

tiert wird^[1], bildet bei **5** der P₅-Ring ein reguläres Fünfeck (vgl. dazu die fünfeckigen Röhren aus Phosphoratomen im Hittorfischen Phosphor und den davon ableitbaren Polyphosphiden^[15]); der Mittelwert der P-P-Bindungslängen unterscheidet sich nur unwesentlich von dem des P₆-Mitteldecks bei **2**^[2], und er liegt in einer Größenordnung, die auch bei den durch triphos-Liganden (triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan) stabilisierten Tripeldecker-Komplexen mit μ,η³-P₃-Brücke gefunden wurde^[16].

Eingegangen am 31. Oktober,
ergänzte Fassung am 30. Dezember 1985 [Z 1516]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4727.
- [2] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **97** (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 351.
- [3] Vgl. dazu die theoretischen Untersuchungen über N₉⁰, [(N₉)Fe(CO)₃]⁰, [(N₉)Mn(CO)₃] und [(N₉)Cr(CO)₃]⁰ (M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, J. Elguero, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 1435; M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, J. Elguero, *Polyhedron* **4** (1985) 1721) und P₉⁰ (N. C. Baird, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 341); massenspektrometrischer Nachweis von P₉⁰ (aus rotem Phosphor bei ca. 325°C, Negativionen-Massenspektrometrie): T. Snodgrass, J. V. Coe, C. B. Freidhoff, K. M. Mc. Hugh, K. H. Bowen, *Chem. Phys. Lett.* **122** (1985) 352.
- [4] Arbeitsvorschrift: 3.5 g (15.9 mmol) Cr(CO)₆ und 2.9 mL (16.6 mmol) Pentamethylcyclopentadien werden in 130 mL Xylool 60 h unter Rückfluß gerührt. Zu dieser Lösung gibt man bei Raumtemperatur 2.0 g (16.1 mmol) P₄ und erwärmt 2 h zum leichten Sieden. Die schwarzbraune Lösung wird dekantiert und der Rückstand zweimal mit je 10 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die Xylool-Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, CH₂Cl₂-Extrakte sowie 10 g Aluminiumoxid (basisch, 2% H₂O) dazugegeben und im Ölumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die Chromatographie (Säule: 2 cm × 35 cm, Aluminiumoxid (basisch, 2% H₂O)) wird mit Pentan als Lösungsmittel gestartet. Aus einer schwach gelben Phase, die von der folgenden breiten, dunkelbraunen nur sehr schwer abzutrennen ist, erhält man **4** (Ausbeute 10 mg, 0.2%, bezogen auf Cr(CO)₆; ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -269.7 (s); IR (n-Heptan): ν(CO) = 1975 (vs), 1928 (vs) cm⁻¹). Aus der dunkelbraunen Fraktion, eluiert mit Pentan/Toluol (10:1), gewinnt man nach Einengen und Umkristallisieren aus Toluol schwarzrote Kristalle von **5** (Ausbeute 350 mg, 8.3%).
- [5] Vgl. dazu: J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadeohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2582 sowie [1], [12b] und [16].
- [6] W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943.
- [7] EI-MS (100 eV, 220°C): m/z 529 (M⁺, I_{rel.} = 100%), 467 (M⁺ - 2 P, 17%) sowie weitere intensitätsschwächere Linien. ESR: Verdünnte Lösung in Toluol (25 °C), Peak-Peak-Abstand 1.2 mT, Abschätzung der Kopplungskonstanten durch Computersimulation, g_{iso} = 2.022; g_{||} = 2.054, g_⊥ = 2.006 (-150°C, Toluol). Cyclovoltammetrie: CH₃CN, 0.1 M nBu₄NClO₄; Glaskohlenstoffelektrode gegen gesättigte Kalomelelektrode.
- [8] Vgl. dazu das Dibenzophosphol-Dianionradikal: W. Kaim, P. Hänel, H. Bock, *Z. Naturforsch. B* **37** (1982) 1382.
- [9] C. Elschenbroich, E. Bilger, J. Koch, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4297.
- [10] Vgl. Untersuchungen an Mn^{II}/Mn^I-gemischtwertigen Komplexen: R. Groß, W. Kaim, *Angew. Chem.* **97** (1985) 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 856; *Inorg. Chem.* **25** (1986), im Druck.
- [11] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **10** (1967) 248.
- [12] a) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3219; b) P. T. Chesky, M. B. Hall, *ibid.* **106** (1984) 5186 sowie [3].
- [13] **5**: P2_{1/n}, a = 8.347(2), b = 31.600(3), c = 14.203(2) Å, β = 95.59(2)°, Z = 6, ρ_{ber.} = 1.414 g · cm⁻³, 4087 unabhängige Reflexe (MoKα, 2θ ≤ 46°), davon 2126 beobachtet mit F_o² ≥ 3.0σ(F_o), 214 Parameter, R = 0.108, R_w = 0.123. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51655, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] E. Dubler, M. Textor, H.-R. Oswald, A. Salzer, *Angew. Chem.* **86** (1974) 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 135; H. Werner, *ibid.* **89** (1977) 1, 16 (1977) 1.
- [15] H. G. von Schneller in A. L. Rheingold: *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 317; *Angew. Chem.* **93** (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 33.

