

mische (5)  $\rightleftharpoons$  (6) auch dann erhalten werden, wenn die Reste R und/oder R' in weiten Grenzen variiert werden. Die Cope-Umlagerung wird heute als [3,3]-sigmatrope Reaktion vom  $[s_2 + s_2 + s_2]$ -Typ formuliert; der Vierzentrenübergangszustand (Sesselform), der aus Orbitalssymmetrie-Gründen gefordert wird, ist für die Kohlenstoffgerüst-Umlagerung an einigen Beispielen bewiesen<sup>[7]</sup>. Jedoch sind sigmatrope [3,3]-Verschiebungen auch in Systemen, in denen die geometrischen Verhältnisse einen wannenförmigen Übergangszustand erzwingen, durchaus möglich<sup>[9]</sup>.

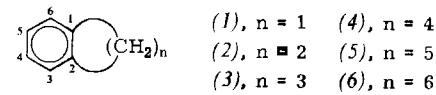
Ausgangspunkt unserer Untersuchung der stereochemischen Konsequenzen im „Diaza-Cope“-System ist die Erwartung (Abb. 1), daß über einen wannenförmigen Übergangszustand unabhängig von der Stereochemie des Ausgangsäthylendiamins (7) – E-Konfiguration an der C=N-Doppelbindung<sup>[10]</sup> und synchrone suprafaciale [3,3]-Verschiebung vorausgesetzt – immer das *meso*-Produkt (6) erhalten werden sollte; der sesselförmige Übergangszustand sollte dagegen zum d,1-Isomeren führen. Ob unser Befund, daß bei der Valenzisomerisierung von (5b) und (5c) nach Hydrolyse das *meso*-Diamin (10b) bzw. das *meso*-Diamin (10c)<sup>[6]</sup> isoliert wird, den Schluß zuläßt, daß hier die Wannenform des Übergangszu-

## <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Benzocycloalkenen<sup>[\*\*]</sup><sup>[\*\*\*]</sup>

Von *Harald Günther, Günther Jikeli, Hans Schmickler und Jörn Prestien*<sup>[\*]</sup>

Nach Beobachtungen an überbrückten Annulenen<sup>[1, 2]</sup> wird die chemische Verschiebung der <sup>13</sup>C-Kernresonanz auch von der Ringspannung beeinflußt<sup>[3]</sup>. Um diesen Aspekt systematisch zu untersuchen, haben wir die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Benzocycloalkene (1) – (6) gemessen (Tabelle 1)<sup>[4]</sup>.

Von den Resonanzen der aromatischen C-Atome zeigen nur diejenigen von C-3,6 sowie C-4,5 einen systematischen Gang mit Extremwerten bei (4), der qualitativ mit der Änderung der Ringspannung in Cycloalkanen und -alkenen<sup>[6]</sup> übereinstimmt. Für (1) – (3) gilt  $\delta(3,6) < \delta(4,5)$ , für (4) – (6) hingegen die umgekehrte Reihenfolge. Befunde an Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylbenzol<sup>[3a]</sup> lassen folgende  $\delta$ -Werte für die aromatischen C-Atome in 1,2-Dialkylbenzolen erwarten:  $\delta(1,2)$  143.2,  $\delta(3,6)$  128.3,  $\delta(4,5)$  125.5 ppm.



(1), n = 1 (4), n = 4  
(2), n = 2 (5), n = 5  
(3), n = 3 (6), n = 6

Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen [a] und unmittelbare <sup>13</sup>C,H-Kopplungskonstanten [b] für Benzocycloalkene.

	$\delta(1,2)$	$\delta(3,6)$	$\delta(4,5)$	$\delta(\alpha\text{-CH}_2)$	$\delta(\beta\text{-CH}_2)$	$\delta(\gamma\text{-CH}_2)$	$^1J(3,\text{H})$	$^1J(4,\text{H})$	$^1J(\alpha,\text{H})$
(1)	125.4	114.7	128.8	18.4	—	—	168.5	159	170
(2)	145.2	122.1	126.5	29.5	—	—	162	157.5	138
(3)	143.3	124.0	125.8	32.7	25.2	—	155.5	157	127
(4)	136.4	128.8	125.2	29.3	23.3	—	155	159	126
(5)	142.7	128.7	125.7	36.6	28.2	32.6	155	161	123
(6)	140.6	128.7	126.0	32.1	25.8 [c]	32.1 [c]	155	160	—
(7)	141.0	128.0	125.7	25.3	15.3	—	154	159	126

[a] In ppm von internem TMS; Konz. 0.1–1 M in  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$  (3:1); exp. Fehler  $\pm 0.1$  ppm.

