

## Untersuchungen von Polymerisations- und Metathese-Reaktionen

### XIV \*. Darstellung heterogener, bimetallischer Metathese-Katalysatoren durch Reaktionen von Carbin-Wolfram-Komplexen des Fischer-Typs mit reduziertem Phillips-Katalysator \*\*

Karin Weiss \*\*\* und Michael Denzner

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251,  
 D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. April 1988)

#### Abstract

Reactions of Fischer-type carbyne tungsten complexes  $X(CO)_nW\equiv CPh$  ( $X = Cl, Br, I, n = 4$ ;  $X = Cp, n = 2$ ) with reduced Phillips catalyst, a chromium(II) compound surface-bound to silica, yield heterogeneous bimetallic metathesis catalysts for alkenes. The reactions probably proceed via a  $[2 + 1]$  cycloaddition of the  $W\equiv C_{\text{carbyne}}$  bond with the chromium(II) atoms to give dimetallacyclopropene derivatives. The bimetallic catalysts formed by reaction with the halogeno substituted carbyne complexes are very active alkene metathesis catalysts, as demonstrated by the reaction with 1-octene. The original polymerisation activity towards 1-alkenes of the surface-bound chromium(II) atoms disappeared after reaction with carbyne complexes.

#### Zusammenfassung

Die Reaktionen von Carbin-Wolframkomplexen des Fischer-Typs  $X(CO)_nW\equiv CPh$  ( $X = Cl, Br, I, n = 4$ ;  $X = Cp, n = 2$ ) mit reduziertem Phillips-Katalysator, einer Oberflächen-Chrom(II)-Verbindung auf Kieselgel, liefern heterogene, bimetallische Metathese-Katalysatoren für Alkene. Die Bindung der Carbin-Komplexe erfolgt

\* Teil XIII siehe Lit. 9.

\*\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

\*\*\* Korrespondenzautorin.

möglicherweise über eine [2 + 1]-Cycloaddition der  $W \equiv C_{\text{carbin}}$ -Bindung mit den Oberflächen-Chrom(II)-Atomen des reduzierten Phillips-Katalysators. Die halogeno-substituierten, bimetalischen Katalysatoren zeigen eine hohe Metatheseaktivität gegenüber 1-Octen. Die ursprüngliche Polymerisationsaktivität der Oberflächen-Chrom(II)-Atome gegenüber 1-Alkenen geht durch die Umsetzung mit den Carbinkomplexen verloren.

## Einleitung

Von Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Carbinkomplexen, die 1973 durch Fischer erstmals dargestellt wurden [1], sind nur wenige katalytische Reaktionen bekannt.

Die erste Veröffentlichung über die Verwendung von Carbinkomplexen als Katalysatoren erschien 1976 von Fischer und Wagner. Sie untersuchten den Einsatz von Halogeno-substituierten Carbin-Wolframkomplexen  $X(\text{CO})_4W \equiv \text{CPh}$  in Verbindung mit Metallhalogeniden ( $\text{EtCl}_2\text{Al}$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$  und  $\text{SnCl}_4$ ) als Cokatalysatoren zur ringöffnenden Metathese von Cycloalkenen ( $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{12}$ ) [2]. Bei  $0^\circ\text{C}$  führten die Umsetzungen innerhalb von wenigen Minuten zu Polyalkenameren. Einige Jahre später setzte Katz die gleichen Carbinkomplexe zur ringöffnenden Metathese von Cycloalkenen ein, jedoch ohne die stark aktivierenden Cokatalysatoren, die Fischer anwendete. Bei  $20^\circ\text{C}$  lieferten die Carbinkomplexe nach langen Reaktionszeiten nur mäßige Ausbeuten an Polyalkenameren [3]. Erst als Luft als Cokatalysator zugesetzt wurde, stiegen die Ausbeuten an Polyalkenameren an.

Katz fand außerdem, daß Carbin-Wolframkomplexe des Fischer-Typs aktive Katalysatoren für die Polymerisation von Alkinen sind [3]. Die Polymerisation von Alkinen mit Wolfram-Katalysatoren ist eine der Metathese von Alkenen verwandte Reaktion. Daher sind häufig Alken-Metathese-Katalysatoren zur Polymerisation von Alkinen geeignet [4]. Auch Carben-Wolfram(0)-Komplexe katalysieren die Metathese von Alkenen [5] und die Polymerisation von Alkinen [6].

