

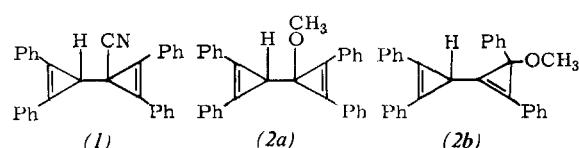
- [5] Darstellung: *R. Weiss, St. Andrae u. C. Schlierf*, noch unveröffentlicht.
- [6] *R. Weiss u. St. Andrae*, *Angew. Chem.* 85, 147 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 2 (1973).
- [7] *D. Seyerth, C. Sarafidis u. A. B. Evin*, *J. Organometal. Chem.* 2, 417 (1964).
- [8] *R. Weiss u. M. Seitz*, unveröffentlicht.
- [9] Es wurde keine nennenswerte Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilungen festgestellt.
- [10] *R. Pettit, H. Sugahara, J. Wristers u. W. Merk*, *Discuss. Faraday Soc.* 47, 71 (1969).
- [11] *G. L. Closs, L. E. Closs u. W. A. Böll*, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3796 (1963).
- [12] Reversible thermische Retrocarbenspaltungen eines Cyclopropens wurden in jüngster Zeit erstmals nachgewiesen: *E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson u. R. G. Bergman*, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 2882 (1972).
- [13] Die Formulierung des Vinylcarbens (12) [(12a)] in der Singulettform erscheint uns in den von uns näher untersuchten Beispielen (1) und (7a) (vgl. auch [6]) besonders gerechtfertigt, weil dort (abgesehen von X und X') mit dem Phenyl- und dem Cyclopropenylrest zwei Donorgruppen den Allylkation-Teil in (12) [(12a)] und damit die Singulettform zu stabilisieren vermögen.
- [14] *R. Breslow, J. Lockhart u. A. Small*, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 2793 (1962).
- [15] Dieser Prozeß besteht in der (heterolytischen) Spaltung der einen Cyclopropen- σ -Bindung bei gleichzeitiger Rotation um die andere.
- [16] *H. H. Stechl*, *Chem. Ber.* 97, 2681 (1964).
- [17] *T. Shirafuji, Y. Yamamoto u. H. Nozaki*, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4713.
- [18] In einer unserer früheren Untersuchung [1] analogen Arbeit fanden *W. H. de Wolf, J. W. v. Straten u. F. Bickelhaupt*, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3509, soeben ein Dewar-Benzol des von uns oben postulierten Typs (19) [(19a)], ohne dessen Auftreten zu erklären. Somit ist die Richtigkeit unserer Vorstellungen über die Topologie der Bicyclopropenyl-Umlagerung auch in diesem Punkt vollauf erwiesen.
- [19] Ein ganz analoges Verhalten Nucleophilen gegenüber zeigt das elektronisch sehr ähnliche 2,3-Diphenylcyclopropenylum-Ion: *R. Breslow, J. Lockhart u. H. W. Chang*, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 2375 (1961).

Bildung eines Dewar-Anisols durch Bicyclopropenyl-Umlagerung^[1]

Von *Robert Weiss und Steffen Andrae*^[a]

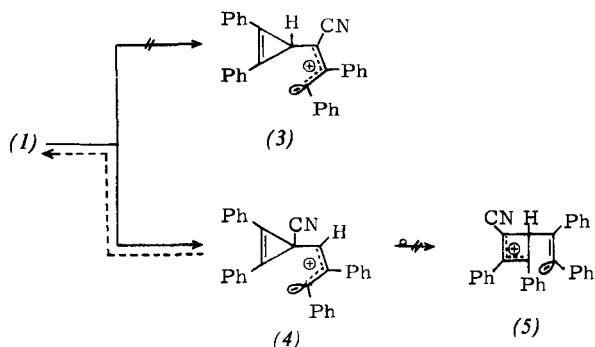
Entsprechend unserem mechanistischen Konzept^[11] sollte die Bicyclopropenyl-Umlagerung zu Benzol-Derivaten in charakteristischer Weise durch Brückenkopfsubstituenten beeinflußbar sein; insbesondere sollten Donor-Substituenten die Umlagerung erleichtern, Acceptor-Substituenten sie hingegen erschweren. Wegen der Ähnlichkeit der Mechanismen erwartet man zusätzlich eine weitgehende Parallelität der Effekte bei der thermischen und der Ag^+ -katalysierten Umlagerung^[1].

