

Experimentelles

2,3,5-Tri-*tert*-butyl-1-carba-*nido*-tetraboran: Zu $[K(\text{thp})_6][\text{B}_4\text{H}_3t\text{Bu}_4]$ (400 mg, 0.48 mmol; thp = Tetrahydropyran)^[1] in thf (2 mL) gibt man bei -78°C CH_3I (78 mg, 0.55 mmol). Nach Röhren (1 h) bei Raumtemperatur werden flüchtige Stoffe im Vakuum (5 mbar) entfernt, und der Rückstand wird mit Hexan (5 mL) extrahiert. Das filtrierte Extrakt wird im Vakuum von Hexan befreit. Das Produktgemisch lässt sich in eine gekühlte Vorlage destillieren ($25^\circ\text{C}/0.001$ mbar; 101 mg). Es enthält gemäß ^1H -NMR-Spektrum $\text{B}_3\text{H}_2t\text{Bu}_4$ und $\text{B}_4\text{H}_4t\text{Bu}_4$ in etwa gleicher Menge (zusammen ca. 5 Mol-%; auf das Hauptprodukt entfallen mithin ca. 95 mg, $d_5 = 90\%$). Der Destillationsrückstand (30 mg) birgt nichtflüchtige Stoffe, die beim Ansäuern H_2 entwickeln; es handelt sich wohl um die Zersetzungsprodukte von $(\text{RBH}_2)_2$, das in thf mit RBH_2 (thf) im Gleichgewicht steht und nur kurzfristig haltbar ist, bevor es sich zu nichtflüchtigen Stoffen unbekannter Konstitution zersetzt.^[7] ^1H - ^{11}B -NMR (500 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 0.307, 1.362$ (2dt, $^2J = 13, ^3J = 6$ Hz; *exo*- bzw. *endo*-H von CH_2 , Zuordnung siehe Tabelle 1), 1.077, 1.093 (2s; 18H bzw. 9H; *tBu*), 0.781 (dd, $^3J_1 = ^3J_2 = 6$ Hz; 2*μ*-H); ^{11}B -NMR (160.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 22.4, 34.5$ (2:1); ^{13}C -NMR (125.7 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 13.2$ (breit, CH_2), 19.7 (C1 von *tBu*), 31.85, 32.71 (Me von *tBu*(2) und *tBu*(3) bzw. *tBu*(5); Zuordnung gemäß ^{13}C / ^1H -Kreuzpeaks).

Eingegangen am 9. November 1998 [Z12633]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1281–1283

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Bor • Borane • Cluster • Elektronenmangelverbindungen

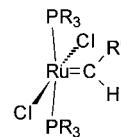
- [1] A. Neu, T. Mennekes, P. Paetzold, U. Englert, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] M. Müller, T. Wagner, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 99–103.
- [3] A. Neu, T. Mennekes, P. Paetzold, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2211–2213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2117–2119.
- [4] Geometrieeoptimierungen und Frequenzberechnungen wurden auf dem B3LYP/6-31++G(d,p)-Niveau mit Gaussian 94 durchgeführt; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, J. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. Y. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciosowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Blinkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [5] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [6] *Supplement to Meller's Comprehensive Treatment on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. V, Boron, Part B1: Boron-Hydrogen Compounds*, Longman, London, **1981**, S. 166 ff.
- [7] M. Müller, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, **1993**.

Neuartige Ruthenium-Carbenkomplexe: Synthese und Struktur hochaktiver Katalysatoren für die Olefinmetathese**

S. Michael Hansen, Martin A. O. Volland, Frank Rominger, Frank Eisenträger und Peter Hofmann*

Professor Hans Hofmann zum 70. Geburtstag gewidmet

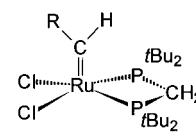
In jüngster Zeit haben sich definierte homogene Einkomponentenkatalysatoren für die Olefinmetathese als effiziente Werkzeuge für C-C-Verknüpfungen in der organischen Synthese und der Polymerchemie erwiesen.^[1a] Wegen ihrer Stabilität finden im besonderen quadratisch-planare Ruthenium(II)-Carbenkomplexe vom Grubbs-Typ mit *trans*-ständigen Phosphanliganden (**1a–c**) breite Anwendung in der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP), in der ringschließenden Metathese (RCM), in der Metathesepolymerisation acyclischer Diene (ADMET) und in Kreuzmetathesereaktionen.^[1–3] Versuche, die katalytische Aktivität dieser Komplexe zu erhöhen, haben sich auf die Variation des Carbenfragmente,^[3,4] der Phosphan-^[3] oder Anion-Liganden,^[5] auf Ersatz der Phosphan- und Chlorliganden durch chelatisierende Schiff-Basen,^[6] auf den Austausch der *trans*-Phosphane durch Wanzlick-Arduengo-Carbene^[7] und auf Lewis-Säuren^[8a,b] als Additive konzentriert. Kürzlich berichteten Grubbs et al. über neutrale und kationische Ru^{II}-Carbene mit Tp-Liganden (Tp = Tris(pyrazolyl)borat), die aber keine katalytische Aktivität aufweisen.^[9] Auf der Grundlage früherer Erfahrungen^[10] mit Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methan (dtbpm) $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$ ^[11] als Ligand gelang uns vor kurzem mit **2a** die Synthese des ersten Grubbs-Typ-Carbenkomplexes mit fixierter *cis*-Anordnung von Phosphanliganden.^[12]



