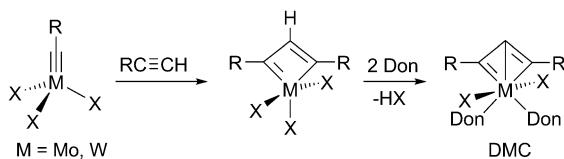




Effiziente Metathese terminaler Alkine

Birte Haberlag, Matthias Freytag, Constantin G. Daniliuc, Peter G. Jones und Matthias Tamm*

Trotz jüngster beeindruckender Fortschritte bei der Entwicklung von homogenen Katalysatoren für die Alkinmetathese in Hinblick auf ihre Aktivität, Toleranz funktioneller Gruppen und die benötigten Reaktionstemperaturen,^[1] ist diese Methode weitestgehend auf die Verwendung von internen Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}; \text{R}' \neq \text{H}$) beschränkt.^[2] Der Einsatz von Alkinen mit Methylrest ($\text{R}' = \text{Me}$) führt zur Bildung von $\text{RC}\equiv\text{CR}$ und flüchtigem 2-Butin (Sdp. 27°C), welches durch verminderten Druck oder durch Adsorption mit Molekularsieb (MS 5 Å)^[3,4] entfernt werden kann, um somit diese Gleichgewichtsreaktionen zum vollständigen Umsatz zu bringen.^[5] Die Metathese terminaler Alkine (terminal alkyne metathesis, TAM) ist hingegen nur in seltenen Fällen möglich,^[2c,6] da sich viele Schrock-Komplexe mit Metallzentren in hohen Oxidationsstufen in Gegenwart terminaler Alkine zersetzen. Dabei wird meist angenommen, dass die Desaktivierung der Komplexe durch Deprotonierung der Metallacyclobutadien-Intermediate unter Bildung von „Deprotio-Metallacyclen“ (DMC) erfolgt,^[7,8] die durch Zugabe von Donormolekülen (Don) stabilisiert und isoliert werden können (Schema 1).^[9] Diese DMCs können als



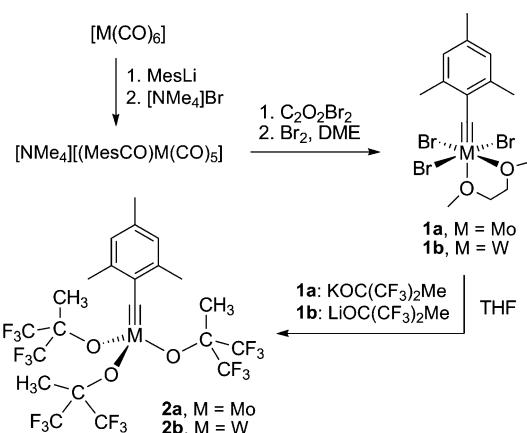
Schema 1. Bildung von Deprotio-Metallacyclobutadienen (DMC).

Komplexe mit chelatisierenden Alkinylalkyliden-Liganden angesehen werden, und es wurde vermutet, dass entsprechende Carbenkomplexe für die beobachtete hohe Aktivität bezüglich der Polymerisation terminaler Alkine verantwortlich sind.^[8b,10] Alternativ werden auch die Dimerisierung von Methylidinkomplexen $[\text{HC}\equiv\text{MX}_3]$ und die Bildung von Di-metallatetrahedran-Spezies $[\text{X}_3\text{M}(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)\text{MX}_3]$ als mögliche Desaktivierungswege diskutiert.^[2c,8a,11]

Die bisher einzigen Beobachtungen von TAM mit homogenen Wolframkatalysatoren wurden von Mortreux et al.

beschrieben. Der Neopentylidinkomplex $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OtBu})_3]$ zeigt z.B. in Diethylether in Gegenwart verschiedener aliphatischer Alkine wie 1-Pentin, 1-Hexin und 1-Heptin neben der konkurrierenden Polymerisation etwas Metatheseaktivität.^[8a] Durch Zugabe von Chinuclidin als zusätzlichen Liganden kann diese für 1-Heptin sogar gesteigert werden, sodass bei 80°C nach einer Minute 80% Umsatz zu 6-Dodecen unter Verwendung von 4 Mol-% des Katalysators beobachtet werden konnte.^[12] Darüber hinaus wurden ähnliche Resultate für die Metathese von 1-Heptin mithilfe eines Zweikernkomplexes mit hemilabilen Alkoxyether-Liganden $[\text{W}_2(\text{MMPO})_6]$ (MMPO = 1-Methoxy-2-methyl-2-propanolato) erhalten.^[13]

