

Stichwörter: Aminierungen • Biaryle • Katalysatoren • Ligandeneffekte • Palladium

- [1] a) J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805–818; b) J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154–2177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046–2067; c) B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125–146.
- [2] A. Suzuki in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, Kap. 2.
- [3] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062.
- [4] a) Es wurde gezeigt, daß sich der Herrmann/Beller-Palladacyclus-Katalysator bei 135°C für die Knüpfung einiger C-C- sowie C-N-Bindungen ausgehend von Arylchloriden eignet: T. H. Riermeier, A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 301–309, zit. Lit. b) Herrmann führte erfolgreich Suzuki-Kupplungen an 4-Chloracetophenon in Gegenwart von Palladiumkomplexen durch, die chelatisierende, heterocyclische Carbenliganden enthalten: W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93–96. c) Trudell und Nolan et al. berichten über erfolgreiche Suzuki-Kupplungen von Arylchloriden unter Verwendung sterisch anspruchsvoller, heterocyclischer Carbenliganden: C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804–3805.
- [5] Kürzlich durchgeführte Arbeiten führten zur Verwendung von sterisch anspruchsvollen, elektronenreichen Phosphanen als Liganden für Palladium-katalysierte Aminierungen, Diaryletherbildungen und Suzuki-Kupplungen von Arylchloriden. Diese Katalysatorsysteme erfordern allerdings eine Reaktionsführung bei erhöhter Temperatur. Außerdem sind sie für die Suzuki-Kupplung von elektronenreichen Arylchloriden häufig ineffektiv. Für Aminierungen siehe Lit. [6] sowie: a) M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617–620; b) T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367–2370; c) N. P. Reddy, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4807–4810; d) B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7369–7370; e) X. H. Bei, A. S. Guram, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1237–1240. Für Diaryletherbildungen siehe: f) G. Mann, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224–3225; g) A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369–4378. Für Suzuki-Kupplungen siehe Lit. [6] sowie: h) W. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5575–5578; i) N. A. Bumagin, V. V. Bykov, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14437–14450; j) M. B. Mitchell, P. J. Wallbank, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2273–2276; k) F. Firooznia, C. Gude, K. Chan, Y. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3985–3988; l) B. Cornils, *Org. Proc. Res. Dev.* **1998**, *2*, 121–127. m) Fu und Littke berichteten kürzlich über die Suzuki-Kupplung von elektronenreichen Arylchloriden unter Verwendung von Palladiumkomplexen mit $P(tBu)_3$ als unterstützendem Liganden: A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586–3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387–3388; n) X. Bei, T. Crevier, A. S. Guram, B. Jandeleit, T. S. Powers, H. W. Turner, T. Uno, W. H. Weinberg, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3855–3858.
- [6] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722–9723.
- [7] Die wenigen, früher publizierten Methoden für bei Raumtemperatur durchführbare Suzuki-Kupplungen erfordern oft die Verwendung toxischer Additive und versagen bei der Anwendung auf Arylchloride: J. C. Anderson, H. Namli, C. A. Roberts, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15123–15134, zit. Lit.
- [8] Sterisch anspruchsvolle Liganden beschleunigen auch andere Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen: a) V. Farina in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 12, 2. Aufl., Pergamon, Oxford, **1995**, S. 161–240; b) J. F. Hartwig, S. Richards, D. Baranano, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3626–3633.
- [9] Die Liganden **3** und **4** sind luftstabile, kristalline Feststoffe, die in einer Stufe synthetisiert werden können. Seit kurzer Zeit sind sie bei Strem Chemical Co. kommerziell erhältlich.
- [10] Während die Anwendungsbreite der Aminierung von Arylchloriden sowie die Aktivität der Katalysatoren bei Raumtemperatur relativ eingeschränkt sind, kann bei erhöhter Temperatur (80–100°C) unter Verwendung von 0.5–1.0 Mol-% Pd eine wesentlich breitere Substratpalette erfolgreich gekuppelt werden. Reaktionen mit funktionalisierten Substraten können in Gegenwart von K_3PO_4 an Stelle von NaOtBu bei 80–100°C durchgeführt werden. Diese Ergebnisse werden an anderer Stelle beschrieben werden.
- [11] Die Möglichkeiten und Grenzen einer breiten Anwendung von **3** und **4** bei Suzuki-Kupplungen werden in einer separaten Publikation diskutiert werden.
- [12] Falls nicht anders angegeben beträgt der Umsatz jeweils 100%.
- [13] Beller und Herrmann et al. sowie Bedford et al. berichteten über Katalysatoren, die für diese Reaktion Umsatzzahlen von 7.4×10^4 bzw. 1×10^6 erreichen: a) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Brossmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1992–1993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1848–1849; b) D. A. Albisson, R. B. Bedford, S. E. Lawrence, P. N. Scully, *Chem. Commun.* **1998**, 2095–2096.
- [14] Suzuki-Kupplungen von anderen Substraten, die unter diesen Bedingungen, jedoch ohne Phosphanliganden durchgeführt wurden, lieferten kein oder nur wenig Produkt.
- [15] a) G. O. Spessard, G. L. Meissler, *Organometallic Chemistry*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, **1996**, S. 171–175; b) M. Portnoy, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, *12*, 1665–1673.
- [16] Metall- π -Wechselwirkungen wurden auch in anderen Palladiumkomplexen gefunden: a) H. Osson, M. Pfeffer, J. T. B. H. Jastrzebski, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1169–1171; b) L. R. Falvello, J. Fornies, R. Navarro, V. Sicilia, M. Tomas, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 952–954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 891–893; c) C.-S. Li, C.-H. Cheng, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 710–711; d) S. Kannan, A. J. James, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 215–216.
- [17] Für die reduktive Eliminierung von Biarylen aus Pt^{II} -Komplexen wurde postuliert, daß im Übergangszustand beide Arylreste senkrecht zur Koordinationsebene stehen: P. S. Braterman, R. J. Cross, G. B. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1892–1897.

