

Preliminary communication

KOMPLEXKATALYSE

XII*. NITRIDO-MOLYBDÄN(VI)-KOMPLEXE; EIN NEUER TYP VON HOCHAKTIVEN PRÄKATALYSATOREN FÜR DIE OLEFINMETATHESE

KARL SEYFERTH und RUDOLF TAUBE*

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

(Eingegangen den 17. Dezember 1981)

Summary

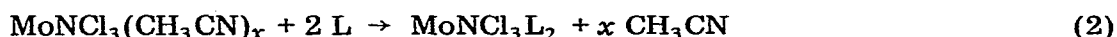
The preparation of the trichloronitridomolybdenum(VI) complexes $\text{MoNCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$, $\text{MoNCl}_3(\text{Dipy})$, and $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{MoNCl}_4]$ and their suitability as precatalysts for the metathesis of 2-pentene is described.

Nitrido-molybdän(VI)-Komplexe haben in den letzten Jahren aus struktureller Sicht und auch wegen ihrer Bedeutung als Zwischenstufe bei der biologischen Stickstoff-Fixierung zunehmend an Interesse gewonnen [1]. Neu ist, dass diese Verbindungen in Kombination mit EtAlCl_2 ein sehr effektives Katalysatorsystem für die Olefinmetathese bilden können. Neben Nitrosyl-molybdän-Komplexen der Zusammensetzung $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ [2,3], $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ [4,5] und $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}_2$ [6] sowie den Halogenopentacarbonyl-molybdaten(0) $[\text{R}_4\text{N}][\text{Mo}^0(\text{CO})_5\text{Cl}]$ [7] verkörpern die genannten Nitrido-Komplexe mit der allgemeinen Formel $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NCl}_3\text{L}_2$ eine dritte und neue Gruppe von Metathesekatalysatoren auf Molybdän-Basis. Es handelt sich um die ersten metathese-aktiven Molybdän-Komplexe, in denen das Zentralatom der Ausgangsverbindung in einer höheren Oxydationsstufe als +2 vorliegt. Die Stammverbindung MoNCl_3 ist erstmals von Dehnicke et al. durch Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit NCl_3 [8] bzw. aus MoCl_5 und ClN_3 [9] dargestellt worden. MoNCl_3 reagiert mit Donorliganden zu Komplexen der Zusammensetzung MoNCl_3L_n ($\text{L} = \text{Dipy}$, $n = 1$; $\text{L} = \text{Pyridin}$, $n = 3$) [9,10]. Mit Tetraalkylammoniumchlorid entsteht dagegen der Tetrachloro-Komplex $[\text{R}_4\text{N}][\text{MoNCl}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5) [8]. Von Chatt et al. wird

*XI. Mitteilung, vgl. Ref. [6].

ein einfacher Weg zur Herstellung von MoNCl_3L_2 -Komplexen ($\text{L} = 1/2$ Dipy, OPPh_3) aus $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$, Trimethylsilylazid und dem entsprechenden Donorliganden L in THF bzw. Acetonitril angegeben [11]. Der Einsatz von Natriumazid für die Gewinnung von $\text{MoNCl}_3(\text{Dipy})$ wird lediglich erwähnt.

Nach unseren Untersuchungen eröffnet die Reaktion von Tetrachloromolybdän(IV)-Komplexen MoCl_4L_2 ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$) mit Natriumazid in Acetonitril einen denkbar einfachen Zugang zu MoNCl_3L_2 -Komplexen. Unter N_2 -Entwicklung erhält man eine bei Raumtemperatur stabile, tiefrote Lösung, von der überschüssiges NaN_3 und gebildetes NaCl durch Filtration leicht abgetrennt werden können. Die Reaktion verläuft offenbar im Sinne einer 1/1-Umsetzung nach Gleichung 1. Der in Lösung zunächst gebildete Acetonitril-Nitrido-Komplex konnte nicht kristallin isoliert werden.



($\text{L} = 1/2$ Dipy, OPPh_3)



Nach Zugabe der entsprechenden Liganden erhält man gemäss 2 und 3 die in der Literatur bereits erwähnten Komplexe MoNCl_3L_2 mit $\text{L} = 1/2$ Dipy und OPPh_3 bzw. das bisher noch nicht beschriebene $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{MoNCl}_4]$ in kristalliner Form. Die luftbeständigen aber hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und IR-Spektrum charakterisiert (vgl. Tabelle 1).

