

## KOMPLEXKATALYSE

### XVII \*. NITROSYL-MOLYBDÄN-KOMPLEXE ALS PRÄKATALYSATOREN FÜR DIE OLEFINMETATHESE; ZUM EINFLUSS DES KOKATALYSATORS AUF DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT UND DIE BILDUNG EINES $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -HALTIGEN KOMPLEXES IN DEN KATALYSATORLÖSUNGEN

KARL SEYFERTH und RUDOLF TAUBE\*

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

(Eingegangen den 30. August 1983)

#### Summary

The influence of the cocatalyst on the metathesis activity of the nitrosyl-molybdenum complexes  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ ,  $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ , and  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  is investigated. The highly active systems are characterized by the generation of a reactive  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -containing complex that can be trapped by CO to form *trans*- $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  and obviously represents an essential intermediate in the formation of the catalyst complex.

#### Zusammenfassung

Der Einfluss des Kokatalysators auf die Metatheseaktivität der Nitrosyl-molybdän-Komplexe  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ ,  $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  wurde untersucht. Charakteristisch für alle hochaktiven Systeme ist die Bildung eines reaktiven  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes der sich mit CO als *trans*- $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  abfangen lässt und offenbar eine wesentliche Zwischenstufe bei der Formierung des Katalysatorkomplexes darstellt.

#### Einführung

Die besondere Eignung der Nitrosyl-molybdän-Komplexe  $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$  [1,2] und  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$  [3,4] (L = einzähniger O-, N-, oder P-Donorligand) in Kombination mit  $\text{EtAlCl}_2$  als homogene Katalysatoren für die Olefinmetathese ist

\* XVI. Mitteilung, vgl. Ref. 7.

seit längerem bekannt. Wir haben kürzlich nachgewiesen, dass die Reaktion der Nitrosyl-molybdän(II)- und auch der Dinitrosyl-molybdän(0)-Verbindungen mit dem  $\text{EtAlCl}_2$ -Kokatalysator auf unterschiedlichen Wegen zur Bildung eines weitgehend einheitlichen Zwischenproduktes führt, das als wesentliches Strukturmerkmal eine  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexeinheit enthält [5,6]. Der  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltige Komplex lässt sich IR-spektroskopisch offenbar wegen der zu langwelligen Lage der  $\nu(\text{NO})$ -Bande und unter Umständen auch infolge ihrer zu geringen Intensität in den Katalysatorlösungen nicht direkt nachweisen, kann jedoch mit CO als  $[\text{Mo}^0(\text{NO})(\text{CO})_4\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{Et})\text{Cl}_2]$  abgefangen und nach Umsetzung mit  $\text{PPh}_3$  über das gebildete *trans*- $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  quantitativ bestimmt werden [7]. Weitere Nachweismöglichkeiten sind die Reaktion mit  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  zu  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{diphos})_2$  und die Oxidation mittels Thiuramdisulfid zu  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  [7]. Wie sich zeigte, ist der aus den Katalysatorlösungen als Abfangprodukt isolierte Komplex  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2)_2$ , der die  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Struktur bereits vorgebildet enthält, in Verbindung mit  $\text{EtAlCl}_2$  ebenfalls ein ausgezeichneter Metathesekatalysator [8]. Das  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragment könnte demnach ein Schlüsselprodukt bei der Formierung des Katalysatorkomplexes aus den verschiedenen Typen von Nitrosyl-Verbindungen sein. Diese Annahme wird wesentlich gestützt durch Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Kokatalysatoren auf die Metatheseaktivität und die  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexbildung, über die im Folgenden berichtet werden soll.

