

Komplexe N-heterocyclischer Carbene mit Molybdän-Alkylidenden der höchsten Oxidationsstufe: funktionalitätstolerante kationische Katalysatoren für die Olefinmetathese**

Michael R. Buchmeiser,* Suman Sen, Jörg Unold und Wolfgang Frey

Professor Richard R. Schrock zum 70. Geburtstag gewidmet

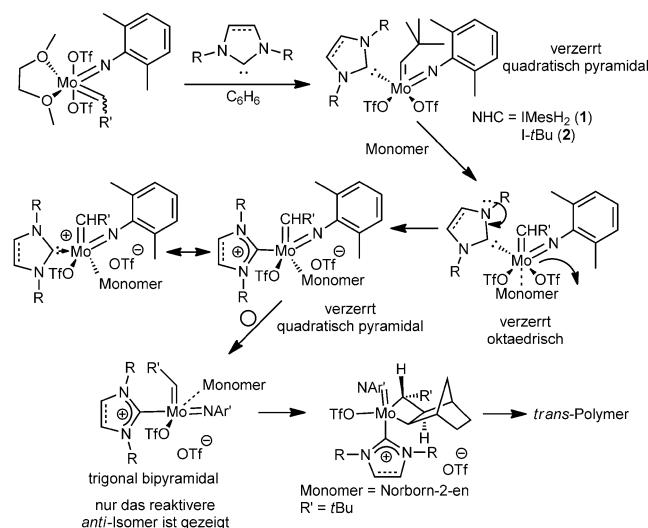
Abstract: Erstmals wurden Komplexe von Schrocks Molybdän-Imidobistriflaten mit N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) synthetisiert. Im Unterschied zu den bis dato existierenden Bistriflatkomplexen stellen die neuartigen 16-Elektronen Komplexe metatheseaktive und gegenüber funktionellen Gruppen tolerante Katalysatoren dar. Die Röntgenstrukturen zweier Vertreter dieser neuen Klasse von Schrock-Katalysatoren werden gezeigt, und ihre Reaktivität wird im Lichte ihrer strukturellen Besonderheiten erläutert. In Gegenwart von Substraten werden kationische Spezies gebildet, die in der Ringschlussmetathese, der ringöffnenden Metathesepolymerisationen (ROMP) sowie in der Cyclopolymerization von α,ω -Diinen katalytisch aktiv sind. Monomere, die bisher durch die unterschiedlichen Schrock-Katalysatoren nicht tolerierte funktionelle Gruppen, wie sekundäre Amine, Hydroxy- oder Carbonsäurefunktionalitäten beinhalten, können nun verwendet werden.

Bisher existieren in der Literatur nur wenige Berichte über kationische W-^[1] und Mo-Alkylidene. Letztere umfassen Arbeiten zu kationischen Mo-Imidoalkyliden- β -diketonaten und - β -diketoiminen^[2] sowie kationische Mo-Imidoalkylidenpyrrolidid- und Mo-Monoalkoxid-Komplexe.^[3] Für letztere wurde eine geringe Ringschlussmetathese-(RCM) Aktivität mit Wechselzahlen (turnover number, TON) < 18 berichtet. Ungeachtet dieses unbefriedigenden Status quo sind kationische Schrock-Katalysatoren von größtem Interesse, da solche Komplexe in Zweiphasensystemen oder in der SILP(„supported ionic-liquid phase“)-Technologie Anwendung finden könnten. Besonders für den letztgenannten Ansatz wurde gezeigt, dass dieser in Metathesereaktionen unter kontinuierlichen Bedingungen, in denen ionische Katalysatoren selektiv in polymergebundener

ionischer Flüssigkeit gelöst wurden, den Zugang zu Produkten mit einem geringen Ausmaß an Metallverunreinigungen, die typischerweise im ppb-Bereich liegen, ermöglicht.^[4] Nichtsdestoweniger ist dieser Ansatz bisher auf kationische Rutheniumalkylidene beschränkt.

Nomura und Zhang berichteten über NHC-initiierte α -Wasserstoffeliminierungen in Vanadium(V)-Komplexen.^[5] Dies deutet darauf hin, dass eher nukleophile als basische NHCs für die unsere Aufgabenstellung geeignet sein sollten. Bei der Suche nach metatheseaktiven, kationischen Schrock-Katalysatoren gingen wir davon aus, dass ein NHC-Komplex einer Schrock'schen Bistriflatvorstufe, z. B. $[\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2-\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}-t\text{Bu})(\text{OTf})_2(\text{DME})]$ (DME = 1,2-Dimethoxyethan), in der Tat in Form einer kationischen Spezies mit dezentraler Ladung verteilt zwischen NHC und Molybdän vorliegen könnte (siehe die mesomeren Grenzstrukturen in Schema 1).

