

CH_3BH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{BH}_2$)^[1], kann zugleich als „reduktive Acylierung“ von Olefinen aufgefaßt werden.

Eingegangen am 24. Mai,
ergänzt am 28. Juli 1983 [Z 394]

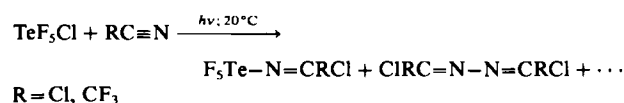
- [1] H. J. Bestmann, K. Süß, T. Röder, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1038.
[2] B. A. Carlson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6876; H. C. Brown, B. A. Carlson, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2422.
[3] Vgl. dazu S. U. Kulkarni, H. D. Lee, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4542; G. Zweifel, N. R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5919.
[4] Eine analoge Disproportionierung wurde für Chlor(thexyl)boran beschrieben: H. C. Brown, J. A. Sikorski, S. U. Kulkarni, H. D. Lee, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4540.
[5] 15d (6-Methyl-3-octanon), 15e (3-Decanon) und 15f (3-Tetradecanon) gehören zu den Alarmpheromonen, die von Ameisen bei Störungen im Nestbereich freigesetzt werden. So konnten 15d bei sieben von zehn untersuchten *Myrmica*-Arten, 15e bei deren Untergattung *Mamica* und 15f bei einer *Lasius*-Art als Komponenten im Alarmpheromon-Komplex nachgewiesen werden: E. Priesner, *Fortschr. Zool.* 22 (1973) 49.

Ein neuer Syntheseweg zu Tellur-Stickstoff-Verbindungen**

Von Joseph S. Thrasher und Konrad Seppelt*

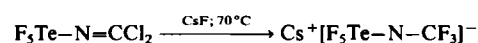
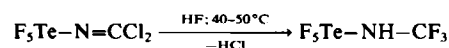
Im Gegensatz zur umfangreichen Chemie von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen ist über entsprechende Derivate des Tellurs wenig bekannt. Durch Substitution eines F-Atoms wurden aus TeF_6 Verbindungen wie z. B. $\text{H}_2\text{N}-\text{TeF}_5$ erhalten^[1]. Die Variationsmöglichkeiten dieser Synthesemethode scheinen ausgeschöpft.

Wir haben jetzt gefunden, daß TeF_5Cl photolytisch an Nitrile addiert werden kann, wobei die TeF_5 -Gruppe intakt bleibt.



$\text{F}_5\text{Te}-\text{N}=\text{CCl}_2$, Pentafluorotellur-isocyanidchlorid, ist bei Normalbedingungen eine farblose Flüssigkeit (Ausbeute 32%); das Nebenprodukt (9%) $\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CCl}_2$ ^[2] entsteht wahrscheinlich durch Zersetzung von $\text{F}_5\text{Te}-\text{N}=\text{CCl}_2$. Wie auch bei der Reaktion mit Trifluoracetonitril ließ sich eine Bildung von Te_2F_{10} nicht nachweisen. Hingegen wird S_2F_{10} bei analogen Reaktionen von SF_5Cl beobachtet^[3]. Statt Te_2F_{10} treten TeF_6 und TeF_4 auf.

Die Umsetzung von $\text{F}_5\text{Te}-\text{N}=\text{CCl}_2$ mit HF im Überschuß ergibt das Amin $\text{F}_5\text{Te}-\text{NH}-\text{CF}_3$ als farblose Flüssigkeit (Ausbeute 90%). Das Anion $[\text{F}_5\text{Te}-\text{N}-\text{CF}_3]^-$ kann direkt aus $\text{F}_5\text{Te}-\text{N}=\text{CCl}_2$ und CsF erzeugt werden; das kristalline Caesiumsalz ist in Acetonitril löslich.

