

KOMPLEXKATALYSE

XI *. EINE EINFACHE SYNTHESE FÜR CHLORO-NITROSYL-CARBONYL-MOLYBDÄN(0)-KOMPLEXE ALS NEUE HOCHAKTIVE PRÄKATALYSATOREN FÜR DIE OLEFINMETATHESE

KARL SEYFERTH und RUDOLF TAUBE *

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, DDR-4200
 Merseburg (D.D.R.)*

(Eingegangen den 23. November 1981)

Summary

A simple preparation of the chloronitrosylcarbonylmolybdenum(0) complexes $\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_4(\text{AlCl}_4)$ and $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ is described. The homogeneous system $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{RAlCl}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$) represents a new highly active long-living catalyst for the metathesis of 2-pentene.

Zusammenfassung

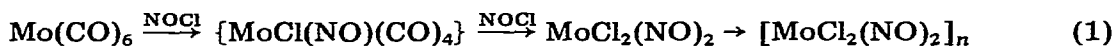
Es wird eine einfache Darstellung der Chloro-nitrosyl-carbonyl-molybdän(0)-Komplexe $\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_4(\text{AlCl}_4)$ und $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ beschrieben. Das homogene System $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{RAlCl}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$) stellt einen neuen hochaktiven, langlebigen Katalysator für die Metathese von 2-Penten dar.

Die Eignung von Dichloro-dinitrosyl-molybdän(0)- und Trichloro-mononitrosyl-molybdän(II)-Komplexen in Kombination mit EtAlCl_2 als effektive, homogene Katalysatorsysteme für die Olefinmetathese ist seit längerem bekannt [1–4]. Wir haben kürzlich gefunden, dass auch bestimmte Chloro-nitrosyl-carbonyl-molybdän(0)-Komplexe nach Zusatz von EtAlCl_2 oder MeAlCl_2 mit hoher Aktivität die Metathese von 2-Penten katalysieren [5]. Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungsklasse sind bisher nur wenig untersucht worden. Nach Barraclough et al. reagieren Halogeno-pentacarbonyl-molybdate(0) mit

* X. Mitteilung vgl. Ref. 14.

Nitrosylsalzen zu $\text{MoX}(\text{NO})(\text{CO})_4$ -Komplexen, die allerdings instabil und nur in Lösung IR-spektroskopisch nachgewiesen sind [6]. Nach Isaacs und Graham werden beständige Verbindungen dieses Typs mit den komplexen MR_3 -Anionen ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ und $\text{R} = \text{Ph}$; $\text{M} = \text{Sn}$ und $\text{R} = \text{Me}$) erhalten [7]. Robinson und Swanson berichteten über die Synthese von $\text{M}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}_2$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = 1/2$ Diphos, $1/2$ Dipy, $1/2$ Phen) aus $\text{M}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$, NOCl und den entsprechenden Donorliganden L [8]. Auf ähnliche Weise sind auch noch weitere $\text{M}^0\text{X}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{Diphos})$ -Komplexe mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ sowie verschiedene Nitrosyl-monocarbonyl-Komplexe $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})\text{L}^1\text{L}_2^2$ (L^1 und $\text{L}^2 =$ verschiedene N- und P-Donorliganden) synthetisiert worden [8,9]. Ein prinzipiell anderes Darstellungsverfahren für die Verbindungen $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$) stellt die von uns gefundene Carbonylierung von $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})$ - und $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2$ -Komplexen in Gegenwart von EtAlCl_2 dar [10]. Einfacher als alle bisher bekannten Methoden zur Gewinnung dieser Nitrosyl-carbonyl-molybdän-Komplexe ist die im Folgenden beschriebene Direktsynthese aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Setzt man $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit NOCl in CH_2Cl_2 um, so bildet sich auch bei NOCl -Unterschuss als einziges Produkt $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2$ [11], das zunächst in gelöster Form ($\nu(\text{NO})$ 1750, 1840 cm^{-1}) vorliegt und dann schnell in ein schwerlösliches Koordinationspolymere ($\nu(\text{NO})$ 1720, 1825 cm^{-1}) übergeht, vgl. Gl. 1.



Die zu erwartende $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_4$ -Zwischenstufe reagiert offenbar sehr schnell weiter zu $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2$ und war deshalb IR-spektroskopisch in der Lösung nicht nachzuweisen.

Bei Verwendung von NOAlCl_4 als Nitrosylierungsmittel verläuft die Reaktion dagegen entsprechend Gl. 2. Nach Beendigung der CO-Entwicklung lässt sich



aus der resultierenden braunen Lösung ein kristalliner Komplex der Zusammensetzung $\text{Mo}^0(\text{NO})(\text{CO})_4(\text{AlCl}_4)$ isolieren. Die ocker, luft- und hydrolyseempfindliche Verbindung ist analysenrein und zeigt im IR-Spektrum (in CH_2Cl_2) je eine intensive NO- und CO-Bande bei 1713 bzw. 2065 cm^{-1} . Der Komplex besitzt demnach annähernd C_{4v} -Symmetrie mit vier quadratisch planar angeordneten CO-Liganden.

