

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

XX*. WOLFRAMCARBINKOMPLEXE ALS KATALYSATOREN DER
POLYMETATHESE VON CYCLOOLEFINEN

ERNST OTTO FISCHER* und WOLFGANG RAINER WAGNER

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Juni 1976)

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften von *trans*-Halogenotetracarbonylorganylcarbin-Komplexen des Chroms und des Wolframs haben ergeben, dass diese Verbindungen beim thermischen Zerfall die radikalische Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat auslösen können [2].

In Gegenwart geringer Mengen Äthylaluminiumdichlorid zeigten sowohl verschiedene Wolframcarbinkomplexe [3] wie auch Pentacarbonyl[di(phenyl)carben]wolfram(0) [4] die Eigenschaft, beim thermischen Zerfall in geringer Ausbeute die Bildung von Polyalkenameren aus Cyclopenten und Cycloocten zu katalysieren. Die analogen Chromverbindungen [5] erwiesen sich als inaktiv [2].

trans-Halogeno-organylcarbin-tetracarbonyl-wolfram-Komplexe können auch in Verbindung mit TiCl_4 , VCl_4 , WCl_6 , SiCl_4 und SnCl_4 als Katalysatoren zur Polymetathese cyclischer Olefine wie Cyclopenten, Cycloocten und Cyclododecen eingesetzt werden.

Derartige Metathesereaktionen führen sowohl im Olefin als Medium wie auch in Aromaten, Alkanen und halogenierten Alkanen bereits bei 0°C in wenigen Minuten zum Gleichgewicht.

Die vollständige Reversibilität der Reaktion konnte in Tetrachlorkohlenstoff im Falle des Monomeren Cyclopenten noch bei einem Olefin/Katalysator-Verhältnis von $10^4:1$ zu Beginn der Rückreaktion experimentell bewiesen werden.

Die Infrarotspektren der Polymeren, als Film aufgenommen, zeigten nur die Banden eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs. Die Auswertung der Absorptionen bei 965 und 720 cm^{-1} ergab, dass die Doppelbindungen im Polyoctenamer zur Hälfte, im Polypentenamer fast vollständig *trans*-Konfiguration aufwiesen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigten die Identität der Polyalkenameren.

*XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

(Polypentenamer: 5.40 (s(br), 1); 1.97 (m, 2); 1.45 (m, 1); in CCl_4 · Polyoctenamer: 5.62 (m, 1); 2.02 (m, 2); 1.22 (s(br), 6); in CCl_4).

Die Katalysatorkonzentrationen können äusserst gering gehalten werden; die Ausbeute an Polypentenamer betrug z.B. bei einem Olefin/Wolfram-Verhältnis von $10^9:1$ noch 8% des eingesetzten Monomeren.

Weitere Versuche ohne Lösungsmittel führten bei einem $\text{W/Ti/C}_5\text{H}_8$ -Verhältnis von $1:1:10^5$ nach etwa 10 Minuten zur vollständigen Gelierung des Reaktionsansatzes.

Die bisher untersuchten Carbinkomplexe *trans*- $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$, *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ und *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CCH}_3$ zeigten dieselben katalytischen Eigenschaften.

Die entsprechenden Chromverbindungen waren inaktiv.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutzgas mit getrockneten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln und Monomeren durchgeführt.

In einem typischen Ansatz wurden 5 ml CH_2Cl_2 , 0.87 ml ($\approx 10^{-2}$ Mol) Cyclopenten und 0.02 ml ($\approx 1.8 \times 10^{-4}$ Mol) TiCl_4 bei 0°C mit 4 μl einer Lösung von 1 mg *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CCH}_3$ in 1 ml CH_2Cl_2 von -30°C ($\approx 10^{-8}$ Mol) versetzt. Nach einer Stunde konnten 145 mg mit Methanol fällbares Polypentenamer isoliert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer und W.R. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 3 E.O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber., 109 (1976) 1673.
- 4 C.P. Casey und T.J. Burkhardt, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 5833.
- 5 E.O. Fischer und W. Held, J. Organometal. Chem., 112 (1976) C59.