TABELLE 1

NITRIDO-MOLYBDÄN(VI)-KOMPLEXE

Nitrido-Komplex	Kristallfarbe	Charakteristische IR-Banden im $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Bereich (cm^{-1}) ^a
$\text{MoNCl}_3(\text{Dipy})$ ^d	grauviolett	1010 ^b , 1020, 1035
$\text{MoNCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$	hellbraun	1020, 1030 ^c , 1070
$[\text{MoNCl}_4][\text{NBu}_4]$	rotbraun	1010, 1032 ^c , 1065

^a IR-Spektren in KBr. ^b Entspricht dem Wert der für $\text{MoNCl}_3(\text{Dipy})$ von Dehnicke angegebenen Bande [9]. ^c Entspricht den von Chatt für $\text{MoNCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{MoNCl}_4]$ angegebenen Werten [10]. ^d Dipy = 2,2'-Dipyridyl, OPPh_3 = Triphenylphosphinoxid, Bu = n-Butyl, Et = Ethyl.

Im Erwartungsbereich für die $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} treten bei allen Komplexen drei Banden mittlerer Intensität auf, von denen jeweils eine auch mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmt. Die Herkunft der beiden anderen IR-Absorptionen ist noch unklar.

Die Nitrido-Komplexe $\text{MoNCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ und $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{MoNCl}_4]$ reagieren in Chlorbenzen mit 6 Äquivalenten EtAlCl_2 schnell zu dunkelbraunen, nicht vollständig homogenen Lösungen, die die Metathese von 2-Penten zu 2-Buten und 3-Hexen entsprechend Gleichung 4 mit vergleichsweise hoher Aktivität

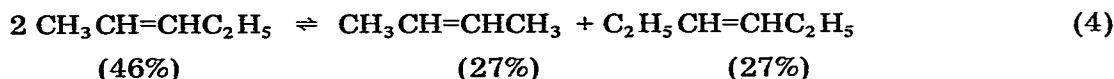
TABELLE 2

METATHESEAKTIVITÄT VON NITRIDO-MOLYBDÄN(VI)-KOMPLEXEN IN KOMBINATION MIT ETHYLALUMINIUMDICHLORID GEGENÜBER 2-PENTEN BEI VERSCHIEDENEN REAKTIONS-BEDINGUNGEN

(t_V = Katalysatorvorbildungszeit, t_R = Reaktionszeit, Umsatz zu 2-Buten und 3-Hexen, Lösungsmittel Chlorbenzen, Molverhältnis $[Mo]/[2-Penten] = 1/1000$)

t_V (min)	t_R (min)	Molverhältnis $[Mo]/[Al]$	Umsatz 2-Penten (mol %)	
			$MoNCl_3(OPPh_3)_2$	$[MoNCl_4][NBu_4]$
15	2	1/6	29	27
15	5	1/6	41	30
15	15	1/6	45	44
15	30	1/6	53	50
15	5	1/12	51	44
0	5	1/6	29	6
5	5	1/6	29	25
15	5	1/6	30	30
90	5	1/6	18	34
300 (5 h)	5	1/6	12	31

katalysieren (vgl. Tabelle 2). Der thermodynamisch mögliche 2-Penten-Umsatz von 54% [12] wird bei einer Katalysatorvorbildungszeit t_V von 15 Minuten in

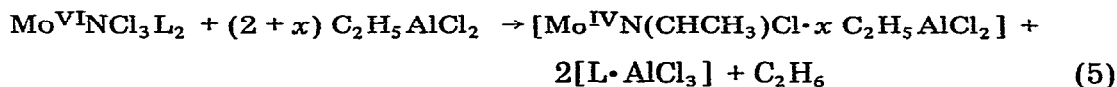


beiden Systemen nach etwa 30 Minuten erhalten. Mit 12 Äquivalenten EtAlCl_2 bildet $\text{MoNCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ eine völlige homogene Lösung, in der bereits nach 5 Minuten Reaktionszeit t_R mit dem Olefin der Gleichgewichtsumsatz erreicht wird. Die Nitrido-Komplexe sind in ihrer Aktivität demnach den oben genannten $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2/\text{EtAlCl}_2$ -Katalysatoren gleichzusetzen [2,5]. Bemerkenswert ist die relativ hohe Anfangsgeschwindigkeit der 2-Penten-Umwandlung mit den Nitrido-Systemen (bei $\text{Mo}/\text{Al} = 1/6$ und $t_R = 5$ min, 27–32% Umsatz). Dass sich das Metathese-Gleichgewicht trotzdem erst nach ca. 30 Minuten einstellt, ist höchstwahrscheinlich einer Desaktivierung des Katalysators zuzuschreiben. Darauf weist auch das deutliche Nachlassen der Metatheseaktivität im System $\text{MoNCl}_3(\text{OPPh}_3)_2/6 \text{ EtAlCl}_2$ bei Katalysatorvorbildungszeiten von 1,5 und 5 Stunden hin (vgl. Tabelle 2). Der Chelatkomplex MoNCl_3 -(Dipy) reagiert unter vergleichbaren Bedingungen mit EtAlCl_2 zu einem unlöslichen schwarzbraunen Niederschlag, der metatheseinaktiv ist. Komplexe mit Chelatliganden sind offenbar, ähnlich wie bei den Nitrosyl-molybdän-Verbindungen [5], nicht zur Katalysatorbildung befähigt.