Tatsächlich resultierte aus der Umsetzung von 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (IMesH₂) oder 1,3-Di-tBu-imidazolin-2-yliden (I-tBu) mit $[\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2-\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}-t\text{Bu})(\text{OTf})_2(\text{DME})]$ die Bildung der gewünschten NHC-Komplexe **1** und **2** (Schema 1). Verbindung **1** (Abbildung 1) kristallisiert im orthorhombischen System P_{bca} , $a = 1824.13(6)$ pm, $b =$



Schema 1. Synthese der Katalysatoren **1** und **2**, Bildung der kationischen Spezies in Gegenwart von Monomeren und *trans*-Selektivität in der ROMP.

[*] Prof. M. R. Buchmeiser, M. Sc. S. Sen, Dr. J. Unold
Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: michael.buchmeiser@ipoc.uni-stuttgart.de
Homepage: http://www.uni-stuttgart.de/ipoc/msf/index_en.html

Dr. W. Frey
Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (DFG, GZ BU2174/8-1). NHC = N-heterocyclisches Carben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404655> zu finden.

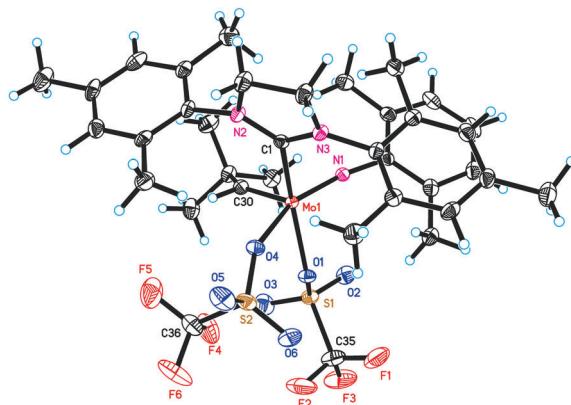


Abbildung 1. Struktur von **1** im Festkörper. Relevante Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$): Mo1-N1 172.9(2), Mo1-C30 187.3(3), Mo1-O4 211.45(18), Mo1-O1 213.52(18), Mo1-C1 223.5(3); N1-Mo1-C30 101.61(11), N1-Mo1-O4 153.17(9), C30-Mo1-O4 105.17(10), N1-Mo1-O1 96.08(9), C30-Mo1-O1 97.82(10), O4-Mo1-O1 78.86(7), N1-Mo1-C1 96.84(10), C30-Mo1-C1 103.36(11), O4-Mo1-C1 78.59(9), O1-Mo1-C1 152.35(9).

2117.49(6) pm, $c = 2216.35(5)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, $Z = 8$. Im Festkörper liegt der Komplex in seiner neutralen Form vor. Die Liganden sind verzerrt quadratisch-pyramidal (SP) angeordnet. Die Alkylideneinheit nimmt dabei die apikale Position ein. Der Abstand Mo-C30 beträgt 187.3(3) pm und ist somit etwas kürzer als der in Mo-Alkylidenen des Typs $[\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OTf})_2(\text{DME})]$ (1.90/1.93 pm).^[6] Der Abstand Mo1-O1 des zum NHC-Liganden *trans*-ständigen Triflatanions ist ein wenig größer als der des zum Imido-Liganden *trans*-ständigen Triflatanions ($\text{Mo1-O4} = 213.52(18)$ bzw. 211.45(18) pm). Zweifelsohne übt das Mesityl-substituierte NHC in Verbindung **1** einen sehr geringen *trans*-Effekt auf den Triflat-Liganden aus. Dies resultiert aus der verzerrten Geometrie des Komplexes mit einem Bindungswinkel C1-Mo-O1 von nur 152.35(9) $^{\circ}$. Im Festkörper liegt das Alkylidene in einer *syn*-Konfiguration vor. Diese herrscht ebenfalls in Lösung vor, was durch $J_{\text{C-H}}$ Kopplungskonstanten von 118 Hz nachgewiesen wurde. Neben dem *syn*-Alkylidene-Signals zeigt Komplex **1** in Lösung ungefähr 0.1% des *anti*-Isomers ($\delta = 14.52$ ppm (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).

