

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 (≤ 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 · 10⁻³ g-Atom/g Katalysator; T = 21 °C; Reduktion mit CO, 500 °C, 3 h.

Metalloxid	μ_{eff} [μ_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. MoO₃ allein wird unter den Aktivierungsbedingungen nur partiell reduziert (30–50 % Reduktion zu Mo^V, 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.

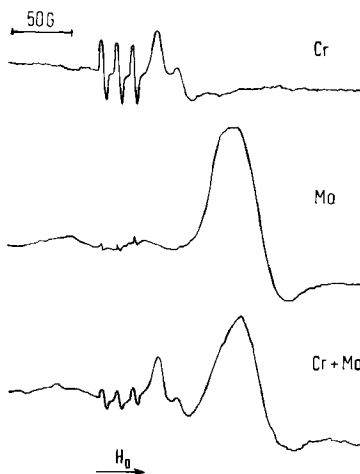
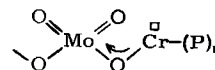


Abb. 1. ESR-Signale der Metalloxid-Katalysatoren auf SiO₂-Träger nach Einwirkung von CO. T = 20 °C; Triplett-Signal: Fremy-Salz.

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^{III}, das unverändert auch im Spektrum des bimetallichen 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 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^{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 □ 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^[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).

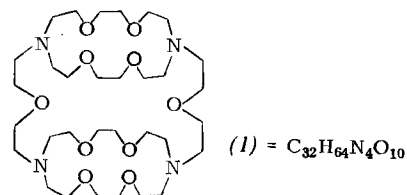
Neue Kryptate mit tricyclischen Liganden: Kristallstruktur von C₃₂H₆₄N₄O₁₀ · 2 NaJ

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; β = 103.89(4)°; d_{exp} = 1.52 ± 0.05, d_{ber} = 1.530 g/cm³; 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)

Abbildung 1 zeigt die Struktur des komplexen Dikations von (1)·2NaJ, das eine kristallographische Punktsymmetrie besitzt. Zwei Natrium-Ionen sind in den tricyclischen Liganden eingeschlossen, wobei jedes an zwei Stickstoffatome und fünf Sauerstoffatome von (1) gebunden ist.

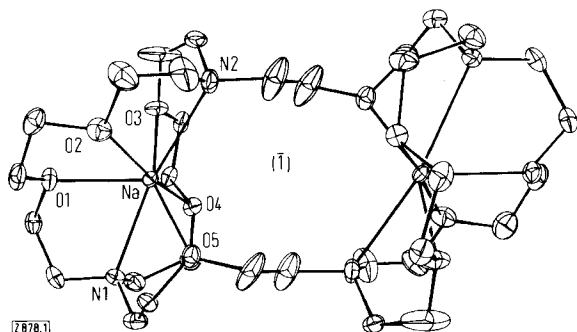


Abb. 1. Kristallstruktur des komplexen Dikations der Einschlußverbindung (1)·2NaJ.

Die Abstände von Na^+ zu N1 und N2 betragen 2.70(1) bzw. 2.71(1) Å, die zu O1, O2, O3, O4 und O5 variieren zwischen 2.39(1) und 2.48(1) Å. Ähnliche Werte wurden beim [2]-Kryptat (222)·NaJ gefunden sowie bei komplexen Natriumsalzen mit cyclischen Polyäthern^[2,3].

Die Jodid-Ionen befinden sich nicht mehr in Wechselwirkung mit den Natrium-Ionen; alle Abstände $\text{Na}^+ \cdots \text{J}^-$ sind größer als 5 Å. Die Distanz zwischen den beiden Natrium-Ionen in demselben Liganden ist 6.40 Å.

Die Strukturbestimmung bestätigt, daß der tricyclische Ligand (1) zwei Metallkationen einschließen kann. Seine beiden molekularen Hohlräume haben annähernd den gleichen Durchmesser wie der des bicyclischen Liganden (222) im [2]-Kryptat (222)·NaJ, welches eine hohe Stabilität aufweist^[2]. Die Stabilität der [3]-Kryptate bzw. die Selektivität der tricyclischen Liganden sind weniger ausgeprägt als bei den [2]-Kryptaten bzw. bicyclischen Liganden^[4]. Dies ist wahrscheinlich vor allem auf eine höhere Flexibilität der Tricyclen zurückzuführen.

Eingegangen am 22. Juni 1973 [Z 878]

[1] J. M. Lehn, J. Simon u. J. Wagner, *Angew. Chem.* 85, 622 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 579 (1973).

[2] D. Moras u. R. Weiss, *Acta Crystallogr. B* 29, 396 (1973).

[3] M. A. Bush u. M. R. Truter, *J. C. S. Perkin II* 1972, 341.

[4] J. Cheney, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. M. E. Stubbs, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 1100.

