

(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.

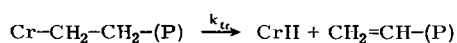
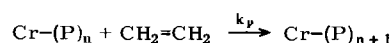
[6] P. v. R. Schleyer, J. E. Williams u. K. R. Blanchard, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2377 (1970).

## 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 polymere 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  $\times$  g-Atom Cr)].

die zum großen Teil unter den Reaktionsbedingungen Cracking 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-

toren neben den oligomeren auch polymere sowie Crackprodukte. Dies gilt auch für Mo/Cr < 1. Hervorzuheben bleibt, daß MoO<sub>3</sub> allein (auf SiO<sub>2</sub>) praktisch inaktiv ist (≤ 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 Metalloxid-Katalysatoren. [Cr] = [Mo] = 1 · 10<sup>-3</sup> g-Atom/g Katalysator; T = 21 °C; Reduktion mit CO, 500 °C, 3 h.

Metalloxid	$\mu_{\text{eff}}$ [ $\mu_B$ ]	
Cr	3.92	3.97
Mo	1.03	1.27
Cr + Mo [a]	3.92	4.08

[a] Berechnet für Cr.

tor-Präparaten (Oxidations-Reduktions-Zyklus) und demonstrieren ihre Reproduzierbarkeit. MoO<sub>3</sub> allein wird unter den Aktivierungsbedingungen nur partiell reduziert (30–50 % Reduktion zu Mo<sup>V</sup>, ein ungepaartes Elektron). In Gegenwart von Chrom ist der reduzierte Anteil noch viel kleiner, da das magnetische Moment des „bimetallischen“ Katalysators praktisch dem des reinen Cr-Katalysators entspricht.

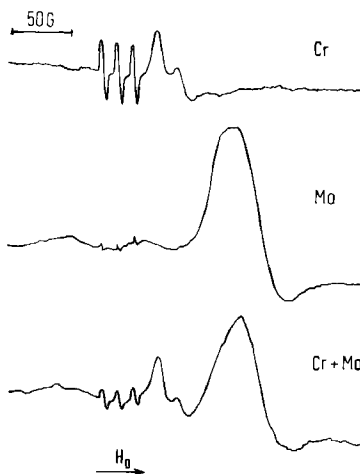
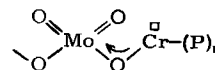


Abb. 1. ESR-Signale der Metalloxid-Katalysatoren auf SiO<sub>2</sub>-Träger nach Einwirkung von CO. T = 20 °C; Triplett-Signal: Fremy-Salz.

ESR-spektroskopisch ist sowohl im bimetallichen 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<sup>III</sup>, das unverändert auch im Spektrum des bimetallichen Katalysators erscheint (Cr<sup>II</sup> gibt bei Raumtemperatur kein Signal).

Das Signal des reinen Mo-Systems unterscheidet sich jedoch in der Linienform signifikant vom Mo-Signal des bimetallichen 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<sup>VI</sup> plausibel.

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



vor, worin □ 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 zuletztgenannte Effekt – eine Folge der relativen Stabilisierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung – ist aus der homogenen Katalyse bereits bekannt<sup>[3, 5]</sup>.

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).

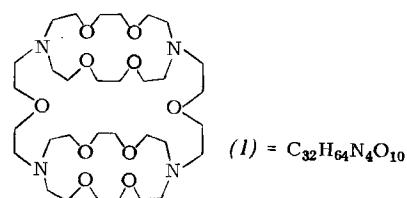
## Neue Kryptate mit tricyclischen Liganden: Kristallstruktur von C<sub>32</sub>H<sub>64</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> · 2 NaJ

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<sup>[1]</sup>.

Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit a = 8.726(4), b = 10.114(7), c = 24.422(11) Å; β = 103.89(4)°; d<sub>exp</sub> = 1.52 ± 0.05, d<sub>ber</sub> = 1.530 g/cm<sup>3</sup>; Z = 2.

Die Intensitäten der Röntgen-Reflexe wurden an einem kugelförmigen Kristall von 0.3 mm Durchmesser mit MoKα-Strahlung auf einem Picker-FACS(I)-Einkristalldiffraktometer gemessen. 2304 unabhängige Reflexe mit σ(I)/I < 3σ 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 Cristalochimie associé au C.N.R.S.  
Université Louis Pasteur  
F-67008 Strasbourg, B. P. 296/R8 (Frankreich)