Alle bisher bekannten Reaktionen, die von Carbin-Wolfram(0)-Komplexen des Fischer-Typs katalysiert werden, können auch durch Carbin-Wolfram(VI)-Komplexe des Schrock-Typs katalysiert werden, wobei in der Regel keine Cokatalysatoren zur Aktivitätssteigerung nötig sind [7].

Kürzlich gelang die drastische Erhöhung der Metatheseaktivität von Carben-Wolframkomplexen des Fischer-Typs für lineare Alkene durch einen ungewöhnlichen Cokatalysator: den reduzierten Phillips-Katalysator, einer Oberflächen-Chrom(II)-Verbindung auf Kieselgel (in der Folge mit  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  abgekürzt) [8,9] (Fig. 1).

Die Carbenkomplexe reagieren vermutlich in einer [2 + 1]-Cycloaddition der  $W = C_{\text{carben}}$ -Bindung mit den Oberflächen-Chrom(II)-Atomen zu Dimetallacy-

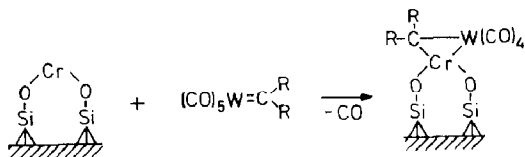


Fig. 1. Reaktionen von Carben-Wolfram(0)-Komplexen mit reduzierten Phillips-Katalysator.

clopropan-Derivaten. Darauf aufbauend wurde in dieser Arbeit die Steigerung der Metatheseaktivität von Carbin-Wolfram(0)-Komplexen des Fischer-Typs durch Reaktion mit  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  untersucht.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Darstellung der heterogenen, bimetalischen Katalysatoren durch Umsetzung von Carbin-Wolfram(0)-Komplexen mit $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$

Zur Darstellung der Katalysatoren wurde eine Suspension von  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  in Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  mit einer etherischen Lösung der Carbinkomplexe  $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$  oder  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CPh}$  im molaren Verhältnis  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{W} = 1/1.5$  versetzt. Dabei änderte sich die Farbe des ursprünglich grünen  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  nach braun.

Nach 90 min bei  $-30^\circ\text{C}$  wurden die nicht umgesetzten Carbinkomplexe mit Ether und Pentan extrahiert und die Menge bestimmt. Parallel dazu wurde jeweils untersucht, ob Carbinkomplexe unter gleichen Bedingungen an Kieselgel (das mit Ausnahme der Chromdotierung alle Darstellungsschritte von  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  durchlaufen hatte) absorbiert werden. Keiner der Carbin-Wolfram(0)-Komplexe wurde an Kieselgel fixiert, alle waren quantitativ eluierbar. Daraus folgt, daß die Carbinkomplexe spezifisch mit den Oberflächen-Chrom(II)-Atomen reagieren.

Das Ausmaß der Umsetzungen der Carbinkomplexe mit  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  war jedoch stark abhängig von den Substituenten X der Carbinkomplexe (Tabelle 1). Bei  $-30^\circ\text{C}$  nahm die Reaktivität mit  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{Cp} > \text{I}$  stark ab, d.h. mit abnehmender Elektronegativität und zunehmender Größe der Halogeno-Substituenten reagierten weniger Chromatome zu bimetalischen Katalysatoren. Die so dargestellten heterogenen, bimetalischen Katalysatoren sind im Gegensatz zu den thermolabilen Ausgangs-Carbinkomplexen bei Raumtemperatur monatelang ohne Verlust der katalytischen Aktivität haltbar.

Erste FT-IR-Untersuchungen in diffuser Reflexion ergaben bisher nur für den Chloro-substituierten Katalysator brauchbare Ergebnisse. Die intensivsten  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des Katalysators  $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}(\text{CPh})(\text{CO})_4\text{Cl}$  liegen bei 2090, 2074 und  $2060\text{ cm}^{-1}$ . Sie sind gegenüber den  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des Ausgangs-Carbinkomplexes  $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$  bei  $2040\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben (Fig. 2). Beim Erhitzen auf  $140^\circ\text{C}$  nehmen die Intensitäten der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen langsam ab; eine Absorption bei  $1993\text{ cm}^{-1}$  deutet auf  $\text{W}(\text{CO})_6$  hin, das durch die beginnende Zersetzung des Katalysators entsteht.