Hochaktive Rutheniumkatalysatoren für die Olefinmetathese: die Synergie N-heterocyclischer Carbene und koordinativ labiler Liganden**

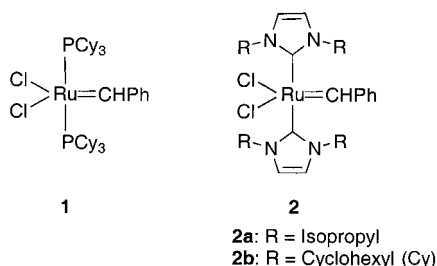
Thomas Weskamp, Florian J. Kohl,
Wolfgang Hieringer, Dieter Gleich und
Wolfgang A. Herrmann*

N-Heterocyclische Carbene (NHCs) sind in der Homogenkatalyse als Ergänzung und Alternative zu den weitverbreiteten Phosphanen etabliert.^[1, 2] Auf dem Gebiet der Olefinmetathese^[3] ist es gelungen, mit Ruthenium-Alkyliden-Verbindungen **2**,^[4] die NHCs als Liganden tragen, vergleichbare

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. T. Weskamp, Dipl.-Chem. F. J. Kohl, Dipl.-Chem. W. Hieringer, Dipl.-Chem. D. Gleich
Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Fax: (+49) 89-289-13473
Email: lit@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für T.W.), der Bayerischen Forschungsförderung (Bayerischer Forschungsverbund Katalyse, FORKAT), dem Leibniz-Rechenzentrum München, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Aventis R&T sowie der Degussa AG (RuCl₃-Spenden) gefördert. Wir bedanken uns bei Ania Jarnicka und Juliana Marcussi Alves für ihre Mitarbeit.

katalytische Aktivitäten wie mit dem Phosphankomplex **1**^[5] zu erreichen. In dieser Arbeit zeigen wir, daß das volle



Potential der NHC-Liganden in dieser Katalysatorklasse erst dann ausgeschöpft werden kann, wenn man sie mit koordinativ labileren Liganden am Ruthenium-Zentralatom kombiniert.