1a: $R = \text{Cy}$, $R' = \text{Ph}$

1b: $R = \text{Cy}$, $R' = \text{CH}=\text{CPh}_2$

1c: $R = \text{Ph}$, $R' = \text{CH}=\text{CPh}_2$



2a: $R = \text{CH}=\text{CMe}_2$

2b: $R = \text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4$

2c: $R = \text{CH}=\text{CPh}_2$

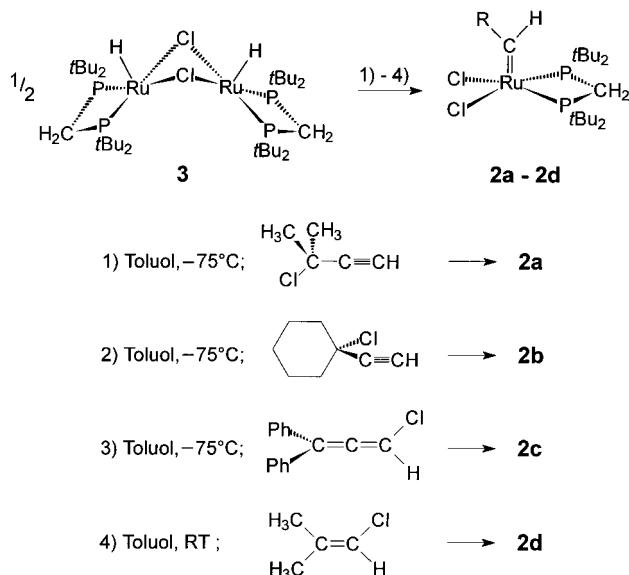
2d: $R = \text{CHMe}_2$

Wir berichten hier über Herstellung, Struktur und Eigenschaften einer neuen Klasse von kationischen Ru^{II}-Carbenkomplexen,^[13] die hochaktive ROMP-Katalysatoren sind. Diese Komplexe können aus **2a** und dessen Analoga **2b–d** durch Abspaltung eines Chlorliganden mit Trimethylsilyl triflat erhalten werden.

[*] Prof. Dr. P. Hofmann, Dipl.-Chem. S. M. Hansen, M. A. O. Volland, Dr. F. Rominger, Dipl.-Chem. F. Eisenträger
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6221-54-4885
E-mail: ph@phindigo.oci.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenstipendium für S.M.H.), von der Studienstiftung des Deutschen Volkes (Stipendium für M.A.O.V.), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.

Die Herstellung von Ruthenium(II)-Carbenkomplexen durch Reaktion von Rutheniumhydriden mit Propargyl- und Vinylchloriden ist bekannt.^[14] Das zweikernige Dihydrid **3**, zugänglich durch eine Eintopfreaktion ausgehend von $[(\text{cod})\text{RuCl}_2]_x$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$), hat sich als geeignete Vorstufe für **2a**^[12] erwiesen (Schema 1). Das Cyclohexyliden-derivat **2b** lässt sich analog aus **3** und 1-Chlor-1-ethinylcyclohexan^[15] erhalten. Bei der Synthese von **2c** zeigte sich, daß



Schema 1. Synthese von **2a–d** aus **3** und Propargyl-, Allenyl- und Vinylchloriden.

1-Chlor-3,3-diphenyl-1,2-propadien als Substrat besser geeignet ist als die entsprechende, isomere Propargylverbindung 3-Chlor-3,3-diphenyl-1-propin.^[16] **2c** konnte aus **3** und dem Chlorallen in 74 % Ausbeute hergestellt werden. Den bisherigen organischen Substraten werden damit Chlorallene als geeignete Vorstufen zur Synthese von $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CR}^1\text{R}^2]$ an die Seite gestellt. Durch Verwendung von 1-Chlor-2-methyl-1-propen konnte der gesättigte Carbenkomplex **2d** in 41 % Ausbeute isoliert werden. Durch Röntgenstrukturanalysen, von denen die von **2d** als typisches Beispiel in Abbildung 1 wiedergegeben ist,^[17a] konnten die Molekülgeometrien der neuen Carbenkomplexe **2b–d** abgesichert werden. Sie weisen geringfügige Unterschiede auf, die bereits mit Extended-Hückel- und Dichtefunktionalrechnungen untersucht wurden.^[12] Wie **2a** sind auch die Komplexe **2b–d** aktive Katalysatoren in der ROMP-Reaktion von Norbornen.