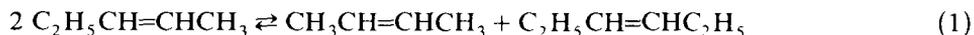
## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Zum Einfluss des Kokatalysators auf die Metatheseaktivität von Nitrosyl-Molybdän-Komplexen

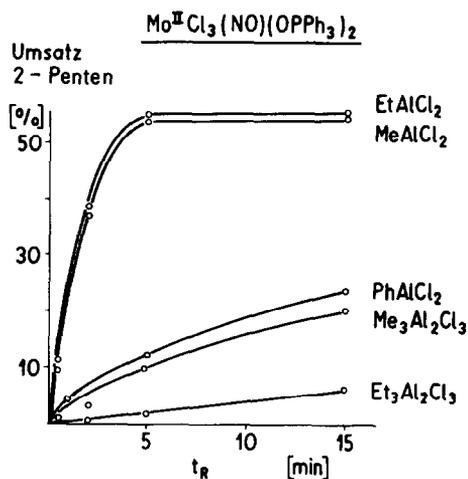
Von den drei interessierenden Typen der Nitrosyl-molybdän-Komplexe  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ ,  $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$  und  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}_2$  wurden die Verbindungen  $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ ,  $\text{MoCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  mit verschiedenen Kokatalysatoren auf ihre Metatheseaktivität gegenüber Pent-2-en untersucht. Die Beschränkung der Untersuchung auf jeweils einen Vertreter erscheint gerechtfertigt, da der Ligand L, sofern er einzähnig ist, keinen wesentlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Komplexes ausübt [4]. Die eingesetzten Kokatalysatoren können in drei Gruppen unterteilt werden:

- A. Einfache Lewissäuren ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ).
- B. Organylierend und reduzierend wirkende Lewissäuren ( $\text{RAlCl}_2$  mit  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$  und  $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  mit  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ).
- C. Organyl-aluminium-Verbindungen mit geringer Lewisacidität ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}$ ).

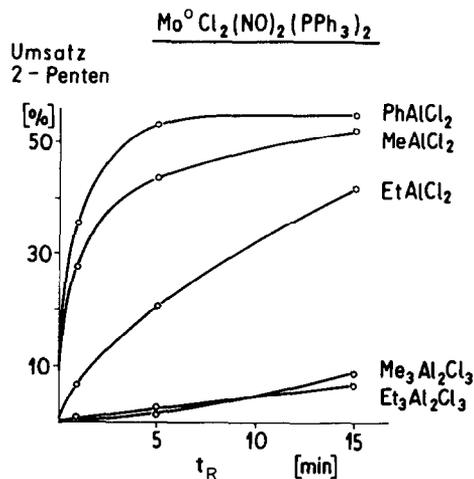
In den Figuren 1 bis 3 sind die Zeit/Umsatz-Kurven für die einzelnen Katalysatoren angegeben. Die Versuche wurden in Chlorbenzol als Lösungsmittel, mit einem Molverhältnis  $\text{Mo}/\text{Al}/\text{Pent-2-en} = 1/6/1000$  und einer Katalysatorvorbildungszeit  $t_c(\text{Ar})$  von 1.5 Stunden durchgeführt. Der thermodynamisch berechnete maximale Umsatz von Pent-2-en zu gleichen Teilen But-2-en und Hex-3-en liegt bei 54% [9].



Die Komplexe  $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$  und  $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  bilden nur mit den Organyl-aluminium-dichloriden und den Sesquichloriden metatheseaktive Sys-



AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub> }  
Et<sub>2</sub>AlCl, Et<sub>3</sub>Al } keine Metatheseprodukte



AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub> }  
Et<sub>2</sub>AlCl, Et<sub>3</sub>Al } keine Metatheseprodukte

Fig. 1. Metatheseaktivität von  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$  in Kombination mit verschiedenen Kokatalysatoren. Lösungsmittel: Chlorbenzol, Mo-Konzentration  $10^{-2}$  mol/l, Molverhältnis Mo/Al/Pent-2-en = 1/6/1000 Katalysatorvorbildungszeit  $t_0(\text{Ar})$  1.5 h,  $t_R$  Reaktionszeit mit Pent-2-en.

