

(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 CH_2 -Gruppe in Cyclopropen-, -buten und -penten^[6] 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^[3a] der Cycloalkane bis zum Cycloheptan. Die gegenwärtige Theorie der chemischen Verschiebung des ^{13}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 ^1H -Breitbandentkopplung bei 22.63 MHz aufgenommen; Gerät Bruker HX-90. Die Zuordnungen der ^{13}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.

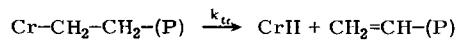
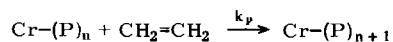
[6] P. v. R. Schleyer, J. E. Williams u. K. R. Blanchard, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2377 (1970).

Liganden-Einflüsse bei der heterogenen Katalyse der Äthylen-Polymerisation: Modifizierung des Phillips-Katalysators^[**]

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé^[*]

Dem „catalyst tailoring“ durch systematische Ligandenvariation kommt für die homogene Katalyse an Übergangsmetall-Zentren wachsende Bedeutung zu^[1]. 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^[2]. Im folgenden befassen wir uns nun mit der Modifizierung des bei der heterogenen Äthylen-Polymerisation gebräuchlichen Phillips-Katalysators, Chromoxid auf 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 (β -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^[3] und sollte im allgemeinen durch die Wahl geeigneter Liganden beeinflußbar sein.

Die Aktivität heterogener^[4] und homogener^[5] Chrom-Katalysatoren wird auf 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^[3]. 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: ZnO , WO_3 und MoO_3 erwiesen sich – in dieser Reihenfolge – zunehmend – als wirksam (vgl. Tabelle 1).

Wir imprägnierten SiO_2 (Korndurchmesser 0.2–0.5 mm) mit wäßrigen Lösungen von CrO_3 und/oder Ammonium-molybdat. Nach Abtrennung überschüssiger Flüssigkeit ließen wir die Katalysatoren trocknen und oxidierten sie bei 500 °C im 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 (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 [%]				
			C_3	C_4	C_5	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 C_2H_4 /(min × 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 C_3 , deren Anteil mit dem Verhältnis Mo/Cr zunimmt.

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

toren neben den oligomeren auch polymere sowie Crackprodukte. Dies gilt auch für Mo/Cr < 1. Hervorzuheben bleibt, daß MoO₃ allein (auf SiO₂) praktisch inaktiv ist ($\leq 0.3\%$ Umwandlung in Buten unter den Reaktionsbedingungen von Tabelle 1).

Aus magnetischen Messungen erhielten wir Informationen über die aktive Spezies. Die aus Suszeptibilitätsdaten berechneten magnetischen Momente zeigt Tabelle 2: Die Werte in gleicher Zeile gehören zu verschiedenen Katalysa-

Tabelle 2. Magnetische Momente der Metallocid-Katalysatoren. [Cr] = [Mo] = 1 · 10⁻³ g-Atom/g Katalysator; T = 21 °C; Reduktion mit CO, 500 °C, 3 h.

Metallocid	μ_{eff} [μ_B]
Cr	3.92
Mo	1.03
Cr + Mo [a]	3.92
	4.08

[a] Berechnet für Cr.

tor-Präparaten (Oxidations-Reduktions-Zyklus) und demonstrieren ihre Reproduzierbarkeit. MoO₃ allein wird unter den Aktivierungsbedingungen nur partiell reduziert (30–50% Reduktion zu Mo^{VI}, ein ungepaartes Elektron). In Gegenwart von Chrom ist der reduzierte Anteil noch viel kleiner, da das magnetische Moment des „bimetalлического“ Katalysators praktisch dem des reinen Cr-Katalysators entspricht.

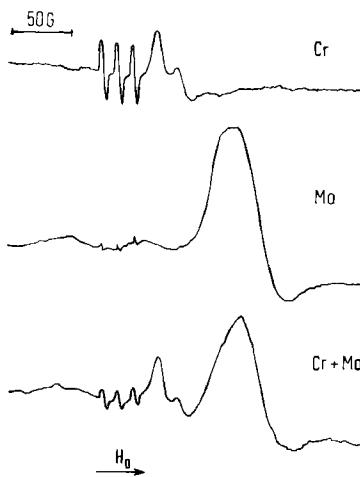
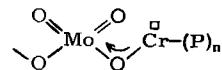


Abb. 1. ESR-Signale der Metallocid-Katalysatoren auf SiO₂-Träger nach Einwirkung von CO. T = 20 °C; Triplett-Signal: Fremy-Salz.