Die mechanistischen Vorstellungen für **1** im Katalysezyklus der Olefinmetathese postulieren die Dissoziation eines Phosphanliganden als Schlüsselschritt im Hauptreaktionsweg.^[6] Theoretische Untersuchungen an NHC-Komplexen von Metallen der 11. Gruppe deuten auf eine starke Metall-NHC-Bindung hin^[7] und werfen damit die Frage auf, ob dieser Mechanismus auf Metathese-Katalysatoren des Typs **2** übertragbar ist. Zur Klärung dieser Frage wurden die Dissoziationsenergien von NHC- und Phosphanliganden für Ruthenium-Alkyliden-Modellverbindungen (Abbildung 1) mit

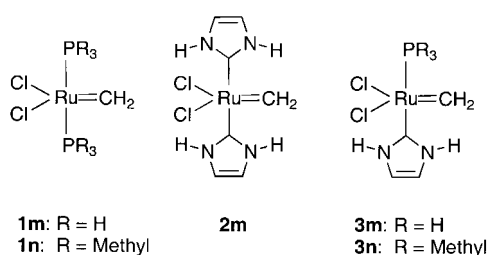
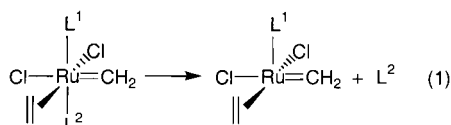


Abbildung 1. Modellverbindungen für die Berechnung der Liganden-Dissoziationsenergien.

Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen gemäß Gleichung (1) berechnet.^[8, 9] Die in Tabelle 1 zusammengestellten



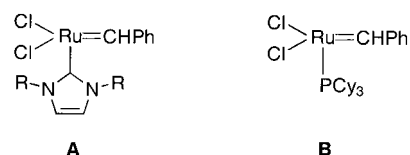
Ergebnisse zeigen, daß die Dissoziationsenergien der Liganden in der Reihenfolge $\text{PH}_3 < \text{PMe}_3 < \text{NHC}$ ansteigen.^[10a] Als Konsequenz der höheren Koordinationsenergie sollte im Fall der Dicarbenkomplexe **2** ein dissoziativer Reaktionsweg in Analogie zu **1**^[6] weniger begünstigt sein. Gemischte NHC/Phosphan-Komplexe des Typs **3** hingegen haben eine Phosphan-Dissoziationsenergie in der gleichen Größenordnung wie **1**. Daher sollte **3** in der Lage sein, den dissoziativen Reaktionsweg^[6] genauso bereitwillig zu be-

Tabelle 1. Berechnete Liganden-Dissoziationsenergien ΔE [kcal mol⁻¹] für die Modellverbindungen nach Gleichung (1).^[a]

Modellverbindung	ΔE für PH_3	ΔE für PMe_3	ΔE für NHC
1m ($\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{PH}_3$)	18.2 (19.4)	–	–
1n ($\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{PMe}_3$)	–	27.0 (25.8)	–
2m ($\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{NHC}$)	–	–	45.0 (42.2)
3m ($\text{L}^1 = \text{PH}_3$; $\text{L}^2 = \text{NHC}$)	18.7 (15.8)	–	46.9 (49.7)
3n ($\text{L}^1 = \text{PMe}_3$; $\text{L}^2 = \text{NHC}$)	–	26.0 (24.9)	42.0 (43.4)

[a] Liganden-Dissoziationsenergien ohne vorherige Ethylen-Koordination sind in Klammern angegeben.

schreiten wie **1**. Im Unterschied zu **1** muß jedoch eine phosphanfreie Spezies **A** als das Schlüsselintermediat im Katalysezyklus angenommen werden.