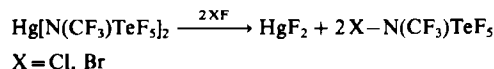
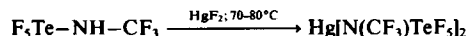


[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. J. S. Thrasher
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33

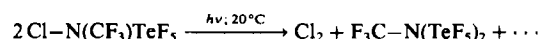
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

$\text{F}_5\text{Te}-\text{N}=\text{CF}_2$ entsteht in 35% Ausbeute durch Pyrolyse des aus $\text{F}_5\text{Te}-\text{NH}-\text{CF}_3$ und JF erhältlichen Salzes. Die neue Verbindung isomerisiert nicht zu $\text{F}_4\text{Te}=\text{N}-\text{CF}_3$, die entsprechende Schwefelverbindung lagert sich hingegen um^[3]. Dieses Verhalten bestätigt die Unfähigkeit von Te^{VI} , Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 zu bilden^[4].

Über das farblose, kristalline, sublimierbare Quecksilberderivat $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)\text{TeF}_5]_2$ lassen sich tellurierte N-Halogenamine gewinnen:



Sowohl das Chlor- als auch das Bromamin sind bemerkenswert stabil. Aber UV-Licht bewirkt Zersetzung, die unter anderem zur ersten Verbindung mit zwei an dasselbe Stickstoffatom geknüpften Telluratomen führte.



Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden identifiziert. Insbesondere die ^{19}F -NMR-Spektren zeigen in allen Fällen das für die TeF_5 -Gruppe typische AB_4 -Muster mit ^{125}Te -Satelliten.

Die analogen Reaktionen mit SeF_5Cl ergaben keinerlei Hinweise auf $\text{F}_5\text{Se}-\text{N}$ -Verbindungen. Daher bleibt dieser Teil einer Selen-Stickstoff-Chemie weiterhin im Dunkeln.

Eingegangen am 31. Mai 1983 [Z 404]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1106-1119

- [1] K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2837; H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz, K. Seppelt, *ibid.*, im Druck.
[2] J. T. Hackmann, W. P. Tromper, DOS 2037 612 (1972).
[3] C. W. Tullock, D. D. Coffman, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 357.
[4] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 186.

Fourier-Transform-Ferninfrarot(FT-FIR)-Spektroskopie an Silberatomen und Silberclustern in Zeolith NaY**

Von Geoffrey A. Ozin*, Mark D. Baker und J. Mark Parnis

In Zeolith-Käfigen stabilisierte Metallcluster interessieren als Heterogenkatalysatoren^[1]. Nach kristallographischen Befunden werden Silberatome sowie Silbercluster in Zeolithen unter regelmäßiger Anordnung eingelagert – ähnlich wie ligandenfreie Metallcluster in Edelgasmatrices – was zu detaillierten spektroskopischen Vergleichen herausfordert, um die Einflüsse von Träger, Metallaggregationsgrad und Clusterstruktur auf katalytische Reaktionen besser verstehen zu lernen^[18-20].

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, Dr. M. D. Baker, J. M. Parnis
Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada's Operating, Major Equipment and Strategic Energy Programmes sowie vom Connaught Fund der University of Toronto unterstützt. J. M. P. dankt für ein NSERC-Stipendium. K. Molnar und T. Higson danken wir für ihre Hilfe bei der Konstruktion der FIR-Meßzelle.

Wir haben jetzt FT-FIR-Spektren (400 bis 30 cm^{-1}) von Zeolith NaY vor und nach Einlagerung von Ag-Atomen bei Raumtemperatur gemessen (Fig. 2). Der vor dem Kationenaustausch bei 600°C dehydratisierte Zeolith zeigt ein Spektrum, das dem von Peuker et al.^[19] publizierten IR-Spektrum sehr ähnelt. Alle Banden unterhalb 200 cm^{-1} werden Schwingungen von Natriumionen auf unterschiedlichen Gerüstplätzen zugeordnet (Platz II bzw. I für das starke Doublett bei 190 und 156 cm^{-1} , Platz I' für die Bande bei 100 cm^{-1}).