Fig. 2. Metatheseaktivität von  $\text{Mo}^{\text{O}}\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  in Kombination mit verschiedenen Kokatalysatoren. Reaktionsbedingungen vgl. Fig. 1.

teme (vgl. Fig. 1 und 2). Dabei sind die stärker lewisaciden  $\text{RAlCl}_2$ -Verbindungen eindeutig die besseren Kokatalysatoren. Ein signifikanter Einfluss der Art des Organylrestes R auf die aktivierende Wirkung ist nicht festzustellen. Unter den gleichen Bedingungen lassen sich mit den reinen Lewisäuren  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlBr}_3$  und mit den Di- und Trialkyl-aluminium-Verbindungen  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  und  $\text{Et}_3\text{Al}$  keine oder nur in Spuren Metatheseprodukte nachweisen.

Der Nitrosyl-carbonyl-molybdän(0)-Komplex  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  zeigt demgegenüber ein etwas abweichendes Verhalten (vgl. Fig. 3). So ist die Metatheseaktivität bei Verwendung von Kokatalysatoren der Gruppe B noch erheblich grösser und eine Differenzierung zwischen  $\text{RAlCl}_2$ - und  $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -Verbindungen nicht möglich. Mit  $\text{MeAlCl}_2$ ,  $\text{EtAlCl}_2$  und  $\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  gebildete Systeme bewirken bereits innerhalb einer Minute die Einstellung des Metathesegleichgewichtes und gehören damit zu den aktivsten der bisher bekannten Metathesekatalysatoren. Bemerkenswert ist, dass auch die einfache Lewisäuren  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlBr}_3$  eine gewisse Metatheseaktivität initiieren (20 bis 30% Umsatz in 15 Minuten Reaktionszeit). Während das wenig lewisacide  $\text{Et}_3\text{Al}$  auch für  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  als Kokatalysator nicht geeignet ist.

## 2. Zum Einfluss des Kokatalysators auf die Bildung eines $\text{Mo}^{\text{O}}\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes in den Katalysatorlösungen

Über Bildung und Nachweis eines  $\text{Mo}^{\text{O}}\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes in den Kata-

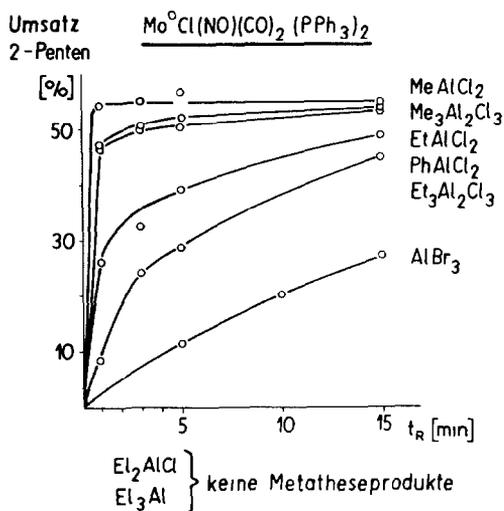
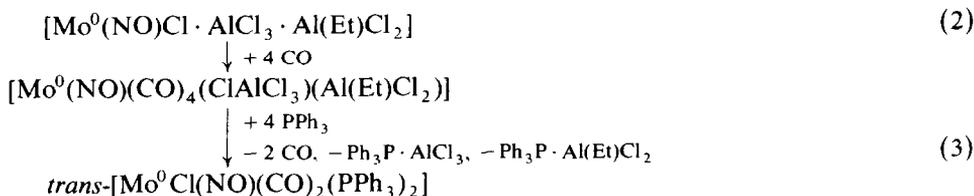


Fig. 3. Metatheseaktivität von  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  in Kombination mit verschiedenen Kokatalysatoren. Reaktionsbedingungen vgl. Fig. 1.

lysatoren  $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/\text{EtAlCl}_2$  und  $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{EtAlCl}_2$  durch Abfang mit CO und  $\text{PPh}_3$  haben wir bereits ausführlich an anderer Stelle berichtet [7]. Das primäre Trapping-Produkt des  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexes, der zusätzlich noch  $\text{EtAlCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  koordiniert enthält, ist ein Nitrosyl-tetracarbonyl-molybdän(0)-Komplex, der sich mit  $\text{PPh}_3$  quantitativ zu *trans*- $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  umsetzt. Der Reaktionsablauf lässt sich in vereinfachter Weise durch Reaktionsgleichung 2 und 3 beschreiben.