Die katalytische ROMP-Aktivität der neutralen Komplexe, sowohl mit gesättigten als auch mit ungesättigten Carbenliganden, kann jedoch durch Reaktion mit Trimethylsilyltriflat in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur drastisch erhöht werden. Die irreversible Bildung von Me_3SiCl durch Chloridabspaltung aus **2a** und **2d** führt dabei zu den luftstabilen, zweikernigen Dikationen **4a** und **4d** in 89–94 % Ausbeute (Schema 2). Aus **2b** und **2c** sind die analogen Kationenkomplexe **4b** und **4c** in gleicher Weise zugänglich. Die Molekülstruktur von **4a**, die der von **4d** entspricht, ist in Abbildung 2 gezeigt.^[17b] Jedes Rutheniumatom in **4a** und **4d** ist quadratisch pyramidal

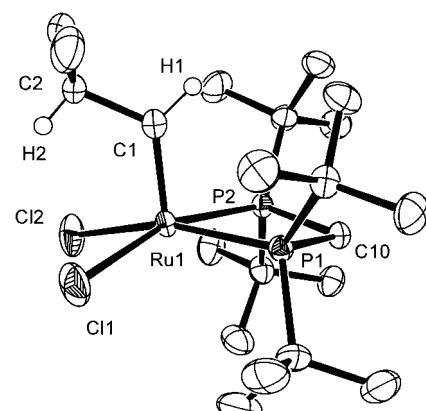
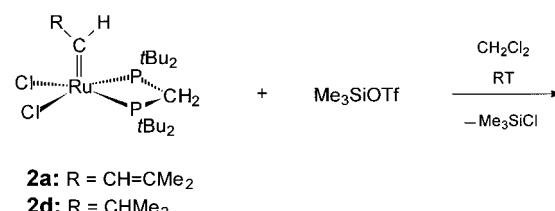
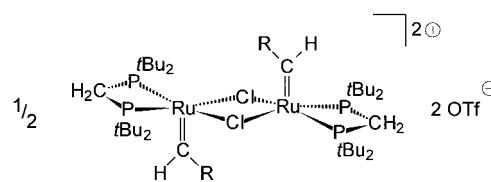


Abbildung 1. Struktur des gesättigten Carbenkomplexes **2d** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, CH-Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von H1 und H2 des Carbenfragmente der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1-P1 2.3328(5), Ru1-P2 2.3435(5), Ru1-Cl1 2.4099(6), Ru1-Cl2 2.4047(6), Ru1-C1 1.826(2), C1-C2 1.513(3); P1-Ru1-P2 73.485(17), Cl1-Ru1-Cl2 87.76(2), P1-Ru1-Cl1 95.82(2), P2-Ru1-Cl1 162.08(2), P1-Ru1-Cl2 160.46(3), P2-Ru1-Cl2 97.77(2), C1-Ru1-P1 97.62(7), C1-Ru1-P2 96.17(7), C1-Ru1-Cl1 99.53(8), C1-Ru1-Cl2 100.73(7).



2a: R = CH=CMe₂
2d: R = CHMe₂



Schema 2. Umsetzung von **2a** und **2d** mit Me_3SiOTf zu **4a** bzw. **4d**. $\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$.

koordiniert, wobei die Phosphoratome des Chelatliganden $\kappa^2\text{-dtbpm}$ sowie die μ -Chlorliganden basale Positionen und das Carbenfragment, den P-Ru-P-Winkel annähernd halbierend, die apicale Koordinationsstelle besetzen. Im Kristall nehmen beide Carbenfragmente *trans*-Positionen ein. Die Triflat-Ionen koordinieren nicht an die Metallzentren. Die ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren von **4a** in Lösung zeigen das Vorliegen von zwei Stereoisomeren. Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei zweikernigen Carbenkomplexen mit *cis*- und *trans*-Anordnung der Carbenliganden kann durch temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren nachgewiesen werden. Bei -40°C werden die ¹H-NMR-Signale der β -Protonen beider Isomeren gut aufgelöst ($\delta = 9.18, 9.29$; $^3J(\text{H}_\beta, \text{H}_\alpha) = 11.1$ bzw. 11.3 Hz, Abbildung 3).^[18]

Die Gleichgewichtseinstellung verläuft über einkernige, solvensstabilisierte, fünffach koordinierte kationische Carbenkomplexe $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{ClRu}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CMe}_2(\text{Solv})]^+$. Im

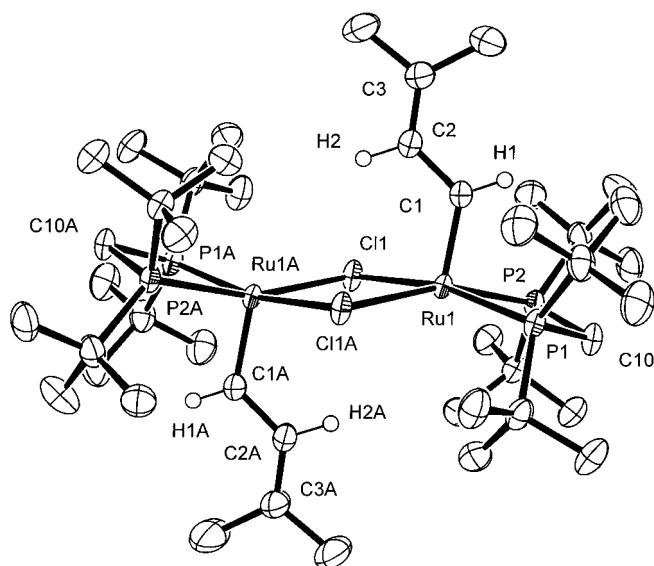


Abbildung 2. Struktur des Dikations **4a** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, CH-Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von H1, H1A, H2 und H2A der Carbenfragmente der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1-P1 2.3253(9), Ru1-P2 2.336(1), Ru1-Cl1 2.4659(9), Ru1-Cl1A 2.5040(9), Ru1-C1 1.857(4), C1-C2 1.417(6), C2-C3 1.345(6); P1-Ru1-P2 73.63(3), Cl1-Ru1-Cl1A 80.95(3), P1-Ru1-Cl1 161.38(4), P2-Ru1-Cl1 100.01(3), P1-Ru1-Cl1A 101.23(3), P2-Ru1-Cl1A 166.63(4), C1-Ru1-P1 93.85(13), C1-Ru1-P2 95.08(13), C1-Ru1-Cl1 104.25(13), C1-Ru1-Cl1A 97.61(13), Ru1-Cl1-Ru1A 99.05(3).