Diese Hypothesen haben wir an den Modellsubstanzen (1)^[11] und (2a)/(2b)^[11, 21] überprüft.



(1) erwies sich selbst gegenüber einem doppelten Überschuß von Ag^+ -Ionen^[3] in siedendem wasserfreiem Benzol über Tage hinweg als völlig stabil. Thermisch ist (1) bis

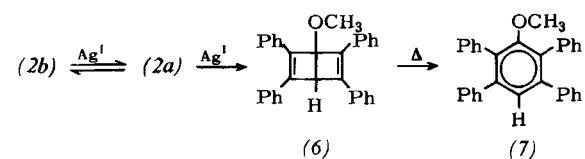
110°C wochenlang stabil (bei wesentlich höheren Temperaturen zerstellt sich die Substanz, ohne daß definierte Produkte nachweisbar gewesen wären). Die fehlende Neigung von (1) zur Aromatisierung steht in eklatantem Gegensatz zum Verhalten aller bisher bekannten Bicyclopropenyl-Derivate^[11] und ist insbesondere auf der Basis des von *Breslow* vorgeschlagenen Mechanismus der Bicyclopropenyl-Umlagerung^[1, 4] unverständlich. Unser Alternativmechanismus bietet hingegen eine einfache Erklärung für das Verhalten von (1) (s. Schema 1).



Schema 1.

Die für die *thermische* Umlagerung von (1) (vgl.^[11]) erforderliche Retrocarbenspaltung (1) \rightarrow (3) ist durch die CN-Gruppe blockiert (α -Cyanocarbenium-Ion!). Zwar ist eine (reversible) Retrocarbenspaltung des anderen Cyclopropenringes zu (4) denkbar (dieser Punkt wurde noch nicht näher untersucht), jedoch sollte dann die CN-Gruppe die Ringerweiterung (4) \rightarrow (5) (vgl.^[11]) verhindern. Völlig analoge Argumente gelten für die Ag^+ -katalysierte Umlagerung. Auf diese Weise genügt eine CN-Gruppe am Brückenkopf, um das gesamte Bicyclopropenylsystem zu stabilisieren.

Das im Sinne unseres Mechanismus elektronische Gegenstück zu (1) ist der Äther (2a). Während das Studium der thermischen Umlagerung von (2a) wegen der harnäckigen Verunreinigung durch (2b)^[22] unterlassen werden mußte, ließ sich diese Schwierigkeit bei der Ag^+ -Katalyse umgehen. Die Einwirkung von äquimolaren Mengen Ag^+ -Ionen auf das in wasserfreiem Benzol gelöste Gemisch (2a)/(2b) verlief unter beispiellos milden Bedingungen (5 min bei Raumtemperatur) praktisch ausschließlich^[5] gemäß Schema 2.



Schema 2.

Stoppte man die Reaktion nach 5 min durch Ausschütteln der Ag^+ -Ionen mit H_2O , so waren anstelle von (2a)/(2b) zwei neue Substanzen – (6) (ca. 70%) und (7) (ca. 30%^[5]) – NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Die Struktur von (6) ergibt sich aus folgenden Daten: 1. NMR-Spektrum: $\tau = 6.60$ (3 H/s); 5.43^[6] (1 H/s); 2. UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 290 \text{ nm}$ ($\log \epsilon \approx 4.40$)^[11]; 3. Quantitative Isomerisierung mit einer Halbwertszeit von ca. 20 min bei 50°C zu (7)^[7] (übereinstimmend mit authentischem Präparat^[8]).