Weitere Berichte über TAM sind uns nicht bekannt. Daher möchten wir hier den ersten Katalysator vorstellen, der in der Lage ist, sowohl die Metathese verschiedener terminaler Alkine als auch erstmals die terminale Ringschluss-Alkinmetathese (TRAM) von α,ω -Diacetylenen effizient zu katalysieren. Dieser neue Katalysator wurde während unserer Studien zur Verbesserung der Stabilität unserer Katalysatorserie entdeckt, welche Benzylidinkomplexe des Molybdäns und Wolframs mit Imidazolin-2-iminato-,^[14] Phosphoraniminato-,^[15] und Silanolat-Liganden^[16] umfasst. Unser Ziel war dabei die Synthese der entsprechenden 2,4,6-Trimethylbenzylidin-Komplexe ausgehend von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ oder $[\text{W}(\text{CO})_6]$.^[14a] Durch Zugabe von Mesyllithium (MesLi) zu einer Diethylether-Lösung von $[\text{M}(\text{CO})_6]$, gefolgt von einer wässrigen NMe_4Br -Lösung, wurde der stabile Acylkomplex $[\text{NMe}_4][\text{(MesCO)}\text{M}(\text{CO})_5]$ erhalten (Schema 2). Anschließend erfolgte die Reaktion mit Oxalylbromid in CH_2Cl_2 bei tiefen Temperaturen (-90°C). Der intermediär gebildete Fischer-Carbinkomplex *trans*- $[\text{MesC}\equiv\text{M}(\text{CO})_4\text{Br}]^{[17]}$ wurde direkt mit Brom und DME bei -90°C umgesetzt, sodass die Tribromide $[\text{MesC}\equiv\text{MBr}_3(\text{dme})]$ **1a** und **1b**^[18] als orangefar-



Schema 2. Synthese der 2,4,6-Trimethylbenzylidin-Komplexe.

[*] Dipl.-Chem. B. Haberlag, Dr. M. Freytag, Dr. C. G. Daniliuc, Prof. Dr. P. G. Jones, Prof. Dr. M. Tamm

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
E-Mail: m.tamm@tu-bs.de
Homepage: <http://www.tu-braunschweig.de/iaac>

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207772> zu finden.

bene oder gelbe, kristalline Feststoffe in einer Gesamtausbeute von ungefähr 80% erhalten wurden. Die Molekülstrukturen von **1a** und **1b**, welche durch Röntgenstrukturanalyse (siehe die Hintergrundinformation) bestimmt wurden, bestätigen die erwartete verzerrt oktaedrische Geometrie mit einer meridionalen Anordnung der Bromatome.

Die Reaktion des Mo-Komplexes **1a** mit $\text{KOC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$ in THF führte nach 12 h und anschließender Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Kristallisation aus Pentan zur Bildung des lösungsmittelfreien Komplexes $[\text{MesC}\equiv\text{Mo}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_3]$ (**2a**). Entsprechende dme-freie Komplexe des Typs $[\text{RC}\equiv\text{Mo}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_3]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$) wurden auch schon von Schrock durch Sublimation im Hochvakuum ($10^{-2} \mu\text{m Hg}$) bei hohen Temperaturen oder durch Alkinmetathese-Reaktionen des Neopentylidinkomplexes $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{Mo}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_3]$ und $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$) isoliert.^[7b] Die analogen Wolframkomplexe konnten jedoch nur als dme-Addukte isoliert werden,^[19] was mit unseren Beobachtungen übereinstimmt, da sich auch die Isolierung des dme-freien Wolframkomplexes **2b** als schwieriger herausstellte. So wurde nach Reaktion von **1b** mit $\text{LiOC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$ in THF zunächst **2b** (thf_x) mit einer variablen Anzahl an koordinierten THF-Molekülen ($x = 0.5\text{--}1$) und erst nach Kristallisation aus Hexamethyldisiloxan (HMDS) bei -35°C der lösungsmittelfreie Komplex **2b** erhalten, jedoch in mäßigen Ausbeuten (35%).

