

## KOMPLEXKATALYSE

### VII \*. ZUR BILDUNG VON CHLORO-NITROSYL-DICARBONYL-MOLYBDÄN(0)-KOMPLEXEN BEI DER REAKTION VON DICHLORO-DINITROSYL- UND TRICHLORO-MONONITROSYL-MOLYBDÄN-VERBINDUNGEN MIT $C_2H_5AlCl_2$ UND KOHLENMONOXID

KARL SEYFERTH und RUDOLF TAUBE \*

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

LAJOS BENCZE und LASZLO MARKÓ

*Universität für die Chemische Industrie, Institut für Organische Chemie, Veszprém (Ungarn)*  
 (Eingegangen den 25. April 1977)

#### Summary

The preparative isolation of the chloronitrosyldicarbonylmolybdenum(0) complexes  $MoCl(NO)(CO)_2L_2$  ( $L = PPh_3, AsPh_3$ ) from solutions of  $MoCl_3(NO)/6 C_2H_5AlCl_2/CO$  in  $CH_2Cl_2$  is described. From this it might be concluded that the catalytic active complex for olefin metathesis generated from dichlorodinitrosyl- or trichloromononitrosyl-molybdenum compounds with  $C_2H_5AlCl_2$  could be a NO containing species.

#### Zusammenfassung

Es wird die präparative Isolierung der Chloro-nitrosyl-dicarbonyl-molybdän(0)-Komplexe  $MoCl(NO)(CO)_2L_2$  ( $L = PPh_3, AsPh_3$ ) aus Lösungen von  $MoCl_3(NO)/6 C_2H_5AlCl_2/CO$  in  $CH_2Cl_2$  beschrieben. Danach könnte es sich bei dem aus Dichloro-dinitrosyl- oder Trichloro-mononitrosyl-molybdän-Verbindungen mit  $C_2H_5AlCl_2$  entstehenden katalytisch aktiven Komplex für die Olefinmetathese um eine NO-haltige Spezies handeln.

#### Einführung

Nach eigenen Untersuchungen [1], katalysieren die Trichloro-mononitrosyl-molybdän(II)-Komplexe  $MoCl_3(NO)$  und  $MoCl_3(NO)(OPPh_3)_2$  in Kombination

\* VI. Teil s. [8].

mit  $C_2H_5AlCl_2$  als Cokatalysator die Olefinmetathese mit deutlich grösserer Aktivität als die analogen Dichloro-dinitrosyl-molybdän(0)-Komplexe, deren Eignung als Präkatalystoren bekanntlich von Zuech entdeckt worden ist [2].

Das Verschwinden der  $\nu(NO)$ -Absorptionsbanden im Verlauf der Katalysatorbildungsreaktion wurde von Hughes [3,4] und zunächst auch von uns [5,6] als eine durch den Cokatalysator  $C_2H_5AlCl_2$  bewirkte Abspaltung des NO-Liganden gedeutet. Aus der Bildung IR-spektroskopisch identischer Reaktionsprodukte bei der Umsetzung der Katalysatorlösungen mit CO (die resultierenden Lösungen zeigten jeweils drei neue Banden bei 1755–1785m, 1990s und 2075–2090s  $cm^{-1}$ ) hatten wir [6] weiterhin geschlossen, dass Trichloro-mononitrosyl-molybdän(II)- und Dichloro-dinitrosyl-molybdän(0)-Komplexe mit  $C_2H_5AlCl_2$  zu einem strukturell weitgehend identischen, katalytisch aktiven Komplex reagieren. Die Absorption bei 1990  $cm^{-1}$  konnte zweifelsfrei  $Mo(CO)_6$  zugeordnet werden, das mit maximal 25%iger Ausbeute auch präparativ isoliert wurde. Über die Identifizierung des Chloro-mononitrosyl-dicarbonyl-molybdän(0)-Komplexes als eines weiteren Carbonylierungsproduktes wird nachfolgend berichtet.

### Ergebnisse und Diskussion

Die durch Umsetzung von  $MoCl_3(NO)$  mit 6 Äquivalenten  $C_2H_5AlCl_2$  in  $CH_2Cl_2$  unter einem Druck von 25 und 100 atm CO erhaltenen dunkelbraunen Lösungen mit den charakteristischen drei IR-Banden bei 1760, 1990 und 2090  $cm^{-1}$  wurden im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt und der schwarzbraune teerartige Rückstand mit einer Lösung von 3 bis 5 Äquivalenten Triphenylphosphin in THF versetzt. Unter CO-Entwicklung bildete sich eine tiefbraune Lösung, aus der sich eine hellgelbe Verbindung abschied, die umkristallisiert und durch Elementaranalyse als *trans*- $MoCl(NO)(CO)_2(PPh_3)_2$ , mit einem geringen Anteil des *cis*-Isomeren, identifiziert wurde (vgl. die in Tab. 1 angegebenen charakteristischen IR-Streckfrequenzen). Die Ausbeute an  $MoCl(NO)(CO)_2(PPh_3)_2$  betrug mit THF als Lösungsmittel ca. 60%, mit Aceton dagegen nur 30%.