Verbindung **2** (Abbildung 2) kristallisiert im tetragonalen System $\text{P}4_2\text{c}$, $a = 2449.86(11)$ pm, $b = 2449.86(11)$ pm, $c = 1093.68(7)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, $Z = 8$. Analog zu Verbindung **1** liegt der Komplex im Festkörper in seiner neutralen Form vor und die Liganden bilden eine verzerrte SP-Geometrie in der die Alkylideneinheit wie in **1** die apikale Position einnimmt. Im Unterschied zu Verbindung **1** und trotz eines ungünstig kleinen O1-Mo1-C9-Winkels von 147.93(5) $^{\circ}$ wird bei der *trans* zum Arylimidoliganden stehenden Triflatgruppe der stärkere *trans*-Effekt beobachtet. Dieser führt zu einer schwächeren Bindung des anionischen Liganden was durch den Vergleich der Bindungslängen verdeutlicht wird (Mo-O1: 211.07(11) und Mo-O2: 217.98(12) pm). Besonders letztere Bindung ist deutlich länger als in Bistriflatkomplexen der allgemeinen Formel $[\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OTf})_2(\text{DME})]$ ($208.5 < \text{Mo-O} < 210.5$ pm).^[6] Bemerkenswert ist, das weder

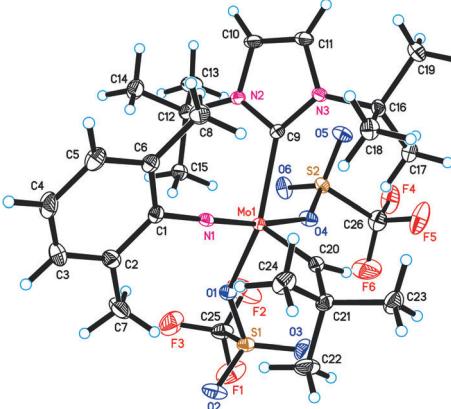


Abbildung 2. Struktur von **2** im Festkörper. Relevante Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$): Mo1-C20 188.69(18); N1-Mo1-C20 97.03(8), N1-Mo1-O1 99.04(6), C20-Mo1-O1 98.13(6), N1-Mo1-O4 167.42(6), C20-Mo1-O4 95.48(7), O1-Mo1-O4 80.44(5), N1-Mo1-C9 93.43(6), C20-Mo1-C9 109.57(7), O1-Mo1-C9 147.93(5), O4-Mo1-C9 81.11(5).

IMesH₂ noch I-*t*Bu eine (permanente) α -H-Deprotonierung am Alkylideneiganden unter Bildung von Mo-Alkylidinen^[7] bewirken, obwohl beide NHCs starke Basen repräsentieren. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die beiden hier benutzten NHCs mehr nukleophil als basisch^[8] sind, wobei I-*t*Bu aufgrund der Hückel-Aromatizität von $[\text{I-}t\text{Bu}]^+$ als noch stärker nukleophil als IMesH₂^[9] einzuschätzen ist. Die unterschiedliche Nukleophilie lässt sich ebenfalls in der chemischen Verschiebung der entsprechenden Alkylidene wiederkennen. So deutet die chemische Verschiebung des Alkylidens in Verbindung **2** ($\delta_{\text{H}} = 14.60$ ppm) stark darauf hin, dass die positive Partialladung am Molybdänzentrum in Verbindung **2** deutlich größer ist als diejenige in Verbindung **1** ($\delta_{\text{H}} = 12.76$ ppm). Diese Daten korrelieren mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturuntersuchungen, in denen ein deutlich stärker ausgeprägter *trans*-Effekt und somit eine stärkere Ladungstrennung in Verbindung **2** beobachtet wird.

Im nächsten Schritt wurden die Komplexe **1** und **2** in unterschiedlichen Metathesereaktionen eingesetzt. Mit Di-allyldiphenylsilan (Abbildung 3) erhält man mit Katalysator **1** in 1,2-Dichlorethan bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ Wechselzahlen von 480.

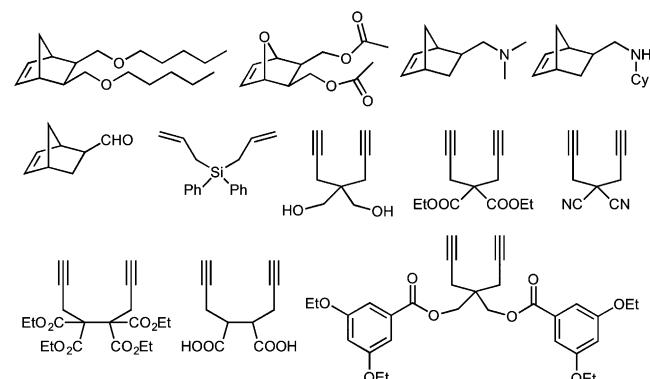


Abbildung 3. Substrate und Monomere, die in der RCM, ROMP und Cyclopolymerisationen verwendet wurden (Cy = Cyclohexyl).