Ausgehend von der  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Konzentration, die im IR-Spektrum der Lösung über die Extinktion der  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $1970 \text{ cm}^{-1}$  bestimmbar ist, kann auf den  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Gehalt in der Katalysatorlösung geschlossen werden.

Zur Klärung der Frage, ob eine hohe Metatheseaktivität stets an die Formierung eines solchen  $\text{MoCl}(\text{NO})$ -Komplexfragmentes gebunden ist, wurden auch alle anderen in Fig. 1 und 2 genannten Katalysatorkombinationen mit CO behandelt und IR-spektroskopisch auf CO-haltige Abfangsprodukte untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Danach bilden die Komplex  $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$  und  $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  mit den Lewisäuren  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{AlBr}_3$  in Benzol oder Chlorbenzol innerhalb weniger Minuten braune, katalytisch inaktive Lösungen. Eine Verschiebung der  $\nu(\text{NO})$ -Bande bzw. -Banden der Ausgangsverbindung nach höheren Wellenzahlen deutet auf die

TABELLE 1

ZUR BILDUNG EINES  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -HALTIGEN KOMPLEXES AUS  $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$  UND  $\text{MoCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  BEI VARIATION DES KOKATALYSATORS; NACHWEIS DURCH ABFANGREAKTION MIT  $\text{CO}/\text{PPh}_3$  ALS *trans*- $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  (Lösungsmittel: Benzol (für  $\text{PhAlCl}_2$ , Chlorbenzol), Mo-Konzentration  $10^{-2}$  mol/l, Molverhältnis  $\text{Mo}/\text{Al} = 1/6$ ,  $t_r(\text{Ar}) = \text{Katalysatorvorbildungszeit}$  unter Argon, Reaktionszeit mit  $\text{CO}$  1 h, Umsetzung mit  $\text{PPh}_3$  in Benzol (Molverhältnis  $\text{Mo}/\text{PPh}_3 = 1/7$ ), IR-spektroskopische  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Bestimmung über die Extinktion der  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $1970 \text{ cm}^{-1}$  in Methylenchlorid.)

Kokatalysator	$\text{Mo}^0\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$		$\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$				
	Abbauzeit unter Argon <sup>a</sup>	Ausbeute an $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ in % $t_r(\text{Ar})$ 0 h	Abbauzeit unter Argon	Ausbeute an $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ in % $t_r(\text{Ar})$ 0 h			
$\text{AlCl}_3$	} stabiler Komplex	keine Reaktion mit $\text{CO}$	stabiler Komplex	keine Reaktion mit $\text{CO}$			
$\text{AlBr}_3$					76	48 h	16
$\text{EtAlCl}_2$					37	0.25 h	19
$\text{MeAlCl}_2$					31	0.5 h	23
$\text{PhAlCl}_2$					27	5 h	13
$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$					44	2 min	48
$\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$					29	5 min	10
$\text{Et}_2\text{AlCl}$					$\text{Mo}(\text{CO})_6$	5 min	$\text{Mo}(\text{CO})_6$
$\text{Et}_3\text{Al}$					$\text{Mo}(\text{CO})_6$	5 min	$\text{Mo}(\text{CO})_6$

<sup>a</sup> Die Abbauzeit wurde unabhängig vom Trapping-Versuch IR-spektroskopisch ermittelt. <sup>b</sup> Neben Spuren des Ausgangskomplexes.