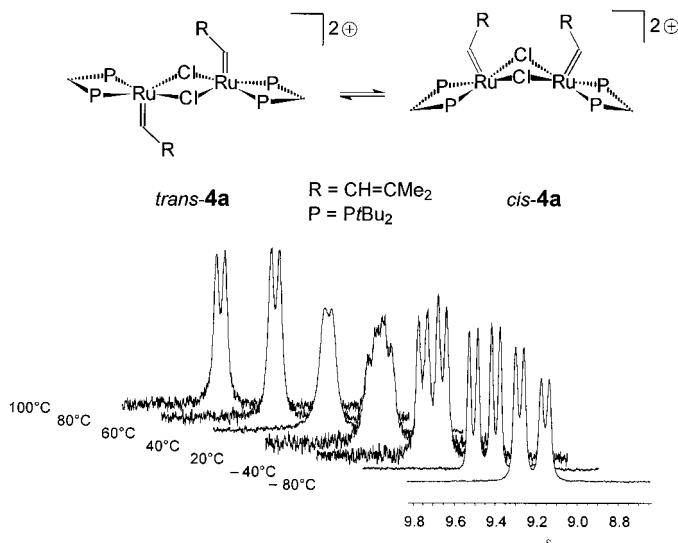
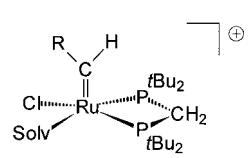


Abbildung 3. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von **4a** in CD_2Cl_2 (Signale der Vinylprotonen) zum Nachweis der *cis-trans*-Isomerisierung zwischen den zweikernigen Carbenkomplexen *cis*-**4a** und *trans*-**4a**.^[18]



6a: R = $\text{CH}=\text{CMe}_2$, Solv = CD_2Cl_2
6d: R = CHMe_2 , Solv = CD_2Cl_2

Fall von **4d** kann eine solche monomere Spezies **6d** in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (CD_2Cl_2) beobachtet werden. In einem NMR-Kreuzungsexperiment (CD_2Cl_2) zwischen **4a** und **4d** im Verhältnis 1:1 lassen

sich auch alle gemischten Dimeren (*cis* und *trans*) nachweisen. Die neuen kationischen Carbenkomplexe erweisen sich als ausgesprochen effiziente Katalysatoren für die ROMP-Reaktion. Im Unterschied zu den kationischen Carbinkomplexen von Werner et al.,^[13b] unterliegen unsere Komplexe in Lösung (CD_2Cl_2) innerhalb von drei Tagen bei Raumtemperatur unter Argon keiner thermischen Zersetzung. Die Umsatzfrequenz (turnover frequency, TOF) der Polymerisation von Norbornen steigt von 60 h^{-1} bei **2a** (71 % *trans*) auf 8400 h^{-1} bei **4a** (80 % *trans*). Cyclopenten wird ebenfalls effizient polymerisiert. Um einen genauen Vergleich mit den derzeit aktivsten ROMP-Katalysatoren, dem Grubbs-Komplex **1a** und Herrmanns *trans*-[$\text{L}_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$] **5** ($\text{L} = \text{N},\text{N}'\text{-Diisopropylimidazolin-2-yliden}$) zu erhalten,^[7] haben wir die Polymerisation von Cycloocten mit **4a** ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die relative Aktivität des Grubbs-Katalysators **1a**, der aktiver ist als **5**,^[7] konnte durch Messungen unter identischen Bedingungen reproduziert werden. Wegen der hohen Reaktivität mußte bei **4a** das Verhältnis von [Cycloocten]:[Ru] um den Faktor 50 erhöht werden. Die Geschwindigkeiten der Bildung von Cyclooctenamer mit **1a** und mit **4a** unter diesen Bedingungen sind in Abbildung 4 dargestellt.^[19] Unseres Wissens ist der Komplex **4a** damit der bislang aktivste bekannte homogene Ru^{II} -ROMP-Katalysator.

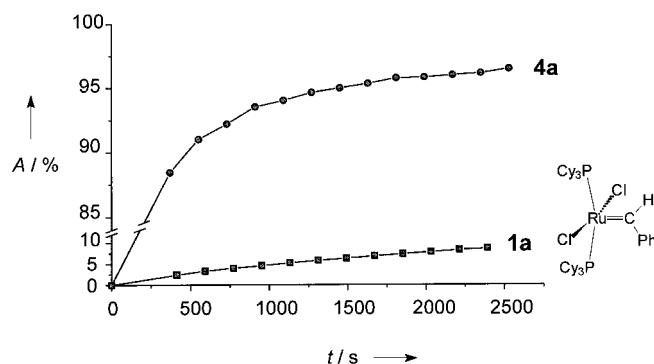


Abbildung 4. Zur Kinetik der ROMP-Reaktion von Cycloocten. ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgte Polyoctenamerbildung mit **4a** und mit **1a**; $T = 23^\circ\text{C}$; 0.5 mL CD_2Cl_2 ; [Cycloocten]:[Ru] = 12500:1.^[19] A = Ausbeute.