Dies übertrifft die bisher mit kationischen Mo-Komplexen erzielten Ergebnisse deutlich.^[2,3] Nach der ROMP^[10] von 5,6-Bis[(pentyloxy)methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Abbildung 3) mit Katalysator **1** wurde in 90 % Ausbeute das entsprechende Polymer ($M_n = 9000 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.2) isoliert, das einen Anteil von 90 % *trans*-Doppelbindungen aufwies (Abbildung S9). Das entsprechende Polymer, hergestellt mithilfe von Katalysator **2**, weist dagegen einen geringeren *trans*-Anteil (50 %) auf (Abbildung S11). Der gleiche Trend wurde für Poly(7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diylibis(methylendiacet) beobachtet (Abbildung 3), das mit Katalysator **1** in quantitativer Ausbeute ($M_n = 13000 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.7) erhalten wurde. Mit Katalysator **1** liegt der *trans*-Anteil mit 85 % deutlich höher als bei Verwendung des Katalysators **2** (33 %). Dies sind unseres Wissens die bisher ersten Metathesereaktionen, die in hohen Ausbeuten mit einem Mo-Alkylidenebistriflatkomplex durchgeführt werden konnten.

Ein weiterer herausragender Befund ist jedoch, dass die Cyclopolymerisation von 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-hepta- diin (Abbildung 3), das zwei freie Hydroxygruppen trägt, durchgeführt werden kann. Während klassische Schrock-Katalysatoren gegenüber protischen funktionellen Gruppen äußerst empfindlich sind, konnte dieses Monomer mit Katalysator **1** quantitativ in weniger als 5 Minuten zu einem lila-farbenen konjuguierten Polymer ($M_n(\text{theor.}) = 7700 \text{ g mol}^{-1}$; $M_n = 6500 \text{ g mol}^{-1}$; PDI = 1.3; $\lambda_{\text{max}} = 554, 593 \text{ nm}$) umgesetzt werden. Leider konnte kein gut aufgelöstes ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden, vermutlich bedingt durch die starke Aggregation des höchst polaren und protischen Polymers. Des Weiteren wurde ein nitrilgruppenhaltiges Monomer, Dipropargylmalodinitril, durch Katalysator **1** cyclopolymerisiert, wobei das Produkt in 60 % Ausbeute isoliert wurde ($M_n = 1100 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.15, $M_n(\text{theor.}) = 1420 \text{ g mol}^{-1}$). Die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bestätigte sich auch in der Polymerisation von Norborn-5-en-2,3-dimethanol, durch Katalysator **1**, bei der das Produkt in 80 % Ausbeute isoliert wurde ($M_n = 2800 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.12, $M_n(\text{theor.}) = 1540 \text{ g mol}^{-1}$, $\sigma_{\text{trans}} = 43\%$). Ähnliche Ergebnisse wurden mit 2-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)norborn-2-en und 2-(*N*-Cyclohexylaminomethyl)norborn-2-en erzielt. Die resultierenden Polymere (Poly[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)norborn-2-en]: $M_n = 10500 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.21 und Poly[2-(*N*-cyclohexylaminomethyl)norborn-2-en]: $M_n = 13100 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.10, $\sigma_{\text{trans}} = 35\%$) wurden in 80 % bzw. 90 % Ausbeute isoliert.

In Anbetracht dieser Ergebnisse und im Hinblick auf die Regioselektivität der Insertion bei Cyclopolymerisationen wurde daraufhin ein weniger reaktives 1,7-Octadiin, 4,4,5,5-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-1,7-octadiin (Abbildung 3), in der Cyclopolymerisation mit Katalysator **1** untersucht. Das entsprechende Polymer ($M_n = 13200 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.9, $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$) konnten in 81 % Ausbeute isoliert werden. Die Insertion verläuft regioselektiv als α -Insertion (> 96%; Abbildung S21). NMR- und UV/Vis-spektroskopische Daten entsprechen denen unabhängig hergestellter Proben.^[11] Ähnliche Ergebnisse konnten in der Cyclopolymerisation von 4,4-Bis[(3,5-diethoxybenzoyloxy)methyl]-1,6-heptadiin erhalten werden. Das zugehörige Polyen konnte in 94 % Ausbeute und mit einer α -Regioselektivität von 91 % isoliert werden.