[*] Dr. R. Weiss und Dipl.-Chem. St. Andrae
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

(7) konnte als alleiniges Endumlagerungsprodukt isoliert werden und entstand nach Schema 2 in mindestens 95-proz. Ausbeute^[15].

Das beobachtete Reaktionsgeschehen dürfte so zu interpretieren sein, daß sich unter dem katalytischen Einfluß von Ag^1 ein mobiles Gleichgewicht zwischen (2a) und (2b) einstellt (entsprechend einer reversiblen Ätherspaltung), aus dem (2a) durch Ag^1 -katalysierte Umlagerung zu (6) entfernt wird. Die Tatsache, daß dabei praktisch ausschließlich ein Vertreter der *p*-Reihe^[11] entsteht, ist im Einklang mit unserem mechanistischen Modell der Bicycloprenyl-Umlagerung. Demgemäß (vgl.^[11]) sollte nämlich unter den angewendeten milden Bedingungen nur der mit der Donorgruppe substituierte Cyclopropenring in (2a) durch elektrophilen Angriff von Ag^1 geöffnet werden. Anders als bei der CH_3 -Gruppe^[11] ist eine sterische Hinderung dieses *exo*-Angriffes^[11] eine sterische Hinderung dieses *exo*-Angriffes^[11] für die OCH_3 -Gruppe wegen deren konformativer Flexibilität nicht zu erwarten. Dieser Umstand hat die nahezu ausschließliche Bildung von (6) zur Konsequenz (siehe^[11]).

(6) ist das erste Beispiel eines am Brückenkopf donorsubstituierten Dewar-Benzols. Seine äußerst leichte Aromatisierung interessiert im Zusammenhang mit der Frage nach der Natur von Prozessen^[9, 10], die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten sind. Die kinetischen Daten werden z. Z. bestimmt.

Eingegangen am 5. September 1972 [Z 748 b]

[1] Reaktionen gekoppelter Dreiringe. 3. Mitteilung. - 2. Mitteilung: R. Weiss u. St. Andrae, Angew. Chem. 85, 145 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 2 (1973). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] Es handelt sich dabei um ein Gemisch aus 60% (2a) und 40% (2b), das wir bisher nicht trennen konnten.

[3] Verwendet wurde das in Benzol lösliche AgClO_4 . Ausfällung von AgCN wurde dabei nicht beobachtet.

[4] R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang u. L. J. Altmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5139 (1965).

[5] Aufgrund der NMR-Analyse könnten im Reaktionsgemisch bis zu 5% des *o*-Isomeren von (7) (vgl. [1]) vorliegen; ein sicherer Nachweis scheiterte bisher daran, daß diese Substanz sich nicht abtrennen ließ.

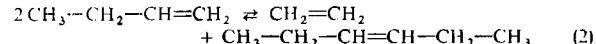
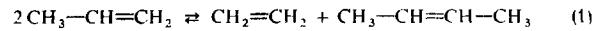
[6] Diese Lage ist aufgrund unserer Erfahrungen [1] charakteristisch für das Methinproton derartiger Dewar-Benzole.

[7] Diese Valenzisomerisierung wurde nach Abziehen des Benzols bei möglichst tiefer Temperatur in CDCl_3 NMR-spektroskopisch verfolgt.

[8] B. Eistert u. A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. 678, 78 (1964).

[9] R. Gompper u. G. Seyboldt, Angew. Chem. 83, 45 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 68 (1971).

[10] W. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1972, 581.



Inzwischen hat der neue Reaktionstyp breites Interesse gefunden^[2-4].

Wir möchten über Modifizierungen des herkömmlichen Molybdän-Katalysators berichten, welche seine Aktivität soweit erhöhen, daß bei beträchtlich niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden kann. Als Testreaktionen verwenden wir die Metathese von Propen und 1-Buten [vgl. Gl. (1) und (2)].

