

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}).

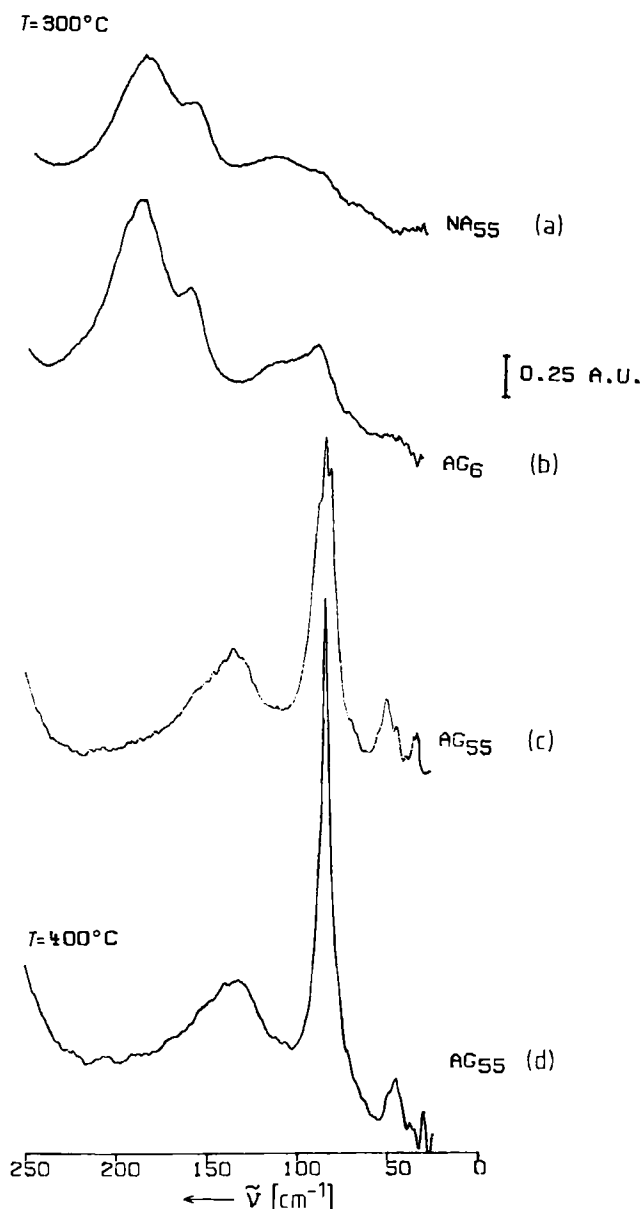


Fig. 2. FT-FIR-Spektren der Zeolithe Na₅₅Y (a), Ag₆Na₄₉Y (b) und Ag₅₅Y (c: bei 300°C , d: bei 400°C).

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**

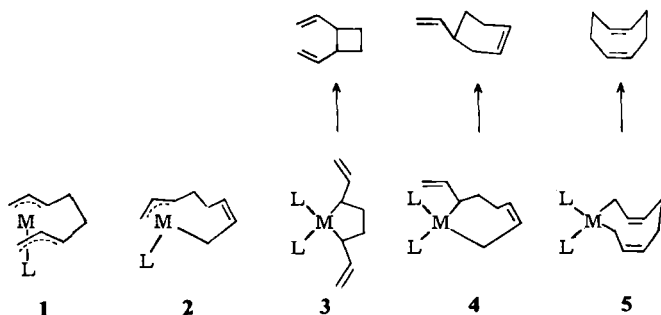
Von Holger Michael Büch, Paul Binger*,
Reinhard Benn, Carl Krüger und Anna Ruffńska