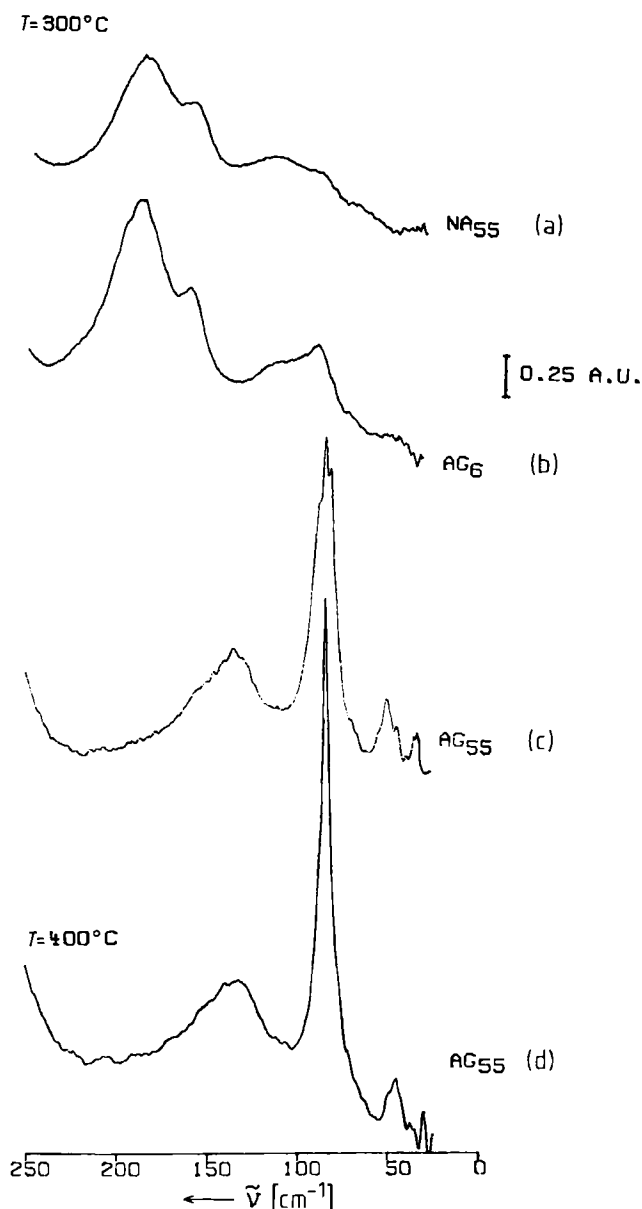


Fig. 2. FT-FIR-Spektren der Zeolithe Na₅₅Y (a), Ag₆Na₄₉Y (b) und Ag₅₅Y (c: bei 300°C , d: bei 400°C).

Wie Fig. 2 zeigt, treten im Verlauf des Na⁺-Austausches unterhalb 170 cm^{-1} neue Banden auf, die Schwingungsmoden von Silberspezies entsprechen. Nach Untersuchungen von Brodskii et al.^[18] an Zeolithen mit den Kationen Na⁺, K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ sind die Schwingungsfrequenzen für Ionen auf gleichen Plätzen proportional zu $m^{-1/2}R^{-3/2}$ (m =Masse, R =Radius des Kations). Wendet man diese empirische Beziehung für Ag⁺ auf den Gerüstplätzen I und II an, so sollte die Frequenzverschiebung beim Austausch Na⁺/Ag⁺ ungefähr 120 cm^{-1} betragen; die Ban-

den bei 60 und 30 cm^{-1} im Spektrum von Ag₅₅Y (Fig. 2c) lassen sich so plausibel zuordnen. Für die neuen Banden oberhalb 60 cm^{-1} kommen daher Schwingungen von Ag-Atomen oder Ag_n-Clustern in Frage.

