

# Dilithiierung eines primären Amins: Synthese und Struktur von $[(\alpha\text{-Naphthyl-NLi}_2)_{10}(\text{Et}_2\text{O})_6] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , einem paramagnetischen $\text{N}_{10}\text{Li}_{20}$ -Aggregat\*\*

Von David R. Armstrong, Donald Barr, William Clegg, Simon R. Drake, Richard J. Singer, Ronald Snaith\*, Dietmar Stalke und Dominic S. Wright

Lithiumamide  $(\text{RR}'\text{NLi})_n$  und deren Komplexe  $(\text{RR}'\text{NLi} \cdot \text{xL})_n$ , wobei L eine Lewis-Base ist, werden in der organischen Synthese zur Deprotonierung verwendet<sup>[1]</sup>. Viele dieser Reagentien wurden im festen Zustand strukturell charakterisiert<sup>[2]</sup>, aber auch in Lösung durch  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie<sup>[2b, 3]</sup>. All diese Bemühungen konzentrierten sich jedoch auf *N*-monolithiierte Spezies, die normalerweise aus sekundären Aminen  $\text{RR}'\text{NH}$  mit  $\text{R}, \text{R}' \neq \text{H}$  erzeugt werden (Ausnahmen sind:  $[\text{2,4,6-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{H})\text{Li}(\text{OEt}_2)]_2$ <sup>[4a]</sup> und  $[(\text{2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{BN}(\text{H})\text{Li}(\text{OEt}_2)]_2$ <sup>[4b]</sup>). Hier berichten wir über das erste strukturell charakterisierte dilithiierte primäre Amin. Durch Reaktion von 1-Aminonaphthalin mit *n*-Butyllithium in Diethylether erhält man in hoher Ausbeute kristallines **1**, das überraschenderweise paramagnetisch ist. Das zentrale Strukturelement ist ein  $\text{N}_{10}\text{Li}_{14}$ -Cluster, an den sechs  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]^\oplus$ -Einheiten (an der Außenseite) über N-Atome koordiniert sind.

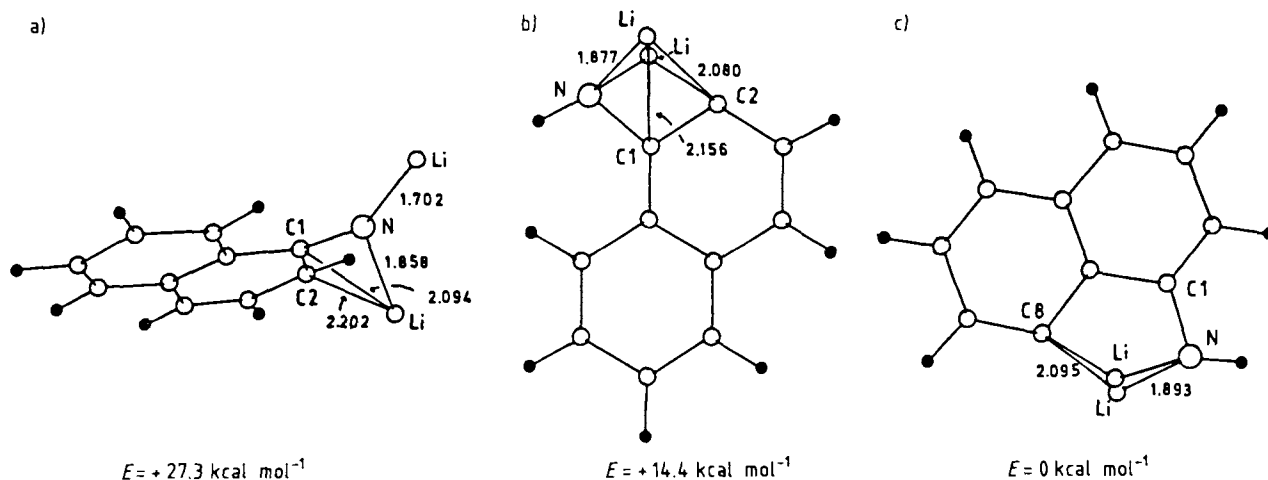
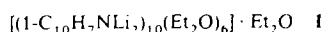


Abb. 1. Ab-initio-optimierte Geometrien von dilithiierten  $\alpha$ -Naphthylamin-Isomeren: die stabilsten Strukturen der a) *N,N*-, b) *N,C2*- und c) *N,C8*-dilithiierten Verbindung (Abstände in Å). Die ab-initio-Rechnungen wurden mit dem GAMESS-Programm<sup>[8]</sup> unter Verwendung eines 3-21G-Basisatzes<sup>[9]</sup> durchgeführt. Die absoluten Energien für die optimierten Strukturen des dilithiierten Naphthylamins betragen: - 449.593006, - 449.613554 bzw. - 449.636457 Hartree.