In gleicher Weise konnte aus Aceton in einer Ausbeute von ca. 10% auch der analoge Triphenylarsin-Komplex  $MoCl(NO)(CO)_2(AsPh_3)_2$  als Gemisch des *cis*- und des *trans*-Isomeren kristallin isoliert werden.

Beide Chloronitrosyl-dicarbonyl-molybdän(0)-Komplexe sind gelbe, wohl kristallisierte, an der Luft längere Zeit beständige Verbindungen, die sich gut in Methylenechlorid und Benzol, nur wenig in Aceton und THF und nicht in aliphatischen Äthern und Kohlenwasserstoffen lösen.

Komplexe des allgemeinen Typs  $MoCl(NO)(CO)_2L_2$  sind erstmals 1972 von Robinson und Swanson durch Reaktion von  $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$  mit einer

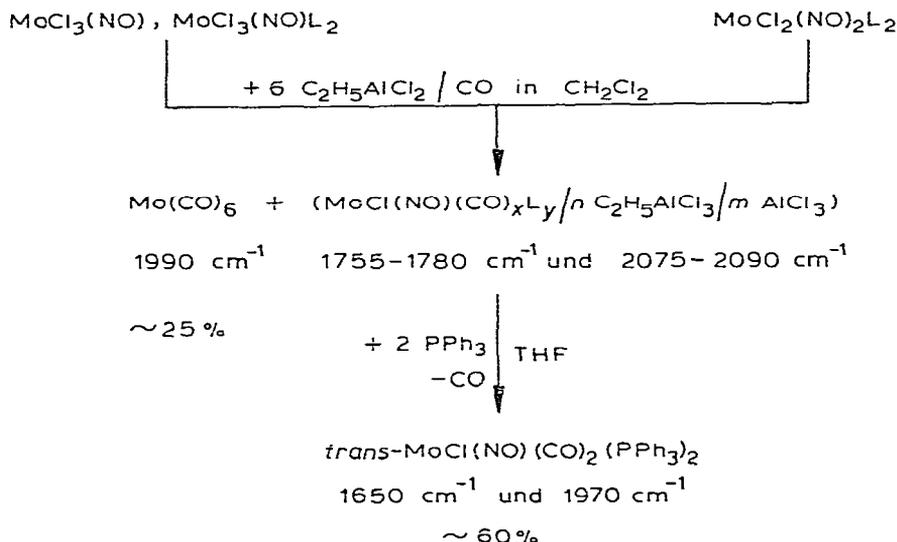
TABELLE 1  
IR-SPEKTREN

Mono-nitrosyl-molybdän(0)-Verbindung (in KBr)	$\nu(NO)$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu(CO)$ ( $cm^{-1}$ )
<i>trans</i> - $MoCl(NO)(CO)_2(PPh_3)_2$	1650	1970
<i>cis</i> - $MoCl(NO)(CO)_2(PPh_3)_2$	1650	1915, 2030
<i>trans</i> - $MoCl(NO)(CO)_2(AsPh_3)_2$	1650	1965
<i>cis</i> - $MoCl(NO)(CO)_2(AsPh_3)_2$	1650	1920, 2030

stöchiometrischen Menge NOCl in THF und anschließender Umsetzung mit 2,2'-Dipyridyl, Phenanthrolinmonohydrat, Tetraphenylmethyldiphosphin bzw. Tetraphenyläthyldiphosphin dargestellt worden [7]. Die Carbonylierung von Di- und Mononitrosylmolybdänchloriden in Gegenwart von  $C_2H_5AlCl_2$  eröffnet somit einen neuen Zugang zu dieser Verbindungsklasse.

Die im IR-Spektrum der mit CO umgesetzten Katalysatorlösungen neben der  $\nu(CO)$ -Bande des  $Mo(CO)_6$  bei  $1990\text{ cm}^{-1}$  auftretenden zwei Banden bei  $1760$  und  $2090\text{ cm}^{-1}$  könnten auf Grund obiger Befunde der  $\nu(NO)$ - und  $\nu(CO)$ -Schwigung eines noch näher zu charakterisierenden Nitrosyl-carbonyl-Komplexes zuzuordnen sein, der sowohl aus dem Dichloro-dinitrosyl-molybdän(0)- als auch aus dem Trichloro-mononitrosyl-molybdän(II)-Komplex, jedoch in noch nicht geklärt unterschiedlicher Weise, gebildet wird (vgl. Schema 1).

## SCHEMA 1



Die vergleichsweise kurzwellige Lage der Banden liesse sich als Folge einer Abspaltung der Donorliganden L sowie einer zusätzlichen Wechselwirkung des stark Lewis-aciden  $C_2H_5AlCl_2$ -Cokatalysators mit dem Chlorid-Liganden des Molybdän-Komplexes verstehen.

