

(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.

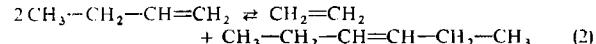
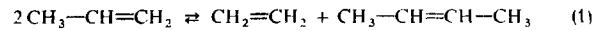
[6] Diese Lage ist aufgrund unserer Erfahrungen [1] charakteristisch für das Methinproton derartiger Dewar-Benzole.

[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)

dungen gefunden^[1, 6], deren Entstehung darauf zurückzuführen ist, daß sowohl 1-Buten als auch 3-Hexen isomatisieren und danach in die Metathese einbezogen werden. (Zur Molekulargewichtsverteilung siehe^[7].)

Die oxidierten Katalysatoren sind diamagnetisch, die reduzierten paramagnetisch. Tabelle 2 und Abbildung 1 zeigen Resultate von Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der EPR.

Tabelle 2. Magnetische Daten der reduzierten Katalysatoren.

[Mo] × 10 ³ [g-Atom/g Kat.]	Ti Mo	Spins Mo	g-Wert
0.9	0	0.44	1.928
0.8	3.3	0.45	1.935

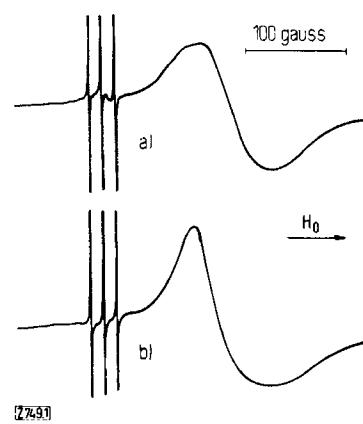
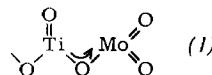


Abb. 1. EPR-Signale von reduzierten Katalysatoren. a) Ti/Mo = 0; b) Ti/Mo = 3.3 (Triplet-Signal: Fremy-Salz).

Die magnetischen Daten zeigen, daß das Titan keinen Beitrag zum Paramagnetismus der Proben leistet, d. h., daß es in einer diamagnetischen Form, vermutlich als Ti(IV), vorliegt. Die Auswertung der magnetischen Suszeptibilität ergibt 0.44 bzw. 0.45 ungepaarte Elektronen pro Molybdän-Atom bei den beiden untersuchten Katalysatoren (Tabelle 2). Die plausibelste Interpretation dieser Ergebnisse ist die Annahme, daß etwa 50% des Molydäns (welches nach der Oxidation als MoO₃ vorliegt) durch die CO-Behandlung zu Mo(V) reduziert wird. Andererseits weisen die Unterschiede in Linienform und g-Wert der EPR-Signale darauf hin, daß die Umgebung des Mo-Ions sich ändert, wenn Titan zugesetzt wird. Dies sowie der ausgeprägte synergistische Effekt des Titans führen dazu, für die aktive Spezies im reduzierten, „bimetallischen“ Katalysator eine Ti(IV)-Mo(V)-Verbindung, wahrscheinlich mit Sauerstoffbrücke, anzunehmen, z. B. (1).



Der stark saure Charakter von MoO₃ ist bekannt; es löst sich leicht in verdünnter Lauge, während TiO₂ nur schlecht in konzentrierter Lauge löslich ist^[8]. Es darf daher angenommen werden, daß TiO₂ auch gegenüber der Mo(V)-Spezies noch als Elektronendonator wirkt. Beide Modifizierungen – sowohl die Reduktion Mo(VI) → Mo(V) als

auch eine solche Verbindungsbildung – würden somit die Elektronendichte am Mo vergrößern. Berücksichtigt man, daß nicht die eigentliche Metathese zwischen zwei am Mo-Zentrum koordinierten Olefinmolekülen, sondern vielmehr die Desorption der Olefine der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist^[4], so erklärt sich die Erhöhung der Reaktivität zwangsläufig als Begünstigung der Desorption: die Erhöhung der Elektronendichte am Mo-Zentrum schwächt die koordinative Bindung des Olefins^[9].

Eingegangen am 20. Oktober 1972, ergänzt am 15. November 1972

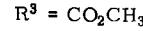
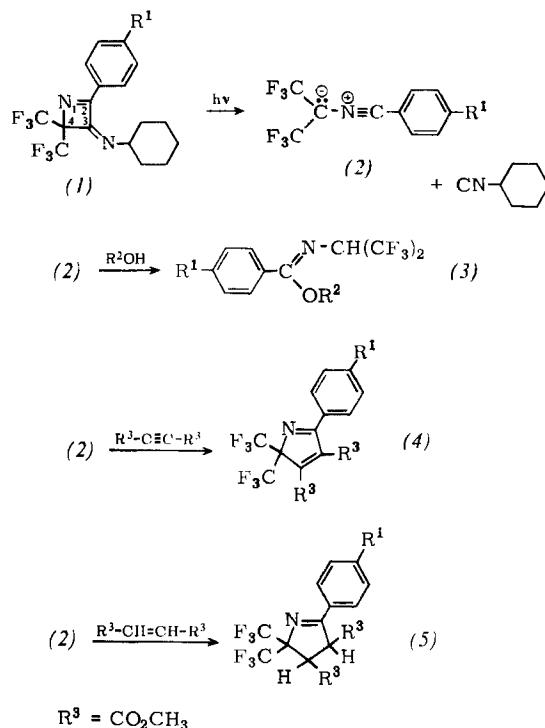
[Z 749]

- [1] R. L. Banks u. G. C. Bailey, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 3, 170 (1963).
- [2] G. C. Bailey, Catal. Rev. 3, 37 (1969).
- [3] R. L. Banks, Top. Current Chem. 25, 39 (1972).
- [4] N. Calderon, Accounts Chem. Res. 5, 127 (1972).
- [5] R. L. Banks u. R. B. Regier, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 10, 46 (1971).
- [6] C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman u. L. Turner, J. Catal. 7, 269 (1967).
- [7] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, noch unveröffentlicht.
- [8] Siehe z. B. F. A. Cotton u. G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Interscience, New York 1966. 2. Aufl.; Anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [9] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 83, 121 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 105 (1971).

Die 1,3-Dipolare Cycloreversion von 1-Azetinen^[**]

Von Klaus Burger, Willy Thenn und Evi Müller^[†]

Die [3 + 1]-Cycloaddition von Nitril-yliden^[1], die durch Thermolyse aus 4,5-Dihydro-1,3,5λ⁵-oxazaphospholen^[2] erhalten werden, an Isocyanide führt zu 1-Azetinenen (1)^[3, 4]. Diese Reaktion ist photochemisch reversibel.



[†] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dipl.-Chem. W. Thenn und stud. chem. E. Müller
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.