Pseudo- γ -Aluminiumoxid (ca. 3 mm Durchmesser, Oberfläche 299 m^2/g) wurde mit einer wäßrigen Lösung von Ammoniummolybdat imprägniert; nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde 8 Std. bei 500°C im O_2 -Strom oxidiert (Katalysatoren mit ox bezeichnet in Tabelle 1). In den meisten Fällen wurde der Katalysator anschließend 3 Std. bei 500°C im CO-Strom reduziert und vor Verwendung mit Argon gespült (Bezeichnung red in Tabelle 1). Die Versuche 1 - 4 zeigen, daß unter sonst vergleichbaren Bedingungen die reduzierten Katalysatoren wesentlich aktiver sind; dies gilt sowohl für Propen als auch für 1-Buten.

Wir imprägnierten Aluminiumoxid-Proben mit Lösungen verschiedener $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ -Konzentration in Äthanol; nach Abdampfen des Lösungsmittels und Oxidation (8 Std., 500°C, O_2) wurde Molybdän auf den gleichen Träger gebracht und oxidiert, wie oben beschrieben. Schließlich erfolgte die reduktive Aktivierung mit CO. Tabelle 1

Tabelle 1. Katalyse von Reaktion (1) und (2) durch vorbehandelte Molybdän-Katalysatoren.

Ver- such	Kata- lysator	$[\text{Mo}] \times 10^3$ [a]	Ti Mo	Reak- tion	v [b]	T [°C]	Umsatz [Mol-%] [c]
1	ox	0.9	0	(1)	0.023	68	4.1
2	red	0.9	0	(1)	0.023	68	36.3
3	ox	0.9	0	(2)	0.3	55	1.2
4	red	0.9	0	(2)	0.3	55	9.3
5	red	0.1	0	(1)	0.21	68	0.8
6	red	0.1	9.5	(1)	0.21	68	4.5
7	red	0.1	19.0	(1)	0.21	68	7.8
8 [d]	red	—	∞	(1)	0.21	68	0.04
9	red	0.8	3.3	(1)	0.23	68	37.8
10	red	0.1	0	(2)	0.24	68	0.3
11	red	0.1	1.9	(2)	0.24	68	3.4
12	red	0.1	9.5	(2)	0.24	68	11.5
13	red	0.1	19.0	(2)	0.24	68	22.4
14	red	0.8	3.3	(2)	0.03	55	59.5

[a] g-Atom/g Katalysator

[b] Strömungsgeschwindigkeit v in mol Substrat/(min × g-Atom Mo).

[c] Substanzen im ausströmenden Gas, außer Substrat, gemessen nach 1 Std.

[d] $[\text{Ti}] = 1 \times 10^{-3}$ g-Atom/g Katalysator, kein Mo.

zeigt, daß die „bimetallischen“ Katalysatoren sehr viel aktiver sind als jene, die nur eines der beiden Metalle enthalten; der synergistische Effekt des Titans wächst mit steigendem Ti-Gehalt, bei konstanter Beladung mit Mo (siehe Versuche 5 - 8 und 10 - 13).

Die Kombination beider Effekte gestattet es, geeignete Mo-Beladung und Strömungsgeschwindigkeit vorausgesetzt, bereits bei relativ niedrigen Temperaturen einen etwa den Gleichgewichtsbedingungen^[3] entsprechenden Umsatz zu erreichen (siehe z. B. Versuche 9 und 14).

Während bei (1) nur C_2 - und C_4 -Spezies entstehen, werden bei (2) stets beträchtliche Mengen von C_3 - und C_5 -Verbin-

Liganden-Einflüsse bei Katalysatoren für die heterogene Olefin-Metathese

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé^[1]

Banks and Bailey^[1] berichteten 1963 über die Metathese von Olefinen an Molybdän- und Wolfram-Katalysatoren auf Al_2O_3 -Trägern. Lineare Olefine wurden bei 120-160°C in Homologe mit größerer und solche mit kleinerer Kettenlänge umgewandelt, z. B.:

[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)