Im Unterschied zu den neutralen Verbindungen **2a–d** katalysiert das Dikation **4a** auch die RCM von 1,7-Octadien zu Cyclohexen. In einem ^1H -NMR-Experiment bei Temperaturen zwischen -80 und 0°C (CD_2Cl_2 , [Dien]:[Ru] = 24:1) beginnt die Reaktion schon bei -40°C und liefert Cyclohexen (24 %) neben Octadienisomeren (26 %).^[20] Während **4a** langsam verbraucht wird, kann die Bildung einer zweiten transienten Carbenspezies durch ein Carbensignal bei $\delta = 16.97$ nachgewiesen werden.

Wir gehen davon aus, daß die spektroskopisch beobachteten einkernigen Kationen $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{ClRu}=\text{CHR}(\text{Solv})]^+$ **6** ($\text{Solv} = \text{CD}_2\text{Cl}_2$) die katalytisch aktiven Spezies der ROMP- und RCM-Reaktionen von **4a** und dessen Analoga sind, wobei genauere Untersuchungen zur Rolle der zweikernigen Dikationen $[(\kappa^2\text{-dtbpm})(\mu\text{-Cl})\text{Ru}=\text{CHR}]_2^{2+}$ noch ausstehen.

Wir haben durch eine allgemeine, zweistufige Synthese von neutralen Ru^{II} -Carbenen $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHR}]$, ausge-

hend von **3** und Propargyl-, Vinyl- und Allenylchloriden, über anschließende Chloridabspaltung durch Trimethylsilyltriflat einen einfachen Zugang zu kationischen Ru^{II}-Carbenkomplexen gefunden, die eine neue Klasse hochaktiver Metathesekatalysatoren bilden. Der chelatisierende Phosphanligand dtbpm erzwingt die P-Ru-Cl-*trans*-Anordnung und erleichtert dadurch die Halogenidabspaltung. Es sei hier angemerkt, daß nicht eine Phosphandissoziation, die als initierender Schritt bei der Metathesereaktion mit Grubbs-Komplexen angenommen wird,^[5b, 21] sondern die Chloriddissoziation zu einer drastischen Erhöhung der katalytischen Aktivität führt. Osborn et al. haben ähnliche Effekte bei der Halogenidabstraktion aus Wolframkomplexen beschrieben.^[22] Anstrengungen, die katalytische Aktivität der Systeme **4** weiter zu verbessern, konzentrieren sich auf Veränderungen im Ligandenstystem, bei den Gegenionen und im Carbenfragment. Polymeranalytische, mechanistische und quantenchemische Untersuchungen zur Auslotung des Potentials dieser neuartigen Katalysatoren sind im Gange.

Experimentelles

Sämtliche Reaktionen wurden mit üblicher Schlenk-Technik unter Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften getrocknet und vor Gebrauch mit Argon gesättigt. NMR-Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, „d“ = Pseudodublett, „t“ = Pseudotriplett, „q“ = Pseudoquartett, „quint.“ = Pseudoquintett, „sept.“ = Pseudoseptett, m = Multiplett, Σ_H = Summe der Integrale im ¹H-NMR-Spektrum für die aufgeführten Signale.

2c: Bei -75°C wird eine Lösung von 1-Chlor-3,3-diphenyl-1,2-propadien (85 mg, 0.376 mmol) in Toluol (6 mL) unter Rühren zu einer Lösung von **3** (158 mg, 0.179 mmol) in Toluol (6 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Der gebildete mikrokristalline Niederschlag wird von der braunen Reaktionslösung durch Kanülenfiltration getrennt und mit Toluol (2×1 mL) und Hexan (3×2 mL) gewaschen. Der gelbrüne Feststoff wird im Vakuum (10^{-5} bar) getrocknet. Ausbeute: 177 mg (74%). Elementaranalyse (%): ber.: C 57.48, H 7.54, P 9.26; gef.: C 57.37, H 7.52, P 9.31. Die Moleküstruktur wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): $\delta = 1.05$ („d“, 18 H, *t*Bu-H), 1.54 („d“, 18 H, *t*Bu-H), 3.90 („quint.“, ABX₂-System, $^3J(\text{H,H}) = 16.7$, $^2J(\text{H,P}) = 9.1$ Hz, 1 H, PCH₂P), 4.04 („quint.“, ABX₂-System, $^2J(\text{H,H}) = 16.5$, $^2J(\text{H,P}) = 8.8$ Hz, 1 H, PCH₂P), 7.16–7.69 (m, 10 H, Ar-H), 9.44 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.4$ Hz, 1 H, CHCH=CPh₂), 15.74 („q“, $^3J(\text{H,H}) = 10.8$, $^3J(\text{P,H}) = 11.0$ Hz, 1 H, Ru=CH); ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121 MHz): $\delta = 25.2$ (s, PCH₂P); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1526$ cm⁻¹ (C=C).