Die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen beider Katalysatoren (**1** und **2**) spiegelt sich auch in der Tat-sache wider, dass die Polymerisationen nicht durch Addition eines Aldehyds, z.B. Ferrocenaldehyd, terminiert werden konnten. Stattdessen ist eine Kreuzmetathese mit einem Olefin, z.B. Styrol, zur Terminierung des lebenden Polymerkettenendes erforderlich. Alternativ kann ein Abbruch auch durch die Zugabe von HCl-haltiger Methanolösung erreicht werden. Diese geringe Reaktivität gegenüber Aldehyden ermöglicht die Synthese von Poly(norborn-5-en-2-ylcarbaldehyd) mit Katalysator **1** in 55 % Ausbeute an isoliertem Produkt ($M_n = 5000 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 2.1, $M_n(\text{theor.}) = 6100 \text{ g mol}^{-1}$). Schlussendlich, und erneut absolut einzigartig für molybdänbasierte Katalysatoren konnte ein Diin mit zwei freien Carbonsäuregruppen, nämlich 1,7-Octadiin-4,5-dicarbonsäure, durch Verwendung von Katalysator **1** erfolgreich cyclopolymerisiert werden. Das Produkt wurde in 90 % Ausbeute isoliert ($M_n = 2600 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.3, $M_n(\text{theor.}) = 2500 \text{ g mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ nm}$).

In Anbetracht der beachtlichen Aktivität und der verblüffenden Toleranz eines Molybdänkatalysators in hoher Oxidationsstufe gegenüber funktionellen Gruppen lag als nächstes das Augenmerk auf der Natur der aktiven Spezies, d.h. der Wachstumsspezies. Auf den ersten Blick überrascht die hohe Reaktivität in der RCM, ROMP und Cyclopolymerisationen, da alle bisherigen Mo^{VI}-Bistriflate der allgemeinen Formel $[\text{Mo}(\text{NR}')(\text{CHCMe}_2\text{R})(\text{OTf})_2(\text{DME})]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) keinerlei Metatheseaktivität zeigten und bisher nur als Vorstufen für metatheseaktive Alkoxid-, Phenoxid- und Carboxylatkomplexe dienten.^[12] Allerdings sind Schrocks Mo^{VI}-Bistriflate 18-Elektronen Komplexe, bei denen keine Dekoordination von DME stattfindet. Dagegen sind sowohl **1** als auch **2** 16-Elektronen-Komplexe, in denen ein Triflatligand nahezu *trans* zum NHC und Imdidoliganden gebunden ist. Anders als die von Fürstner beschriebenen Bipyridyl- und Phenantroyl-Addukte von Schrock-Katalysatoren^[13] ist hier zur Aktivierung der Komplexe keine Dissoziation des NHC-Liganden erforderlich. In NMR-Experimenten konnte gezeigt werden, dass der NHC-Ligand am Metall gebunden verbleibt und weder ein freies NHC noch ein freies Imidazoliumsalz beobachtet wird. Allerdings tritt während der Polymerisation die Dissoziation eines Triflatliganden auf. Dabei handelt es sich vermutlich um den Liganden, der nach Addition des Monomers den stärksten *trans*-Effekt erfährt (Schema 1). Hierbei muss sich das Monomer *trans* zur Mo-Alkylidene-Bindung nähern, wodurch ein 18-Elektronen-Komplex gebildet wird. Für den Fall, dass sich dieser 18-Elektronen-Komplex durch eine ausgeprägt lineare Orientierung zumindest eines Triflats gegenüber der NHC-Mo- oder Arylimido-Mo-Bindung auszeichnet, wird durch den verstärkten *trans*-Effekt das entsprechende Triflat gelöst, und es entsteht ein kationischer 16-Elektronen-Komplex (Schema 1). Dieser Komplex kann entweder eine (verzerrte) SP-Geometrie oder eine trigonal-bipyramidal (TBP) Anordnung einnehmen. In Anbetracht der Reaktivität der Mo-Monoalkoxidpyrrolid-Komplexe^[14] nehmen wir an, dass sich entweder direkt eine SP-Geometrie bildet oder sich diese durch Umlagerung eines TBP-Komplexes ergibt. Zuerst findet eine [2+2]-Cycloaddition des Monomers an das Al-

kylieden statt, anschließend erfolgt die ROMP. Ein Polymer mit großem *trans*-Anteil sollte dabei aus dem *anti*-Isomer heraus erhalten werden, was der Reaktivität der Schrock-Katalysatoren entspricht (Schema 1). Offensichtlich hängt die Neigung zur Bildung eines kationischen Komplexes stark vom nukleophilen Charakter des NHCs und von der Möglichkeit der nahezu perfekten *trans*-Anordnung eines der Triflatanionen zum NHC oder zu dem Arylimidoliganden ab.