Weiteres NOAlCl_4 führt zur Bildung von zwei verschiedenen löslichen Dinitrosyl-molybdän-Verbindungen ($\nu(\text{NO})$ 1750, 1780, 1840, 1860 cm^{-1}), die jedoch nicht näher charakterisiert wurden.

Mit Triphenylphosphin reagiert $\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_4(\text{AlCl}_4)$ in CH_2Cl_2 oder THF über eine nicht isolierte, aber IR-spektroskopisch nachgewiesene Zwischenstufe ($\nu(\text{NO})$ 1660–80, $\nu(\text{CO})$ 2040 cm^{-1}), höchstwahrscheinlich $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_4$, gemäss Gl. 3 glatt zum erwarteten $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. Die gelbe, kristal-



TABELLE 1

KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES SYSTEMS $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{EtAlCl}_2$ GEGENÜBER 2-PENTEN IN CHLORBENZEN UNTER VARIATION DER REAKTIONSZEIT t_R , DER KATALYSATORVORBILDUNGSZEIT t_V UND DES MOLVERHÄLTNISSES Mo/Al ; MOLVERHÄLTNIS $\text{Mo}/2\text{-PENTEN}$ 1/1000, UMSATZ ZU GLEICHEN TEILEN 3-HEXEN UND 2-BUTEN

t_V (min)	t_R (min)	Molverhältnis Mo/Al	Umsatz 2-Penten Mol (%)
90	1	1/6	47
90	3	1/6	51
90	5	1/6	54
0	1	1/6	24
2	1	1/6	40
5	1	1/6	44
10	1	1/6	48
1 Tag	1	1/6	41
7 Tage	1	1/6	40
90	1	1/1	3
90	1	1/2	15
90	1	1/3	27
90	1	1/4	43
90	1	1/5	48
90	1	1/6	48
90	1	1/10	54

line Verbindung ist im trockenen Zustand kurze Zeit an der Luft handhabbar und durch Elementaranalyse sowie ihr IR-Spektrum eindeutig charakterisiert. Die beiden CO-Liganden sind *trans*-ständig angeordnet, da neben der NO-Bande bei 1650 cm^{-1} nur eine CO-Bande bei 1970 cm^{-1} auftritt.

Die Reaktion von $\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_4(\text{AlCl}_4)$ mit anderen O-, N- und P-Donorliganden wie Ether, THF, Aceton, Pyridin, 2,2'-Dipyridyl und $\text{P}(\text{OPh})_3$ verläuft ebenfalls unter Bildung von *cis*- oder *trans*-Nitrosyl-dicarbonyl-Komplexen, deren Reindarstellung jedoch in einigen Fällen Schwierigkeiten bereitet, da sich das AlCl_3 nicht gut abtrennen lässt und Kristallisationshemmungen auftreten. $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ bildet mit EtAlCl_2 in Chlorbenzol innerhalb weniger Sekunden eine hellbraune, homogene Lösung, die die Metathese von 2-Penten zu 2-Buten und 3-Hexen mit sehr hoher Aktivität katalysiert. So stellt sich der thermodynamisch maximal mögliche 2-Penten-Umsatz von 54% [12], d.h. das Metathesegleichgewicht, bei einem Molverhältnis $\text{Mo}/\text{Al}/2\text{-Penten}$ von 1/6/1000 und einer Katalysatorvorbildungszeit t_V von 10 Minuten schon nach ca. 1 bis 3 Minuten Reaktionszeit t_R mit dem Olefin ein (vgl. Tabelle 1). Eine noch höhere Aktivität erreicht man unter den gleichen Reaktionsbedingungen bei Einsatz von MeAlCl_2 als Kokatalysator ($\text{Mo}/\text{Al}/2\text{-Penten}$ 1/6/1000, t_V 1.5 h, t_R 1 min, Umsatz 54%) oder durch Zugabe eines entsprechenden EtAlCl_2 -Überschusses (Mo/Al 1/10). Bemerkenswert ist die hohe Lebensdauer des Katalysatorsystems $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2/6\text{ EtAlCl}_2$. Auch nach 7 Tagen beträgt der 2-Penten-Umsatz bei einer Minute Reaktionszeit noch 40%.

