

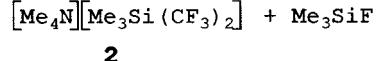
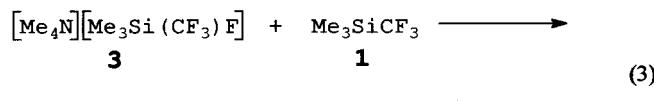
gandenanordnung mit zwei axialen CF₃-Gruppen und drei äquatorialen Methylgruppen. Als weitere Signale werden im ²⁹Si-NMR-Spektrum die von Me₃SiF und **1** detektiert. Ein weiteres Multiplett bei $\delta = +8.0$ fällt bei ¹H-Entkopplungsexperimenten zu einem scharfen Singulett zusammen. Dieses Signal könnte auf ein Reaktionsprodukt der Silicate **2** und **3** mit THF, wie Me₃SiOCH₂CH₂CH=CH₂, Me₃SiO(CH₂)₄F oder Me₃Si[O(CH₂)₄]_n[OC₄H₈]⁺F⁻, hindeuten. NMR-spektroskopische Hinweise auf die Bildung von [Me₃SiF₂]⁻ werden in keinem Fall gefunden.

Die ¹⁹F-NMR-Signale der CF₃-Gruppen sind gegenüber denen von **1** nur geringfügig zu tiefem Feld verschoben (Tabelle 1). Auffallend ist die kleine ²J(Si,F)-Kopplung (6.0 Hz verglichen mit 36.2 Hz in **1**), sowie eine starke Zunahme des Betrages der ¹J(F,C)-Kopplung (378 Hz verglichen mit 322 Hz in **1**). Dieser Effekt scheint charakteristisch zu sein für ¹J(F,C)-Kopplungen in hochkoordinierten Verbindungen mit linearen CF₃-Element-CF₃-Einheiten.^[5]

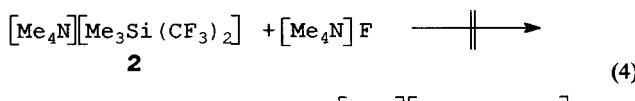
Im ¹³C[¹H]-NMR-Spektrum werden die CF₃-Gruppen in der erwarteten Aufspaltung als Quartetts von Quartetts detektiert (Tabelle 1). Das unsymmetrische Anion **3** liefert im ²⁹Si-NMR-Spektrum ein Dublett von Multipletts bei $\delta = -94.0$. Als weitere Verbindung wird das oben erwähnte Nebenprodukt nachgewiesen. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden für **3** zwei Signale detektiert, ein Quartett bei $\delta = -50.4$ und ein Dublett bei $\delta = -63.9$. Das Me₃Si-Signal ist im ¹³C-NMR-Spektrum zusätzlich zu einem Dublett aufgespalten (²J(C,F) = 47 Hz).

Anhand der NMR-Daten lassen sich die Anionen **2** und **3** eindeutig als Intermediate bei den Umsetzungen von **1** mit [Me₄N]F in THF nachweisen. Versuche, durch Abkondensieren aller leichtflüchtigen Bestandteile bei max. -20°C die Verbindungen **2** und **3** zu isolieren, scheiterten bisher. Nach Einengen der Lösungen auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Volumens tritt eine spontane Zersetzung unter Bildung eines zähen braunen Feststoffes ein.

Es ist erwähnenswert, daß die Zugabe von **1** zu einer Lösung von **3** die Bildung von **2** fördert [Gl. (3)], während eine Zugabe von [Me₄N]F zu einer Lösung von **2** nicht die Bildung von **3** zur Folge hat [Gl. (4)].



2



3

Die Zugabe von Cyclohexanon zu einer Lösung von **2** oder **3** führt zur spontanen Bildung von 1-Trifluormethylcyclohexan-1-olaten, die mit Säuren in den entsprechenden Alkohol, 1-Trifluormethylcyclohexan-1-ol, überführt werden. Die NMR-Daten des Alkohols entsprechen den Literaturwerten.^[6]

Diese und weitere Ergebnisse^[4, 5] belegen, daß **2** und **3** die reaktiven Zwischenstufen in nucleophilen Trifluormethylierungen sind.