Die luftstabilen NHC/Phosphan-Komplexe **3a–c** sind durch Zugabe von 1.2 Äquivalenten des entsprechenden NHC zu einer Lösung von **1** in THF in ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich.^[11] Tiefe Reaktionstemperaturen sind dabei entscheidend für die Selektivität der Phosphan/NHC-Austauschreaktion. Bei Raumtemperatur ist die Selektivität geringer, und es entstehen beträchtliche Mengen der Dicarbenkomplexe **2**. Selbst die Zugabe eines großen Überschusses an Tricyclohexylphosphan zu **3** vermag die Reaktion nicht umzukehren, was sowohl die Stabilität der Komplexe als auch die im Vergleich zu Trialkylphosphanen höhere Lewis-Basizität der NHCs demonstriert. ROMP-Benchmark-Tests^[4, 12] mit Cycloocten und 1,5-Cyclooctadien zeigen für **3** eine deutliche Steigerung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu **1** und **2** (Abbildung 2). Die höhere Aktivität von **3** legt die Vermutung nahe,

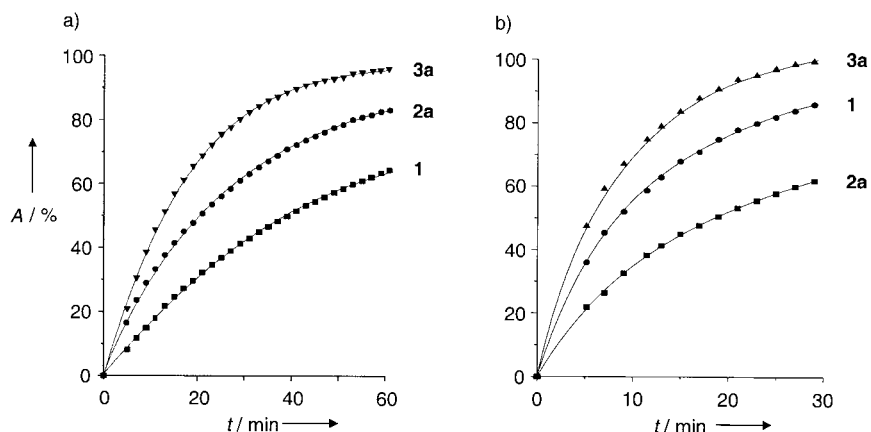
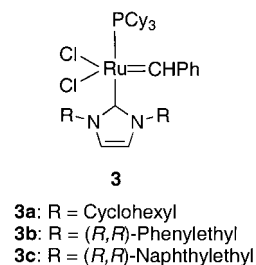
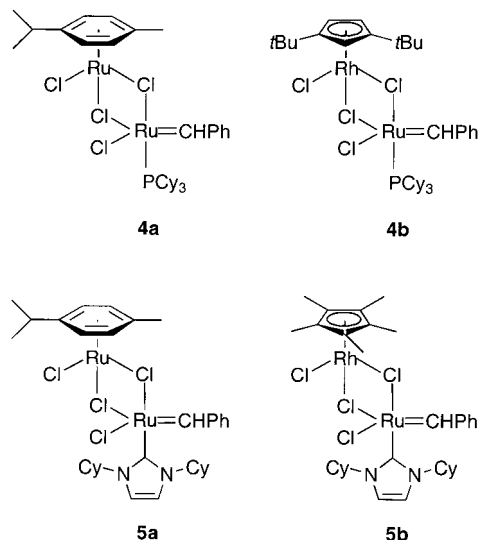


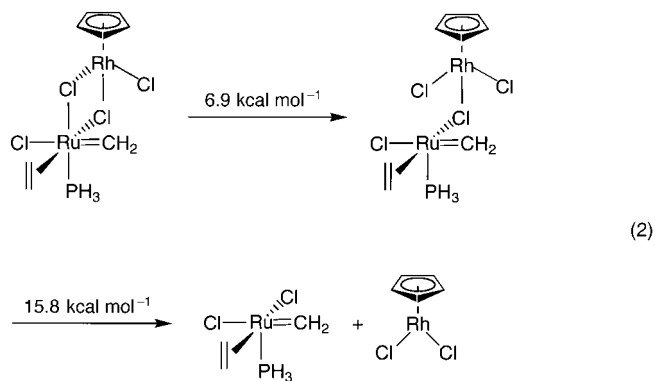
Abbildung 2. a) ROMP von 1,5-Cyclooctadien (A = Ausbeute an Polyoctadienamer): NMR-analytischer Vergleich der Katalysatoren **1**, **2a** und **3a** ($T = 25^\circ\text{C}$; $1.70 \mu\text{mol}$ Katalysator in $0.55 \text{ mL } \text{CD}_2\text{Cl}_2$; $[\text{1,5-Cyclooctadien}]/[\text{Katalysator}] = 250:1$). b) ROMP von Cycloocten (A = Ausbeute an Polyoctenamer): NMR-analytischer Vergleich der Katalysatoren **1**, **2a** und **3a** ($T = 25^\circ\text{C}$; $2.50 \mu\text{mol}$ Katalysator in $0.50 \text{ mL } \text{CD}_2\text{Cl}_2$; $[\text{Cycloocten}]/[\text{Katalysator}] = 250:1$).