[b] In Hz; maximaler exp. Fehler  $\pm 1.3$  Hz; Berechnungen für  $\Delta\Delta\text{BB}'\text{X}$ -Spinsysteme ergaben, daß die Analyse erster Ordnung bei der Bestimmung der  $^1J(^{13}\text{C},\text{H})$ -Werte hier Fehler von  $< 1$  Hz bedingt.

[c] Zuordnung durch Vergleich mit (5).

stands bevorzugt wird, muß an einer größeren Anzahl verschiedener substituierter Verbindungen (5), (6) weiter untersucht werden.

Eingegangen am 12. Juni 1973 [Z 869]

[1] H. A. Staab u. F. Vöggle, *Tetrahedron Lett.* 1965, 51; *Chem. Ber.* 98, 2701 (1965).

[2] H. A. Staab u. F. Vöggle, *Chem. Ber.* 98, 2691 (1965).

[3] H. A. Staab, B. Berrang u. M. Schmidt, persönliche Mitteilung.

[4] D. H. Hunter u. S. K. Sim, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6202 (1969).

[5] Der Übersichtlichkeit halber und um die Stereochemie der Reaktion nicht vorwegzunehmen, sind in den Formeln (5), (6), (7) und (10) die C—H-Bindungen nicht eingezeichnet.

[6] O. Fischer u. G. Praise, *J. Prakt. Chem.* 77, 125 (1908); M. Gullotti, A. Pasini, P. Fantucci, R. Ugo u. R. D. Gillard, *Gazz. Chim. Ital.* 102, 855 (1972).

[7] Übersicht: G. Maier: *Valenzisomerisierungen*. Verlag Chemie, Weinheim 1972.

[8] J. Bregman, L. Leiserowitz u. K. Osaki, *J. Chem. Soc.* 1964, 2086; J. Bregman, L. Leiserowitz u. G. M. J. Schmidt, *ibid.* 1964, 2068.

[9] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 150, einschließlich Anmerkung [206]; W. r. E. Doering u. W. R. Roth, *Angew. Chem.* 75, 27 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 115 (1963).

[10] J. Bernstein u. G. M. J. Schmidt, *J. C. S. Perkin II* 1972, 951.

Diese stimmen mit den experimentellen Daten für 1,2-Diäthylbenzol (7) (Tabelle 1) mit Ausnahme eines *ortho*-Effektes von 2.2 ppm gut überein. Auch die  $\delta$ -Werte von (5) und (6) weichen von der Vorhersage nur geringfügig ab. Signifikante Differenzen werden jedoch für (4) [ $\delta(1,2)$ ],

Tabelle 2.  $\Delta\sigma_{\text{Ring}}$  [ppm] für die *o*-Phenyl-C-Atome in (1)–(6).

	C-1,2	C-3,6	C-4,5
(1)	+ 15.6	+ 13.3	- 3.1
(2)	- 4.2	+ 5.9	- 0.8
(3)	- 2.3	+ 4.0	- 0.1
(4)	+ 4.6	- 0.8	+ 0.5
(5)	- 1.7	- 0.7	0
(6)	+ 0.4	- 0.7	+ 0.3

[\*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. G. Jikeli, Dipl.-Chem. H. Schmickler und cand. chem. J. Prestien  
Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[\*\*] Anwendungen der <sup>13</sup>C-Resonanz-Spektroskopie. 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.  
- 7. Mitteilung: [2].

[\*\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (23. August 1973): Soeben berichten E. L. Motell, D. Lauer u. G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* 77, 1865 (1973), über <sup>13</sup>C-Daten für (1)–(7). Die dort getroffenen Zuordnungen für (1) bis (3) sind jedoch inkorrekt, und darauf basierende Folgerungen müssen revidiert werden.