Experimentelles

2: 0.25 g (2.7 mmol) [Me₄N]F wurden in einer Mischung aus 4 mL THF und 2 mL [D₆]THF in einem 10-mm-NMR-Röhrchen suspendiert. Bei -90°C wurden 0.80 mL (0.76 g; 5.4 mmol) **1** hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf -60°C erwärmt und anschließend 1 h gerührt, wobei sich eine klare farblose Lösung von **2** bildete, die bei -60°C NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

3: 0.25 g (2.7 mmol) [Me₄N]F wurden in 3 mL THF in einem 8-mm-NMR-Röhrchen suspendiert. Bei -90°C wurden 0.20 mL (0.19 g; 1.3 mmol) **1** hinzugefügt. Nach Erwärmen auf -60°C und 1 h Rühren wurde die farblose Lösung NMR-spektroskopisch untersucht (Außenlock [D₆]Aceton).

Eingegangen am 19. Februar 1999 [Z 13056]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2252–2253

Stichwörter: Fluor • NMR-Spektroskopie • Trifluormethylierungen • Silicium • Zwischenstufen

[1] G. K. S. Prakash, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 757–786.

[2] R. J. Corriu, Y. J. Colin in *Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1241–1288.

[3] D. J. Adams, J. H. Clark, L. B. Hansen, V. C. Sanders, S. J. Tavener, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *92*, 123–125.

[4] W. Tyrra, D. Naumann, N. V. Kirij, A. A. Kolomeitsev, Yu. L. Yagupolskii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 657–658.

[5] Zum Vergleich: [I(CF₃)₂]⁻: ¹J(F,C) = 442 Hz (CF₃I: ¹J(F,C) = 344 Hz); [Te(CF₃)₃]⁻ (axial): ¹J(F,C) = 414 Hz (Te(CF₃)₂: ¹J(F,C) = 354 Hz); N. Maggiarosa, W. Tyrra, D. Naumann, N. V. Kirij, Yu. L. Yagupolskii, unveröffentlichte Ergebnisse.

[6] a) U. Hartkopf, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 444–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 443–444; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1121–1127 (¹³C); b) S. Sibille, S. Mcharek, J. Perichon, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1423–1428 (¹H, ¹⁹F).

Rasches Screening von Olefinpolymerisationskatalysator-Bibliotheken durch Elektrospray-Ionisations-Tandem-Massenspektrometrie**

Christian Hinderling und Peter Chen*

Wir beschreiben den Einsatz der Elektrospray-Ionisations-Tandem-Massenspektrometrie (ESI-MS/MS) und Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase zum raschen Durchmu-

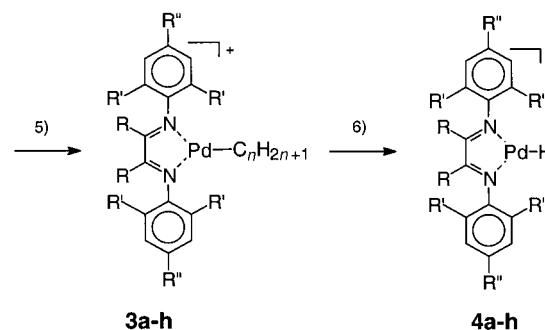
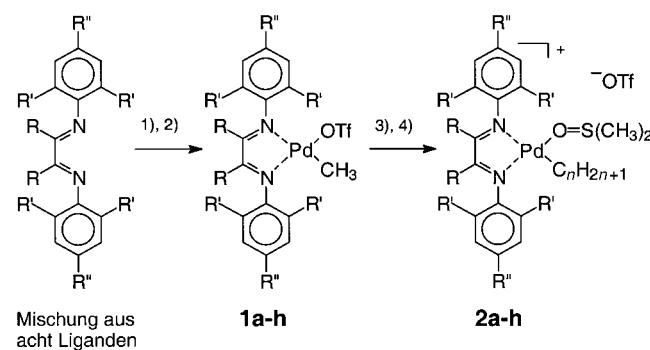
[*] Prof. Dr. P. Chen, C. Hinderling
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-12-80
E-mail: chen@org.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der ETH Zürich unterstützt. C.H. dankt dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

