

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  $[\pi 2_s + \pi 2_s + \pi 2_s]$ -Typ formuliert; der Vierzentrenübergangszustand (Sesselform), der aus Orbital-symmetrie-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,l-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>

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.

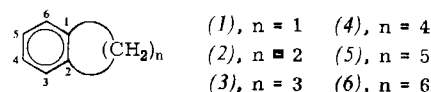


Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen [a] und unmittelbare <sup>13</sup>C,H-Kopplungskonstanten [b] für Benzocycloalkene.

|     | $\delta(1,2)$ | $\delta(3,6)$ | $\delta(4,5)$ | $\delta(\alpha\text{-CH}_2)$ | $\delta(\beta\text{-CH}_2)$ | $\delta(\gamma\text{-CH}_2)$ | $^1J(3,H)$ | $^1J(4,H)$ | $^1J(\alpha,H)$ |
|-----|---------------|---------------|---------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------|------------|-----------------|
| (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 CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub> (3:1); exp. Fehler  $\pm 0.1$  ppm.

[b] In Hz; maximaler exp. Fehler  $\pm 1.3$  Hz; Berechnungen für AA'BB'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 verschieden substituierter Verbindungen (5), (6) weiter untersucht werden.

Eingegangen am 12. Juni 1973 [Z 869]

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

[2] H. A. Staab u. F. Vögtle, 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. Prause, 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 Orbital-symmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 150, einschließlich Anmerkung [206]; W. v. 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-Phenylen-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, Zulpicher 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 Cyclopropan, -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. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 85, 261 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 243 (1973).

[2] H. Günther, H. Schmickler, 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. Schmickler u. G. Jikeli, *J. Magn. Resonance*, im Druck.

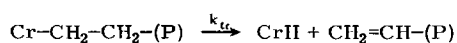
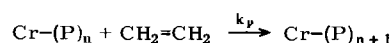
[6] P. v. R. Schleyer, J. E. Williams u. K. R. Blanchard, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2377 (1970).

## 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>[1]</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  $k_{tr}$ ) ab:



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

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

(P)<sub>n</sub> bedeutet eine Polyäthylenkette aus n Monomereinheiten.

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  $\text{Cr}^{\text{II}}$  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°C;  $[\text{Cr}] = 1 \cdot 10^{-3}$  g-Atom/g Katalysator.

| v [a] | Mo/Cr | Umsatz [%] | Produktverteilung [%] |                |                |                |                          |
|-------|-------|------------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------|
|       |       |            | C <sub>3</sub>        | C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> | 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 × g-Atom Cr)].

die zum großen Teil unter den Reaktionsbedingungen Crackung zu stark verzweigten, weitgehend gesättigten, flüssigen Oligomeren (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-