(2) und (3) [ $\delta(3,6)$ ] sowie für alle C-Atome in (1) gefunden. Mit (7) als Modell erhält man „Ringbeiträge“  $\Delta\sigma_{\text{Ring}}$  (Tabelle 2) zur Abschirmung der aromatischen C-Atome in den Bicyclen (1)–(6).

Zwischen der Ringspannung und den  $\delta(^{13}\text{C})$ - oder  $\Delta\sigma_{\text{Ring}}$ -Werten besteht keine lineare Korrelation, welche alle Verbindungen einschließt, doch sind die  $\Delta\sigma_{\text{Ring}}$ -Werte für (1)–(3) im Falle von C-3,6 und C-4,5 linear von der Ringspannung pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe in Cyclopropen-, -buten und -penten<sup>[6]</sup> abhängig. Für  $\delta(^{13}\text{C})$  und  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, \text{H})$  wird ein genereller Trend deutlich: Bei C-3,6 und der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe ist zunehmende Abschirmung mit einer Zunahme von  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, \text{H})$  verbunden. Dies gilt auch für die entsprechenden Daten<sup>[3a]</sup> der Cycloalkane bis zum Cycloheptan. Die gegenwärtige Theorie der chemischen Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns läßt keine einfache Erklärung zu.

Eingegangen am 20. Juni 1973 [Z 877]

[1] H. Günther, H. Schmidkler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 85, 261 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 243 (1973).

[2] H. Günther, H. Schmidkler, U. H. Brinker, K. Nachtkamp, J. Wassen u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 85, 762 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 9 (1973).

[3] Zu anderen sterischen Einflüssen siehe: a) J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York 1972; b) W. M. Beckenbaugh, S. R. Wilson u. P. A. Loeffler, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4821.

[4] Alle Spektren wurden unter  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung bei 22.63 MHz aufgenommen; Gerät Bruker HX-90. Die Zuordnungen der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen basieren auf „off resonance“-Breitbandentkopplung, „off resonance“-CW-Entkopplung, Intensitätsmessung, der Beobachtung von „fingerprints“ [5] und spezifischer Deuterierung.

[5] H. Günther, H. Schmidkler u. G. Jikeli, *J. Magn. Resonance*, im Druck.

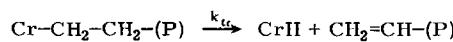
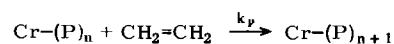
[6] P. v. R. Schleyer, J. E. Williams u. K. R. Blanchard, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2377 (1970).

## Liganden-Einflüsse bei der heterogenen Katalyse der Äthylen-Polymerisation: Modifizierung des Phillips-Katalysators<sup>[\*\*]</sup>

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé<sup>[\*]</sup>

Dem „catalyst tailoring“ durch systematische Ligandenvariation kommt für die homogene Katalyse an Übergangsmetall-Zentren wachsende Bedeutung zu<sup>[11]</sup>. Im Prinzip erscheint dies auch für heterogene Katalysatoren möglich. Wir berichteten vor kurzem über den Einfluß titanhaltiger Liganden auf Molybdänoxid-Katalysatoren für die Olefin-Metathese<sup>[2]</sup>. Im folgenden befassen wir uns nun mit der Modifizierung des bei der heterogenen Äthylen-Polymerisation gebräuchlichen Phillips-Katalysators, Chromoxid auf  $\text{SiO}_2$ -Träger, und ihrer Interpretation durch Ligandeneinfluß.

Das Molekulargewicht von auf diese Weise erzeugtem Polyäthylen hängt von den relativen Geschwindigkeiten der Prozesse für Kettenwachstum (Geschwindigkeitskonstante  $k_p$ ) und Kettenübertragung ( $\beta$ -Wasserstofftransfer; Geschwindigkeitskonstante  $k_t$ ) ab:



[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé

Monsanto Research S. A.  
CH-8050 Zürich, Eggibühlstraße 36 (Schweiz)

[\*\*] Wir danken Fr. E. Arnold und Herrn H. Kull für ihre Mitarbeit bei den Experimenten.