Die ^{13}C -NMR-Spektren (in C_6D_6) der Mo- und W-Komplexe **2** zeigen charakteristische Tieffeld-Verschiebungen für die Alkylidinkohlenstoffatome bei 317.6 (**2a**) und 293.7 ppm (**2b**), was gut mit den in der Literatur für ähnliche Komplexe beschriebenen chemischen Verschiebungen übereinstimmt.^[7b, 19] Beide Strukturen wurden zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (gelbe Einkristalle wurden bei -35°C aus entsprechenden Pentan- oder HMDS-Lösungen erhalten) und zeigen die Bildung monomerer Komplexe mit einer leicht verzerrten tetraedrischen Geometrie. Da die Struktur von **2b** über zwei CF_3 -Gruppen Fehlordnungen aufweist (siehe die Hintergrundinformationen), wird im Folgenden ausschließlich **2a** diskutiert (Abbildung 1). Wie erwartet wird eine kurze $\text{Mo}\equiv\text{Cl}$ -Bindung von $1.7438(16)$ Å mit einer nahezu linearen $\text{Mo}-\text{Cl1}-\text{C2}$ -Achse beobachtet. Damit stimmen diese Werte gut mit denjenigen überein, die für den Molybdän-Alkylidinkomplex $[\text{EtC}\equiv\text{Mo}(\text{OAd})_3]$ ($\text{Ad} = \text{Adamantyl}; 1.743(3)$ Å, $177.4(3)^\circ$) bestimmt wurden.^[20]

Zur Untersuchung des Potenzials von **2a** und **2b** als Katalysatoren für die Alkinmetathese haben wir zunächst die Homodimerisierung des Modellsubstrates 3-Pentinylbenzyl-ether (**3**) unter Verwendung der Molekularsiebmethode zur Adsorption von 2-Butin^[3] durchgeführt. Dazu wurden Toluollösungen (200 mM) von **3** (0.5 mmol), **2a/2b** (1 Mol-%) und Molekularsieb (MS 5 Å) für 60 Minuten gerührt. Überraschenderweise wurde lediglich mit dem Molybdänkatalysator **2a** ein vollständiger Umsatz zu **4** beobachtet, wohingegen das Wolframanalogon **2b**, möglicherweise aufgrund der sehr hohen Elektrophilie, welche sich schon bei der relativ schwierigen Entfernung des Lösungsmittels andeutete, keinerlei Aktivität zeigte.

Daher wurden die folgenden Reaktionen ausschließlich mit **2a** durchgeführt. Zusätzlich wurde der Umsatz von **3** ($\text{R} = \text{Me}$) zu **4** in Gegenwart von **2a** (1 Mol-%) mithilfe von Gas-

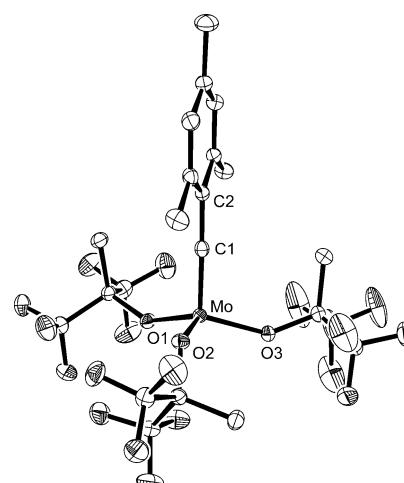


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **2a** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-C1 1.7438(16), Mo-O1 1.8946(11), Mo-O2 1.9243(11), Mo-O3 1.8963(11); O1-Mo-O2 115.11(5), O1-Mo-O3 117.45(5), O2-Mo-O3 113.21(5), C1-Mo-O1 104.83(6), C1-Mo-O2 97.13(6), C1-Mo-O3 106.04(6), Mo-C1-C2 177.40(13).