daß das Intermediat **A** aktiver als sein Phosphan-Analogon **B** ist.

Im nächsten Schritt wurden anhand einer Modellverbindung DFT-Rechnungen durchgeführt, um Erkenntnisse über das Dissoziationsverhalten der kürzlich beschriebenen, hochaktiven bimetallichen Phosphankomplexe **4a** und **4b**^[12] zu



gewinnen. Die Substitution eines Phosphanliganden durch ein NHC erscheint dann sinnvoll, wenn im Falle von **4** das Metallfragment und nicht das Phosphan für die Öffnung eines dissoziativen Reaktionswegs verantwortlich ist. Hierzu wird ein vereinfachter zweistufiger Dissoziationsmechanismus mit einer sequentiellen heterolytischen Spaltung der beiden Chloro-Brücken angenommen [Gl. (2)].^[10] Die Rechnungen



zeigen, daß die Öffnung der ersten Koordinationsstelle durch Bruch der axialen Chloro-Brücke energetisch noch günstiger ist als die Dissoziation eines Phosphans. Die völlige Abspaltung des $\{\text{CpRhCl}_2\}$ -Fragmentes ist mit einer Trimethylphosphan-Dissoziation vergleichbar und wird darüber hinaus durch die exotherme Dimerisierung von $\{\text{CpRhCl}_2\}$ zu $[\{\text{CpRhCl}_2\}_2]$ ($-24.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[8]) unterstützt, die den gesamten Prozeß thermoneutral werden läßt ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$). Diese Erkenntnisse rechtfertigen die Annahme, daß der „Ligand“ $\{\text{CpRhCl}_2\}$ als koordinativ labiles Fragment betrachtet werden kann und damit einen dissoziativen Reaktionsweg

begünstigt. Somit scheinen **5a** und **5b** vielversprechende Katalysatoren für die Olefin-Metathese zu sein.^[13]

5a ist ausgehend von **3a** und $[\{\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2\}_2]$ herstellbar, wobei im Falle von **3a** selektiv der Phosphan-Ligand substituiert wird und das NHC erhalten bleibt. $[\{\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\}_2]$ hingegen verdrängt auch den NHC-Liganden, so daß **5b** ausgehend von **2b** synthetisiert werden kann ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$). Das Katalysatorkonzept erweist sich in der Tat als erfolgreich, wie der Vergleich der zweikernigen Verbindungen **5a** und **5b** mit dem NHC/Phosphan-Komplex **3a**, dem Dicarbenkomplex **2a** und dem Diphosphankomplex **1** in der ROMP von 1,5-Cyclooctadien zeigt (Abbildung 3). Die substratspezifischen relativen Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} wurden

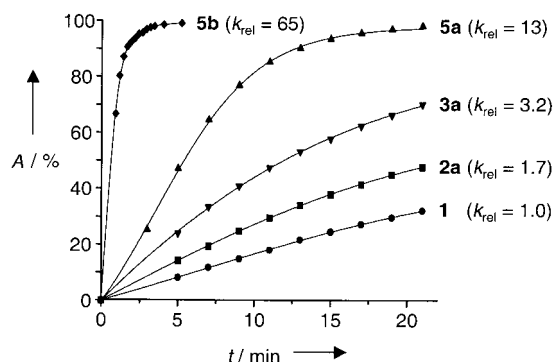


Abbildung 3. ROMP von 1,5-Cyclooctadien (A = Ausbeute an Polyoctadienamer): NMR-analytischer Vergleich von **1a–3a**, **5a** und **5b** ($T = 25^\circ\text{C}$; $1.70 \mu\text{mol}$ Katalysator in $0.55 \text{ mL CD}_2\text{Cl}_2$; $[\text{1,5-Cyclooctadien}]/[\text{Katalysator}] = 250:1$).