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

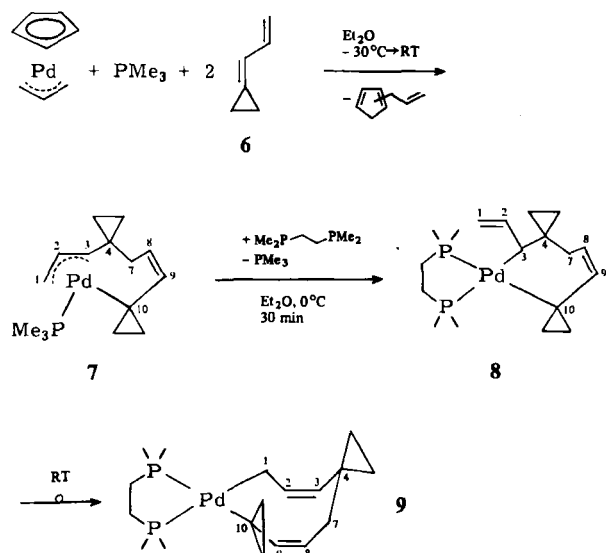
[**] 7. Mitteilung über Metallacycloalkane. – 6. Mitteilung: P. Binger, M. J. Doyle, R. Benn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1.

pentanderivat mit *trans*-Anordnung der Vinylgruppen isoliert und charakterisiert worden^[2].



Bei Untersuchungen^[3] katalytischer und stöchiometrischer Reaktionen des Allylidencyclopropan 6 gelang es uns, erstmals Metallacyclen vom Typ 4 und 5 zu isolieren und zu zeigen, daß unter Einwirkung eines weiteren Liganden aus der *syn*-π-Allyl-σ-allylform 2 über ein α-Vinyl-metallacyclohepten 4 das *cis,cis*-Metallacyclononadien 5 entstehen kann.

Die Umsetzung von dunkelrotem (η³-Allyl)(η⁵-cyclopentadienyl)palladium mit Trimethylphosphan und Allylidencyclopropan bei -30°C bis Raumtemperatur führt, unter Abspaltung von Allylcyclopentadien^[4], in 81% Ausbeute zum Octadiendiyl-Komplex 7 (gelbe Kristalle, Fp = 94.5°C).



7 wurde anhand spektroskopischer Daten identifiziert^[5]. Insbesondere ließen sich im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) die typischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster eines *syn*-substituierten π-Allylliganden und einer *cis*-Doppelbindung nachweisen; die exakte Konformation der C₈-Kette wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Fig. 1). Hervorzuheben ist, daß die Doppelbindung sich außerhalb der Pd-Koordinationsebene befindet und in Richtung C2 der π-Allylgruppe orientiert ist.

Setzt man 7 in Diethylether bei 0°C mit einem Äquivalent Ethylenbis(dimethylphosphan) um, so fallen nach wenigen Minuten in quantitativer Ausbeute nahezu farblose Mikrokristalle von 8 aus, die durch Filtration isoliert werden können. Bei Raumtemperatur lagert sich 8 in wenigen Stunden quantitativ und irreversibel zu 9 um (hellgelbe Nadeln, Fp = 128°C).

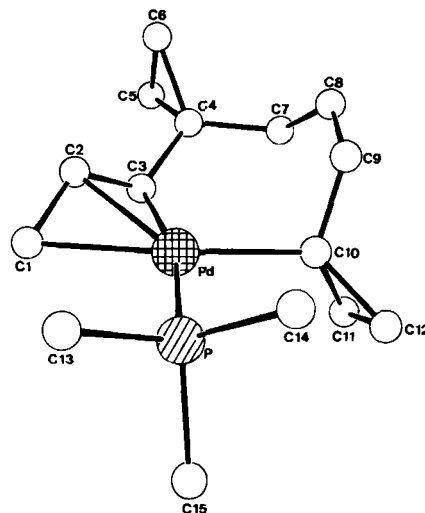


Fig. 1. Molekülstruktur von 7 im Kristall. Monoklin, $P2_1/n$, $a = 8.7279(7)$, $b = 17.236(2)$, $c = 11.3139(6)$ Å, $\beta = 110.409(6)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.425 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $R = 0.034$ (3977 beobachtete Reflexe, 154 verfeinerte Parameter). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Pd-P 2.265(1), Pd-C1 2.215(4), Pd-C2 2.179(3), Pd-C3 2.250(3), Pd-C10 2.094(3), C1-C2 1.414(5), C2-C3 1.399(4), C3-C4 1.488(4), C4-C7 1.539(5), C7-C8 1.491(5), C8-C9 1.333(5), C9-C10 1.470(4), P-Pd-C1 101.1(1), P-Pd-C10 96.7(1), C1-Pd-C3 66.9(1), C3-Pd-C10 95.1(1). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50538, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

