

Preliminary communication

PHENYLWOLFRAMTRICHLORID ALS METATHESEKATALYSATOR

R. OPITZ, K.-H. THIELE\*

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Verfahrenchemie, 42 Merseburg (D.D.R.)*

L. BENCZE und L. MARKO

*Veszprem University of Chemical Engineering, Department of Organic Chemistry, 8200 Veszprem (Hungary)*

(Eingegangen den 11. Juli 1975)

Summary

$C_6H_5WCl_3$  (I) is active without any cocatalyst in disproportionation of linear chain olefins. Using  $AlCl_3$  (II) as a cocatalyst in combination with I a remarkable increase of the catalytic activity can be observed, which increased further under carbon monoxide atmosphere.  $W(CO)_6$  was identified among the tungsten carbonyl complexes formed in the catalytic system.

Das Katalysatorsystem Tetrabenzylwolfram/Aluminiumchlorid vermag die Metathesereaktion linearer Olefine zu katalysieren [1]. Im Zusammenhang mit der Suche nach den eigentlichen katalytisch aktiven Species in Systemen, die  $\sigma$ -Organowolframverbindungen enthalten, erschienen besonders Organowolframhalogenide von besonderem Interesse. Im folgenden wird daher über Untersuchungen zur Metathese des 2-Penten unter Verwendung von Phenylwolframtrichlorid,  $C_6H_5WCl_3$  (I), das sich bereits früher als ausgezeichneter Katalysator für die Ringöffnungspolymerisation von Cyclopenten erwiesen hatte [2], näher berichtet.

Bei den durchgeführten Versuchen wurden jeweils Gemische von 5 ml 2-Penten (*cis/trans* = 1/1.9), 5 ml n-Pentan und 20 ml Benzol mit 37 mg (0.1 mmol)  $C_6H_5WCl_3$  unter Argon als Schutzgas versetzt.

Bereits ohne Verwendung eines Cokatalysators wies I für die Metathesereaktion eine merkliche katalytische Aktivität auf. Nach 18 Stunden waren rund 10 % des 2-Penten in 2-Buten und 3-Hexen umgewandelt. Da die Löslichkeit der Organowolframverbindung in den verwendeten Lösungsmitteln sehr gering ist, dürfte die katalytische Wirksamkeit der Substanz in der homogenen Phase als sehr hoch anzusehen sein. Damit dürfte das  $C_6H_5WCl_3$  die erste bekannte Wolframverbindung sein, die ohne Cokatalysator in annehmbarer Ausbeute die Metathesereaktion linearer ungesättigter Kohlenwasserstoffe katalysiert.

Der Zusatz von  $\text{AlCl}_3$  als Cokatalysator ( $\text{W/Al} = 1/7$ ) bewirkte eine bessere Löslichkeit des Katalysatorsystems und eine ganz erhebliche Aktivitätssteigerung. So wurden bereits nach 5, 10, 20 und 30 Minuten Umsätze von 5.3, 31.6, 44.5 und 47 % erreicht.

Bemerkenswerterweise zeigte das Katalysatorsystem  $\text{C}_6\text{H}_5\text{WCl}_3/\text{AlCl}_3$  bei Einwirkung von CO eine weitere deutliche Aktivitätssteigerung. Bei einem Molverhältnis von Wolfram-/Aluminiumkomponente von 1/6.7 konnte so bereits nach einer Reaktionsdauer von 5 Minuten ein 50 %iger Umsatz erzielt werden. Auch bei Einsatz von Katalysatorsystemen mit geringeren Anteilen an II war nach einer kurzen Induktionsperiode bei Einwirkung von CO eine hohe katalytische Aktivität zu verzeichnen. So wurden bei Verwendung eines derartigen Katalysatorsystems ( $\text{W/Al} = 1/1.9$ ) nach 5, 10, 20 und 30 Minuten Reaktionsdauer Umsätze von 5.7, 34.6, 43.5 und 49.8 % erreicht. Ein entsprechender katalytischer Effekt bei niedrigen Molverhältnissen  $\text{W/Al}$  wurde auch beim System  $\text{W}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4/\text{AlCl}_3/\text{CO}$  beobachtet.

Bei allen unter Mitwirkung von CO im Lösungsmittel Benzol durchgeführten Metatheseversuchen konnte im IR-Spektrum der Reaktionsprodukte die Bildung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  durch dessen charakteristische CO-Valenzschwingung bei  $1980\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden. Daneben wurden einige weitere, schwächere Absorptionsbanden beobachtet, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Da  $\text{W}(\text{CO})_6$  unter den gewählten Bedingungen katalytisch inaktiv ist, dürfte es sich bei den vorliegenden hochaktiven Species um bisher unbekannte Carbonyl-wolframverbindungen handeln.

## Literatur

- 1 R. Opitz, L. Bencze, L. Markó und K.-H. Thiele, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C3.
- 2 W. Grahlert, K. Milowski, U. Langbein und E. Taeger, *Plaste und Kautschuk*, 22 (1975) 229.