Bildung stabiler Komplexe mit der Lewissäure hin (vgl. auch [10]).  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{MeAlCl}_2$  und  $\text{PhAlCl}_2$  reagieren in den gleichen Lösungsmitteln mit  $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$  innerhalb von ca. 5 Minuten zu dunkelbraunen, orangefarbenen bzw. rotbraunen Lösungen, während im Fall des Dinitrosylkomplexes dafür je nach Kokatalysator 0.5 Stunden bis Tage erforderlich sind. Der Abbau der Ausgangsverbindung wird durch eine stetige Intensitätsabnahme der NO-Banden im IR-Spektrum der Lösung bis zum völligen Verschwinden angezeigt, vgl. auch [7.10]. Die resultierenden Systeme besitzen eine hohe Metatheseaktivität und enthalten alle einen  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplex, der sich durch Abfangreaktion mit CO und  $\text{PPh}_3$  als  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  nachweisen lässt. Am selektivsten verläuft die  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Bildung im System  $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/\text{EtAlCl}_2$  direkt unter CO ( $t_v(\text{Ar}) 0$ ) mit einer  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Ausbeute von 76%. Charakteristisch für alle  $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2/\text{RAlCl}_2$ -Kombinationen ist ein deutliches Absinken der  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Ausbeute nach einstündiger Vorbildung der Katalysatorlösung unter Argon ( $t_v(\text{Ar}) 1 \text{ h}$ ) und anschließender CO-Zugabe, was auf eine langsame Zersetzung des  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexes hindeutet, (vgl. auch [7]). Im Gegensatz dazu ist bei den analogen  $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Systemen der  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltige Komplex noch nach längerer Zeit nachweisbar.

Während die bezüglich des Abbaus der Ausgangsverbindung noch reaktiveren Organylaluminiumsesquichloride mit  $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$  und  $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  gleichfalls metatheseaktive Lösungen bilden, in denen sich das  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragment ebenfalls nachweisen lässt, zeigen die schwächer lewisacidischen Aluminiumorganyle  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  und  $\text{Et}_3\text{Al}$  ein völlig anderes Reaktionsverhalten, vgl. [10]. In Benzol werden nach wenigen Minuten dunkelbraune Lösungen erhalten, die katalytisch inaktiv sind und in denen die NO-Banden der Ausgangsverbindung vollständig verschwunden sind. Die Lösungen nehmen CO auf, jedoch lässt sich als einziges Abfangprodukt IR-spektroskopisch nur  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  anhand der  $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei  $1990 \text{ cm}^{-1}$  nachweisen.

Ein Nitrosyl-carbonyl-Komplex wird in diesen Systemen offensichtlich nicht gebildet.

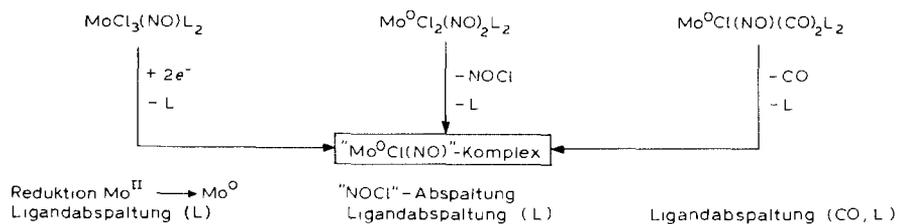
Bei der Verbindung  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  sollte die Abspaltung von CO und  $\text{PPh}_3$  direkt zur Bildung des  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragmentes führen. Mit den starken Lewissäuren  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{RAlCl}_2$  und  $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  entstehen in Benzol zunächst relativ stabile Addukte. Letztere zersetzen sich dann offenbar sehr langsam unter Ligandabspaltung zu einem CO-freien  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplex. Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsablaufes und eine plausible Interpretation sind für das metatheseaktive System  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{EtAlCl}_2$  in Fig. 4 zusammengestellt. Danach werden die  $\nu(\text{NO})$ - und  $\nu(\text{CO})$ -Banden der Ausgangsverbindung bei  $1650$  und  $1970 \text{ cm}^{-1}$  nach Zugabe von  $\text{EtAlCl}_2$  unter Argon zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das steht mit einem Angriff der Lewissäure am Chlorid-Liganden des  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Komplexes gemäss Gleichung 4 in Schema 1 in Einklang. Das Auftreten von zwei CO-Banden bei  $2000$  und  $2045 \text{ cm}^{-1}$  konnte, auf eine *trans-cis*-Umlagerung der  $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Gruppierung zurückführen sein. Der Komplex mit dem Kokatalysator unterliegt einer langsamen Zersetzung, die über die Intensitätsabnahme der NO- und CO-Banden verfolgt werden kann. Dabei kommt es unter Abspaltung der CO- und vermutlich auch der Phosphin-Liganden zur Bildung eines  $[\text{Mo}^0(\text{NO})\text{Cl} \cdot x \text{ Al}(\text{Et})_2\text{Cl}_2]$ -Komplexes (vgl. Gleichung 5 und 6 in Schema 1), der sich nicht direkt sondern nur durch