8 und 9 wurden anhand ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert^[5]. In beiden Komplexen hat das Pd-Atom eine annähernd quadratisch-planare Umgebung, worauf aus den Kopplungskonstanten ² $J(\text{PC}_\alpha)$ geschlossen wird. Bei 8 sind eine unkomplexierte Vinylgruppe und eine *cis*-Doppelbindung nachzuweisen. Die Struktur des neungliedrigen Rings in 9 läßt sich aus den Tieftemperatur-NMR-Spektren ableiten und wurde röntgenographisch bestätigt (Fig. 2). Bei Temperaturerhöhung finden Konformationsänderungen statt: Infolge Inversion des neunglied-

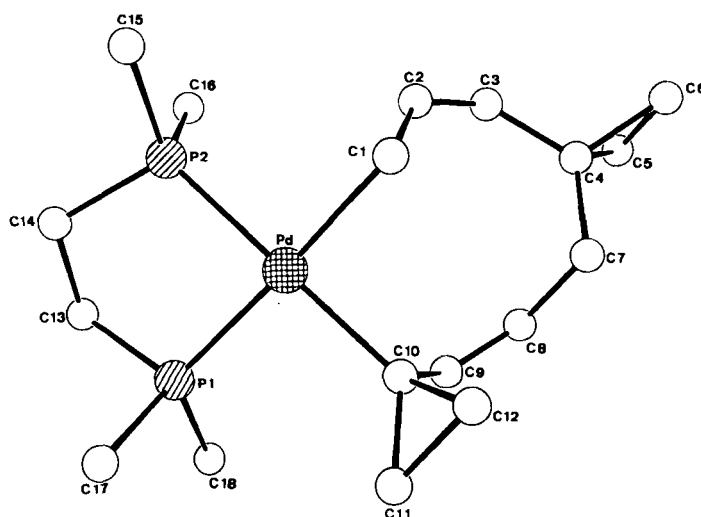


Fig. 2. Molekülstruktur von 9 im Kristall. Monoklin, $P2_1/c$, $a = 9.162(2)$, $b = 20.452(5)$, $c = 11.511(1)$ Å, $\beta = 111.65(1)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.379 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $R = 0.028$ (3734 beobachtete Reflexe, 190 verfeinerte Parameter). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Pd-P1 2.305(1), Pd-P2 2.303(1), P1-Pd-P2 84.6(1), Pd-C1 2.130(3), Pd-C10 2.101(3), C1-Pd-C10 87.3(1), C1-C2 1.477(4), C2-C3 1.335(5), C3-C4 1.491(5), C4-C7 1.518(5), C7-C8 1.506(5), C8-C9 1.335(5), C9-C10 1.486(4).

rigen Metallacyclus werden die Protonen an C1 und an C7 äquivalent; gleichzeitig kommt es zum Austausch von je zwei geminalen CH₃-Gruppen sowie der CH₂-Gruppen beider Dreiringe, während die C-Atome der Chelatbrücke inäquivalent bleiben (C1 und C10 behalten ihre P-Kopplungen).

Eingegangen am 8. Juni,
ergänzt am 27. Juli 1983 [Z 416]