In Abbildung 4 sind die ^{19}F -NMR-Spektren der Polymerisation von 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadiin, initiiert durch Katalysator **1**, dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist,

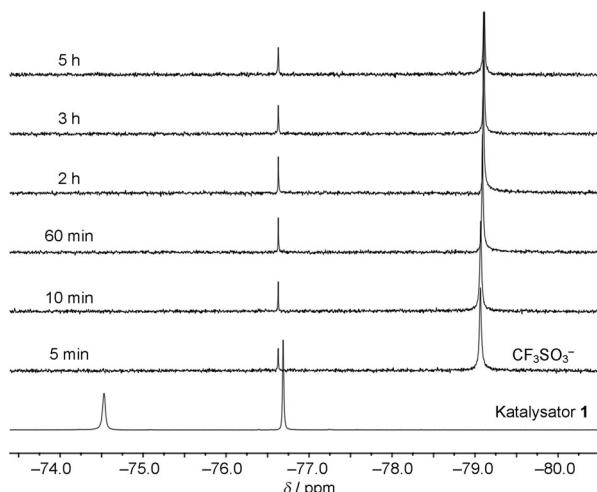


Abbildung 4. ^{19}F -NMR-Spektren der Polymerisation von 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadiin durch Katalysator **1** nach unterschiedlichen Zeitintervallen.

verschwinden die beiden ursprünglich unterschiedlichen Triflatsignale bei $\delta = -74.65$ und -76.7 ppm (Integralverhältnis 1:1) nach weniger als 5 Minuten. Neue Signale bei $\delta = -76.45$ und -79.1 ppm sind stattdessen zu beobachten. Während das erstgenannte einem Mo-gebundenen Triflatliganden zuzuordnen ist, entspricht das letztere einem freien Triflatanion. Da das Polymer, und damit der gebundene Initiator, im Laufe der Reaktion ausfällt, erscheint das Signal des Mo-gebundenen Triflats schwächer als das des vollständig gelösten freien Triflatanions. Analog kann das Auftreten eines Triflatliganden in den ^{19}F -NMR-Spektren der jeweils durch Katalysator **1** initiierten Polymerisationen von 5,6-Bis[(pen-tyloxy)methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 7-Oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-diylbis(methylenediacetat) und Tetrakis(ethoxycarbonyl)-1,7-octadiin beobachtet werden (Abbildungen S14 und S22). Wieder verschwindet das ursprüngliche Signal, während das des freien Triflats zu erkennen ist. Zusätzlich erscheinen mehrere Signale, die den unterschiedlichen Initiierungsprodukten zuzuordnen sind. Diese Daten zeigen deutlich, dass sich Katalysator **1** in Anwesenheit eines Substrates schnell in die kationische 16-Elektronen-Spezies $[\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{IMesH}_2)(\text{Monomer})_x(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OTf})]^+[\text{OTf}]^-$ umwandelt, die dann die entsprechende Metathesereaktion initiiert (Schema 1).

Im Gegensatz dazu ist die Neigung, ein Triflat abzugeben, bei Katalysator **2** wesentlich geringer ausgeprägt (Abbil-

dung S24). Dieser Befund korreliert mit der geringeren Metathesereaktivität und mit dem Vorschlag, dass der aktive Katalysator eine kationische 16-Elektronen-Spezies ist. Dies ist allerdings in Anbetracht der deutlich höheren Nukleophilie von *I-tBu* einigermaßen überraschend, da zu erwarten wäre, dass der nukleophile NHC-Ligand in **2** die positive Ladung besser stabilisieren kann als IMesH_2 in Komplex **1**. Andererseits könnte der größere sterische Anspruch von *I-tBu* eine lineare Anordnung der NHC-Mo-OTf- oder der Arylimido-Mo-OTf-Bindung erschweren. Diese Anordnung stellt allerdings für einen effektiven Austritt des Triflats eine Grundvoraussetzung dar. Für eine abschließende Aussage hierzu ist der bisher verfügbare Datensatz, basierend auf zwei Komplexen, jedoch zu klein. Es ist vielmehr notwendig, den Einfluss der Ringgröße und der Substituenten des NHCs auf die Bildung von *syn*- und *anti*-Isomeren, auf deren Interkonversionsgeschwindigkeiten und letztlich auf die Neigung des entsprechenden Katalysators, ein kationisches Metallalkylen zu bilden, zu untersuchen.