stern von Pd^{II}-haltigen Olefinpolymerisationskatalysatoren vom Brookhart-Typ.^[1, 2] Während die Herstellung und Prüfung von individuellen Katalysatoren seit langem verfolgt wird, ist das Screening von Katalysatorbibliotheken ein neuerer Ansatz. Das Screening von Verbindungsbibliotheken, die natürliche oder synthetische, unter Umständen kombinatorisch hergestellte Produkte umfassen, wird extensiv in biologischen Systemen eingesetzt und zum Auffinden von Leitstrukturen in der Pharmazeutischen Chemie angewandt. Versuche, das generelle Prinzip des Screenings auf metallorganische Katalysatoren^[3] zu übertragen, wurden erst kürzlich beschrieben. Erprobt wurden thermographische Verfahren,^[4] Fluoreszenzlöschenmethoden,^[5] konventionelle Parallelreaktionen auf Mikrotiterplatten^[6] und an auf Polymerkügelchen (beads) gebundenen Katalysatoren.^[7] Für Polymerisationsreaktionen, die durch metallorganische Komplexe katalysiert werden, wurde nur die letztgenannte Methode erprobt. Die anderen Methoden sind aus einer Reihe technischer Gründe nicht anwendbar. Sogar die Verwendung von Polymerkügelchen ist beim Screening von Polymerisationskatalysatoren durch ein nicht-optimales Codierungsverfahren limitiert. Die Vorteile des hier vorgestellten Verfahrens liegen in der hohen Empfindlichkeit (Milligramm-Maßstab), der sehr kurzen Analysezeiten (eine Stunde), der Möglichkeit, mehrere Katalysatoren gleichzeitig und kompetitiv direkt auf ihre Eignung zur Bildung langketiger Polymere zu überprüfen (und nicht auf eine davon abgeleitete Eigenschaft, z.B. die Wärmeentwicklung) und der impliziten Codierung der Katalysatoren über ihre Molekulargewichte. Darüber hinaus hat die Methode gute Erfolgsaussichten in bezug auf ihren Einsatz auch bei großen Bibliotheken. Eine neue Anwendung einfacher Ionen-Molekül-Reaktionen führt zu einer drastischen Vereinfachung der Massenspektren komplexer Mischungen.

Die Pd^{II}-Komplexe des Brookhart-Typs^[1] wurden als Testmoleküle für das Screening gewählt, da sie einfach handhabbar sind und die Liganden im Prinzip kombinatorisch hergestellt werden können. Die acht Komplexe **1a–h** einer Testbibliothek wurden in Abwandlung einer Literaturvorschrift gleichzeitig hergestellt: Eine äquimolare Mischung der individuell hergestellten Diiminliganden^[8] wurde in Diethylether über Nacht mit [(cod)Pd(CH₃)Cl]^[9] (cod = Cycloocta-1,5-dien) umgesetzt, eingengt und mit *n*-Hexan gewaschen. Das feste, orangefarbene Produkt wurde in CH₂Cl₂ gelöst und durch Umsetzen mit AgOTf (Tf = Trifluormethansulfonat) aktiviert (Schema 1).

Eine Überprüfung der Katalysatormischung durch ¹H-NMR-Spektroskopie vor der Aktivierung ergab ähnliche Konzentrationen aller acht Komplexe.^[10] Ein ESI-Massenspektrum der Mischung (nach Aktivierung mit AgOTf und Afbangen mit Acetonitril) enthielt Signale der Acetonitrilladdukte aller Komplexe **1a–h** mit ähnlichen Intensitäten. Eine Lösung, die alle Katalysatoren in einer Konzentration von jeweils ca. 10⁻³ M in CH₂Cl₂ enthielt, wurde bei -10 °C mit Ethylen gesättigt und die Reaktion bei dieser Temperatur während einer Stunde durchgeführt. Anschließend wurde die Reaktion durch Verdünnen mit einer 3proz. (w/w) Dimethylsulfoxidlösung in CH₂Cl₂ auf das hundertfache Volumen abgebrochen. Die Lösung wurde wie bereits beschrieben^[11] in



Hauptisotopomer
m/z für **4a–h**

- a) R = Me, R' = H, R'' = H 343
- b) R = Me, R' = Me, R'' = H 399
- c) R = Me, R' = iPr, R'' = H 511
- d) R = Me, R' = Me, R'' = Me 427
- e) R = Me, R' = Me, R'' = Br 557
- f) R = H, R' = Me, R'' = H 371
- g) R = H, R' = iPr, R'' = H 483
- h) R = H, R' = Me, R'' = Br 529