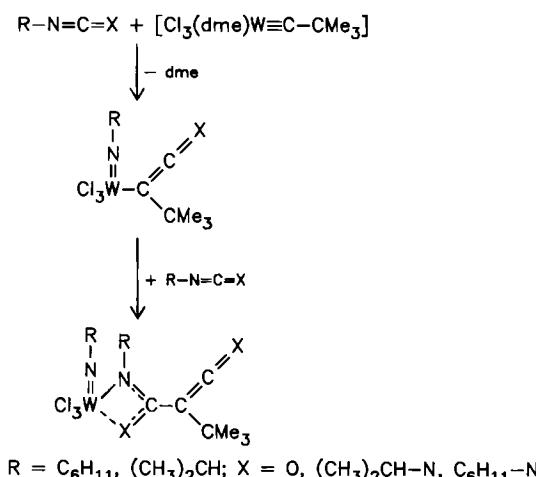
- [16] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **94** (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 330.
- [17] Anmerkung bei der Korrektur (26. Februar 1986): Aus [(η⁵-C₅H₄R)(CO)₃Cr]₂(Cr-Cr) und P₄ erhält man analog [(η⁵-C₅H₄R)Cr]₂(μ,η³-P₃)], R = CH₃ (Ausbeute: ca. 15%; ³¹P{¹H}-NMR: δ = -283 (s)) und R = H (ca. 20% (eluiert mit CH₂Cl₂); δ = -285 (s)).

Der Schrock-Carbinkomplex [Cl₃(dme)W≡CCMe₃], ein hochaktiver Katalysator für die Metathese von Alkenen**

Von Karin Weiss*

Fischer-Carbinkomplexe wie *trans*-Carbin(tetracarbonyl)(halogeno)wolfram wurden bereits 1976 von Fischer et al. als Katalysatoren für die ringöffnende Metathese von Cycloolefinen eingesetzt. Als Cokatalysatoren wurden Metallchloride, z. B. TiCl₄, WCl₆ oder SnCl₄, verwendet^[1]. Katz et al. untersuchten 1984 die Aktivität von Fischer-Carbinkomplexen bei dieser Reaktion ohne Zusatz von Metallhalogeniden. Die Carbinkomplexe zeigten bei Raumtemperatur (Zersetzungstemperatur) geringe Aktivität, die sich jedoch in Gegenwart von Sauerstoff deutlich erhöhte^[2]. Auch bei Metathesen mit anderen Übergangsmetallkatalysatoren wird Sauerstoff als Cokatalysator zugesetzt^[3]. Daß bei der Metathese von Cycloolefinen mit Fischer-Carbinkomplexen die Cokatalysatoren einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsablauf haben, ergibt sich aus der Stereochemie der gebildeten Polymere. Mit dem gleichen Carbinkomplex entsteht z. B. aus Cyclopenten nach Fischer et al.^[1] ein Poly-1-pentenylen, das überwiegend *trans*-Doppelbindungen enthält, nach Katz et al.^[2] dagegen eines mit vorwiegend *cis*-Doppelbindungen (Anteil: 70%).