$\text{cm}^{-1}$ ) [8] und  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_4(\text{ClAlCl}_3)\text{Al}(\text{Et})\text{Cl}_2)]$  ( $\nu(\text{NO})$  1760  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$  2090  $\text{cm}^{-1}$ ) [7] stützt die getroffene Zuordnung. Eine direkte Reaktion der Ausgangsverbindung  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  mit  $\text{EtAlCl}_2$  und  $\text{CO}$  zu einem Nitrosyl-tetracarbonyl-Komplex entsprechend Gleichung 8 in Schema 1 kann ausgeschlossen werden, da der nach Gleichung 4 primär gebildete Komplex  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \cdot x \text{Al}(\text{Et})\text{Cl}_2]$  unter  $\text{CO}$  nicht zerfällt, andererseits aber auch kein  $\text{CO}$  mehr aufnimmt. Erfolgt die Katalysatorbildung unter diesen Bedingungen, dass heisst unter  $\text{CO}$ , und nicht unter Argon, so beobachtet man eine deutlich reduzierte Metatheseaktivität. Bei einer Katalysatorvorbildungszeit  $t_p(\text{CO})$  von 1.5 Stunden beträgt der Pent-2-en-Umsatz nach 5 bzw. 15 Minuten Reaktionszeit beispielsweise nur 8 bzw. 17%. Unter Argon stellt sich das Metathesegleichgewicht mit 54% Umsatz dagegen schon nach einer Minute ein. Die Formierung eines  $\text{CO}$ -freien  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes durch Alterung des Systems  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{EtAlCl}_2$  unter Argon ist demnach als notwendige Voraussetzung für eine hohe Metatheseaktivität anzusehen.

### Schlussfolgerungen

Wie die Untersuchungen zur Metatheseaktivität der drei Nitrosylmolybdän-Komplexe  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ ,  $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  in Kombination mit den verschiedenen Katalysatoren gezeigt haben, sind für die Bildung katalytisch hochaktiver Systeme die Aluminiumorganyle  $\text{RAlCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) und  $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ), die ausser organylierend und reduzierend stark lewis-acid wirken können, erforderlich. Nur im Falle des Nitrosyldicarbonyl-molybdän(0)-Komplexes initiieren auch die einfachen Lewissäuren  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlBr}_3$  eine gewisse Metatheseaktivität. Die schwächer lewis-aciden Aluminiumorganyle  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  und  $\text{Et}_3\text{Al}$  sind dagegen als Kokatalysatoren für die oben genannten Nitrosyl-molybdän-Komplexe generell nicht geeignet. Durch Trapping-Versuche wurde ausserdem nachgewiesen, dass bei den Komplexen  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$  und  $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  mit den verschiedenen Kokatalysatoren eine hohe Metatheseaktivität stets an die Bildung eines  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes in den Katalysatorlösungen gebunden ist. Die Ergebnisse IR-spektroskopischer Untersuchungen an den entsprechenden  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Systemen können im gleichen Sinne interpretiert werden. Die unterschiedlichen Bildungswege für ein  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragment aus den drei Typen von Nitrosyl-molybdän-Verbindungen sind in allgemeiner Form in Schema 2 zusammengestellt. Zusätzlich zur Abspaltung des Liganden L ist bei den  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ -



SCHEMA 2. Allgemeines Reaktionsschema für die Bildung des  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragmentes aus den verschiedenen Nitrosyl-molybdän-Komplexen.