Tabelle 1

Molares Verhältnis  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{W}$  der heterogenen, bimetalischen Katalysatoren, dargestellt aus Carbin-Wolfram(0)-Komplexen und  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  bei  $-30^\circ\text{C}$

$\text{X}(\text{CO})_n\text{W}\equiv\text{CPh}$ X =	$\text{Cr}^{\text{II}}/\text{W}$
Cl	1/0.8
Br	1/0.7
I	1/0.1
Cp	1/0.5

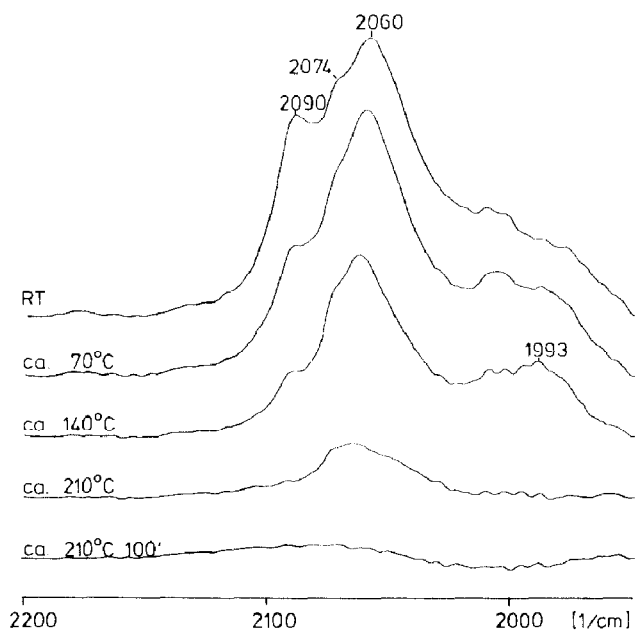


Fig. 2. FT-IR-Spektren in diffuser Reflexion von  $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}(\text{CPh})(\text{CO})_4\text{Cl}$  beim Aufheizen auf  $210^\circ\text{C}$ .

Die Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des bimetallichen Katalysators zu höheren Wellenzahlen, verglichen mit den Ausgangsverbindungen, weist auf eine Positivierung des Wolframatoms hin, z.B. durch eine Reaktion mit einem Oberflächen-Chrom(II)-Atom. In Analogie zur Reaktion mit den Carben-Wolfram(0)-Komplexen [8,9] können auch die Carbin-Komplexe in einer [2 + 1]-Cycloaddition reagieren, wobei Dimetallacyclopropen-Derivate entstehen sollten (Fig. 3). Die bisherigen FT-IR-Untersuchungen erlauben jedoch noch keine eindeutige Aussage über die Koordination der CO-Liganden am Wolfram.

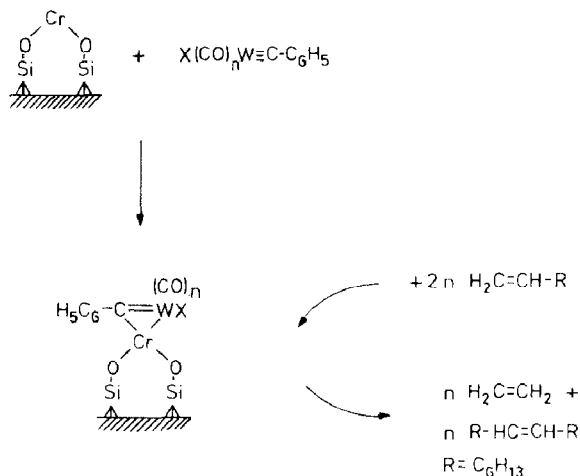


Fig. 3. Darstellung bimetallicher Metathesekatalysatoren aus Carbin-Wolfram(0)-Komplexen und reduziertem Phillips-Katalysator.

## 2. Untersuchung der katalytischen Aktivität

Die katalytische Aktivität der bimetallischen, heterogenen Katalysatoren wurde anhand der Reaktion mit 1-Octen untersucht. Die Ausgangsverbindungen, der reduzierte Phillips-Katalysator und die Carbin-Komplexe des Fischer-Typs, zeigen unterschiedliche Reaktionen gegenüber 1-Alkenen:

$\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  polymerisiert 1-Alkene unter milden Bedingungen ( $20^\circ\text{C}$ , Normaldruck) mit hohen Ausbeuten zu Polyalkenen [10], während Carbin-Wolfram(0)-Komplexe zwar ringöffnende Metathese von Cycloalkenen geben, 1-Alkene jedoch nicht oder nur mit geringer Ausbeute metathetisieren.

