

- [10] a) F. A. Quiocho, F. M. Richards, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1964**, *52*, 833–839; b) T. Zelinski, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 746–748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 722–724; c) N. L. St. Clair, M. A. Navia, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7314–7316.
- [11] M. Ottesen, I. Svendsen, *Methods Enzymol.* **1970**, *19*, 199–215.
- [12] Das Enzym wird unter dem Namen PeptiCLEC-BL (Altus Inc., USA) verkauft und verhält sich identisch.
- [13] D. L. Klayman, T. S. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 197–199.
- [14] K. L. House, R. B. Dunlap, J. D. Odom, Z.-P. Wu, D. Hilvert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8573–8579.

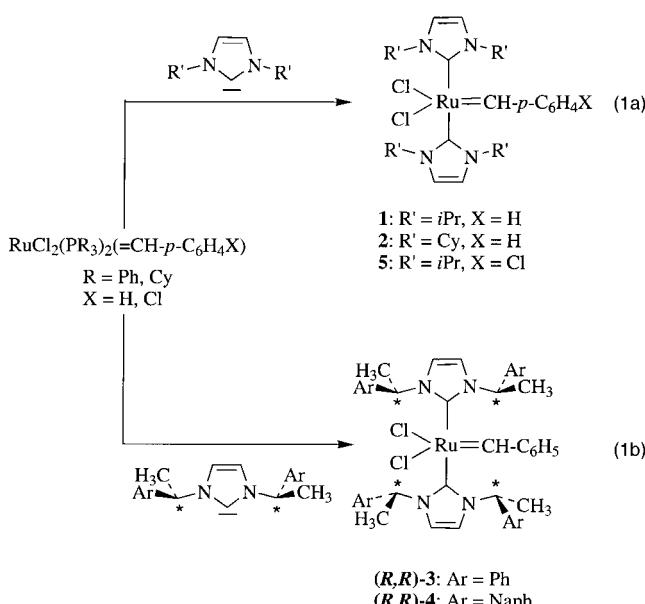
Eine neue Generation von Rutheniumkatalysatoren für die Olefinmetathese**

Thomas Weskamp, Wolfgang C. Schattenmann,
Michael Spiegler und Wolfgang A. Herrmann*

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

Übergangsmetallkatalysierte C-C-Kupplungen stehen sowohl in der organischen Synthesekemie als auch in der Polymerchemie im Brennpunkt des Interesses.^[1] Zu diesen C-C-Verknüpfungen gehört die Olefinmetathese, die Reaktionen wie die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP), die acyclische Dienmetathese (ADMET), die Ringschlußmetathese (RCM) und die Metathese acyclischer Olefine umfaßt.^[2] Phosphankomplexe des Rutheniums haben diesem Gebiet aufgrund ihrer Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen erneut Aufschwung verliehen.^[3] Wir stellen die ersten auf Ruthenium basierenden Beispiele einer neuartigen Verbindungsklasse vor, die sowohl Alkylidengruppen als auch N-Heterocyclencarbene^[4–6] als Liganden enthalten, und berichten über deren Anwendung als Katalysatoren in der Olefinmetathese.

Der von Grubbs et al. entwickelte Phosphankomplex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{CHPh})]$ ^[3d] reagiert mit 2,2 Äquivalenten des entsprechenden Imidazolin-2-ylidens zu den Verbindungen **1–4** (Cy = Cyclohexyl, Naph = 1-Naphthyl), die als luftstabile Feststoffe in 80–90 % Ausbeute isoliert werden können [Gl. (1a,b)].^[7] Die angegebenen Komplexe können in ebensolchen Ausbeuten ausgehend von $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ hergestellt werden, was die höhere Lewis-Basizität der N-heterocyclischen Carbene gegenüber der von Trialkylphosphanen verdeutlicht. *(R,R)-3* und *(R,R)-4* erweisen sich wegen ihrer *chiralen* Imidazolin-2-ylidene als vielverspre-



chende Erweiterungen der bekannten Rutheniumkatalysatoren, die in der Olefinmetathese verwendet werden. Die Einkristallstrukturanalyse von **5** (Abb. 1)^[8] ergibt, daß die