[\*] Dr. R. Snaith, Dr. D. Barr, Dr. R. J. Singer, Dr. D. Stalke, Dr. D. S. Wright  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)  
Dr. D. R. Armstrong  
Department of Pure and Applied Chemistry  
University of Strathclyde  
GB-Glasgow G1 1XL (Großbritannien)  
Dr. W. Clegg  
Department of Chemistry  
University of Newcastle upon Tyne  
GB-Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)  
Dr. S. R. Drake  
Department of Chemistry  
Imperial College of Science, Technology and Medicine  
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Firma Associated Octel (D. B., R. S.), das Science and Engineering Research Council und die Royal Society (W. C.) sowie durch den Deutschen Akademischen Austauschdienst (Nato-Stipendium für D. S.) und das Gonville and Caius College, Cambridge, (D. S. W.) gefördert. Dr. A. T. Brooker danken wir für Unterstützung bei den Synthesen.

Um die Möglichkeiten einer Dilithiierung von  $\alpha$ -Naphthylamin zu untersuchen, wurden zuerst ab-initio-MO-Rechnungen (3-21G-Basisatz) für drei potentielle Produkte durchgeführt: das *N,N*-dilithiierte, das *N*- und *C2*-dilithiierte (*ortho*) sowie das *N*- und *C8*-dilithiierte (*peri*). Für jedes dieser  $\text{Li}_2$ -Produkte wurden mehrere Startgeometrien ausgewählt, die ohne Symmetrievorgabe optimiert wurden. Abbildung 1 zeigt lediglich die jeweils stabilste 3-21G-optimierte Struktur dieser drei Konstitutionsisomere inklusive der relativen Energien. Die am wenigsten stabile Struktur (Abb. 1a) wurde für den Fall der *N,N*-Dilithiierung erhalten; während ein Li-Atom nur an N gebunden ist, wechselwirkt das zweite zusätzlich mit C1 und C2. Energetisch günstiger ist dagegen das *N,C2*-dilithiierte Isomer, bei dem die zwei Lithiumatome oberhalb und unterhalb des Naphthylgerüsts an N, C1 und C2 koordiniert sind (Abb. 1b). Die stabilste Struktur wurde für das *N,C8*-dilithiierte Produkt gefunden (Abb. 1c), bei dem die zwei Li-Atome N und C8 überbrücken. Diese Ergebnisse ließen darauf schließen, daß die Dilithiierung eines primären Amins  $\text{RNH}_2$  eher eine  $\text{N-Li/C-Li}$ - als eine  $\text{N-Li}_2$ -Spezies liefern würde. Dies trifft nicht allein für aromatische Amine zu. Ebenso wird in Rechnungen (6-31G-Basisatz, Optimierung ohne Symmetrievorgabe) für das dilithiierte Vinylamin  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{NH}_2$  die stabilste Struktur für  $\text{CHLi}=\text{CH}-\text{NHLi}$  erhalten, wobei die beiden Li-Atome die Positionen N und C2 oberhalb und unterhalb des nahezu planaren  $\text{C}=\text{C}-\text{N}$ -

Fragmentes verbrücken. Die energetisch günstigste Struktur des  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NLi}_2$ -Isomers, bei dem ein Li-Atom zusätzlich die C,C-Doppelbindung überbrückt und das andere nur terminal an N gebunden ist, ist  $6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  instabiler. Es sei jedoch betont, daß sich all diese Rechnungen auf isolierte, monomere Moleküle ohne Donorsolventien beziehen.