chromatographie (GC) verfolgt. Das entsprechende Umsatz-Zeit-Diagramm ist in Abbildung 2 dargestellt. Innerhalb von einer Minute hatten sich 93 % des Dimers gebildet, ein voll-

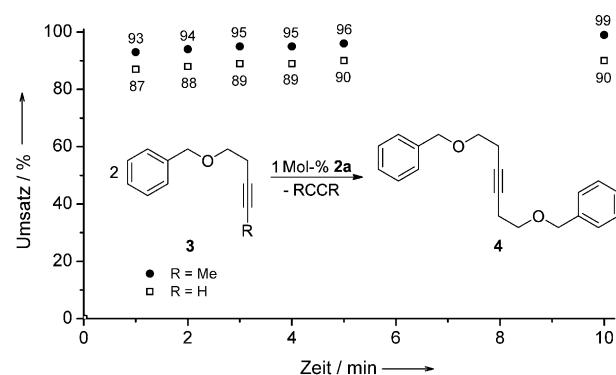


Abbildung 2. Umsatz-Zeit-Diagramm für die Metathese des Benzyl-ethers **3** ($\text{R} = \text{Me}: 0.5 \text{ mmol}; \text{R} = \text{H}: 0.25 \text{ mmol}$) in Toluol ($\text{R} = \text{Me}: 2.5 \text{ mL}; \text{R} = \text{H}: 12 \text{ mL}$) katalysiert von **2a** (1 Mol-%) in Gegenwart von Molekularsieb 5 Å. Der Umsatz wurde mithilfe von GC unter Verwendung von *n*-Decan als internem Standard bestimmt.

ständiger Umsatz wurde innerhalb von zehn Minuten erreicht. Damit übertrifft die Umsatzfrequenz (turnover frequency, TOF) mit 93 min^{-1} sogar diejenige, die unter identischen Bedingungen für hochaktive Phosphoraniminato-Komplexe ermittelt wurde ($\text{TOF} = 45 \text{ min}^{-1}$).^[15] Nach Aufarbeitung wurde **4** als farbloses Öl in 98 % Ausbeute isoliert.

Da wir routinemäßig das Potenzial all unserer neuen Katalysatorsysteme auch hinsichtlich der Metathese terminaler Alkine untersuchen, wurde **2a** bei der Metathese des entsprechenden 3-Butinylethers **3** ($\text{R} = \text{H}$) getestet. Vollkommen überraschend, wurde auch hier ein sehr schneller Umsatz zu **4** beobachtet, wobei die besten Resultate bei

Durchführung der Reaktion mit wesentlich höherer Verdünnung (21 mM) erzielt wurden. Trotz der geringeren Substrat- und Katalysatorkonzentration wurden 87% Umsatz innerhalb von einer Minute erhalten, was die hervorragende Katalysatorleistung zu Beginn der Reaktion verdeutlicht. Nach 10 min wurden 90% Umsatz verzeichnet, und **4** wurde nach Aufarbeitung mit der gleichen Ausbeute isoliert (Abbildung 2).

Ähnliche Resultate wurden bei der Metathese der funktionalisierten 3-Pentinyl- ($R = \text{Me}$) und 3-Butinyl- ($R = \text{H}$) Benzoesäureester **5** mit verschiedenen Substituenten in der 4-Position am Phenylring (**5a**, $X = \text{Cl}$; **5b**, $X = \text{OMe}$; **5c**, $X = \text{SMe}$) erhalten. In einer typischen Reaktion wurde das Substrat **5** in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur in der Gegenwart von **2a** (1 Mol-%) und Molekularsieb (5 Å)^[21] unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen gerührt. Nach 30

Tabelle 1: Homodimerisierung von internen und terminalen Alkinen.