Schema 1. 1) [(cod)Pd(CH₃)Cl], 20 °C, 10 h; 2) AgSO₃CF₃; 3) C₂H₄ (Überschuß), -10 °C, 1 h; 4) DMSO; 5) Elektrosprayionisierung unter milden Desolvationsbedingungen liefert polymere Ionen (unter Verlust von DMSO); 6) Aussortieren aller Ionen mit Massen unterhalb eines Schwellenwerts und Fragmentieren der verbleibenden schweren Ionen durch Kollision mit Xe.

einem TSQ-7000-Tandem-Massenspektrometer (Finnigan MAT) mit Elektrosprayquelle analysiert. Das ESI-Massenspektrum, aufgenommen durch Betrieb des ersten Quadrupols als Massenfilter, war komplex und enthielt mehrere, sich überlagernde Serien von Signalen oligomerer und polymerer Ionen, die jeweils einer Katalysatorspezies mit null bis ca. einhundert daran genüpfen Ethyleneinheiten entsprachen^[12] (Abbildung 1).

Eine zusätzliche Komplexität oder Signalverbreiterung im Massenspektrum wird durch die breite Isotopenverteilung von Palladium^[13] und die ¹³C-Satellitensignale (die mit wachsender Polymerkettenlänge größer werden) verursacht und im abgebildeten Spektrum nicht aufgelöst. Der erste Quadrupol wurde dann im ausschließlichen Radiofrequenzmodus als Hochpaßfilter so betrieben, daß nur Ionen oberhalb eines bestimmten *m/z*-Verhältnisses, hier entweder *m/z* 1000 oder *m/z* 2200, passieren konnten. Eine hohe Auflösung ist in diesem Schritt nicht notwendig. Die durchgelassenen Ionen großer Masse wurden in einem Oktopol-Ionenleiter mit

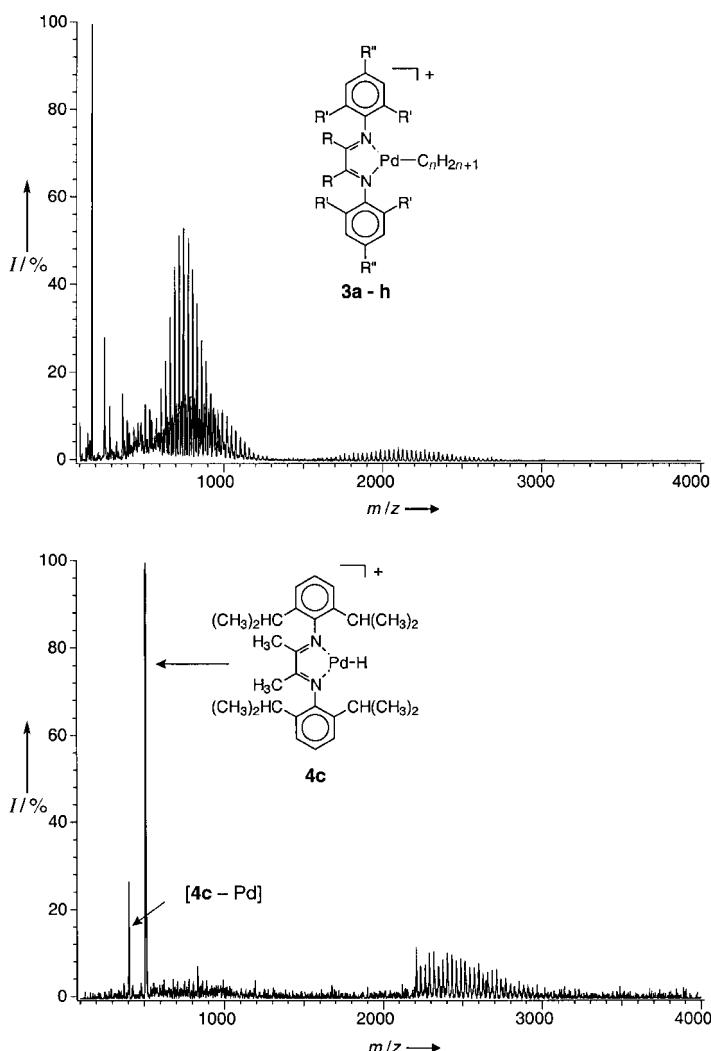


Abbildung 1. ESI-Massenspektrum (oben) der Mischung oligomerer und polymerer Ionen **3a–h** nach Reaktion von **1a–h** mit Ethylen und Abbrechen der Reaktion mit DMSO. Nach Selektion aller Ionen mit $m/z > 2200$ und durch Kollision mit Xe induzierter β -Hydrideliminierung enthält das Tochterspektrum (unten) ein Hauptsignal bei m/z 511 und ein kleineres Signal bei m/z 405. Das erste Signal entspricht **4c**, das zweite dem sekundären Fragment [**4c**–Pd].