2d: Zu einer Lösung von **3** (200 mg, 0.226 mmol) in Toluol (20 mL) wird 1-Chlor-2-methyl-1-propen (338 mg, 3.73 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 72 h bildet sich ein roter, kristalliner Niederschlag, der von der Mutterlauge durch Kanülenfiltration getrennt und mit Toluol (5×2 mL) und Hexan (3×4 mL) gewaschen wird. Der rote Feststoff wird im Vakuum (10^{-5} bar) getrocknet. Ausbeute: 98 mg (41%). Elementaranalyse (%): ber.: C 47.37, H 8.71, P 11.63, Cl 13.32; gef.: C 47.44, H 8.68, P 11.73, Cl 12.93; ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz): $\delta = 1.19$ (d, 6 H, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, CHCH(CH₃)₂), 1.30 („d“, 18 H, *t*Bu-H), 1.56 („d“, 18 H, *t*Bu-H), 4.01 („sept.“, $N = 61.0$ Hz, 2 H, PCH₂P), 5.50 (m, $N = 40.8$ Hz, 1 H, CHCH(CH₃)₂), 16.22 (dt, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$, $^3J(\text{H,P}) = 11.8$ Hz, 1 H, Ru=CH); ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121 MHz): $\delta = 22.7$ (s, PCH₂P).

4a: Zu einer Lösung von **2a** (50 mg, 0.092 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) gibt man bei Raumtemperatur Me₃SiOSO₂CF₃ (63 mg, 0.283 mmol). Die rotbraune Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend im Vakuum auf 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Hexan (5 mL) bildet sich ein grüner Niederschlag, der durch Kanülenfiltration von der Mutterlauge getrennt wird. Der Feststoff wird in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst und durch Zugabe von Hexan (3 mL) erneut ausgefällt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt, der grüne Feststoff mit Hexan (3×3 mL) gewaschen und im

Vakuum (10^{-5} bar) getrocknet. Ausbeute: 57 mg (94%). Elementaranalyse (%): ber.: C 41.97, H 7.04; gef.: C 41.46, H 7.02; ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, -40°C): $\delta = 1.21$ (m, 72 H, $N = 20.5$ Hz, *t*Bu-H), 1.56 („d“, 36 H, *t*Bu-H), 1.64 („d“, 36 H, *t*Bu-H), 1.70, 1.73, 1.80, 1.83 (alle s, je 6 H, CHCH=C(CH₃)₂), 4.27 („t“, $N = 18.2$ Hz, 8 H, PCH₂P), 9.18 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.1$ Hz, 2 H, CHCH=C(CH₃)₂), 9.29 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.3$ Hz, 2 H, CHCH=C(CH₃)₂), 17.32 (m, $N = 43.0$ Hz, 4 H, Ru=CH); ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 81 MHz): $\delta = 26.7$ (s, PCH₂P), 27.4 (s, PCH₂P); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz): $\delta = 22.0$, 22.2, 28.8, 29.1 (alle s, CH=C(CH₃)₂), 30.3, 30.4, 31.2, 31.3 (alle s, C(CH₃)₃), 37.8 (m, PCH₂P), 38.6 (m, $N = 21.1$ Hz, C(CH₃)₃), 39.4 (m, $N = 16.5$ Hz, C(CH₃)₃), 148.6, 148.8 (alle s, CH=C(CH₃)₂), 149.8, 150.2 (alle s, CH=C(CH₃)₂), 301.5 (nicht vollständig aufgelöst, Ru=CH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1567$ cm⁻¹ (C=C).

Die kationischen Komplexe **4b–d** können analog hergestellt werden. Die Strukturen wurden ebenfalls durch Röntgenstrukturanalysen abgesichert.

4d: Elementaranalyse (%): ber.: C 40.90, H 7.18; gef.: C 40.69, H 7.25; ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, -20°C): $\delta = 1.19$ –1.32 (m, *t*Bu-H, CH(CH₃)CH₃), 1.43 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz, CH(CH₃)CH₃), 1.51–1.56 (m, *t*Bu-H), 1.68 („d“, *t*Bu-H), $\Sigma_H(1.19$ –1.68) = 42 H, 4.00 („quint.“, $^2J(\text{H,H}) = 16.9$, $^2J(\text{H,P}) = 9.4$ Hz, [(*t*Bu₂PCH₂PtBu₂)ClRu=CHCH(CH₃)₂(CD₂Cl₂)⁺]), 4.19 („quint.“, $^2J(\text{H,H}) = 16.9$, $^2J(\text{H,P}) = 9.5$ Hz, [(*t*Bu₂PCH₂PtBu₂)ClRu=CHCH(CH₃)₂(CD₂Cl₂)⁺]), 4.49 (m, $N = 64.6$ Hz, *cis*- und *trans*-[(*t*Bu₂PCH₂PtBu₂)ClRu=CHCH(CH₃)₂]²⁺]), $\Sigma_H(4.00$, 4.19, 4.49) = 2 H, 5.28 (br. s, [(κ^2 -dtbpm)ClRu=CHCH(CH₃)₂(CD₂Cl₂)⁺], 6.40 (m, $N = 34.5$ Hz, *cis*- und *trans*-[(κ^2 -dtbpm)ClRu=CHCH(CH₃)₂]²⁺), $\Sigma_H(5.28$, 6.40) = 1 H, 16.61 („q“, $^3J(\text{H,H}) = 9.9$, $^3J(\text{H,P}) = 9.9$ Hz, „0.41 H“, [(κ^2 -dtbpm)ClRu=CHCH(CH₃)₂(CD₂Cl₂)⁺]), 17.49 („d“, nicht vollständig aufgelöst, $^3J(\text{H,P}) = 10.6$ Hz, „0.05 H“, *cis*-[(κ^2 -dtbpm)ClRu=CHCH(CH₃)₂]²⁺], 17.55 („q“, $^3J(\text{H,H}) = 10.6$, $^3J(\text{H,P}) = 10.6$ Hz, „0.54 H“, *trans*-[(κ^2 -dtbpm)ClRu=CHCH(CH₃)₂]²⁺], $\Sigma_H(16.61$, 17.49, 17.55) = 1 H; ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 202 MHz, -60°C): $\delta = 22.4$ (s, *trans*-**4d**), 25.2 (s, *cis*-**4d**), 26.1 (d, $^2J(\text{P,P}) = 40.5$ Hz, [(*t*Bu₂PCH₂PtBu₂)ClRu=CHCH(CH₃)₂(CD₂Cl₂)⁺]), 27.9 (d, $^2J(\text{P,P}) = 40.5$ Hz, [(*t*Bu₂PCH₂PtBu₂)ClRu=CHCH(CH₃)₂(CD₂Cl₂)⁺]).