Verbindung	X	Ausbeute [%]	
		$R = \text{Me}$ ^[a]	$R = \text{H}$ ^[b]
a	Cl	96	96
b	OMe	95	92
c	SMe	91 ^[c]	89

[a] Substrat (0.5 mmol), Katalysator **2a** (1 Mol-%), Toluol (2.5 mL), MS 5 Å (500 mg), 25 °C, 30 min. [b] Substrat (0.25 mmol), Katalysator **2a** (1 Mol-%), Toluol (12 mL), MS 5 Å (250 mg), 25 °C, 60 min. [c] Substrat (0.25 mmol), Katalysator **2a** (1 Mol-%), Toluol (2.5 mL), MS 5 Å (500 mg), 25 °C, 60 min.

oder 60 min wurde das Reaktionsgemisch über wenig Aluminiumoxid filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die reinen Diester (**6a–c**) in sehr guten Ausbeuten (89–96%) erhalten. Damit zeigt sich hier eine ähnliche funktionelle Gruppentoleranz wie für die in unserer Gruppe entwickelten Imidazolin-2-iminato- und Silanolat-Komplexe.^[14,16] Dennoch verlief die Metathese eines entsprechenden Isonicotinsäure-Pentinylesters nicht erfolgreich, da der Katalysator **2a** möglicherweise nicht kompatibel mit stark koordinierenden Gruppen wie der Pyridinfunktionalität ist.

Auch diesmal wurden die Reaktionen mit terminalen Alkinen bei wesentlich höherer Verdünnung (21 mM) durchgeführt, und unter diesen Bedingungen wurde kein unerwünschtes Polymerisationsprodukt beobachtet. Erfolgen die Reaktionen jedoch in denselben höheren Konzentration wie bei den internen Alkinen (200 mM), so kommt es zu Ausbeuteverlusten (ungefähr 10%), da eventuell Nebenreaktionen wie etwa Polymerisation ablaufen. In diesem Zusammenhang ist es wichtig anzumerken, dass Phenylacetylen keine erfolgreiche Metathese einging. Stattdessen wurde die Bildung eines Polymers sofort nach Zugabe des Katalysators

zur Substratlösung beobachtet. Bei dem erhaltenen roten Feststoff handelte es sich um Poly(phenylacetylen).^[22]

Bestärkt durch die oben beschriebenen Resultate bei der Homodimerisierung von internen und terminalen Alkinen wurde auch die Ringschluss-Alkinmetathese der α,ω -Diine **7**, **9** und **11** mit entweder zwei 3-Pentinyl- ($R = \text{Me}$) oder zwei 3-Butinyl-Gruppen ($R = \text{H}$) untersucht (Tabelle 2). Alle Re-

Tabelle 2: Ringschlussmetathese von internen und terminalen Alkinen.

Substrat	Produkt	Ausbeute [%]	
		$R = \text{Me}$	$R = \text{H}$
7	8	99 ^[a]	95 ^[b]
9	10	98 ^[a]	96 ^[c]
11	12	96 ^[a]	88 ^[c]

[a] Substrat (0.5 mmol), Katalysator **2a** (2 Mol-%), Toluol (21 mM, 24 mL), MS 5 Å (1 g), 25 °C, 1 h. [b] Substrat (0.25 mmol), Katalysator **2a** (2 Mol-%), Toluol (21 mM, 12 mL), MS 5 Å (500 mg), 2 h. [c] Substrat (0.25 mmol), Katalysator **2a** (2 Mol-%), Toluol (4.5 mM, 56 mL), MS 5 Å (500 mg), 2 h.

aktionen wurden in Toluol (21 mM oder 4.5 mM) mit 2 Mol-% Katalysator in Gegenwart von Molekularsieb zur Adsorption von 2-Butin oder Acetylen durchgeführt. Nach ein- ($R = \text{Me}$) oder zweistündigem Rühren ($R = \text{H}$) und Aufarbeitung wurden in jedem Fall die Cycloalkine **8**, **10** und **12** in sehr guten Ausbeuten erhalten, wobei auch bei Verwendung der terminalen Alkine nur etwas geringere Ausbeuten verzeichnet wurden. Soweit wir wissen, handelt es sich dabei um die erste erfolgreiche TRAM, da bislang nur die Bildung eines Cycloalkins in 25% Ausbeute durch Ringschlussmetathese des gemischten terminalen/internen Diins $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$ in Gegenwart von $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OtBu})_3]\text{-Chinuclidin}$ beschrieben wurde.^[12]