Xenongas (ca. 0.5 mTorr) bei nominalen Kollisionsenergien zwischen 30 und 80 eV kollidiert. Repräsentative Tochterspektren für die beiden m/z -Grenzwerte, die durch Betreiben des zweiten Quadrupols als Massenfilter aufgenommen wurden, sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Das Hauptsignal bei m/z 511 im oberen Spektrum von Abbildung 2 entspricht dem Ion **4c**, das durch kollisionsinduzierte β -Hydrideliminierung und Abspaltung der Kohlenwasserstoffkette des Ions gebildet wurde, das am Katalysator **1c** aufgebaut wurde. Der kleinere, scharfe Peak bei m/z 405 entspricht einem sekundären Fragmentierungsprodukt, dem Diiminliganden ohne Palladium. Die sekundären Fragmente [**4**–Pd] (oder [**4e**–Pd–Br]) wurden durch das Aufnehmen von Mutterspektren von **4** und von den Sekundärionen eindeutig auf die Originalionen **4** zurückgeführt.

Das Ergebnis zeigt deutlich, daß von den acht potentiellen Katalysatoren **1a–h** der Komplex **1c** der beste Polymerisationskatalysator ist, was mit früheren Ergebnissen^[1] übereinstimmt. In gleicher Weise zeigt das Tochterspektrum mit dem kleineren m/z -Grenzwert, daß die Komplexe **1b**, **1d** und **1e** die nächstbesten Katalysatoren sind. Die Übereinstimmung zwischen der massenspektrometrischen und der konventionellen Katalysatorprüfung belegt die Leistungsfähigkeit dieser neuen Screeningmethode. Die Reihenfolge **1c** ≫ **1b** ≈ **1d** ≈ **1e** > andere entspricht den Erwartungen unter der Annahme, daß der assoziative Kettentransfer ungünstig ist, falls sterische Zwänge die Areneinheiten aus der N–Pd–N-Ebene drängen. Die ähnlich guten Eigenschaften von **1b**, **1d** und **1e** legen nahe, daß elektronische Einflüsse auf die Katalysatoreffizienz relativ gering sind. Interessanterweise führte **1g** in der simultanen Katalysatorprüfung nicht zu hochmolekularen Polymeren, was anschließend durch die Prüfung seines Einsatzes als Einzelkatalysator bestätigt wurde. Dies weist darauf hin, daß die Isopropylgruppen des Arens bei unsubstituiertem Rückgrat des 1,2-Diimins nur einen geringen Einfluß aus-