Die Umsetzungen der bimetallischen, heterogenen Katalysatoren bei  $69^\circ\text{C}$  in Hexan mit 1-Octen führten in keinem Fall zu Poly-1-octen. Daraus folgt, daß die Polymerisationsaktivität von  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  durch die Umsetzung mit den Carbin-Komplexen verschwunden ist und zwar selbst dann, wenn nur ein geringer Teil der vorhandenen Chromatome mit den Carbin-Komplexen reagiert hat (siehe Tab. 1). Offensichtlich reagieren die Carbin-Komplexe bevorzugt mit den polymerisationsaktiven  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Atomen und das ist, wie bekannt ist, nur ein geringer Teil der insgesamt vorhandenen  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Atome [11].

Dagegen zeigten alle Halogeno-substituierten bimetallischen Katalysatoren eine hohe Metatheseaktivität gegenüber 1-Octen. Sogar das Cyclopentadienyl-substituierte Derivat hatte noch Metatheseaktivität, im Gegensatz zum Ausgangs-Carbin-Komplex, der nicht einmal gegenüber Cycloalkenen aktiv ist. Als Metatheseprodukte entstanden Ethylen und Tetradecen  $\text{C}_{14}$ , *cis,trans*-Isomerengemisch (Fig. 4).

Bei einem molaren Verhältnis  $\text{W}/1\text{-Octen} = 1/100$  zeigte sich noch eine deutliche Abhängigkeit der Metatheseaktivität von den Substituenten X der Katalysatoren in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{Cp}$  (Fig. 5a). Mit zunehmendem Umsatz an 1-Octen treten Nebenreaktionen auf, die zum Abbau des Metatheseproduktes Tetradecen führen (Fig. 5b): Aus den Reaktionsprodukten  $\text{C}_n$  (überwiegend Alkene  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{13}$  u.a.), die dabei entstehen, kann gefolgert werden, daß bei geringer Konzentration an 1-Octen die bimetallischen Katalysatoren 1-Octen zu 2-Octen isomerisieren. Dieses 2-Octen gibt in der Folge Metathese mit Tetradecen wobei  $\text{C}_9$  und  $\text{C}_{13}$  Alkene entstehen (Fig. 6).

Ein analoges Verhalten zeigten die bimetallischen Katalysatoren, die aus  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  und Carbin-Wolfram(0)-Komplexen dargestellt wurden [8,9]. Ein hohes molares Verhältnis an  $\text{W}/1\text{-Octen} = 1/1000$  unterdrückt diese Isomerisierungsreaktionen (Fig. 7a und 7b). Hier zeigt sich wiederum deutlich die geringere Aktivität des Cyclopentadienyl-substituierten Katalysators, während die Halogeno-substituierten Katalysatoren annähernd gleiche Metatheseaktivität haben.

Die Ausgangs-Carbin-Komplexe  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$  ergaben in Hexanlösung bei  $69^\circ\text{C}$  keine oder nur geringe ( $< 6\%$ ) Metathese mit 1-Octen. Damit ist erwiesen, daß die Erhöhung der Metatheseaktivität der Carbin-Wolfram(0)-Komplexe durch die Reaktion mit den Oberflächen-Chrom(II)-Atomen des reduzierten Phillips-Katalysators bewirkt wird.

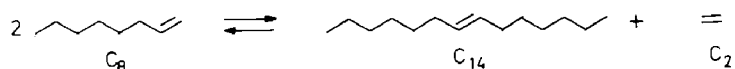


Fig. 4.