Von Schrock-Carbinkomplexen sind Metathesen der W≡C-Bindung mit Alkinen^[4] und Nitrilen^[5] bekannt. Daneben gelang vor kurzem die Metathese W≡C-Bindung von [Cl₃(dme)W≡CCMe₃] (dme = Dimethoxyethan) mit C=N-Bindungen von Isocyanaten^[7] und Carbodiimiden^[8]. Dabei entstehen primär Wolframkomplexe mit einem Imidoliganden und einem einfach gebundenen Ketenyln(X = O) oder Ketenimidoliganden (X = NR). In die W-C-Bindung wird dann ein weiteres Molekül des Heteroallens inseriert (siehe Schema 1).



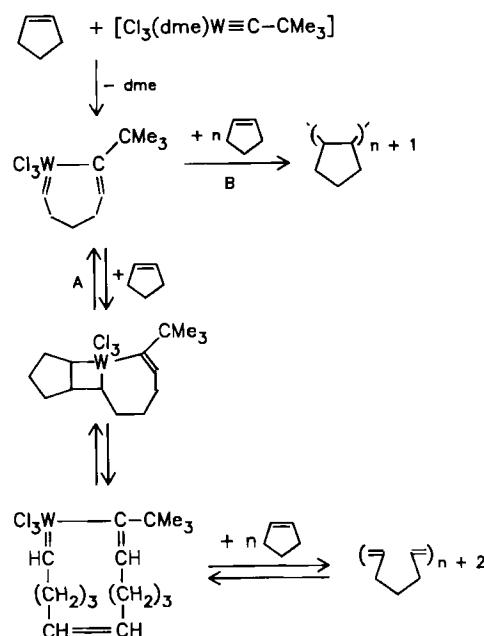
Scheme 1.

[*] Dr. K. Weiss

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

[**] Untersuchungen von Polymerisations- und Metathesereaktionen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [7].

Hier wird nun über die Metatheseaktivität von $[Cl_3(dme)W \equiv CCMe_3]$ gegenüber cyclischen und linearen Alkenen berichtet. Die Reaktion von Cyclopenten mit katalytischen Mengen des Carbinkomplexes ergibt bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten als einziges Produkt Poly-1-pentylen mit vorwiegend (75%) *trans*-konfigurierten Doppelbindungen^[9]. In Kenntnis des Verlaufs der Metathese der Heteroallene erscheint der in Schema 2 dargestellte Reaktionsablauf wahrscheinlich.



Schema 2.

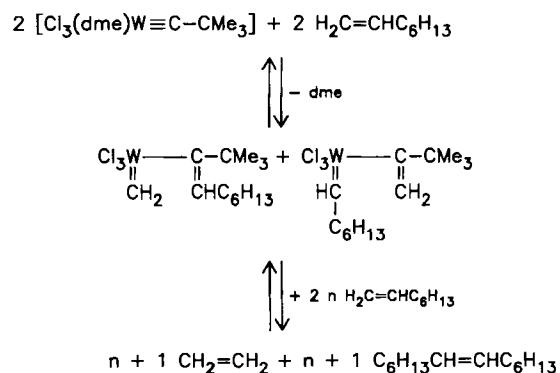
Primär könnte durch Metathese der $W \equiv C$ -Bindung mit der Doppelbindung von Cyclopenten ein Wolframacycloheptadien entstehen, das eine $W=C$ - und eine $W-C$ -Bindung enthält. Für Weiterreaktionen mit Cyclopenten stehen nun theoretisch zwei Wege offen: Insertion von Cyclopenten in die $W-C$ -Bindung nach einem Ziegler-Natta-artigen Mechanismus sollte Poly-cyclopenten liefern (Weg B), Metathese von Cyclopenten mit der $W=C$ -Bindung Poly-1-pentylen (Weg A), das Reaktionsprodukt.

Jeder weitere Metatheseschritt vergrößert den Metallacyclus. Der ursprüngliche Carbinligand ($CCMe_3$) bleibt als Alkylligand in allen Reaktionsschritten am Metall koordiniert und kann damit den Reaktionsablauf sterisch beeinflussen. Der Metallacyclus, zugleich ein Alkyl- und ein Carbenwolfram-Komplex ist der aktive Metathesekatalysator.