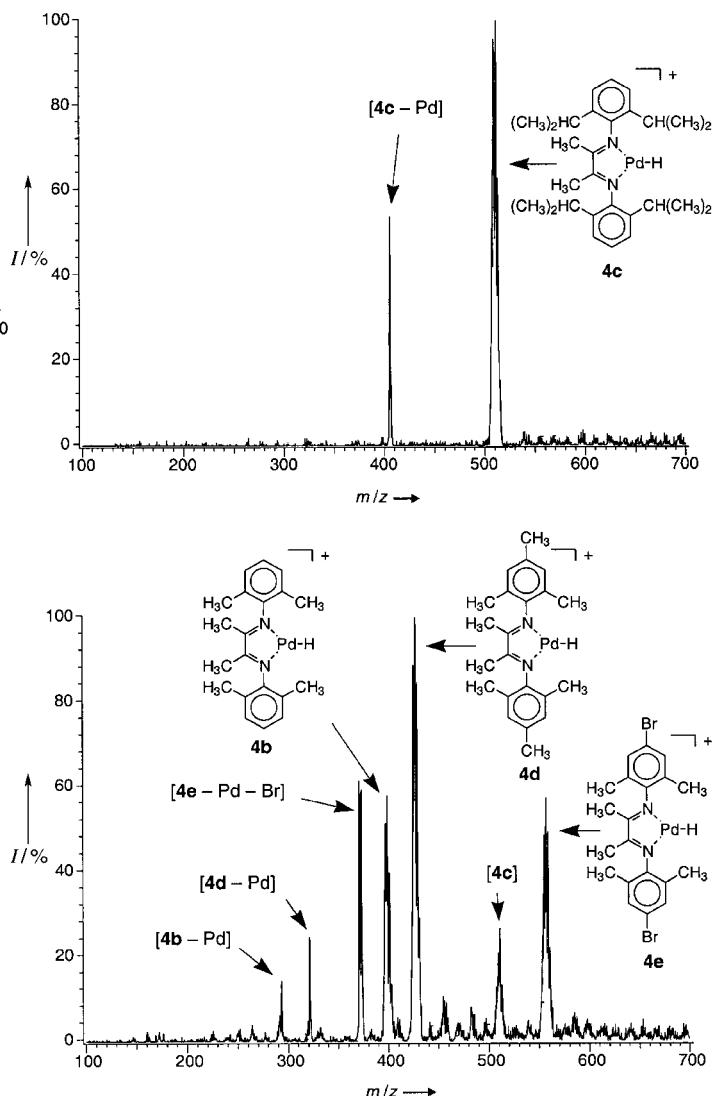


Abbildung 2. Bereiche kleiner Massen der Tochterspektren für die beiden m/z -Schwellenwerte 2200 und 1000 (oberes bzw. unteres Spektrum).

üben. Brookhart et al. haben beim Vergleich der Katalysatoren **1g** und **1c** eine Verminderung des mittleren Molekulargewichts (50fach) und der Ausbeute (5fach) der gebildeten Polymere festgestellt.^[1]

Während die Electrospray-Ionisation^[14] seit ihrer Einführung durch Fenn und Mitarbeiter^[15] extensiv auf Biomoleküle angewandt worden ist, sind Anwendungen in der metallorganischen Chemie neueren Datums. Über analytische Anwendungen wurde zuerst von den Arbeitsgruppen von Chait^[16] und Colton^[17] berichtet. Mechanistische Untersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen an durch Electrospray-Ionisation erzeugten metallorganischen Ionen wurden in unserer Arbeitsgruppe^[11] und von Posey und Mitarbeitern^[18] durchgeführt. Weitere Anwendungen aus einigen anderen Arbeitskreisen^[19] sind ebenfalls veröffentlicht worden, wobei in zwei Fällen Polymerisationsreaktionen untersucht wurden.^[20] Keine dieser Gruppen hat jedoch versucht, mehr als einen Katalysator gleichzeitig zu untersuchen. Darüber hinaus waren die Massenspektren, selbst bei Verwendung nur eines Katalysators, durch die Oligomer- und/oder Polymerverteilung so komplex, daß dies die mögliche Anwendung für das Screening wohl verhindert. Die hier vorgestellte Arbeit ist die erste Anwendung von ESI-MS/MS auf das gleichzeitige, kompetitive Durchmustern mehrerer katalysierter Reaktionen in Lösung. Der Einsatz von Ionen-Molekül-Reaktionen, in diesem Fall der kollisionsinduzierten Fragmentierung, zur drastischen Vereinfachung der sehr komplexen Massenspektren von Polymermischungen stellt das Hauptmerkmal dieser Methode dar und ist eine neue Entwicklung.

Die Kombination von Empfindlichkeit, Schnelligkeit, direktem Nachweis und Flexibilität, die in diesem Pilotversuch demonstriert wurde, läßt das Screening von großen ($n \gg 100$) kombinatorisch hergestellten Katalysatorbibliotheken möglich erscheinen. Automatische Probengeber sind für Electrospray-Massenspektrometer erhältlich und könnten eine Automation des Screenings ermöglichen. Die Anwendbarkeit dieser Methode auf andere Polymerisationskatalysatoren^[21–23] und auf andere als Polymerisationsreaktionen wird gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 4. Februar 1999 [Z13001]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2253–2256

Stichwörter: Katalysatoren • Kombinatorische Chemie • Massenspektrometrie • Palladium • Polymerisationen

- [1] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414; b) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
- [2] Für Untersuchungen eines großen Teils der chemischen Grundlagen von Diiminkomplexen siehe: a) M. Svoboda, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 321; b) H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 823.
- [3] Allgemeiner Übersichtsartikel zum Screening von Katalysatoren: B. Jandeleit, H. W. Turner, T. Uno, J. A. M. van Beck, W. H. Weinberg, *CatTech* **1998**, *2*, 101.
- [4] a) S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, *280*, 267; b) M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühl, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2647.
- [5] A. C. Cooper, L. H. McAlexander, D. H. Lee, M. T. Torres, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9971.