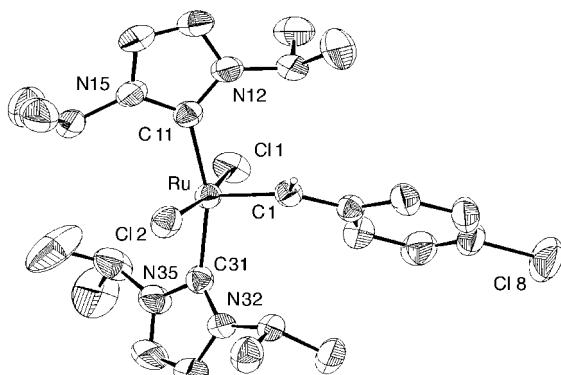


Abb. 1. Platon^[9]-Darstellung von **5**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind außer an C1 der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl1 2.3995(9), Ru-Cl2 2.3921(8), Ru-C1 1.821(3), Ru-C11 2.107(3), Ru-C31 2.115(3), Cl1-Ru-Cl2 170.32(3), Cl1-Ru-C1 98.37(10), Cl1-Ru-C11 88.26(8), Cl1-Ru-C31 94.76(8), Cl2-Ru-C1 91.14(10), Cl2-Ru-C11 89.21(8), Cl2-Ru-C31 85.14(8), C1-Ru-C11 94.48(12), C1-Ru-C31 100.92(13), C11-Ru-C31 163.68(11).

Verzerrung der quadratisch-planaren Koordination geringer ist als die in dem analogen Phosphankomplex $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})]$.^[3d, 10] Die Ru-C-Bindungslängen des Alkylidens (1.821(3) Å) und der N-heterocyclischen Carbene (2.107(3), 2.115(3) Å) spiegeln die unterschiedliche Natur von Metall-„Carben“-Bindungen wider ($\Delta d \approx 0.3$ Å).

Unsere neuartigen Verbindungen weisen ein auf den ersten Blick unerwartetes Verhalten in Lösung auf, was anhand ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten demonstriert wird (Tabelle 1). Die Alkylideneinheit – üblicherweise mit einer Doppelbindung formuliert (σ -Donor/ π -Acceptor) – rotiert bei Raumtemperatur frei um die Ru-C-Bindung. Dagegen stellt man bei den N-heterocyclischen Carbene

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. T. Weskamp,
Dr. W. C. Schattenmann, Dipl.-Chem. M. Spiegler
Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Fax: (+49) 89-289-13473
E-mail: lit@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium für T.W.), der Bayerischen Forschungsförderung (Bayerischer Forschungsverbund Katalyse, FORKAT), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Degussa AG (RuCl₃-Spender) gefördert.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1–5.

1: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 K): $\delta = 20.33$ (1 H, s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.15 (2 H, br, NCH), 7.03 (2 H, br, NCH), 5.97 (2 H, m, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, NCHMe_2), 3.73 (2 H, m, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, NCHMe_2), 1.64 (12 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, NCHMe_2), 1.11 (6 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, NCHMe_2), 0.75 (6 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, NCHMe_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 K): $\delta = 295.6$ ($\text{Ru}=\text{CH}$), 183.5 (NCN), 118.1 und 117.2 (NCH), 52.1 und 50.1 (NCHMe_2), 24.5, 23.8, 23.8 und 22.4 (NCHMe_2); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 20.45$ (1 H, s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.14 (2 H, br, NCH), 7.00 (2 H, br, NCH), 6.06 (2 H, br, CH von NC_6H_{11}), 3.82 (2 H, br, CH von NC_6H_{11}), 1.64 (12 H, br, CH_2 von NC_6H_{11}), 0.93 (12 H, br, CH_2 von NC_6H_{11}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 299.4$ ($\text{Ru}=\text{CH}$), 182.9 (NCN), 118.3 und 117.8 (br, NCH), 59.6 und 57.5 (br, CH von NC_6H_{11}), 35.7, 26.9 und 25.6 (br, CH_2 von NC_6H_{11})