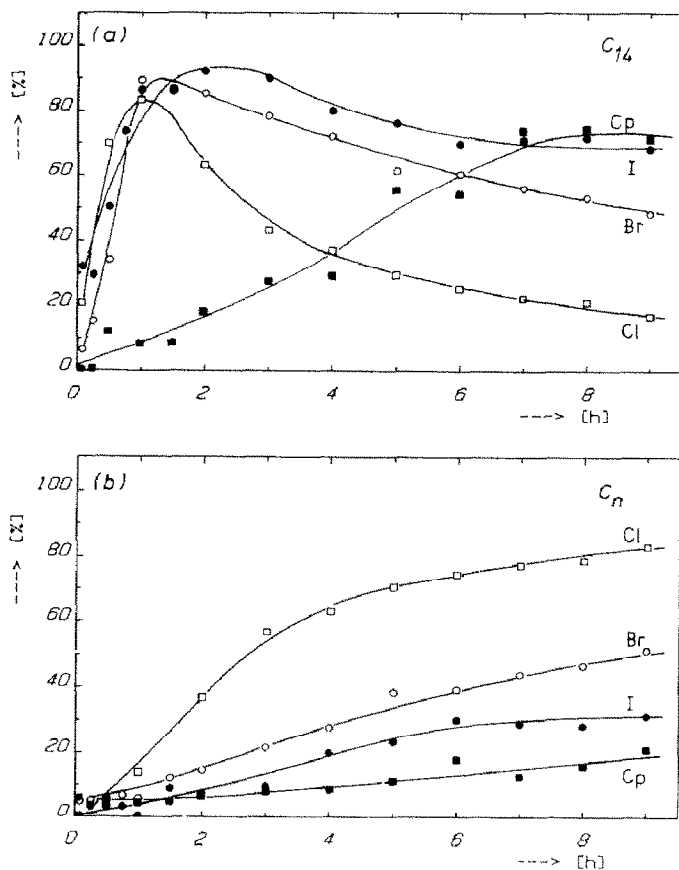


Fig. 5. Gaschromatographische Untersuchung der Metathese von 1-Octen mit  $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}(\text{CPh})(\text{CO})_n\text{X}$  in Hexan bei  $69^\circ\text{C}$ . Molares Verhältnis  $\text{W}/1\text{-Octen} = 1/100$ . (a) Zu- und Abnahme des Metatheseproduktes Tetradecen; (b) Zunahme der Nebenprodukte  $C_n$ .

Die Chromatome wirken zugleich als "aktivierende Spacer" zur Kieselgeloberfläche. Das metatheseaktive Wolframzentrum, das an sie gebunden ist, sitzt wie eine Plattform über der Kieselgeloberfläche. Dadurch wird der Angriff der Alkene

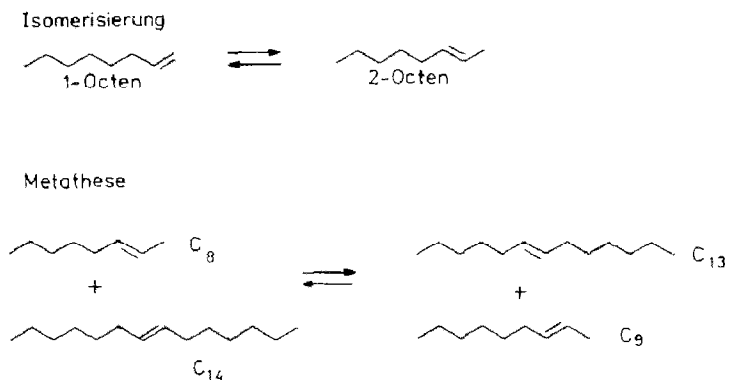


Fig. 6.

