **B** (bei Raumtemperatur).<sup>[17]</sup> Die entropischen Beiträge zur freien Enthalpie  $\Delta G$  (Gasphase, Raumtemperatur) betragen 17.1 (**A**) und 16.3 kcal mol<sup>-1</sup> (**B**) im Falle der Aktivierungsbarriere ( $\Delta G_{298}^\ddagger$ ) sowie 17.2 (**A**) und 15.5 kcal mol<sup>-1</sup> (**B**) für die Bildung des Metallacyclobutadien-Intermediats ( $\Delta G_{298}^\circ$ ). Demnach müssen die Unterschiede sowohl in  $\Delta G_{298}^\ddagger$  als auch in  $\Delta G_{298}^\circ$  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<sup>-1</sup>), verläuft die entsprechende Reaktion mit dem Katalysator **B** deutlich endotherm ( $\Delta H_{298}^\circ = +5.5$  kcal mol<sup>-1</sup>). 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.<sup>[18]</sup>

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 WC<sub>3</sub>-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 WC<sub>3</sub>-Ring. Die theoretische Aktivierungsbarriere von nur 1.5 kcal mol<sup>-1</sup> deutet an, dass diese Umlagerung zu schnell ist, um auf der NMR-Zeitskala detektierbar zu sein. Dementsprechend werden im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum nur ein Singulett und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur zwei Reso-



**Abbildung 5.** PLUTO-Darstellungen und ausgewählte Bindungslängen (in Å) der an der Reaktion von **A** mit 2-Butin beteiligten Spezies. Die CH<sub>3</sub>- und CF<sub>3</sub>-Gruppen der Imido- und Alkoxidliganden wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

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<sub>2v</sub>-Symmetrie ein.

Anhand unserer Ergebnisse kann prognostiziert werden, dass sich Alkyldinkomplexe des Typs [RC≡W(ImN)(OR')<sub>2</sub>] mit Imidazolin-2-imiden zu einer neuen Klasse von hochaktiven Alkinmetathesekatalysatoren entwickeln werden. Ihr Entwurf gründete sich auf der Struktur verwandter Imido-Alkyldinkomplexe [RHC≡M(NR)(OR')<sub>2</sub>] (M = Mo, W), die zu den aktivsten Alkinmetathesekatalysatoren gehören. In beiden Fällen scheint die Kombination eines elektronenreichen Imidoliganden mit elektronenziehenden Alkoxiden essenziell für die Bildung eines effizienten Katalysatorsystems zu sein.<sup>[19]</sup> 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 · Alkyldinkomplexe · Carbinliganden · N-Liganden

- [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.* **2003**, 115, 4740–4782; *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. Bissere, 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. Kleigrew, 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 d<sup>0</sup>-Olefinmetathesekatalysatoren 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.