$[Cl_3(dme)W \equiv CCMe_3]$ katalysiert nicht nur die Metathese von Cycloalkenen, sondern auch die von linearen Alkenen wie 1-Octen (Schema 3)^[9]. Als Metatheseprodukte wurden Ethylen und 7-Tetradecen nachgewiesen (GC, GC-MS, NMR), wobei vom letztgenannten überwiegend das *trans*-Isomer entstanden war.

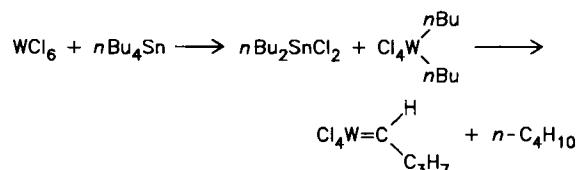
Für hochreaktive Metathesekatalysatoren aus WCl_6 und einem Alkylierungsmittel wie nBu_4Sn als Cokatalysator wurden als aktive Spezies Carbenkomplexe postuliert, die sich nach der in Schema 4 formulierten Reaktion bilden sollten^[3].

Reaktionen von WCl_6 mit Alkylierungsmitteln sind häufig sehr komplex^[10]. Bei Umsetzungen von WCl_6 mit Alkyl-



Schema 3.

lithium- oder Grignard-Verbindungen bilden sich jedoch keine Carben-, sondern nur Carbinwolfram-Komplexe vom Schrock-Typ^[6]. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Metathese von Alkenen mit dem Katalysatorsystem WCl_6 /Alkylierungsmittel durch Carbenkomplexe gestartet wird.



Schema 4.

Nachdem kürzlich Mayr die Synthese von Schrock-Carbenkomplexen aus Fischer-Carbinkomplexen und Br_2 gelang^[11], besteht ferner die Möglichkeit, daß aus Fischer-Carbinkomplexen und Metallchloriden (als Chlorierungsmittel) oder Sauerstoff (als Oxidationsmittel) Carbenkomplexe vom Schrock-Typ entstehen, die dann die Alken-Metathese starten.

Eingegangen am 13. November 1985 [Z 1536]

CAS-Registry-Nummern:

$[Cl_3(dme)WCCMe_3]$: 83416-70-0 / Poly-1-pentylen: 25103-85-9 / 7-Tetradecen: 10374-74-0 / Ethylen: 74-85-1 / Cyclopenten: 142-29-0 / 1-Octen: 111-66-0.

- [1] E. O. Fischer, W. R. Wagner, *J. Organomet. Chem.* 116 (1976) C21.
- [2] T. J. Katz, T. H. Ho, N. Y. Shin, Y. Ch. Ying, I. W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2659.
- [3] K. J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983.
- [4] J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* 15 (1982) 75.
- [5] H. J. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* 5 (1986) 398.
- [6] R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* 1 (1982) 1645.
- [7] R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Organometallics* 5 (1986) 397.
- [8] K. Weiss, unveröffentlicht.
- [9] *Arbeitsvorschrift*: Poly-1-pentylen: 100 mg (0.22 mmol) $[Cl_3(dme)WCCMe_3]$ werden in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und bei 20°C mit 3 mL (32 mmol) Cyclopenten versetzt. Die Lösung wird nach wenigen Minuten viskos; nach 3 h wird mit 20 mL CH_2Cl_2 verdünnt und Poly-1-pentylen mit 100 mL CH_3OH ausgefällt. Ausbeute: 1.6 g (70% bezogen auf Cyclopenten). Charakterisierung durch 1H - und ^{13}C -NMR sowie IR-Spektroskopie. Anteil an *trans*-konfigurierten Doppelbindungen: 75% (^{13}C -NMR). – Metathese von 1-Octen: 30 mg (0.067 mmol) $[Cl_3(dme)WCCMe_3]$ werden in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und bei 20°C mit 1 mL (6.4 mmol) 1-Octen versetzt. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Nach 30 min waren 45% 1-Octen zu 7-Tetradecen (1H - und ^{13}C -NMR sowie GC/MS) und Ethylen (GC) umgesetzt.
- [10] R. R. Schrock, G. W. Parshall, *Chem. Rev.* 76 (1976) 243.
- [11] A. Mayr, G. A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 548.