durch lineare Approximation der Zeit-Umsatz-Kurven^[12] ermittelt und illustrieren den Fortschritt bei NHC-Systemen, der durch den Einsatz labilerer Coliganden erreicht wird. Darüber hinaus sind die gegenüber **4a** ($k_{\text{rel}} = 2.4$) und **4b** ($k_{\text{rel}} = 6$)^[12] deutlich höheren Geschwindigkeitskonstanten für **5a** ($k_{\text{rel}} = 13$) und **5b** ($k_{\text{rel}} = 65$) ein weiteres Indiz für die im Vergleich zu **B** gesteigerte Aktivität des Intermediats **A**.

Die Vorteile unserer neuartigen NHC-Systeme sind nicht auf die genannten katalytischen Benchmark-Tests beschränkt. So ermöglicht beispielsweise **5a** aufgrund seiner raschen Initiierung die lebende ROMP von Substraten wie 2,3-Bis(methoxycarbonyl)norbornadien ($M_n = 187 \text{ kg mol}^{-1}$; $\text{PDI} = 1.1$; 41 % *cis*), die mit anderen Rutheniumsystemen bislang nicht möglich war.^[14] Außerdem zeigen **3** und **5a** ausgezeichnete Aktivitäten bei der Synthese tetrasubstituierter Cycloalkene durch Ringschluß-Metathese.^[11b, 15] Da diese Produkte mit **1** nicht zugänglich sind, waren sie bislang eine Domäne des von Schrock et al. entwickelten aktiveren, allerdings auch deutlich empfindlicheren Molybdän-Katalysators.^[16]

Die Synergie von NHC und koordinativ labilen Liganden ermöglicht den Zugang zu Metathese-Katalysatoren, die hohe katalytische Aktivität mit ausgezeichneter Stabilität sogar gegenüber Luft und Feuchtigkeit vereinen. Dieses Konzept erweist sich neben der Olefin-Metathese auch in anderen katalytischen Prozessen wie Palladium-katalysierten Kupplungen als erfolgreich.^[17]

Experimentelles

3 (allgemeine Arbeitsvorschrift): Eine Lösung von 1.0 mmol **1** in 100 mL THF wurde bei -78°C mit einer Lösung des entsprechenden 1,3-Dialkylimidazolin-2-yliden (1.2 mmol) in 20 mL THF versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Komplex wurde in 2 mL Toluol aufgenommen und durch Zugabe von 20 mL Pentan bei -78°C ausgefällt. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. **3a**: ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.30$ (1H, d, $^3J_{\text{PH}} = 7.4$ Hz, Ru=CH); ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 298.7$ (Ru=CH), 181.2 (d, $J_{\text{PC}} = 88$ Hz, NCN); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 28.2$. Ausbeute: 80%; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{63}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$: C 61.99, H 8.20, N 3.62; gef.: C 61.11; H 8.29; N 3.59. **3b**: ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 20.19$ (1H, d, $^3J_{\text{PH}} = 4.5$ Hz, Ru=CH); ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 292.7$ (Ru=CH), 183.4 (d, $J_{\text{PC}} = 78$ Hz, NCN); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 38.1$. Ausbeute: 74%; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{59}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$: C 64.53, H 7.27, N 3.42; gef.: C 64.58, H 7.34, N 3.44. **3c**: ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.33$ (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, Ru=CH); ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 298.4$ (Ru=CH), 184.0 (d, $J_{\text{PC}} = 87$ Hz, NCN); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 31.8$. Ausbeute: 72%; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$: C 67.95, H 6.91, N 3.05; gef.: C 68.09, H 7.02, N 3.04.