Die „ $\text{Li}_2$ “-Verbindung **1** wurde in Form gelber, kubischer Kristalle erhalten. Das IR-Spektrum einer Nujol-Verreibung der Verbindung zeigte keinerlei  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen. Diese für  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$  sehr intensiven Banden ( $3340, 3220 \text{ cm}^{-1}$ ) treten (zusammen mit der  $\nu(\text{O-H})$ -Schwingung von  $\text{LiOH}$  bei  $3680 \text{ cm}^{-1}$ ) allerdings beim geringsten Kontakt von **1** mit Luft wieder auf (**1** wird an der Luft sofort schwarz). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $[\text{D}_8]\text{Dimethylsulfoxid}$ ) zeigte das charakteristische Muster für einen Naphthylrest (7H) und für  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $\approx 5\text{H} \approx \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$ ; die Kristalle verlieren sehr schnell Ether). Das Signal für die  $\text{NH}_2$ -Gruppe ( $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ ;  $\delta = 5.77$ ) fehlt. Auch in  $\text{CD}_3\text{OD}$ , das mit **1** je nach Zusammensetzung - zu  $\text{LiOCD}_3$  und  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{ND}_2$  oder

1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NDH oder 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub> reagiert, wird kein <sup>1</sup>H-NMR-Signal für NH-Protonen beobachtet.

Die Kristallstrukturanalyse von **1** ist mit diesen spektroskopischen Ergebnissen im Einklang<sup>[5]</sup>. Trotz beträchtlicher Fehlordnung, die nur zum Teil aufgelöst werden konnte, ist die Struktur von **1** deutlich zu erkennen (Abb. 2). Jede

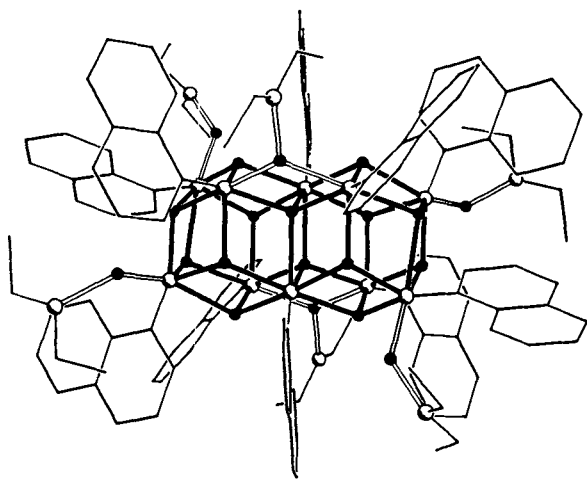
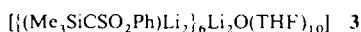
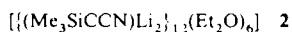


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall (ohne H-Atome und ohne nicht-kordinierte Et<sub>2</sub>O-Moleküle). Von den fehlgeordneten Gruppen ist nur eine Komponente abgebildet. Die Li-Atome sind durch ausgefüllte Kreise symbolisiert, die N- und O-Atome durch leere Kreise. Die Li-N-Bindungen des N<sub>10</sub>Li<sub>14</sub>-Gerüsts sind fett gezeichnet, die Bindungen zu den sechs LiOEt<sub>2</sub>-Gruppen (terminal und überbrückend) sind „hohl“ dargestellt. Wichtige Abstände [Å]: N-Li 1.91(2), 2.25(2), O-Li 1.89(4), 2.30(3), Li...Li-Kontakte innerhalb des N<sub>10</sub>Li<sub>14</sub>-Gerüsts 2.30(3), 2.56(4), Li...C(Naphthyl)-Kontakte: 2.20(3), 2.49(3).

Naphthyl-N<sup>2-</sup>-Einheit wechselwirkt mit vier oder sechs Li-Atomen im zentralen N<sub>10</sub>Li<sub>14</sub>-Cluster, an den sechs (Et<sub>2</sub>OLi)<sup>+</sup>-Gruppen koordiniert sind. Davon sind vier terminal an die „äußersten“ N-Atome des Clusters gebunden, während die anderen zwei sich in einer zentralen, zwei N-Atome überbrückenden Position befinden. Somit resultiert für jedes N-Atom eine Umgebung von entweder fünf oder sechs nächsten Li-Nachbarn, so daß insgesamt ein neutraler Komplex vorliegt. Das verbleibende Ethermolekül ist nicht Li-koordiniert, sondern besetzt einen freien Gitterplatz. Für die Li-Zentren findet man die Koordinationszahlen 2 (viermal), 3 (vierzehnmal) und 4 (zweimal). Die zentrale N<sub>10</sub>Li<sub>14</sub>-Einheit ist aus zwei rhombischen Dodekaedern mit einer gemeinsamen Fläche zusammengesetzt, in der sich ein Inversionszentrum befindet. Die Eckpunkte werden abwechselnd von Li- und N-Atomen besetzt. Die Molekülstruktur bedingt – neben den Li-N- und Li-O-Wechselwirkungen – eine enge Nachbarschaft von Li-Zentren und Kohlenstoff- sowie Wasserstoffatomen der Naphthylgruppen. Andere, mit **1** verwandte, hochaggregierte dilithiierte organische Verbindungen sind das Nitril-Dodecamer **2**<sup>[6a]</sup> und das Sulfon-Hexamer **3**<sup>[6b]</sup>. Bemerkenswert ist weiterhin, daß der Kern von **1** als Fluorit-Gitter (CaF<sub>2</sub>) betrachtet werden kann (N entspricht Ca, Li entspricht F) und sogar die „externen“ Et<sub>2</sub>O-komplexierten Li-Atome diesem quasi-isomorphen Gitter angehören. Viele AB<sub>2</sub>-Spezies, darunter Alkalimetalloxide und -sulfide<sup>[7a]</sup> und auch LiNH<sub>2</sub><sup>[7b]</sup> kristallisieren in diesem Gittertyp.