2: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 20.45$ (1 H, s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.14 (2 H, br, NCH), 7.00 (2 H, br, NCH), 6.06 (2 H, br, CH von NC_6H_{11}), 3.82 (2 H, br, CH von NC_6H_{11}), 1.64 (12 H, br, CH_2 von NC_6H_{11}), 0.93 (12 H, br, CH_2 von NC_6H_{11}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 299.4$ ($\text{Ru}=\text{CH}$), 182.9 (NCN), 118.3 und 117.8 (br, NCH), 59.6 und 57.5 (br, CH von NC_6H_{11}), 35.7, 26.9 und 25.6 (br, CH_2 von NC_6H_{11})

(R,R)-3: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 K): $\delta = 20.26$ (1 H, s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 4.91 (2 H, m, NCHMePh), 1.84 (3 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, NCHMePh), 1.81 (3 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, NCHMePh), 1.51 (3 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, NCHMePh), 1.21 (3 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, NCHMePh); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 K): $\delta = 294.7$ ($\text{Ru}=\text{CH}$), 186.0 und 185.6 (NCN), 141.2, 140.3, 140.1 und 139.9 (*ipso*-C von NCHMePh), 120.5, 119.9, 119.2 und 118.8 (NCH), 57.6, 57.4, 56.7 und 56.1 (NCHMePh), 22.2, 20.6, 20.4 und 20.3 (NCHMePh); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 20.43$ (1 H, s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 5.09 (2 H, br, NCHMePh), 2.02–1.20 (12 H, br, NCHMePh); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 294.8$ ($\text{Ru}=\text{CH}$), NCN nicht detektierbar, *ipso*-C von NCHMePh nicht detektierbar, 120.5 und 119.5 (br, NCH), 58.3 und 57.3 (br, NCHMePh), 21.5 (br, NCHMePh)

(R,R)-4: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 260 K): $\delta = 20.90$ (1 H, s, $\text{Ru}=\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 260 K): $\delta = 299.9$ ($\text{Ru}=\text{CH}$), 187.2 und 184.7 (NCN), 121.7, 121.0, 119.9 und 118.9 (NCH), 56.7, 56.1, 55.0 und 54.7 (NCHMeNaph), 24.7, 24.3, 21.0 und 20.0 (NCHMeNaph)

5: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 K): $\delta = 20.33$ (1 H, s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.15 (2 H, br, NCH), 7.03 (2 H, br, NCH), 5.97 (2 H, m, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, NCHMe_2), 3.73 (2 H, m, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, NCHMe_2), 1.64 (12 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, NCHMe_2), 1.11 (6 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, NCHMe_2), 0.75 (6 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, NCHMe_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 K): $\delta = 295.6$ ($\text{Ru}=\text{CH}$), 183.5 (NCN), 118.1 und 117.2 (NCH), 52.1 und 50.1 (NCHMe_2), 24.5, 23.8, 23.8 und 22.4 (NCHMe_2)

für die Ru-C-Bindung, die als Einfachbindung anzusehen ist (σ -Donor, nahezu kein π -Acceptor), gehinderte Rotation fest. Hierfür sind sterische Gründe die einzige plausible Erklärung.

