

Journal of Organometallic Chemistry, 71 (1974) C3—C4
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

σ -ORGANOWOLFRAMVERBINDUNGEN ALS KATALYSATOREN FÜR DIE OLEFINMETATHESE

R. OPITZ, L. BENCZE, L. MARKÓ

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

und K.-H. THIELE

Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Verfahrenchemie, 42 Merseburg (DDR)

(Eingegangen den 5. März 1974)

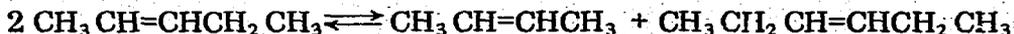
Summary

It was found that $W(CH_2 C_6 H_5)_4$ (I) in combination with $AlCl_3$ (II) catalyses disproportionation and *cis/trans*-isomerisation of linear olefins. If I is combined with $C_2 H_5 AlCl_2$ the initial catalytic activity disappears completely within a few minutes.

Halogenide und Komplexe von Molybdän und Wolfram wurden bisher in Kombination mit $AlCl_3$ oder Alkylaluminiumhalogeniden als homogene Katalysatoren für die Olefinmetathese eingesetzt [1—4].

Es ist uns jedoch nicht bekannt, dass bereits definierte Verbindungen mit σ -Wolfram-Kohlenstoff-Bindungen für diesen Zweck verwendet wurden. Es soll daher an dieser Stelle über erste Ergebnisse der Untersuchung der katalytischen Aktivität von σ -Organowolframverbindungen berichtet werden.

Das kürzlich von uns aufgefundene Wolframtetrabenzyl [5] ist hinsichtlich von Metathesereaktionen acyclischer Olefine katalytisch nahezu inaktiv. Dagegen zeigt das Katalysatorsystem $W(CH_2 C_6 H_5)_4 / AlCl_3$ in Benzol und Chlorbenzol als Lösungsmittel eine hohe Aktivität bei entsprechenden Reaktionen. Besonders eingehend wurde von uns die sehr rasch verlaufende Umwandlung von 2-Penten in 2-Buten und 3-Hexen untersucht.



Zur Festlegung der optimalen Bedingungen für die Katalyse wurden Versuche mit unterschiedlichen Molverhältnissen $W(CH_2 C_6 H_5)_4 / AlCl_3$ durchgeführt, wobei jeweils unter Argon als Schutzgas Gemische von 5 ml

2-Penten (*cis/trans* 1/1.9) und 20 ml Benzol mit 55 mg (0.1 mmol) $W(CH_2C_6H_5)_4$ und der erforderlichen Menge an $AlCl_3$ versetzt wurden.

Fig. 1 zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Umsätzen bei 10 und 35 %, bezogen auf das eingesetzte 2-Penten, bei Molverhältnissen zwischen 1/4 und 1/10 konstant ist; allerdings ist diese konstante Aktivität erst nach einer Induktionsperiode zu verzeichnen, die bis 15 Minuten beträgt. Mit der Erhöhung des Aluminiumchloridanteils verkürzt sich diese Induktionsperiode beträchtlich und verschwindet schliesslich fast ganz.

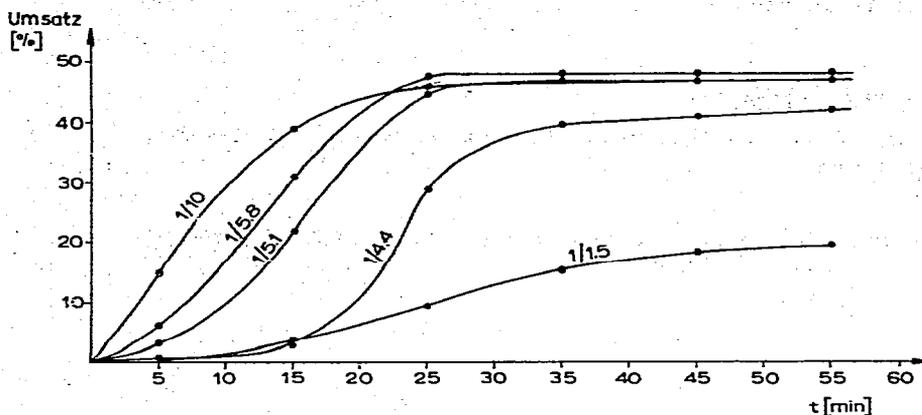


Fig. 1. Zeit-Umsatz-Kurven der Metathesereaktion von 2-Penten für verschiedene Molverhältnisse $W(C_6H_5)_4/AlCl_3$ (Lösungsmittel Benzol, T 20°C).

Bisher beschriebene Katalysatorsysteme für entsprechende Reaktionen [4] erreichen eine nennenswerte Aktivität erst bei einem Verhältnis von Wolfram/Aluminiumkomponente von mindestens 1/4. Im Gegensatz dazu wurde bei den eigenen Versuchen eine relativ hohe Aktivität schon bei einem Molverhältnis von 1/1.5 gefunden.

Bei der Verwendung von $C_2H_5AlCl_2$ als Cokatalysator für das Tetra-benzylwolfram wurde eine hohe Anfangsaktivität beobachtet und innerhalb von 5 Minuten ein Umsatz von 8–10 % erzielt. Der Katalysator verliert jedoch nach kurzer Zeit seine Aktivität vollständig und vermag selbst eine *cis-trans*-Umwandlung von Penten bzw. des entstandenen Hexens nicht mehr zu bewirken. Für das verbleibende Penten und das gebildete 3-Hexen wurden das *cis/trans*-Verhältnis mit 1/2.3 bzw. 1/0.9 bestimmt.

Weitere Untersuchungen über die katalytisch aktiven Wolfram-tetra-benzyl-Systeme, speziell über die aus den Katalysatorkomponenten gebildeten aktiven Species, werden gegenwärtig durchgeführt. Über die Ergebnisse wird demnächst berichtet.

Literatur

- 1 N. Calderon, Hung Yu Chen und K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 3327.
- 2 E.A. Zuech, *Chem. Commun.*, (1968) 1182.
- 3 L. Bencze und L. Markó, *J. Organometal. Chem.* (1971) 271.
- 4 W.B. Hughes, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1972) 341.
- 5 R. Cpitz und A. Russek, Dissertation 1974 (noch nicht abgeschlossen) THC Merseburg, Fakultät für Naturwissenschaften.