Die besondere Bedeutung der Nitrido-molybdän-Gruppierung für die Katalysatorfunktion wird durch die Tatsache unterstrichen, dass, wie wir nachgeprüft haben, die Verbindungen MoCl_5 , MoCl_4L_2 ($\text{L} = \text{PPh}_3$, Pyridin, THF, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$), MoOCl_3L_2 ($\text{L} = \text{THF}$, OPPh_3) und $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{OPPh}_3$) mit EtAlCl_2 unter den gleichen Bedingungen keine nennenswert katalytisch aktiven Systeme bilden.

Die hohe Metatheseaktivität der Nitrido-Komplexe hängt entscheidend von der Wahl des Kokatalysators ab. So reagiert $\text{MoNCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ mit der

Lewis-Säure AlCl_3 zu einer zwar homogenen, jedoch katalytisch inaktiven Lösung. Das reduzierend und Lewis-acid wirkende PhAlCl_2 ergibt mit dem gleichen Nitrido-Komplex eine braune Suspension, die die Metathese von 2-Penten katalysiert, allerdings mit erheblich geringerer Geschwindigkeit als bei Einsatz von EtAlCl_2 . Nach 30 Minuten Reaktionszeit t_R ($t_v = 15$ min) sind erst 14% Umsatz zu registrieren. Dieses Verhalten deutet darauf hin dass neben einer Reduktion des $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NCl}_3$ -Komplexes durch den RAlCl_2 -Kokatalysator, auch die Art von R für die Bildung des Katalysatorkomplexes von Bedeutung sein könnte. Da letzterer auf Grund aller bisherigen Erkenntnisse über den Ablauf der Olefinmetathese ein Carben-Komplex sein muss (vgl. Zit. in [13]), wäre als Katalysatorbildungsreaktion eine Organylierung des MoNCl_3 -Präkatalysators mit nachfolgender α -H-Abspaltung unter Reduktion zu einem aktiven Nitrido-carbenmolybdän(IV)-Komplexfragment entsprechend Gleichung 5 denkbar. Eine α -H-Abspaltung als Möglichkeit zur



Bildung des katalytisch aktiven Carben-Komplexes ist in der Literatur wiederholt diskutiert und für einige Katalysatorsysteme experimentell weitgehend gesichert worden [14–17].

Die angenommene Formierung eines metatheseaktiven $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{N}(\text{CHCH}_3)\text{Cl}$ -Komplexes steht in Analogie zu dem von Schrock et al. beschriebenen und vollständig charakterisierten, katalytisch aktiven Oxy-carbenwolfram(IV)-Komplex $\text{W}(\text{CHC}(\text{CH}_3)_3)(\text{PEt}_3)(\text{O})\text{Cl}_2$ [18]. Die Notwendigkeit der Anwesenheit eines harten π -Donorliganden wie O^{2-} wurde auch für eine Reihe von anderen W-haltigen Metathesekatalysatoren nachgewiesen (vgl. Zit. in [19]). Im Falle des Molybdäns scheint jedoch an Stelle des O^{2-} -Liganden der noch stärker π -basische N^{3-} -Ligand erforderlich zu sein.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Darstellungsvorschriften

$\text{MoNCl}_3(\text{Dipy})$: 4.0 g $\text{MoCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$ [20] und 0.9 g NaN_3 werden unter Argon in 80 ml Acetonitril bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gerührt. Die tiefrote Lösung wird filtriert und mit 2.0 g 2,2'-Dipyridyl, gelöst in 20 ml Acetonitril, versetzt. Aus der resultierenden braunroten Lösung fällt ein rotbrauner, kristalliner Niederschlag aus. Die Fällung wird durch Kühlen auf -30°C vervollständigt, das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit wenig CH_2Cl_2 sowie Hexan gewaschen und Anschliessend im Vakuum bei -50°C getrocknet. Die im trockenen Zustand grauviolette Substanz ist schwerlöslich in CH_2Cl_2 , Acetonitril und THF, unlöslich in Ether und Hexan und konnte nicht unzersetzt umkristallisiert werden. Ausbeute: 4.1 g (93.6%). Analyse: C, 28.14; H, 2.28; N, 10.20; Cl, 31.13. Ber.: C, 32.33; H, 2.71; N, 11.31; Cl, 28.63%.