Sehr erstaunlich sind die paramagnetischen Eigenschaften von **1**. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **1** in Benzol sind breit. Das

<sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum (139.97 MHz) dieser Lösung zeigt bei 25 °C ungewöhnlicherweise drei getrennte Signale bei  $\delta = 3.34, 0.69$  und  $-1.35$  (mit PhLi in Benzol als Referenz), die jedoch für eine aussagekräftige Integration wiederum zu breit waren. ESR-Spektren von festem **1** (in einem abgeschmolzenen Röhrchen unter Inertgas) zwischen 4.5 K und Raumtemperatur zeigen jeweils ein einziges, etwas asymmetrisches Signal, welches nicht auf gängige Verunreinigungen wie Eisen oder Sauerstoff zurückzuführen ist. Hyperfeinkopplungen konnten nicht beobachtet werden, obwohl die Verbreiterung an Signaländern auf eine Hyperfeinkopplung mit Stickstoff zurückgeführt werden könnte (in diesem Fall würde die N-Kopplungskonstante ca. 15 G betragen). Das Signal weist einen *g*-Wert von  $2.0047 \pm 0.0005$  und eine Linienbreite von  $\Delta H_{pp} = 17 \text{ G} \pm 0.5 \text{ G}$  auf und ist nicht temperaturabhängig. Der *g*-Wert würde zu einem asymmetrischen Stickstoff-Radikal mit p<sup>5</sup>-Konfiguration passen; in einem neutralen (1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NLi<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-Cluster müssen aber alle zehn Stickstoffatome p<sup>6</sup>-Konfiguration haben. Ein Ladungstransfer vom N-Zentrum zum Naphthylrest ist unwahrscheinlich, da kein Signal für ein Naphthyl-Radikalanion auftritt. Beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen kann also die Zahl der ungepaarten Elektronen im Cluster noch nicht ermittelt werden.

Die Struktur von **1** kann mit elektrostatischen Bindungen zwischen Li<sup>+</sup> und organischen Anionen erklärt werden. Ein RN<sup>2-</sup>-Dianion wird mit so vielen Li<sup>+</sup>-Ionen wechselwirken, wie dies aufgrund sterischer Gegebenheiten möglich ist. Folglich muß ein höheres Aggregat oder ein Cluster entstehen, vor allem dann, wenn R eine flache Gruppe wie der Naphthylrest ist.

#### Experimentelles

**1**: Zu einer auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.715 g (5 mmol) 1-Aminonaphthalin in 7.5 mL Diethylether wurden unter Stickstoff 6.2 mL (10 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) gegeben. Nach einer anfänglichen grünen Fluoreszenz trat ein Farbumschlag nach rot und dann nach orange auf. Bei ca.  $-20^\circ\text{C}$  fiel eine gelbe, amorphe Substanz aus, die sich bei ca.  $0^\circ\text{C}$  wieder auflöste. Abkühlen dieser gelben Lösung lieferte kubische Kristalle von **1** (Rohausbeute 68%); *F*<sub>p</sub> =  $230^\circ\text{C}$  (Zersetzung zu einem roten Feststoff); korrekte C,H,N, Li-Analyse. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, 25 °C, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta = 8.03$  (s, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.03 (t, 1H), 6.84 (t, 1H), 6.70 (t, 1H), 5.94 (d, 2H), 3.39 (q, ca. 2H), 1.11 (t, ca. 3H); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, 25 °C, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 7.94$  (m, 1H), 7.68 (m, 1H), 7.37 (m, 2H), 7.20 (m, 2H), 6.78 (m, 1H), 3.36 (q, ca. 2H), 1.12 (t, ca. 3H).