- [6] a) K. Burgess, H. J. Lim, A. M. Porte, G. A. Sulikowski, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 220; b) S. M. Senkan, *Nature* **1998**, *394*, 350.
- [7] a) B. M. Cole, K. D. Shimizu, C. A. Krueger, J. P. A. Harrity, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1668; b) T. R. Boussie, C. Coutard, H. Turner, V. Murphy, T. S. Powers, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3272.
- [8] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3140.
- [9] R. E. Rükle, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leewen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769.
- [10] Die Signale der Methylgruppen sind scharfe, von anderen Signalen gut separierte Singulets.
- [11] a) C. Hinderling, D. A. Plattner, P. Chen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 243; b) C. Hinderling, D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10793; c) D. Feichtinger, D. A. Plattner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1718; d) D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7175; e) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2685.
- [12] Wird **1c** allein mit Ethylen umgesetzt, die Reaktion abgebrochen und die Produkte mit ESI-MS analysiert, ist die beobachtete Oligomerenverteilung im Einklang mit derjenigen, die anhand der in Lit. [1] publizierten Geschwindigkeitskonstante berechnet wurde.
- [13] Natürliche Häufigkeitsverteilung der Pd-Isotope (%): ^{102}Pd 1.02, ^{104}Pd 11.14, ^{105}Pd 22.33, ^{106}Pd 27.33, ^{108}Pd 26.46, ^{110}Pd 11.72.
- [14] Für eine vollständige Monographie über die Technik siehe: *Electrospray Ionization Mass Spectrometry* (Hrsg.: R. D. Cole), Wiley, New York, 1997.
- [15] C. M. Whitehouse, R. N. Dreyer, M. Yamashita, J. B. Fenn, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 675.
- [16] V. Katta, S. K. Chowdhury, B. Chait, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5348.
- [17] a) R. Colton, J. C. Traeger, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 153. b) Arbeiten aus dieser Gruppe wurden in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt: R. Colton, A. D'Agostino, J. C. Traeger, *Mass Spec. Rev.* **1996**, *14*, 79.
- [18] a) T. G. Spence, T. D. Burns, L. A. Posey, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 139; b) T. G. Spence, T. D. Burns, G. B. Guckenberger, L. A. Posey, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1081; c) T. G. Spence, B. T. Trotter, T. D. Burns, L. A. Posey, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6101.
- [19] a) S. R. Wilson, Y. Wu, *Organometallics* **1993**, *12*, 1478; b) A. O. Aliprantis, J. W. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985; c) L. A. P. Kane-Maguire, R. Kanitz, M. M. Sheil, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 243; d) B. H. Lipshutz, K. L. Stevens, B. James, J. G. Pavlovich, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6796.
- [20] a) Z. M. Dzhabieva, V. P. Kozlovskii, Yu. M. Shul'ga, A. F. Dodonov, G. P. Belov, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 474; b) R. Saf, R. Schitter, C. Mirtl, F. Stelzer, K. Hummel, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7651.
- [21] Katalysatoren auf Palladiumbasis für die Olefin-CO-Copolymerisation: a) M. Brookhart, F. C. Rix, J. M. DeSimone, J. C. Barborak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5894; b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663.
- [22] Katalysatoren auf Eisen- und Cobaltbasis für die Olefinpolymerisation: B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [23] Auf Molybdän und Wolfram basierende ROMP-Katalysatoren: a) B. L. Goodall, W. J. Kroenke, R. J. Minchak, L. F. Rhodes, *J. Appl. Polymer Sci.* **1993**, *47*, 607; b) M. McCann, D. McDonnell, B. L. Goodall, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *96*, 31; c) L. F. Rhodes (B. F. Goodrich, USA), EP-B 0435146 A2, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 184150]; d) A. M. Mazany (B. F. Goodrich, USA), EP-B 0755938 A1, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 200209].