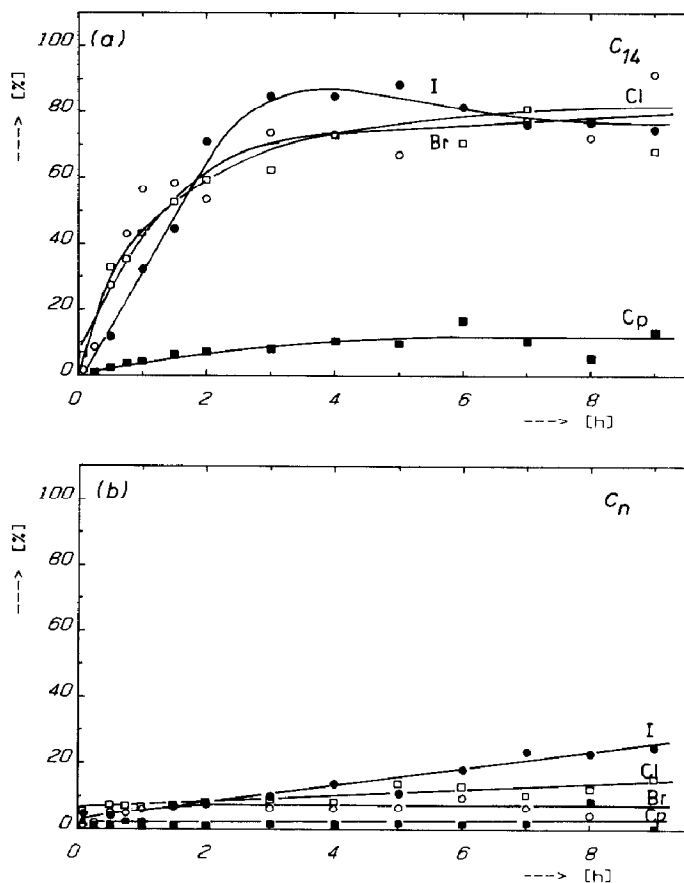


Fig. 7. Gaschromatographische Untersuchung der Metathese von 1-Octen mit  $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}(\text{CPh})(\text{CO})_n\text{X}$  in Hexan bei  $69^\circ\text{C}$ . Molares Verhältnis  $\text{W}/1\text{-Octen} = 1/1000$ . (a) Zu- und Abnahme des Metatheseproduktes Tetradecen; (b) Zunahme der Nebenprodukte  $\text{C}_n$ .

erleichtert. Das aktive Zentrum für die Alken-Metathese sollte die  $\text{W}=\text{C}_{\text{carben}}$ -Doppelbindung der Dimetallacyclopropene sein (Fig. 3).

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon und in getrockneten und argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

GC: Carlo Erba Mega 5160, Kapillarsäule OV 101 30m. FT-IR: Digilab FTS 15/80 mit diffuser Reflexionseinheit nach Barnes.

*Darstellung der bimetallischen, heterogenen Katalysatoren  $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}(\text{CPh})(\text{CO})_n\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, n = 4$ ;  $\text{X} = \text{Cp}, n = 2$ )*

8.21 g  $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$  entsprechend 1.32 mmol  $\text{Cr}^{\text{II}}$  (aktiviert bei  $800^\circ\text{C}$  mit  $\text{O}_2$ , reduziert bei  $350^\circ\text{C}$  mit  $\text{CO}$ , Kieselgel Merck 7733,  $\text{Cr}^{\text{II}}$  0.84%, Cr-Gesamt 1.05%,  $\text{OZ} = 2.2$ ) dargestellt nach [12], wurden in 30 ml Pentan suspendiert und bei  $-30^\circ\text{C}$  mit einer gekühlten Lösung von 2.1 mmol eines Carbinkomplexes in 60 ml Ether versetzt. Nach 90 min wurde der Katalysator abfiltriert und mit einer 1/1-Mischung aus Ether und Pentan gewaschen. Anschließend wurde der Katalysator im Vakuum getrocknet.

*Umsetzungen der Katalysatoren mit 1-Octen*

Zu einer Suspension von 1.8 g  $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}(\text{CPh})(\text{CO})_n\text{X}$  (entspr. 0.2 mmol W) in 30 ml Hexan wurden 3 ml (20 mmol) bzw. 30 ml (200 mmol) 1-Octen gegeben und auf 69 °C erhitzt. Die Abnahme der 1-Octen-Konzentration und die Zunahme der Metatheseprodukte wurde gaschromatographisch untersucht. Alle Umsatzbestimmungen wurden auf 100% normiert.

**Literatur**

- 1 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 2 E.O. Fischer und W.R. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) C21.
- 3 T.J. Katz, T.H. Ho, N.Y. Shin, Y.C. Ying und I.W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2658.
- 4 K.J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, 1983.
- 5 T.J. Katz und W.H. Hersh, *Tetrahedron Lett.*, 6 (1977) 585.
- 6 T.J. Katz, S.I. Lee, M. Nair und E.B. Savage, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7940.
- 7 K. Weiss in F.R. Kreißl (Hrsg.), *Transition Metal Carbyne Complexes*, VCH-Verlag, Weinheim, 1988.
- 8 K. Weiss, W. Guthmann und S. Maisuls, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 275.
- 9 K. Weiss, W. Guthmann und M. Denzner, *J. Mol. Catal.*, 46 (1988) 341.
- 10 K. Weiss und H.L. Krauss, *J. Catal.*, 88 (1984) 424.
- 11 M.P. McDaniel, *Adv. Catal.*, 33 (1985) 47.
- 12 H.L. Krauss, B. Rebenstorf und U. Westphal, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 414 (1975) 97.