Damit ist erwiesen, dass bei den als Präkatalysatoren eingesetzten Trichloro-mononitrosylmolybdän(II)- und Dichloro-dinitrosylmolybdän(0)-Verbindungen mit  $C_2H_5AlCl_2$  unter Bedingungen der Katalysatorbildung nicht wie ursprünglich angenommen, eine vollständige Abspaltung der NO-Liganden erfolgt, sondern ein NO-Ligand zum überwiegenden Teil am Molybdän koordinativ gebunden verbleibt. Zugleich folgt daraus, dass der katalytisch aktive Komplex unter Umständen ein koordinativ ungesättigter, sehr reaktiver Nitrosylmolybdän-Komplex sein könnte, ein Befund, der auch die besondere Eignung NO-haltiger Molybdän-Verbindungen als Präkatalysatoren für die Olefinmetathese in einem neuen Licht erscheinen lässt.

## Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter reinstem Argon bzw. Kohlenmonoxid und in sorgfältig getrockneten Apparaturen ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren luft- und feuchtigkeitsfrei. Zur Reinigung wurden Methylenechlorid über  $P_2O_5$ , Aceton über wasserfreiem  $Na_2SO_4$ , Tetrahydrofuran und Hexan mit Natrium/Benzophenon getrocknet, mehrere Stunden unter Argon am Rückfluss gekocht und dann destilliert.  $C_2H_5AlCl_2$  wurde vor der Verwendung frisch destilliert.

Die Darstellung von  $MoCl_3(NO)$  erfolgte durch nitrosylierende Reduktion von  $MoCl_5$  mit gereinigtem Stickstoffmonoxid [6,8]. Zur Durchführung der IR-spektroskopischen Untersuchungen vgl. [5,6].

### Umsetzung von $MoCl_3(NO)$ mit $C_2H_5AlCl_2$ und CO

1 g (4.3 mmol)  $MoCl_3(NO)$  wurde in 20 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert und unter Kühlen langsam mit 3.2 ml (25.8 mmol)  $C_2H_5AlCl_2$  versetzt. Anschliessend wurde die intensiv schwarzbraune Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur unter CO-Atmosphäre (1 atm) gerührt. Vorteilhafter führt man die Umsetzung in einem 100 ml-Stahlautoklaven unter CO-Überdruck durch. In der Regel wurden 25 bzw. 100 atü Kohlenmonoxid aufgespresst, dann wurde 6 Stunden geschüttelt.

### Darstellung von $trans-MoCl(NO)(CO)_2(PPh_3)_2$

Die so erhaltene Lösung (20 ml) wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt, der schwarzbraune teerartige Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und anschliessend unter Kühlen mit einer Lösung von 5.6 g (21.5 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Aceton (oder THF) versetzt. Beim vorsichtigem Erwärmen auf Raumtemperatur und kräftigem Schütteln löst sich der gesamte Rückstand unter CO-Entwicklung auf. Aus der schwarzbraunen klaren Lösung kristallisiert langsam eine hellgelbe Substanz aus. Nach Stehen über Nacht wird die Verbindung abfiltriert, mit THF und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Umkristallisation erfolgt durch Lösen in  $CH_2Cl_2$  und Füllen mit Aceton oder THF.

Ausbeute: 1 g (30%, aus Aceton) und 1.9 g (60%, aus THF). Analyse: Gef.: C, 61.51; H, 4.04; Cl, 4.78; Mo, 12.93; N, 1.89.  $C_{38}H_{30}ClMoNO_3P_2$  ber.: C, 61.41; H, 4.30; Cl, 5.02; Mo, 13.12; N, 2.11%.

### Darstellung von $MoCl(NO)(CO)_2(AsPh_3)_2$

20 ml der Lösung der Carbonylierungsprodukte wurden wie oben beschrieben aufgearbeitet und mit einer Lösung von 6.6 g (21.5 mmol)  $AsPh_3$  in 20 ml Aceton versetzt. Über Nacht fällt ein gelber feinkristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit wenig kaltem THF und Hexan gewaschen und anschliessend im Vakuum getrocknet wird. Die Umkristallisation erfolgt durch Lösen in  $CH_2Cl_2$  und Füllen mit Hexan.

Ausbeute: 0.36 g (10% bezogen auf eingesetztes  $MoCl_3(NO)$ ). Analyse: Gef.: C, 55.00; H, 3.64; Cl, 4.27; Mo, 11.56; N, 1.69.  $C_{38}H_{30}As_2ClMoNO_3$  ber.: C, 54.50; H, 4.00; Cl, 2.11; Mo, 10.61; N, 2.11.

## Literatur

- 1 R. Taube und K. Seyferth, Z. Chem., 14 (1974) 284.
- 2 E.A. Zuech, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1968) 1182.
- 3 W.B. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 532.
- 4 W.B. Hughes, Adv. Chem. Ser., Nr. 132 (1974) 192.
- 5 R. Taube und K. Seyferth, Z. Chem., 14 (1974) 410.
- 6 R. Taube, K. Seyferth, L. Bencze und L. Markó, J. Organometal. Chem., 111 (1976) 215.
- 7 W.R. Robinson und M.E. Swanson, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 315.
- 8 R. Taube und K. Seyferth, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.