Eingegangen am 7. Dezember 1998 [Z 12752]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1273–1276

Stichwörter: Carbenkomplexe • Homogene Katalyse • Kationen • Metathesen • Ruthenium

- [1] a) A. Fürstner in *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Springer, Berlin, **1998**; b) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2037–2056.
- [2] a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975; b) Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4975–4977; c) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413–4450.
- [3] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [4] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.
- [5] a) Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503–5511; b) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887–3897.
- [6] S. Chang, L. Jones II, C. Wang, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 3460–3465.
- [7] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631–2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490–2493; siehe auch Corrigendum: *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 262.
- [8] a) E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758–2767; b) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9130–9136.
- [9] M. S. Sanford, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 5384–5389.
- [10] a) P. Hofmann, H. Heiß, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 395–409; b) P. Hofmann, G. Unfried, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 659–661; c) B. F. Straub, P. Hofmann, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 350–353.

- [11] a) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1027–1030; b) H. Heiss, P. Hofmann (BASF AG), DE 4134772 A, **1992**.
- [12] S. M. Hansen, M. Metz, F. Rominger, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 557–566.
- [13] a) Metathese-aktive kationische Ru^{II}-Allenylidenkomplexe $[\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2(\text{L})(\text{Cl})(\text{aren})]\text{PF}_6$ wurden kürzlich beschrieben: A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315–1316; b) für ROMP-aktive kationische Carbinkomplexe siehe: W. Stüber, J. Wolf, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3603–3605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3421–3423.
- [14] T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 3867–3869.
- [15] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [16] F. Toda, M. Higashi, K. Akagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 567–569. Die Reaktionsbedingungen wurden geringfügig verändert: Die Reaktionstemperatur wurde auf -15°C erhöht und die Reaktionszeit auf 20 h verlängert.
- [17] a) Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Einengen einer gesättigten Lösung von **2d** in CH_2Cl_2 erhalten. Kristalldimensionen $0.28 \times 0.24 \times 0.23 \text{ mm}^3$, orthorhomatisch, Raumgruppe $Pca2_1$, $Z = 4$, $a = 21.5872(2)$, $b = 8.2840(1)$, $c = 14.4771(2) \text{ \AA}$, $V = 2588.92(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.366 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.2^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $0.3^\circ\text{-}\omega$ -Scans mit CCD-Flächendetektor, $T = 200 \text{ K}$, 18290 gemessene Reflexe, 4498 unabhängig, 4328 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), Intensitäten wurden unter Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisationseffekte ermittelt, die Absorptionskorrektur wurde basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raumes mit dem Programm SADABS durchgeführt, $\mu = 0.94 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.78$, $T_{\text{max}} = 0.84$, die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 (SHELXTL-PLUS (5.10)), 257 Parameter verfeinert; Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme von H1 und H2, die isotrop verfeinert wurden, an geometrisch berechneten Positionen berücksichtigt; abschließende R -Werte: $R(F) = 0.017$, $wR(F^2) = 0.042$ für beobachtete Reflexe, Restelektronendichte -0.32 bis 0.29 e \AA^{-3} .^[17c] b) Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung (CH_2Cl_2) von **4a** erhalten. Kristalldimensionen $0.36 \times 0.28 \times 0.17 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 15.2553(1)$, $b = 15.2411(2)$, $c = 17.2867(1) \text{ \AA}$, $V = 3672.97(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.497 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.1^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $0.3^\circ\text{-}\omega$ -Scans mit CCD-Flächendetektor, $T = 200 \text{ K}$, 26585 gemessene Reflexe, 6343 unabhängig, 5444 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), Intensitäten wurden unter Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisationseffekte ermittelt, die Absorptionskorrektur wurde, basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raumes mit dem Programm SADABS durchgeführt, $\mu = 0.98 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.77$, $T_{\text{max}} = 0.91$, die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 (SHELXTL-PLUS (5.10)), 396 Parameter verfeinert, 24 geometrische Einschränkungen (fehlgeordnetes Lösungsmittel); Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme von H1 und H2, die isotrop verfeinert wurden, an geometrisch berechneten Positionen berücksichtigt; abschließende R -Werte $R(F) = 0.041$, $wR(F^2) = 0.110$ für beobachtete Reflexe, Restelektronendichte -0.82 bis 1.34 e \AA^{-3} .^[17c] c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112064 (**2d**) und CCDC-112065 (**4a**) 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).
- [18] Die ^1H -NMR-Spektren bei hohen Temperaturen wurden in einem verschraubbaren Hochdruck-NMR-Röhrchen unter 10 bar Argon gemessen.
- [19] a) In einem Handschuhkasten wird **4a** (1.6 mg, $1.25 \mu\text{mol}$) in CD_2Cl_2 (2.5 mL) gelöst. Von dieser Lösung werden sofort 50 μL (0.025 μmol **4a**) in ein NMR-Röhrchen überführt und mit CD_2Cl_2 (0.45 mL) verdünnt. Nach Zugabe von entgastem Cycloocten (81.4 μL , 625 μmol ; > 99.5% (GC); Fluka) wird das NMR-Röhrchen verschlossen und geschüttelt. Die NMR-Spektren werden bei 23°C mit einem Bruker-DRX-500-Spektrometer bei 500 MHz gemessen. b) Die Polymerisation von Cycloocten mit **1a** (0.05 μmol ; Strem Chemicals Inc.) als Katalysator wurde unter identischen Bedingungen durchgeführt.
- [20] Die Produktverteilung wurde durch GC-MS-Analyse bestimmt.
- [21] a) C. Hinderling, C. A. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2831–2835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2685–2689; b) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7174–7182.
- [22] M. T. Youinou, J. Kress, J. Fischer, A. Aguero, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1488–1493.