$(\text{P})_n$  bedeutet eine Polyäthylenkette aus  $n$  Monomericinheiten.

Die zweite Reaktion wird durch Erhöhung der Elektronenaffinität des Metall-Zentrums begünstigt<sup>[3]</sup> und sollte im allgemeinen durch die Wahl geeigneter Liganden beeinflußbar sein.

Die Aktivität heterogener<sup>[4]</sup> und homogener<sup>[5]</sup> Chrom-Katalysatoren wird auf  $\text{Cr}^{II}$  zurückgeführt. In diesem Oxidationszustand weist das Cr-Zentrum nur geringe Acidität auf (Polymere mit hohem Molekulargewicht). Bei homogenen Systemen läßt sich durch Variation der Acidität der Alkylaluminium-Komponente der aktiven Spezies eine Veränderung der Molekulargewichtsverteilung im polymeren Produkt erreichen<sup>[3]</sup>. Im Falle eines heterogenen Katalysators sollten analog stark acide Liganden am Cr-Zentrum zu einer Verringerung des Polymerisationsgrades führen. Wegen der drastischen Bedingungen bei der Aktivierung und Regenerierung des Katalysatormaterials kommen dafür allerdings nur Metalloxide in Frage:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  erwiesen sich – in dieser Reihenfolge – zunehmend – als wirksam (vgl. Tabelle 1).

Wir imprägnierten  $\text{SiO}_2$  (Korndurchmesser 0.2–0.5 mm) mit wäßrigen Lösungen von  $\text{CrO}_3$  und/oder Ammoniummolybdat. Nach Abtrennung überschüssiger Flüssigkeit ließen wir die Katalysatoren trocknen und oxidierten sie bei 500 °C im  $\text{O}_2$ -Strom. Vor Gebrauch wurden sie mit CO aktiviert (500 °C, 3 h). Als Reaktor diente ein Pyrex-Rohr (60 cm lang, 2 cm weit).

Tabelle 1 macht die Wirkung der Modifizierung des Katalysators auf das Molekulargewicht des Produkts deutlich: In Abwesenheit von Mo werden Hochpolymere gebildet,

Tabelle 1. Einfluß von Molybdänzusatz auf den Chromoxid-Katalysator ( $\text{SiO}_2$  als Träger). Substrat: Äthylen;  $T = 300^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Cr}] = 1 \cdot 10^{-3}$  g-Atom/g Katalysator.

v [a]	Mo/Cr	Umsatz [%]	Produktverteilung [%]				
			$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	Polymere + Crackprodukte
0.65	0	54.7	—	4.4	—	0.5	95.1
	1	25.8	57.3	31.4	6.6	4.7	—
	3	22.0	75.0	20.0	3.6	1.4	—
1.3	0	56.3	—	6.6	—	1.0	92.4
	1	21.5	49.8	37.2	7.0	6.0	—
	3	18.7	75.9	18.2	4.3	1.6	—

[a] Strömungsgeschwindigkeit v [mol  $\text{C}_2\text{H}_4$ /(min  $\times$  g-Atom Cr)].

die zum großen Teil unter den Reaktionsbedingungen Crackung zu stark verzweigten, weitgehend gesättigten, flüssigen Oligomeren ( $\text{MG} \approx 250$ –300) erfahren. Addition von Mo hingegen verwandelt den Phillips-Katalysator in einen Oligomerisations-Katalysator. Die wachsenden Ketten verlassen das katalytische Zentrum nach zwei bis drei Wachstumsschritten als Buten oder Hexen; Octen wurde nur in Spuren, höhere Oligomere überhaupt nicht gefunden. Den Daten ist auch zu entnehmen, daß der Mo-Zusatz eine zweifache Funktion ausübt: Neben der drastischen Herabsetzung der Kettenlänge beobachtet man die für Molybdän-Katalysatoren typische Olefin-Metathese. Es entstehen Oligomere mit ungerader Zahl an C-Atomen, besonders  $\text{C}_3$ , deren Anteil mit dem Verhältnis Mo/Cr zunimmt.

Bei niedrigerer Temperatur und/oder geringerer Strömungsgeschwindigkeit ergeben die modifizierten Katalysa-