$\text{MoNCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$: 3.1 g $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ [20] werden in gleicher Weise in 50 ml Acetonitril mit 0.76 g NaN_3 umgesetzt und die filtrierte tiefrote Lösung langsam unter Rühren mit einer Lösung von 6.0 g Triphenylphosphinoxid in 25 ml Acetonitril versetzt. Es fällt ein hellbrauner, kristalliner Niederschlag aus, der

nach Kühlen auf -30°C abfiltriert, mit Ether und Hexan gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet wird. Die hellbraune Substanz ist kurze Zeit an der Luft handhabbar, löst sich gut in CH_2Cl_2 , wenig in Acetonitril und THF und ist unlöslich in Ether und Hexan. Die Umkristallisation erfolgt durch Lösen in CH_2Cl_2 und Fällern mit Hexan. Ausbeute: 5.4 g (72.1%). Analyse: C, 55.98; H, 4.55; N, 1.67; Cl, 13.66. Ber.: C, 55.95; H, 3.91; N, 1.81; Cl, 13.76%.

$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{MoNCl}_4]$: 4.5 g $\text{MoCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$ werden analog in 110 ml Acetonitril mit 1.0 g NaN_3 umgesetzt. Zu der filtrierten tiefroten Lösung tropft man eine Lösung von 3.9 g Tetrabutylammoniumchlorid in 50 ml Acetonitril und rührt 30 Minuten. Nach erneuter Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen. Den Rückstand löst man in CH_2Cl_2 und fällt vorsichtig mit Hexan (Gefahr der Ölbildung). Das Reaktionsprodukt scheidet sich dabei in Form rotbrauner, glänzender, plättchenförmiger Kristalle ab. Die Substanz wird abfiltriert, zweimal mit wenig CH_2Cl_2 /Hexan (1/3), anschliessend mit reinem Hexan gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Verbindung ist hydrolyseempfindlich, gut löslich in CH_2Cl_2 , Acetonitril und THF, wenig löslich in Ether und unlöslich in Hexan. Die Umkristallisation erfolgt durch Lösen in CH_2Cl_2 und Fällern mit Hexan. Ausbeute: 4.2 g (65.7%). Analyse: C, 38.52; H, 8.00; N, 6.68; Cl, 29.55. Ber.: C, 38.88; H, 7.34; N, 5.67; Cl, 28.70%.

Durchführung der Metatheseversuche

In einem Schlenckgefäß werden unter sorgfältigem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluss 0.03 mmol des Mo-Komplexes in 1.5 ml Chlorbenzen suspendiert und mit der entsprechenden Menge des Kokatalysators, gelöst in 1.5 ml des gleichen Lösungsmittels, unter Rühren versetzt. Nach einer entsprechenden Katalysatorvorbildungszeit t_v werden 3 ml 2-Penten injiziert. Durch Zugabe von 0.2 ml Isoamylalkohol wird die Katalyse abgebrochen. Die Bestimmung des Umsatzes an 2-Penten erfolgte gaschromatographisch über das gebildete 3-Hexen.

Literatur

- 1 K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 451.
- 2 E.A. Zuech, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 1182.
- 3 R. Taube und K. Seyferth, *Z. Chem.*, 13 (1973) 300.
- 4 R. Taube und K. Seyferth, *Z. Chem.*, 14 (1974) 284.
- 5 R. Taube und K. Seyferth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 437 (1977) 213.
- 6 R. Taube und K. Seyferth, *J. Organometal. Chem.*, 229 (1982) 275.
- 7 G. Doyle, *J. Catal.*, 30 (1973) 118.
- 8 K. Dehnicke, U. Weiher und J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1484.
- 9 K. Dehnicke und J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 339 (1965) 171.
- 10 K. Dehnicke, K. Prinz, W. Kafitz und R. Kujanek, *Liebigs Ann. Chem.*, 1 (1981) 20.
- 11 J. Chatt und J.R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 983.
- 12 W.B. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 532.
- 13 N. Calderon, J.P. Lawrence und E.A. Ofstead, *Advan. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 449.
- 14 J.P. Soufflet, D. Commereuc und Y. Chauvin, *C.R. Akad. Sci. Paris Ser. C*, 276 (1973) 169.
- 15 E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 951.
- 16 R.H. Grubbs und C.R. Hoppin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 634.
- 17 E.L. Muetterties und E.L. Band, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6572.
- 18 J.H. Wengrovius, R.R. Schrock, M.R. Churchill, J.R. Misseret und W.J. Youngs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4515.
- 19 J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht, L.W. Messerle und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1440.
- 20 E.A. Allen, B.J. Brisdon und G.W.A. Fowles, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4531.