Eingegangen am 22. Juli 1991 [Z 4810]

CAS-Registry-Nummern:

**1**: 137259-14-4; 1-Aminonaphthalin, Dilithiumsalz, 137059-03-1.

- [1] Für das Synthesepotential von Lithiumamiden siehe z.B.: a) M. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 15, Wiley-Interscience, New York 1990, und die Bände 1–14 dieses Werkes; b) J. L. Wardell in F. R. Hartley (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 4 (*The Use of Organometallic Compounds in Organic Synthesis*), Wiley, Chichester 1987; c) L. Brandsma, H. D. Verkruijsse: *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Springer, Berlin 1987.
- [2] a) Übersicht über lithiumorganische Verbindungen im allgemeinen: W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353; b) Übersicht über Li-N-Verbindungen: K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **37** (1991), im Druck.
- [3] Typische Untersuchungen: a) D. Reed, D. Barr, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 557; b) L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5348; c) A. S. Galiano-Roth, E. M. Michaelides, D. B. Collum, *ibid.* **110** (1988) 2658; d) J. S. DePue, D. B. Collum, *ibid.* **110** (1988) 5518, 5524; e) D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *ibid.* **111** (1989) 4719; f) A. S. Galiano-Roth, D. B. Collum, *ibid.* **111** (1989) 6772.
- [4] a) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 148; b) R. A. Bartlett, H. Chen, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 446.
- [5] **1**: *M*<sub>r</sub> = 2069.4, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 14.111(2), *b* = 14.270(3), *c* = 28.866(5) Å,  $\beta$  = 93.84(2)°, *V* = 5799.5 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.185 g cm<sup>-3</sup>.

$F(000) = 2188$ ,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0.51 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 150 \text{ K}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$ , 3902 unabhängig beobachtete Reflexe;  $R = 0.18$ ,  $R_w = 0.21$ ,  $S = 1.93$  für 612 Parameter. Die Fehlordnung konnte für eine Naphthyl- und zwei Ethergruppen in der asymmetrischen Einheit (die Hälfte der Molekülstruktur) aufgelöst werden, die Naphthylgruppen wurden als ideal starke Gruppen zweier anellierter Sechsringe mit C-C-Abständen von  $1.395 \text{ \AA}$ , Winkeln von  $120^\circ$  und idealisierten H-Atomen verfeinert. Die Ethergruppen wurden in einer fixierten Geometrie ohne H-Atome verfeinert. Bisher konnten keine zufriedenstellenden Modelle gefunden werden, um die verbleibende sehr starke Fehlordnung, die durch die großen anisotropen Auslenkungsparameter und die großen  $R$ -Werte deutlich wird, zu lösen. Trotzdem ist die grundlegende Molekülstruktur von **I** ersichtlich. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [6] a) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1307; b) H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 978.  
[7] a) A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford 1984, S. 252; b) R. Juza, K. Opp, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **266** (1951) 325.  
[8] a) M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wendoloski, *GAMESS (N. R. C. C. Software Catalogue)* Program Nr. QG01, Washington, D.C., USA 1980, Vol. 1; b) M. F. Guest, J. Kendrick, S. A. Pope, *GAMESS Documentation*, Daresbury Laboratory, Daresburg, Großbritannien 1983.  
[9] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 939.

## Methyltrioxorhenium als Katalysator für die Olefin-Metathese\*\*

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Werner Wagner, Uwe N. Flessner, Ursula Volkhardt und Hartmut Komber

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Methyltrioxorhenium (MTO),  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , ist das am leichtesten zugängliche Organometalloxid. Es wird aus Diheniumheptaoxid und Tetramethylzinn hergestellt, läßt sich durch Vakuumsublimation bequem reinigen, ist weit über seinen Schmelzpunkt hinaus beständig ( $\text{Fp} = 106^\circ\text{C}$ ), löst sich unzersetzt in allen organischen Solventien und in Wasser und ist schließlich säure- und luftstabil<sup>[1]</sup>. Zu diesen vorteilhaften Stoffeigenschaften kommen außergewöhnliche Katalysatorqualitäten, über die wir in dieser und den nachfolgenden beiden Zuschriften berichten.