5 (allgemeine Arbeitsvorschrift): Eine Lösung von 1.0 mmol **2b** bzw. **3a** in 20 mL CH_2Cl_2 wurde mit einer Lösung von 1.0 mmol $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2]_2$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ in 10 mL CH_2Cl_2 versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. **5a**: ausgehend von **3a**; Aufarbeitung durch Waschen mit Toluol/Pentan (1:2). ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 21.14$ (1H, s, Ru=CH); ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 319.4$ (Ru=CH), 165.2 (NCN). Ausbeute: 86%; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Ru}_2$: C 48.00, H 5.54, N 3.50; gef.: C 48.11; H 5.61; N 3.52. **5b**: ausgehend von **2b**. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 21.20$ (1H, s, Ru=CH); ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 319.3$ (Ru=CH), 164.4 (NCN). Ausbeute: quantitativer Umsatz nach 20 min; 21% nach Aufarbeitung durch Flash-Chromatographie. C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{RhRu}$: C 47.88, H 5.65, N 3.49; gef.: C 47.99, H 5.70, N 3.45. Das Rohprodukt kann in der Katalyse ohne meßbaren Einfluß auf die Aktivität eingesetzt werden.

Eingegangen am 9. Dezember 1998 [Z12755],
erweiterte Fassung am 23. Februar 1999 [Z13076]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2416–2419

Stichwörter: Carbene • Dichtefunktionalrechnungen • Homogene Katalyse • Metathesen • Ruthenium

- c) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7174–7182.
- [7] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, 17, 5801–5809.
- [8] Alle Rechnungen wurden mit dem DZVP-Basisatz (N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 560) durchgeführt. Dieser Basisatz (in Verbindung mit der A1-Hilfsbasis zur Darstellung der Elektronendichte und des Austausch-Korrelations-Potentials) wurde speziell für DFT-Rechnungen zur Minimierung des BSSE (basis set superposition error) entwickelt. Da für die späten Elemente der zweiten Übergangsmetallreihe relativistische Effekte im allgemeinen gering ausfallen (J. Li, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 486), ist ein Pseudopotential nicht notwendig. Alle Strukturen wurden mit dem BP86-Funktional (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822) frei optimiert, das sich für die Berechnung von Liganden-Dissoziationsenergien als geeignet erwiesen hat (siehe z.B.: R. Schmid, W. A. Herrmann, G. Frenking, *Organometallics* **1997**, 16, 701; A. W. Ehlers, Y. Ruizmorales, E. J. Baerends, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5031). Die so erhaltenen Geometrien wurden durch Frequenzrechnungen als Minima identifiziert. Alle Dissoziationsenergien sind mit Nullpunktskorrektur angegeben. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programm DGauss (DGauss, Release 4.0, Oxford Molecular, **1998**) durchgeführt.
- [9] Aufgrund ihrer sowohl sterisch als auch elektronisch bedingten erhöhten Stabilität wurde nur die *trans*-Anordnung der Liganden in Betracht gezogen; siehe auch: S. M. Hansen, F. Rominger, M. Metz, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 557–566.
- [10] a) Derselbe Trend wird für die Dissoziation ohne vorherige Ethylen-Koordination beobachtet; b) ohne vorherige Ethylen-Koordination werden für die beiden Dissoziationschritte des Metallfragmentes in dem bimetalischen Modellkomplex Bindungsenergien von $13.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $11.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet.
- [11] Während der redaktionellen Bearbeitung dieses Manuskripts erschienen zwei Arbeiten über einen ähnlichen Komplex: a) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674–2678; b) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247–2250.
- [12] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, 17, 2758–2767.
- [13] Die unterschiedlichen *trans*-Einflüsse von Phosphan- und NHC-Liganden auf das Dissoziationsverhalten [Gl. (2)] sind bei diesen Untersuchungen nicht berücksichtigt.
- [14] U. Frenzel, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 586, 263–265.
- [15] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4787–4790.
- [16] T. A. Kirkland, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7310–7318.
- [17] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 348–352.

- [1] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162–2187.
- [2] 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. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2980–2982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2805–2807.
- [3] a) K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, CA, **1997**; b) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2036–2056; c) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413–4450.
- [4] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2631–2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2490–2493.
- [5] a) 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; b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100–110.
- [6] a) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3887–3897; b) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2831–2834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2685–2689;