Zu diesem Zeitpunkt kann über die Gründe des hohen *trans*-Anteils der Polymere, die mit Katalysator **1** hergestellt wurden, nur spekuliert werden. Es könnte auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass dieser Katalysator, im Gegensatz zu **2** einen kleinen, aber sichtbaren Anteil des *anti*-Alkyldens enthält. Wenn sich die neuen Systeme analog zu den bestehenden Schrock-Katalysatoren (Schema 1) verhalten, kann aus einer Beteiligung des *anti*-Isomers in Verbindung mit einer schnellen *syn-anti*-Umwandlung ein hoher *trans*-Anteil erwartet werden.^[15] Wie von Schrock et al. gezeigt,^[15a] erfordert eine schnelle *syn-anti*-Umwandlung die Anwesenheit von elektronenreichen anionischen Liganden, z.B. von Alkoholaten. In der Tat sind NHCs starke σ -Donoren und erfüllen damit diese Anforderung. An dieser Stelle ist diese Erklärung allerdings nur eine einleuchtende Hypothese und die entsprechenden Interkonversionsgeschwindigkeiten müssen gemessen werden.

Zusammenfassend konnten die ersten NHC-Mo-Imidoalkylen-Katalysatoren vom Schrock-Typ mit 16 Elektronen präsentiert werden, die in verschiedenen Metathesereaktionen wie RCM und ROMP, aber auch in Cyclopolymerisationen von 1,6-Hepta- und 1,7-Octadiinen aktiv sind. Eine bisher nicht bekannte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wurde beobachtet. Substitution eines der beiden chemisch unterschiedlichen Triflatanionen durch z.B. Alkoxide, (chirale Bi-)Phenoxyde, Amide usw. sollte den Zugang zu einer neuen Familie kationischer Mo-Alkyldene eröffnet, die chiral am Metall und somit vielversprechend für vielfältige Metathesereaktionen sind. Über unsere Ergebnisse zu diesen Themen werden zeitnah berichtet.

Experimentelles

1: $[\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OTf})_2(\text{DME})]$ (0.300 g, 0.445 mmol) wurde in 8 mL Benzol gelöst und 15 Minuten gerührt. Dann wurde eine Lösung von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolinyliden (0.136 g, 0.445 mmol) in 5 mL Benzol zugegeben. Es wurden sofort ein Farbumschlag von Gelb nach Dunkelrot und eine Niederschlagsbildung beobachtet. Die Mischung wurde weitere 3 h gerührt, das Benzol dekantiert und der Niederschlag mehrmals mit Benzol gewaschen, bis ein gelber Feststoff erhalten wurde (0.32 g,

81%). Die Verbindung wurde in einer minimalen Menge CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung 24 h bei -30°C gelagert, um ein gelbes kristallines Produkt in 73% Ausbeute zu erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): (*syn*-Isomer, 99.9%) $\delta = 12.76$ (s, 1, CHCMe_3 , $J_{\text{CH}} = 118$ Hz), 7.06–6.61 (7H, ArH), 3.98 (4H, CH_2NC), 2.69–1.71 (24H, Me), 0.93 ppm (s, 9H, CH_2CMe_3); $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -74.65$ (SO_3CF_3), -76.7 ppm (SO_3CF_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 320.9$ ($\text{CH-}t\text{Bu}$), 208.7 ($\text{CN}_{\text{Carben}}$), 154.6 (C_{ipso}), 140.4 (C_{ortho}), 137.1 (C_{Aryl}), 136.8 (C_{Aryl}), 135.7 (C_{Aryl}), 131.1 (CH_{Aryl}), 130.5 (CH_{Aryl}), 130.1 (CH_{Aryl}), 128.2 (C_{Aryl}), 120.2 (q, CF_3 , $J = 319$ Hz), 119.8 (q, CF_3 , $J = 320$ Hz), 53.1 (CMe_3), 50.7 ($\text{CH}_{2\text{-Imidazolyl}}$), 30.5 (CMe_3), 21.3 (CH_3), 19.0 (CH_3), 18.9 ppm (CH_3). C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: ber.: C 45.54, H 4.96, N 4.31; gef.: C 45.52, H 4.75, N 4.37.