Komplexen eine zweistufige Reduktion und bei den  $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ -Komplexen formal eine  $\text{NOCl}$ -Abspaltung erforderlich. Die Abfangexperimente mit  $\text{CO}$  haben gezeigt, dass diese Reaktionen mit den kombiniert lewisacid und organylierend/reduzierend wirkenden Verbindungen  $\text{RAlCl}_2$  und  $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ ) zu realisieren sind. Im  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}_2$ -System reicht dagegen bereits die Komplexbildung mit einer starken Lewisäure zur Erzeugung des  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes unter Ligandabspaltung aus.

Die Bildung eines reaktiven  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes stellt offenbar eine notwendige Voraussetzung für die Entstehung des katalytisch aktiven Komplexes aus den drei verschiedenen Typen von Nitrosyl-molybdän-Verbindungen dar. Der eigentliche Metathesekatalysator wird dann in einer weiteren Folgereaktion gebildet und ist möglicherweise ein Nitrido-molybdän-carben-Komplex [14]. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

## Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter reinstem Argon bzw. Kohlenmonoxid und in sorgfältig getrockneten Apparaturen ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren luft- und feuchtigkeitsfrei. Methylchlorid wurde über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Chlorbenzol über  $\text{CaH}_2$  und Benzol über Natrium-Benzophenon mehrere Stunden am Rückfluss gekocht und unter Argon destilliert. Die Reinigung von Pent-2-en erfolgte durch zweimalige Destillation über  $\text{Et}_3\text{Al}$  und  $\text{EtAlCl}_2$ .  $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlBr}_3$  standen als handelsübliche Produkte zur Verfügung.

$\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  [11],  $\text{MeAlCl}_2$  [12] und  $\text{PhAlCl}_2$  [12] wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt. Die Alkylaluminiumverbindungen und  $\text{AlBr}_3$  wurden vor ihrer Verwendung destilliert und  $\text{AlCl}_3$  sublimiert.  $\text{PhAlCl}_2$  wurde zur Reinigung in Benzol gelöst, filtriert und anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum wieder abgezogen. Der weisse feste Rückstand wurde in kaltem Hexan suspendiert, filtriert, mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Für die Darstellung der Nitrosylkomplexe  $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$  und  $\text{MoCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  wurde die Methode der nitrosylierenden Reduktion von  $\text{MoCl}_5$  zu  $\text{MoCl}_3(\text{NO})$  bzw.  $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2$  und nachfolgender Komplexbildung mit  $\text{OPPh}_3$  bzw.  $\text{PPh}_3$  gewählt [4,13]. Über ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von *trans*- $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  aus  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{NOAlCl}_4$  haben wir kürzlich berichtet [8].

Die Durchführung der Metatheseversuche mit Pent-2-en in Chlorbenzol wurde bereits an anderer Stelle beschrieben [8], desgleichen die Verfahrensweise bei der IR-spektroskopischen Kontrolle der Reaktion von Nitrosyl-molybdän-Komplexen mit den verschiedenen Kokatalysatoren unter Argon und  $\text{CO}$  [10] sowie die Durchführung der Trapping-Experimente mit  $\text{CO}/\text{PPh}_3$  einschliesslich der quantitativen Bestimmung des gebildeten *trans*- $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  [7].

## Literatur

- 1 E.A. Zuech, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1968) 1182.
- 2 R. Taube und K. Seyferth, Z. Chem., 14 (1974) 411.
- 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 K. Seyferth, R. Taube, L. Benze und L. Marko, J. Organomet. Chem., 137 (1977) 275.

- 6 R. Taube und K. Seyferth, Proc. XIX ICCG Prague 1978, S. 103.
- 7 K. Seyferth und R. Taube, J. Organomet. Chem., 262 (1984) 179.
- 8 K. Seyferth und R. Taube, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 275.
- 9 W.B. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 532.
- 10 R. Taube, K. Seyferth, L. Bencze und L. Markó, J. Organomet. Chem., 111 (1976) 215.
- 11 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1955, Bd. IX, S. 64, Vorschrift nach R. Koster und M. Soll.
- 12 A. Grosse und J.M. Mavity, J. Org. Chem., 13 (1940) 106.
- 13 R. Taube und K. Seyferth, Z. Chem., 13 (1973) 300.
- 14 K. Seyferth und R. Taube, J. Organomet. Chem. 229 (1982) C19.