Es ist bekannt^[23], daß beim Tempern von Zeolith Y mit partiellem Austausch Na⁺/Ag⁺ im Vakuum eine Autoreduktion und Aggregationsprozesse induziert werden, die zu positiv geladenen Silberclustern Ag₂⁺ (Gerüstplätze I und I') und Ag_n⁺ ($n=5-13$; α -Käfig) sowie auch zu Ag⁰ (Platz I) führen. Im Falle von Ag₆Na₄₉Y entstehen hauptsächlich Ag⁰ und Ag_n⁺, im Falle von Ag₅₅Y – also bei vollständigem Austausch – entsteht auch Ag₂⁺. Natürlich wird bei Ag₂⁺ das Schwingungsspektrum des zuerst auf Gerüstplatz I lokalisierten Ag⁰ durch die Anlagerung von Ag⁺ auf Gerüstplatz I' verändert. Wir ordnen die scharfe Mehrkomponentenbande bei 80 cm^{-1} Ag⁰ und Ag₂⁺ zu und die breite Bande bei ca. 130 cm^{-1} größeren Clustern im α -Käfig. Beim Tempern von Ag₅₅Y ($300 \rightarrow 400^\circ\text{C}$) wird die Bande bei 80 cm^{-1} schärfer, ihre Aufspaltung verschwindet. Dies läßt darauf schließen, daß die Bandenaufspaltung nicht von der lokalen Si/Al-Verteilung in der Umgebung von Platz I und I' herrührt und auch nicht von der ¹⁰⁷Ag/¹⁰⁹Ag-Isotopenverteilung. Vielmehr könnte die Multiplett-Struktur der Bande durch eine Störung der Ag⁰- oder Ag₂⁺-Käfigschwingungsmoden hervorgerufen werden, die von Kristallwasser im α - oder β -Käfig ausgeht (H₂O-Moleküle bei 300°C noch anwesend, bei 400°C abwesend).

Wie unsere IR-Studie von immobilisierten Metallatomen und -clustern in einem Zeolith-Träger verdeutlicht, gelingt es auf diese Weise, direkt Informationen über die Wechselwirkung solcher Spezies mit dem Träger zu erhalten. Die Kombination mit anderen spektroskopischen Methoden wird den Informationsgehalt sicherlich erhöhen.

Eingegangen am 6. Juni,
in veränderter Fassung am 9. August 1983 [Z 408]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1075–1087

- [7] R. A. Schoonheydt, L. J. Vandamme, P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Catal.* 43 (1976) 292.
- [18] I. A. Brodskii, S. P. Zhdanov, A. E. Stanevich, *Sov. Phys. Solid State* 15 (1974) 1771.
- [19] C. Peuker, D. Kunath, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 77 (1981) 2079.
- [20] W. M. Butler, C. L. Angell, W. McAllister, W. M. Risen, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 2061.
- [23] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75 (1979) 56.

Phosphan-induzierte, stufenweise Umlagerung eines Octadiendiyl-Palladiumkomplexes zu sieben- und neungliedrigen Metallacyclen**

Von Holger Michael Büch, Paul Binger*,
Reinhard Benn, Carl Krüger und Anna Ruffńska

Die durch stöchiometrische Reaktionen mit 1,3-Dienen erhaltenen Octadiendiyl-Metallkomplexe (1, 2) von Nickel und Palladium^[1] sind für das Verständnis der katalytischen Dimerisation dieser Diene von Bedeutung. Die Bis- σ -allyl-Komplexe 3–5 könnten die jeweils letzte Stufe vor der reduktiven Eliminierung zu den verschiedenen Cyclo-dimeren sein. Bisher ist nur ein zu 3 analoges Platinacyclo-

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Binger, Dr. H. M. Büch, Dr. R. Benn,
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. A. Ruffńska
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[**] 7. Mitteilung über Metallacycloalkane. – 6. Mitteilung: P. Binger, M. J. Doyle, R. Benn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1.