Die Entdeckung, dass der 2,4,6-Trimethylbenzylidin-Komplex $[\text{MesC}\equiv\text{Mo}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_3]$ (**2a**) sowohl die Metathese von internen als auch die von terminalen Alkinen effizient katalysiert, scheint schon längst überfällig, da entsprechende Neopentylidinkomplexe $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{Mo}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_3(\text{dme})]$ und sein dme-freies Pendant $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{Mo}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_3]$ schon in den 1980er Jahren von Schrock und Mitarbeitern synthetisiert wurden, wobei der letztere „one of the best acetylene metathesis catalysts containing molybdenum“^[7b] repräsentiert. Der hier aufgezeigte Vorteil basiert auf der Einführung der Mesylgruppe, welche die Isolierung des lösungsmittelfreien Komplexes **2a** stark ver-

einfacht, und seine Aktivität erscheint unter Berücksichtigung der früheren Arbeiten vorhersagbar.^[7]

Wir vermuten, dass die zusätzlich entdeckte herausragende Aktivität bei der TAM auf folgenden Faktoren beruht: 1) Die Abwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln wie dme oder thf führt zu einer sehr aktiven tetraedrisch koordinierten Spezies, deren Alkinmetathese-Umsatz offensichtlich wesentlich schneller ist als ihre Desaktivierung, etwa durch Alkohol-Eliminierung und Bildung von Deprotio-Metallacyclobutadienen (DMC, Schema 1); diese Zerfallsreaktion ist im Fall von **2a** nicht begünstigt, da gezeigt werden konnte, dass Alkoholeliminierung und DMC-Bildung bei Anwesenheit von Donorliganden bevorzugt ablaufen.^[7,9] 2) Es kann erwartet werden, dass die relativ geringe Basizität der Hexafluor-*tert*-butanolato-Liganden, OC(CF₃)₂Me, ebenfalls die DMC-Bildung verlangsamt im Vergleich zur Reaktivität von Komplexen, die basischere Alkoxid- oder Silanolate-Liganden wie OCMe₃ oder OSiPh₃ beinhalten.^[8,9] 3) Die Durchführung der Reaktionen bei hoher Verdünnung scheint von entscheidender Bedeutung zu sein, da so Polymerisationen und/oder intermolekulare Desaktivierungsprozesse unterdrückt werden. In diesem Zusammenhang muss noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Metathese terminaler aromatischer Alkine noch nicht möglich ist, da die schnelle Polymerisation von Phenylacetylen in Gegenwart katalytischer Mengen von **2a** beobachtet wurde. Trotz dieser Einschränkung, denken wir, dass nun ein vielversprechendes Katalysatorsystem für eine breitere Anwendbarkeit der Metathese terminaler Alkine in der organischen Synthese zugänglich ist. Außerdem könnten **2a** und verwandte Spezies ebenfalls aussichtsreiche Katalysatoren für die Nitril-Alkinmetathese (NACM) sein, wenn man die vielversprechenden Ergebnisse berücksichtigt, die mit vergleichbaren Mo- und W-Alkylidinkomplexen erzielt wurden.^[23]

Eingegangen am 26. September 2012
Online veröffentlicht am 14. November 2012

Stichwörter: Alkine · Alkinmetathese · Molybdänkomplexe · Ringschlussmetathese · Wolframkomplexe

- [1] a) K. Jyothish, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8628–8630; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8478–8488; b) X. Wu, M. Tamm, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 82–93; c) M. Tamm, X. Wu, *Chem. Today* **2010**, *28*, 60–63; d) A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6505–6511; e) A. Fürstner, *Angew. Chem.*, DOI: 10.1002/ange.201204513; *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201204513.
- [2] a) W. Zhang, J. S. Moore, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 93–120; b) R. R. Schrock, C. Czekelius, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55–77; c) A. Mortreux, O. Coutelier, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *254*, 96–104; d) R. R. Schrock, *Chem. Commun.* **2005**, 2773–2777; e) U. H. F. Bunz, *Science* **2005**, *308*, 216–217; f) R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145–179; g) A. Fürstner, P. Davis, *Chem. Commun.* **2005**, 2307–2320; h) R. R. Schrock, A. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740–4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592–4633; i) A. Fürstner in *Handbook of Metathesis*, Vol. 2 (Hrsg.: R. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 432–462; j) R. R. Schrock in *Handbook of Metathesis*, Band 1 (Hrsg.: R. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 173–189.