Die Olefin-Metathese ist eine metallorganisch katalysierte Reaktion, deren Bedeutung für die Synthese von Basis- und Spezialolefinen sowie Polymeren (Polyalkenen) ständig zunimmt<sup>[2, 3]</sup>. Homogen- wie heterogenkatalytische Varianten sind mittlerweile in acht technische Verfahren umgesetzt<sup>[2a, 3]</sup>, jedoch bereitet die Metathese *funktionalisierter* Olefine Probleme (Notwendigkeit hoher Katalysatorkonzentrationen sowie Katalysator-Desaktivierung). Hier ist man auch bei den aktiveren Systemen (z. B.  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) auf Cokatalysatoren, vorzugsweise Alkylzinnverbindungen, angewiesen<sup>[2-4]</sup>.

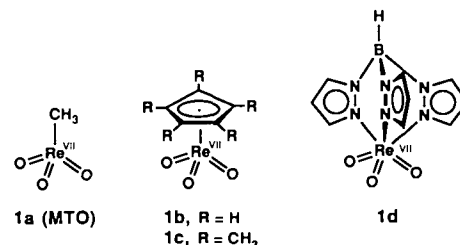
[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. W. Wagner [\*], U. N. Flessner, U. Volkhardt, Dr. H. Komber [\*] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[\*] Neue Anschrift: Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH, Zielstattstraße 20, W-8000 München 70

[\*] Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (1991). Ständige Anschrift: Institut für Technologie der Polymere, Hohe Straße 6, O-8010 Dresden

[\*\*] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 100. Mitteilung, Teil 1 (Teil 2 und 3: die beiden direkt folgenden Zuschriften). Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 99. Mitteilung: W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **412** (1991) 407-414.

Wir haben nun gefunden, daß die Titelverbindung MTO **1a** und höhere Homologe  $\text{RReO}_3$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ ) auf sauren Metalloxid-Trägern Metathesekatalysatoren bilden, die ohne Zusätze auch bei funktionalisierten Olefinen aktiv sind<sup>[5]</sup>, während sich die  $\pi$ -Komplexe **1b, c** und der  $\eta$ -Komplex **1d** hierfür nicht eignen. Einfach in der Herstellung und am besten untersucht ist das Standardsystem MTO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  **I**<sup>[6]</sup>. Es katalysiert insbesondere die Selbstmetathese



von Allylhalogeniden, -ethern und -silanen, von ungesättigten Carbonsäureestern und Nitrilen, aber auch die Ethenolyse von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung (Tabelle 1). Der Katalysator **I** arbeitet bei Raumtemperatur. Er ist

Tabelle 1. MTO-katalysierte Selbstmetathese und Ethenolyse offenkettiger Olefine [a].

Einsatzolefin	Produktolefine	Umsatz [%]
a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$	$[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}]_2 + [\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}]_2$	100
b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	100 [b]
c) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	63
d) $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	63
e) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	80
f) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	75
g) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	56
h) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	90
i) $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	90
k) $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	8
l) $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	20
m) $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	55
n) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}]_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	41 [b]
o) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}]_2 + [\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}]_2$	82
p) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$	27 [b, c]

[a] Heterogenkatalysator MTO auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  [5, 6]; Raumtemperatur. Der Umsatz im Gleichgewicht beträgt (absolut) 50 % (= 100 % theoretischer Umsatz). Mit Ausnahme von b) und n) wurde im geschlossenen System gearbeitet. [b] Absolutausbeuten bzgl. Einsatzolefin. [c] Ethylen-Druck: 7 bar.

auch für die Metathese einfacher offenkettiger und cyclischer Olefine geeignet (Tabelle 1 und 2). Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen sind sonst häufig nachteilige Nebenreaktionen – z. B. Doppelbindungsisomerisierung und Olefin-Dimerisierung<sup>[2]</sup> – bei **I** unbedeutend. Die Gleichgewichtseinstellung der Metathese von 1- und 2-Hexen erfolgt bei  $25^\circ\text{C}$  in Minutenfrist. Beim Suspensionsverfahren bewährten sich als Lösungsmittel Dichlormethan und Chlorbenzol. Die Lösungsmittelmenge scheint auf die Gleichgewichtseinstellung der Metathese keinen Einfluß zu haben.

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen, daß **I** dem bei funktionalisierten Olefinen überhaupt nur in Verbindung mit Organozinnverbindungen wirksamen Katalysator  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (aus  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ )<sup>[7]</sup> überlegen ist. Im Falle des Ölsäuremethyl-esters reicht das herkömmliche, aus  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  bereitete Katalysatorsystem erst bei der maximalen, wesentlich höheren