Die Natur der aus Tricyclo[3.1.1.0^{2,4}]-heptan-6-yl- und Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]-heptan-4-yl-Derivaten erhaltenen Carbokationen^[**]

Von S. Masamune, M. Sakai, A. V. Kemp-Jones, H. Ona, A. Venot und T. Nakashima^[*]

Die erfolgreiche Erzeugung des strukturell einzigartigen Carbokations (1) mit C_{4v} -Symmetrie aus dem Homotetra-

[*] Prof. Dr. S. Masamune, Dr. M. Sakai, Dr. A. V. Kemp-Jones, H. Ona, Dr. A. Venot und Dr. T. Nakashima
Department of Chemistry, University of Alberta
Edmonton, Alberta (Canada)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada unterstützt.

hedran-System (2)^[1] ließ annehmen, daß die Solvolysen von *exo-anti*-Tricyclo[3.1.1.0^{2,4}]heptan-6-yl-*p*-nitrobenzoat (3a)^[2] über eine ionische Spezies (4a) mit C_{2v} -Symmetrie – ein Bis-Homologes von (1) – oder ein äquivalentes System verlaufen könnte. Diese Annahme wurde nunmehr bestätigt; wir berichten hier über die bemerkenswerten Eigenschaften des Carbokations.

Das 2,4-Dideuterio-Derivat (3b) wurde nach einer modifizierten älteren Vorschrift^[2,3] in weit höherer Gesamtausbeute als früher dargestellt. So bewirkte die Behandlung des Dimethylesters (10a) mit Natriummethanolat in CH_3OD und Hydrolyse mit D_2O (NaOD) die Inkorporation von 1.8 Deuteriumatomen pro Molekül; das erhaltene (10b) ließ sich durch Acetylierung und Kolbe-Elektrolyse ohne Deuteriumverlust in das Dideuteriobicyclo[2.2.0]hexen-Derivat (11a) überführen^[4]. Die Solvolysen des Trifluormethansulfonats (11b) in Essigsäure verlief bei Raumtemperatur ($\tau_{1/2} = \text{ca. } 45 \text{ min}$) glatt und nahezu quantitativ zu Bicyclo[2.1.1]hexen-5-ylacetat (1.8 D) (12), das unter den Solvolysenbedingungen nicht zerfiel, so daß das Problem der leichten 1,3-sigmatropen Umwandlung von (12)^[3] jetzt gelöst ist. Die Überführung von (12) in (3b) (1.8 D) gelingt wie früher beschrieben.

Das *p*-Nitrobenzoat (3b) ergibt bei der Solvolysen in 60-proz. wäßrigem Dioxan *endo*-Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan-4-ol (5a) (Ausb. ca. 70 %) und das entsprechende *p*-Nitrobenzoat (5b) (ca. 20 %). Die ^1H -NMR-Analyse zeigt, daß C-4 in beiden Produkten nur mit 0.45 statt 0.9 D substituiert ist^[5]; ferner steht das ^{13}C -NMR-Spektrum von (5a) im Einklang mit einer vollständigen Gleichverteilung des Deuteriums zwischen C-2, C-4, C-5 und C-7 [$\delta_{\text{TMS}}(\text{CDCl}_3)$: 24.2, 78.4, 42.4 bzw. 19.4]^[6]. Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß die Solvolysen von (3a) über das intermediäre Kation (4a) verläuft, oder daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen den niedriger-symmetrischen (C_s) Kationen (4b) und (4c) vor der Anlagerung des Lösungsmittels abgeschlossen ist. Außerdem ist dieses Kation (bzw. diese Kationen) sehr wahrscheinlich für die bei der Acetolysen des Tosylats (5c)^[7] beobachtete Deuteriumverteilung verantwortlich.

Um weiteren Einblick in die Natur der Kationen (4a) oder (4b) und (4c) zu gewinnen, haben wir die langlebige ionische Spezies aus (3c), (3d), (5d) und (5e)^[8] in superaciden Medien erzeugt. Lösungen von (3c) und (5d) in $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ (1:5) wiesen bei -110°C gleiche ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektren auf^[9]. Die Intensität der Signale sowie die Off-Resonanz-Spektren gestatteten eine einfache Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale [$\delta_{\text{TMS}} = 39.38$ (C-1), 8.09 (C-2), -17.15 ppm (C-7)]^[10]. Das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum, das mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum im Einklang steht, zeigt drei recht breite Signale bei $\tau = 5.89$, 7.46 und 8.37 ppm (4:2:3); das Signal des apikalen 7-H^[10] überlappt mit dem von 2-H (5-H). (Die Signalverbreiterung ist z.T. durch die Viskosität der Lösung bedingt.) Bei (3d) und (5e) ist die Intensität des Signals bei $\tau = 5.89$ auf 1/2 bzw. 3/4 herabgesetzt, so daß das Signal mit Sicherheit 1-H, 3-H, 4-H und 6-H zugeordnet werden kann.

Beim Verdünnen der superaciden Lösungen von (3c) und (5d) mit Methanol, das überschüssiges Natriummethanolat oder -carbonat enthält, bei -78°C entsteht in über 80-proz. Ausbeute (5f) als einziges isolierbares Produkt. Daher formulieren wir das bei -100°C beobachtete Kation als (4a); dabei sind die Beschränkungen der NMR-Zeitskala berücksichtigt. Das Kation ist thermisch labil; beim Erwärmen seiner Lösung auf -80°C tritt eine irreversible Umlagerung ein, die sich durch einen neuen Satz von NMR-Signalen [(TMS extern) ^1H -NMR: $\tau = 7.50$