- [3] J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045–11057.
- [4] Auf die Möglichkeit, Alkinmetathesereaktionen in der Gegenwart von Molekularsieb durchzuführen, wurde schon früher hingewiesen, auch wenn Molekularsieb der Porengröße 4 Å verwendet wurde: a) V. Huc, R. Weihofen, I. Martin-Jimenez, P. Oulié, C. Lepetit, G. Lavigne, R. Chauvin, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1412–1414; b) V. Maraval, C. Lepetit, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, R. Chauvin, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2155–2159.
- [5] Es ist auch möglich, eine durch Ausfällung getriebene Alkinmetathese durchzuführen: a) W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11863–11870; b) W. Zhang, M. Brombosz, J. L. Mendoza, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10198–10201; c) W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12796.
- [6] M. Sauthier, P. Zinck, A. Mortreux, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 304–314.
- [7] a) J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, *5*, 1411–1417; b) L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987–5998; c) H. Strutz, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5999–6005; d) M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 237–248; e) L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6729–6730.
- [8] a) A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymanska-Buzar, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *96*, 95–105; b) A. Bray, A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymanska-Buzar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 197–199.
- [9] J. Heppekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10281–10299.
- [10] Ein Ringerweiterungsmechanismus wurde ebenfalls vorgeschlagen: S. Sarkar, K. P. McGowan, S. Kuppuswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4509–4512.
- [11] a) M. H. Chisholm, B. K. Conroy, B. W. Eichhorn, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *Polyhedron* **1987**, *6*, 783–792; b) M. H. Chisholm, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6794–6805.
- [12] O. Coutelier, A. Mortreux, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2038–2042.
- [13] O. Coutelier, G. Nowogrocki, J.-F. Paul, A. Mortreux, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2259–2263.
- [14] a) B. Haberlag, X. Wu, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8868–8877; b) S. Beer, K. Brandhorst, C. G. Hrib, X. Wu, B. Haberlag, J. Grunenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2009**, *28*, 1534–1545; c) S. Beer, C. G. Hrib, P. G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9047–9051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8890–8894.
- [15] X. Wu, C. G. Daniliuc, C. G. Hrib, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4147–4151.
- [16] S. Lysenko, B. Haberlag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 115–118.
- [17] a) E. O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 53–66; b) E. O. Fischer, G. Kreis, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1673–1683.
- [18] F. Furno, T. Fox, H. W. Schmalke, H. Berke, *Organometallics* **2000**, *19*, 3620–3630.
- [19] a) J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1563–1573; b) L. G. McCullough, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4067–4068.
- [20] Y.-C. Tsai, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, *19*, 5260–5262.
- [21] Molekularsiebe der Porengröße 3 Å und 4 Å erwiesen sich als weniger günstig als MS 5 Å und führten zu unvollständigem Substratumsatz.

- [22] $M_w = 55.693 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1.69$; Elementaranalyse (%): C 92.69, H 6.32; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 5.77$ (CH), 6.88 (Ar- CH), 7.08 ppm (Ar- CH). Siehe Lit. [10] zum Vergleich.
- [23] a) A. M. Geyer, M. J. Holland, R. L. Gdula, J. E. Goodman, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *708–709*, 1–9; b) E. S. Wiedner, K. J. Gallagher, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5936–5945; c) A. M. Geyer, E. S. Wiedner, J. B. Gary, R. L. Gdula, N. C. Kuhlmann, M. A. Johnson, B. D. Dunietz, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8984–8999; d) A. M. Geyer, R. L. Gdula, E. S. Wiedner, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3800–3801; e) R. L. Gdula, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9614–9615; f) R. L. Gdula, M. J. A. Johnson, N. W. Ockwig, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9140–9142.