sen und geschüttelt. Die NMR-Spektren werden bei 23°C mit einem Bruker-DRX-500-Spektrometer bei 500 MHz gemessen. b) Die Polymerisation von Cycloocten mit **1a** (0.05 μmol ; Strem Chemicals Inc.) als Katalysator wurde unter identischen Bedingungen durchgeführt. [20] Die Produktverteilung wurde durch GC-MS-Analyse bestimmt.

[21] a) C. Hinderling, C. A. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2831–2835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2685–2689; b) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7174–7182.

[22] M. T. Youinou, J. Kress, J. Fischer, A. Aguero, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1488–1493.

Ein neues In-vitro-Modell der Lignin-Biosynthese

Francesco De Angelis,* Rosario Nicoletti, Nicoletta Spreti und Franca Verì

Noch immer gibt es viele offene Fragen bezüglich der Struktur und der komplexen Biosynthese von Lignin.^[1–3] Die am weitesten akzeptierten Theorien stammen aus den frühen sechziger Jahren, als Freudenberg et al. Dehydrogenierungen als grundlegende Reaktionen des Polymerisationsvorgangs vorschlugen, denen zufolge *p*-Hydroxyzimtalkohole die primären Vorstufen und Bausteine aller Lignine sind.^[4, 5] Zahlreiche Untersuchungen der Strukturen von natürlichen und synthetischen Ligninen sowie Modellverbindungen etablierten dann das Bild einer sehr komplexen, dreidimensionalen Polymerstruktur, der die bei anderen biologischen Makromolekülen vorkommenden geordneten, sich wiederholenden Baueinheiten fehlen.^[1, 5–11] Diesen Studien zufolge wird die Ligninproduktion durch die enzymatische Bildung resonanzstabilisierter Phenoxyradikale eingeleitet, wohingegen die Polymerisation als nichtenzymatischer Prozeß angesehen wird, der statistisch verläuft und radikalische sowie ionische Zwischenstufen einschließt. Wir beschreiben hier, wie *in vitro* unter homogenen Bedingungen, die prinzipiell der natürlichen Mikroumgebung ähnlich sind,^[12, 13] ein synthetisches Lignin gebildet wird. Der Beginn der Polymerisation scheint dabei eine Folge abwechselnder radikalischer und ionischer Schritte zu sein, die zu Oligolignolen mit regelmäßiger Struktur führen.

Die Polymerisation der monomeren Vorstufe durch statistische Kupplungsreaktionen kann *in vivo* nicht untersucht werden. Viele Theorien zur Struktur und Biosynthese von Lignin beruhen auf In-vitro-Experimenten zur Polymerisation von Coniferylalkohol **1** (Abbildung 1),^[5, 7, 14] der häufigsten natürlichen Ligninvorstufe, und der anschließenden Isolierung und Strukturaufklärung des dabei gebildeten Polymers. Die Reaktion ist im allgemeinen leicht durchführbar,^[15] indem über einen Zeitraum von mehreren Stunden eine

[*] Prof. Dr. F. De Angelis, Dr. N. Spreti, Dr. F. Verì
Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali
Università dell'Aquila
Via Vetoio, Coppito, I-67100 L'Aquila (Italien)
Fax: (+390) 862-433753
E-mail: deangelis@quila.infn.it
Prof. Dr. R. Nicoletti
Dipartimento di Chimica, Università „La Sapienza“
Roma (Italien)