Dieses neue Katalysatorsystem gehört damit, ebenso wie die Kombination $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/\text{EtAlCl}_2$ [3,4], zu den aktivsten der bisher bekannten Metathesekatalysatoren, und ist durch eine bei anderen Systemen noch nicht beschriebene Langlebigkeit charakterisiert.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimentelles

Mo(NO)(CO)₄(AlCl₄): 9.3 g (35.2 mMol) Mo(CO)₆ werden unter Argon in 250 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei kräftigem Rühren im Verlaufe von drei Stunden mit 6.7 g (31.9 mMol) NOAlCl₄ [13] versetzt. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird die resultierende dunkelbraune Lösung filtriert und das Lösungsmittel, wie auch überschüssiges Mo(CO)₆ bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen. Es verbleibt eine ockerfarbene, feinkristalline, luft- und hydrolyseempfindliche Substanz, die gut in CH₂Cl₂, nicht in Hexan und nur unter Zersetzung in Benzol sowie O- und N-Donorlösungsmitteln löslich ist. Ausbeute: 12.5 g (96.2%).

Für weitere Umsetzungen reicht die Reinheit dieses Rohproduktes im allgemeinen aus, jedoch ist eine Reinigung durch Lösen in CH₂Cl₂ und Kristallisation bei -78°C oder Fällen mit Hexan möglich. Ausbeute: 8 g (61.6%). Analyse. Gef.: C, 11.90; Cl, 34.87; Mo, 23.48; N, 3.55. C₄AlCl₄MoNO₅ ber.: C, 11.80; Cl, 34.83; Mo, 23.56; N, 3.44%. IR-Spektrum in CH₂Cl₂: ν(NO) 1713, ν(CO) 2065 cm⁻¹.

trans-MoCl(NO)(CO)₂(PPh₃)₂: Zu einer Lösung von 17.9 g (68.1 mMol) PPh₃ in 140 ml THF werden unter Argon 8.8 g (21.6 mMol) Mo(NO)(CO)₄(AlCl₄) zugesetzt und bis zur Beendigung der CO-Entwicklung gerührt. Aus der gelben, viskosen Lösung kristallisiert eine hellgelbe Substanz aus, die nach längerem Kühlen auf -10°C abfiltriert, zweimal mit 20 ml THF/Hexan (1/1) und anschließend mit reinem Hexan gewaschen sowie im Vakuum bei 50°C getrocknet wird. Der hellgelbe, kristalline Komplex ist im trockenen Zustand kurze Zeit an der Luft handhabbar, gut in CH₂Cl₂, wenig in Benzol, Aceton, THF und nicht in Ether sowie Hexan löslich. In N-Donorlösungsmitteln tritt Zersetzung ein. Die Umkristallisation erfolgt durch Lösen in CH₂Cl₂ und Fällen mit Hexan. Ausbeute: 14.0 g (87.5%). Analyse. Gef.: C, 61.35; H, 4.31; Cl, 5.13; N, 2.03. C₃₈H₃₀ClMoNO₃P₂ ber.: C, 61.51; H, 4.04; Cl, 4.78; N, 1.89%. IR-Spektrum in KBr: ν(NO) 1650, ν(CO) 1970 cm⁻¹.

Metatheseversuche: In einem Schlenkgefäß werden unter sorgfältigem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss 0.03 mMol des Mo-Komplexes in 1.5 ml Chlorbenzol suspendiert und mit der entsprechenden Menge des Kokatalysators, gelöst in 1.5 ml des gleichen Lösungsmittels, unter Rühren versetzt. Nach der Katalysatorvorbildungszeit *t_V* (vgl. Tabelle 1) werden 3 ml 2-Penten injiziert. Durch Zugabe von 0.2 ml Isoamylalkohol wird die Katalyse abgebrochen. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte gaschromatographisch über das gebildete 3-Hexen.

Literatur

- 1 E.A. Zuech, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1968) 1182.
- 2 R. Taube und K. Seyferth, Z. Chem., 13 (1973) 300.
- 3 R. Taube und K. Seyferth, Z. Chem., 14 (1974) 284.
- 4 R. Taube und K. Seyferth, Z. Anorg. Allg. Chem., 437 (1977) 213.
- 5 R. Taube und K. Seyferth, Proc. XIX. ICCO, Prague, 1978, S. 103.
- 6 C.G. Barraclough, J.A. Bowden, R. Colton und C.J. Commons, Austr. J. Chem., 26 (1973) 241.

- 7 E.E. Isaacs und W.A.G. Graham, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 119.
- 8 W.R. Robinson und M.E. Swanson, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 315.
- 9 N.G. Conelly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2183.
- 10 K. Seyferth, R. Taube, L. Bencze und L. Markó, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 275.
- 11 F.A. Cotton und B.F.G. Johnson, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1609.
- 12 W.B. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 532.
- 13 J.R. Partington und A.L. Whynes, *J. Chem. Soc. (London)*, (1948) 1953.
- 14 R. Taube, U. Schmidt und H. Schwind, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 458 (1979) 273.