2: $[\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OTf})_2(\text{DME})]$ (0.100 g, 0.148 mmol) wurde in 3 mL Benzol gelöst. Dann wurde eine Lösung von 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden (0.027 g, 0.15 mmol) in 1 mL Benzol unter Rühren zugegeben. Ein sofortiger Farbumschlag von Gelb nach Dunkelrot und eine Niederschlagsbildung wurden beobachtet. Die Mischung wurde weitere 3 h gerührt, das Benzol dekantiert und der Niederschlag mit Benzol gewaschen, bis in 65% Ausbeute ein gelber Feststoff (60 mg) isoliert werden konnte. Die Verbindung wurde in einer minimalen Menge CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung 24 h bei -30°C gelagert, um ein gelbes kristallines Produkt in 60% Ausbeute zu erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 14.60$ (s, 1H, CHCMe_3 , $J_{\text{CH}} = 121$ Hz, *syn*-Isomer), 7.12–6.95 (3H, ArH), 2.60 (2H, CHNC), 1.80–1.67 (24H, Me), 1.32 ppm (s, 9H, CH_2CMe_3); $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -77.68$, -77.69 , -77.70 , -77.71 (CF_3SO_3), -78.06 , -78.07 , -78.08 , -78.09 ppm (CF_3SO_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 329.6$ ($\text{CH-}t\text{Bu}$), 175.4 ($\text{CN}_{\text{Carben}}$), 154.3 (C_{ipso}), 142.2 (C_{Aryl}), 136.9 (C_{Aryl}), 129.7 (CH_{Aryl}), 129.6 (CH_{Aryl}), 128.9 (CH_{Aryl}), 121.7 ($\text{C}_{\text{C=C}}$), 120.6 ($\text{C}_{\text{C=C}}$), 119.8 (q, CF_3 , $J = 318$ Hz), 119.7 (q, CF_3 , $J = 319$ Hz), 61.7 (NCMe_3), 61.3 (CMe_3), 32.8 (CMe_3), 30.5 (CMe_3), 30.1 (CMe_3), 21.1 (CH_3), 18.4 ppm (CH_3). C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_6\text{S}_2$: ber.: C 40.84, H 5.27, N 5.50; gef.: C 40.88, H 5.20, N 5.56.

Eingegangen am 24. April 2014

Stichwörter: Alkylen · Molybdän · N-heterocyclische Carbene · Ringöffnende Metathesepolymerisation · Cyclopolymerisation

- [1] a) A. S. Gamble, J. M. Boncella, *Organometallics* **1993**, *12*, 2814–2819; b) L. L. Blosch, A. S. Gamble, K. Abboud, J. M.

- Boncella, *Organometallics* **1992**, *11*, 2342–2344; c) G. A. Miller, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 709–711.
[2] Z. J. Tonzetich, A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2006**, *25*, 4725–4727.
[3] A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 4428–4438.
[4] a) B. Autenrieth, F. Willig, D. Pursley, S. Naumann, M. R. Buchmeiser, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3033–3040; b) B. Autenrieth, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14069–14078; c) B. Autenrieth, E. B. Anderson, D. Wang, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 33–40.
[5] W. Zhang, K. Nomura, *Organometallics* **2008**, *27*, 6400–6402.
[6] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.
[7] a) Z. J. Tonzetich, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2006**, *25*, 4301–4306; b) L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2935; c) S. M. Rocklage, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1982**, *1*, 1332–1338.
[8] S. Naumann, F.-G. Schmidt, R. Schowne, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2731–2740.
[9] E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder, A. C. O'Donoghue, *Chem. Commun.* **2011**, 1559–1561.
[10] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565–1604.
[11] J. Unold, D. Wang, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4219–4233.
[12] J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185–197.
[13] J. Heppekausen, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7975–7978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7829–7832.
[14] a) A. J. Jiang, J. H. Simpson, P. Müller, R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7770–7780; b) H. Jeong, D. J. Koza, R. R. Schrock, S. J. Smith, J. Zhang, N. Ren, M. A. Hillmyer, *Organometallics* **2013**, *32*, 4843–4850; c) S. C. Marinescu, R. Singh, A. S. Hock, K. M. Wampler, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 6570–6578.
[15] a) J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7588–7590; b) R. R. Schrock, J.-K. Lee, R. O'Dell, J. H. Oskam, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5933–5940; c) R. R. Schrock, W. E. Crowe, G. C. Bazan, M. DiMare, M. B. O'Regan, M. H. Schofield, *Organometallics* **1991**, *10*, 1832–1843.