Die Komplexe **1–4** sind bemerkenswert aktive Katalysatoren für die ROMP und die RCM; die Ergebnisse ausgewählter ROMP-Versuche sind in Abbildung 2 und Tabelle 2 aufgeführt. Ein überraschendes Phänomen bei der katalytischen Cyclooctenpolymerisation ist die starke Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom N-Heterocyclencarben. Während **1** ($M_n = 266 \text{ kg mol}^{-1}$; PDI (Polydispersitätsindex): 1.76; 86 % *trans*) und **2** ($M_n = 205 \text{ kg mol}^{-1}$; PDI: 1.71; 78 % *trans*) bei Raumtemperatur nahezu quantitative Ausbeuten an Polyoctenamer innerhalb einer Stunde ermöglichen, wird mit **(R,R)-3** unter den gleichen Bedingungen fast kein Polymer erhalten, mit **(R,R)-4** Polyoctenamer in immerhin mäßiger Ausbeute. Bei erhöhter Temperatur entfalten jedoch auch **(R,R)-3** und **(R,R)-4** höhere katalytische Aktivität. Dies deutet darauf hin, daß geringe sterische Effekte des leicht modifizierbaren Carbenliganden genutzt werden können, um die katalytische Aktivität wesentlich einfacher beeinflussen

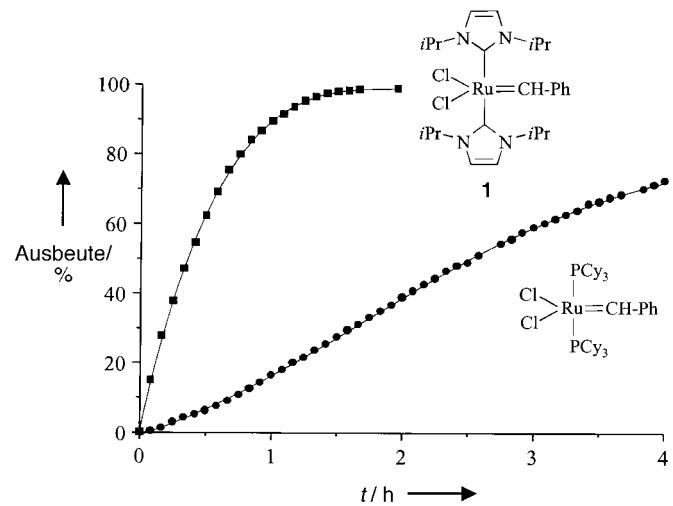


Abb. 2. ROMP von Cycloocten. NMR-analytischer Vergleich der Aktivität von **1** mit einer Rutheniumkatalysatoren, der Phosphanliganden enthält.^[3d, 10] $T = 25^\circ\text{C}$, 2.50 μmol Katalysator in 0.50 mL CD_2Cl_2 ; [Cycloocten]/[Katalysator] = 250/1.

Tabelle 2. ROMP von 2-Norbornen und Cycloocten.^[a]

Katalysator	Olefin	T [$^\circ\text{C}$]	t [min]	Ausb. [%]
1	2-Norbornen ^[b]	25	1	91
2	2-Norbornen ^[b]	25	1	92
1	Cycloocten ^[c]	25	60	84
1	Cycloocten ^[c]	25	120	97
2	Cycloocten ^[c]	25	60	87
(R,R)-3	Cycloocten ^[c]	25	60	3
(R,R)-3	Cycloocten ^[c]	60	60	72
(R,R)-4	Cycloocten ^[c]	25	60	54
(R,R)-4	Cycloocten ^[c]	60	60	89

[a] Reaktionen bei 25°C : 6.30 μmol Katalysator in 0.50 mL CH_2Cl_2 ; bei 60°C : 6.30 μmol Katalysator in 0.50 mL CH_2Cl_2 ; [b] [2-Norbornen]/[Katalysator] = 100/1; [c] [Cycloocten]/[Katalysator] = 500/1.

und steuern zu können, als dies mit den etablierten Phosphanliganden möglich ist. Außerdem weisen die neuen Katalysatoren eine hohe Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen auf. Verschiedenste Norbornenderivate (z.B. Aldehyd, Alkohol, Keton, Carbonsäure, Carbonsäureester) werden mit **1** erfolgreich polymerisiert.^[11]