ESR-spektroskopisch ist sowohl im bimetalлического System als auch im Mo-System paramagnetische Mo-Spezies zu beobachten (Abb. 1). Der Cr-Katalysator zeigt ein schwaches Signal, wahrscheinlich von Spuren von Cr^{III}, das unverändert auch im Spektrum des bimetalлического Katalysators erscheint (Cr^{II} gibt bei Raumtemperatur kein Signal).

Das Signal des reinen Mo-Systems unterscheidet sich jedoch in der Linienform signifikant vom Mo-Signal des bimetalлического Katalysators. Wir interpretieren dies mit einer Wechselwirkung zwischen Molybdän und Chrom. Obwohl natürlich nur der reduzierte Molybdänanteil ESR-spektroskopisch erfaßt wird, erscheint eine vergleichbare Wechselwirkung auch für Mo^{VI} plausibel.

Aus unseren Befunden geht also hervor, daß die aktive Spezies des modifizierten Katalysators durch eine Wechselwirkung zwischen Chrom (als Cr^{II}) und Molybdän (überwiegend als Mo^{VI}) charakterisiert werden kann (optimales Verhältnis [Mo]/[Cr] ≈ 1). Wir schlagen dafür die Struktur



vor, worin \square eine freie Koordinationsstelle des Chroms symbolisiert, welche es zur Addition des Olefins befähigt. Eine Verminderung der Elektronendichte am Cr-Zentrum durch z. B. das acide Molybdänoxid macht nicht nur die veränderte Molekulargewichtsverteilung im Polymerisationsprodukt, sondern auch die Verringerung des Gesamtumsatzes verständlich (Tabelle 1). Der zuletzt genannte Effekt – eine Folge der relativen Stabilisierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung – ist aus der homogenen Katalyse bereits bekannt^[3, 5].

Eingegangen am 14. Mai 1973 [Z 849]

- [1] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 83, 121 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 105 (1971); und zit. Lit.
- [2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 85, 148 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 153 (1973).
- [3] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Advan. Polym. Sci. 6, 421 (1969).
- [4] H. L. Krauss, Prepr. 5th. Int. Congr. Catalysis, Palm Beach, Florida, 1972.
- [5] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 83, 782 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 776 (1971).

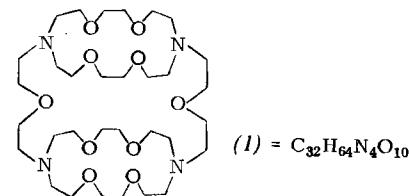
Neue Kryptate mit tricyclischen Liganden: Kristallstruktur von C₃₂H₆₄N₄O₁₀ · 2 NaJ

Von Michel Mellinger, Jean Fischer und Raymond Weiss^[*]

Der Makrotricyclus (1) bildet in Lösung Einschlußkomplexe vom Typ der [3]-Kryptate, z. B. mit Natriumjodid den 1:2-Komplex (1) · 2 NaJ^[1].

Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/c mit $a = 8.726(4)$, $b = 10.114(7)$, $c = 24.422(11)$ Å; $\beta = 103.89(4)$ °; $d_{\text{exp}} = 1.52 \pm 0.05$, $d_{\text{ber}} = 1.530$ g/cm³; Z = 2.

Die Intensitäten der Röntgen-Reflexe wurden an einem kugelförmigen Kristall von 0.3 mm Durchmesser mit MoK_α-Strahlung auf einem Picker-FACS(I)-Einkristalldiffraktometer gemessen. 2304 unabhängige Reflexe mit $\sigma(I)/I < 3\sigma$ wurden für die Strukturanalyse benutzt. Der R-Wert beträgt zur Zeit 0.069.



[*] Prof. Dr. R. Weiss, M. Mellinger und Dr. J. Fischer
Institut de Chimie, Laboratoire de Cristallochimie associé au
C.N.R.S.
Université Louis Pasteur
F-67008 Strasbourg, B. P. 296/R8 (Frankreich)