In jüngster Zeit hat die RCM große Aufmerksamkeit in der Totalsynthese von Naturstoffen erlangt.^[12] Die Perspektiven für den Einsatz unserer Komplexe in der RCM werden am Beispiel des 1,7-Octadiens deutlich (Tabelle 3). Wiederum hängt die katalytische Aktivität entscheidend von dem ein-

Tabelle 3. RCM von 1,7-Octadien.^[a]

Katalysator	T [$^\circ\text{C}$]	t [min]	Ausb. [%]
(R,R)-3	25	10	7
1	25	10	51
1	60	10	> 98
2	60	10	> 98
(R,R)-3	60	10	> 98
(R,R)-4	60	10	> 98

[a] Reaktionen bei 25°C : 6.30 μmol Katalysator in 2.0 mL CH_2Cl_2 ; bei 60°C : 6.30 μmol Katalysator in 2.0 mL CH_2Cl_2 ; [1,7-Octadien]/[Katalysator] = 50/1.

gesetzten N-heterocyclischen Carbenliganden ab. **1** hat bei Raumtemperatur eine höhere Aktivität als der chirale Komplex (*R,R*)-**3**. Bei höheren Temperaturen ermöglichen schließlich alle Katalysatoren inklusive der chiralen Derivate quantitative Ausbeuten an Cyclohexen.

Unsere Ergebnisse belegen, daß Alkylidenkomplexe des Rutheniums mit N-heterocyclischen Carbenen als Steuerliganden die bekannten Phosphankomplexe als Katalysatoren in der Olefinmetathese nicht nur ergänzen, sondern dank ihrer Variationsbreite auch deutlich übertreffen können.^[11] Der einfache Zugang zu chiralen Metathesekatalysatoren ist vielversprechend für ihren Einsatz in enantioselektiven Metathesen mit prochiralen Olefinen.^[13]

Experimentelles

1–5 (allgemeine Arbeitsvorschrift): Zu einer Lösung mit 1.0 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ oder Cy ; $\text{X} = \text{H}$ oder Cl) in 20 mL Toluol wurde eine Lösung des entsprechenden 1,3-Dialkylimidazolin-2-ylidens (2.2 mmol) in 5 mL Toluol gegeben und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und auf etwa 2 mL eingeengt. Durch Zugabe von Pentan (20 mL) wurde ein Feststoff ausgefällt, der von der Mutterlauge abgetrennt, in 2 mL Toluol aufgenommen und erneut mit 20 mL Pentan ausgefällt wurde. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, bevor der Komplex abschließend mit Pentan gewaschen wurde.

1: Ausbeute: 86%; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}$: C 53.00, H 6.76, N 9.89; gef.: C 53.21, H 6.83, N 9.94.

2: Ausbeute: 82%; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}$: C 61.14, H 7.49, N 7.71; gef.: C 61.23, H 7.56, N 7.87.

(R,R)-3: Ausbeute: 83%; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}$: C 66.33, H 5.69, N 6.88; gef.: C 66.48, H 5.90, N 6.73.

(R,R)-4: Ausbeute: 78%; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{61}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}$: C 72.18, H 5.36, N 5.52; gef.: C 72.34, H 5.46, N 5.45.

5: Kristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Lösung von **5** in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (5/1) erhalten. Ausbeute: 89%; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{Ru}$: C 47.96, H 6.37, N 9.32; gef.: C 48.13, H 6.33, N 9.24.

Eingegangen am 30. April 1998 [Z11799]

Stichwörter: Alkene • Carbene • Homogene Katalyse • Metathese • Ruthenium

- [1] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996.
- [2] Aktuelle Übersicht siehe: M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem. 1997*, **109**, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997*, **36**, 2036–2056.
- [3] a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc. 1992*, **114**, 3974–3975; b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc. 1993*, **115**, 9858–9859; c) A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995*, 1127–1128. d) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. 1995*, **107**, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995*, **34**, 2039–2041; e) W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander, *Angew. Chem. 1996*, **108**, 1169–1170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996*, **35**, 1087–1088. f) A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, A. F. Noels, *Macromolecules 1997*, **30**, 3127–3136.
- [4] Allgemeine Übersicht siehe: a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. 1997*, **109**, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997*, **36**, 2162–2187; b) M. Regitz, *Angew. Chem. 1996*, **108**, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996*, **35**, 725–728.
- [5] a) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. 1968*, **80**, 154–155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1968*, **7**, 141–142; b) K. Öfele, *J. Organomet. Chem. 1968*, **12**, P42; c) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc. 1991*, **113**, 361–363.

- [6] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. 1995*, **107**, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995*, **34**, 2371–2374; b) W. A. Herrmann, L. J. Goosen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. 1996*, **108**, 2980–2982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996*, **35**, 2805–2807.

- [7] **5** wurde auf analogem Weg ausgehend von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})]$ hergestellt.

- [8] Kristallstrukturanalyse von **5**: $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{Ru}$; $M_r = 601.02$; monoklin; Raumgruppe $P21/n$ (Nr. 14); $a = 9.8856(1)$, $b = 17.3298(4)$, $c = 16.5954(3)$ Å; $\beta = 94.3395(12)^\circ$; $V = 2834.90(9)$ Å³; $Z = 4$; $F(000) = 1240$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.408$ g cm⁻³; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.6$ cm⁻¹ (Kristallgröße: $0.15 \times 0.10 \times 0.02$ mm); $T = 193$ K; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å; Detektor: Kappa CCD (Nonius); 9603 gemessene Reflexe ($4.6^\circ < \theta < 25.1^\circ$), 4911 unabhängige Reflexe; 3894 beobachtete Reflexe [$I > 2.0\sigma(I)$]; Wasserstoffatome verfeinert (U_{iso}); $N_{\text{ref}} = 4911$, $N_{\text{par}} = 446$; $R_I = 0.049$, $wR_2 = 0.081$, $GOF = 1.021$; $w = 1/\sigma^2(F_o^2) + (0.0379P)^2 + 1.3899P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; Restelektronendichte -0.39 , $+0.39$ e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101497“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A 1990*, **46**, C34.
- [10] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc. 1996*, **118**, 100–110.
- [11] W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, T. Weskamp (Hoechst R&T), DE 19815275.2, **1998**.
- [12] a) Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem. 1997*, **109**, 170–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997*, **36**, 166–168; b) D. Meng, D. S. Su, A. Balog, P. Bertinato, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, Y. H. Zheng, T. C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *J. Am. Chem. Soc. 1997*, **119**, 2733–2734; c) D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, *Angew. Chem. 1997*, **109**, 543–544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997*, **36**, 523–524; d) A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis 1997*, 792–803.
- [13] a) O. Fujimura, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc. 1996*, **118**, 2499–2500; b) J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc. 1998*, **120**, 4041–4042.

Höhere Homologe der Calixpyrrole: *meso*-substituierte Calix[6]pyrrole**

Boaz Turner, Mark Botoshansky und Yoav Eichen*

Calix[n]pyrrole, die man durch Umsetzung von Pyrrol mit einfachen Ketonen erhält, werden in jüngster Zeit intensiv untersucht. Hierbei steht die Entwicklung neuartiger Liganden^[1] oder molekularer Wirtverbindungen für anionische^[2–4] sowie für ungeladene Spezies wie einfache Alkohole, Amine und Amide im Mittelpunkt.^[5] Die leicht zugänglichen Oc-

[*] Dr. Y. Eichen, B. Turner, M. Botoshansky
Department of Chemistry and Solid-State Institute
Technion – Israel Institute of Technology
Technion City, 32000 Haifa (Israel)
Fax: (+972) 4-8233735
E-mail: chryoav@techunix.technion.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Science Foundation (verwaltet durch die Israel Academy of Sciences and Humanities) und vom Fund for the Promotion of Sponsored Research am Technion gefördert.