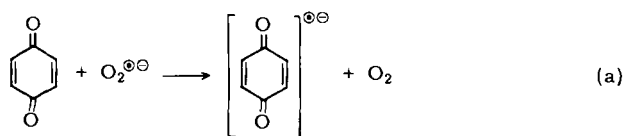
- [1] R. Bann, B. Büssemeier, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatschenko, G. Wilke, *Z. Naturforsch. B*, im Druck; A. Döhning, P. W. Jolly, R. Mynott, K.-P. Schick, G. Wilke, *ibid.* 36 (1981) 1198.
[2] G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1839.
[3] P. Binger, A. Germer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3325; H. M. Büch, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1982.
[4] H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 155 und zit. Lit.
[5] 7: ³¹P-NMR (32 MHz, [D₈]Toluol, T=193 K): δ = -15.1; ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]Toluol, T=300 K, Auszug): δ(C1)=56.20 (J_P=1.0), δ(C2)=115.86 (J_P=3.1), δ(C3)=80.09 (J_P=31.5), δ(C4)=17.92, δ(C7)=31.54, δ(C8)=114.61, δ(C9)=140.32, δ(C10)=13.72 (J_P=15.8 Hz); ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]Toluol, T=300 K, Auszug): δ(H1a)=3.06, δ(H1b)=2.30, δ(H2)=4.48 (³J_{H,2}=13.1), δ(H3)=3.09 (²J_{2,3}=12.3), δ(H8)=4.87, δ(H9)=6.08 (³J_{8,9}=9.8 Hz). - 8: ³¹P-NMR (32 MHz, [D₈]Toluol, T=193 K): δ = 20.6 und 17.7 (J_{PP}=13.1 Hz); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈]THF, T=193 K, Auszug): δ(C1)=99.46 (J_P=8.0), δ(C2)=148.08 (J_P=7.2), δ(C3)=38.66 (J_P=98.6 und 6.0), δ(C10)=14.75 (J_P=127.1 und 11.2 Hz); ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, T=193 K, Auszug): ³J_{1,2}=10.1 (cis) und 16.8 (trans), ³J_{8,9}=9.5 Hz (cis). - 9: ³¹P-NMR (32 MHz, [D₈]Toluol, T=300 K): δ = 14.2 und 12.1 (J_{PP}=11.6 Hz); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈]THF, T=193 K, Auszug): δ(C1)=25.70 (J_P=90.5 und 6.9), δ(C10)=19.10 (J_P=126.0 und 10.8 Hz); ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, T=193 K, Auszug): δ(H2)=5.44, δ(H3)=4.05 (³J_{2,3}=11.8 (cis)), δ(H8)=5.04, δ(H9)=5.64 (³J_{8,9}=10.4 Hz (cis)).

Die Effizienz der physikalischen Löschung von Singulett-Sauerstoff mit Benzochinon-Derivaten**

Von Ernst Gassmann, Titus A. Jenny und
André M. Braun*

Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag
gewidmet

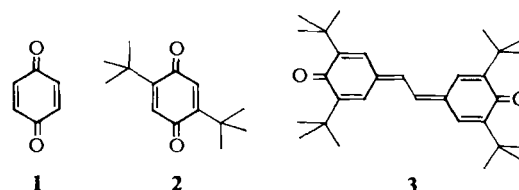
p-Benzochinon und einige Derivate werden von Hyperoxid („Superoxid“) leicht zu den entsprechenden Semichinon-Radikalanionen reduziert (a). Aufgrund der Absorption des Reduktionsprodukts im sichtbaren Spektralbereich eignet sich diese Reaktion sehr gut als Nachweis des Hyperoxids^[1].



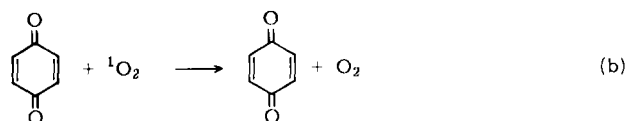
Bei der Ausarbeitung einer Analysenmethode zur parallelen Bestimmung von Singulett-Sauerstoff und Hyperoxid-Ion haben auch wir diese Reaktion angewendet^[1]. Durch Hydrophobisierung des zu reduzierenden Benzochinons ließ sich zeigen, daß solvatisierte Elektronen nur unter bestimmten experimentellen Bedingungen die hydro-

phile/hydrophobe Grenzfläche von mit ionischen oberflächenaktiven Verbindungen gebildeten Mikroemulsionen durchdringen können. Eine analoge Transferreaktion von O₂^{••} ist praktisch auszuschließen^[1].

Die parallele Analyse von Singulett-Sauerstoff und Hyperoxid-Ion erfordert, daß die hierzu verwendeten Reagentien physikalisch und chemisch spezifisch sind. Für die Benzochinone 1 und 2 bedeutet dies, daß ihre chemische Reaktivität und ihre Eigenschaft als physikalische Löscher



gegenüber Singulett-Sauerstoff zu vernachlässigen sein müssen. Experimentelle Bedingungen, unter welchen die erstgenannte Forderung erfüllt ist, haben wir bereits beschrieben^[1]; wir berichten nun über die Effizienz der durch *p*-Benzochinon 1 oder 2,5-Di-*tert*-butyl-*p*-benzochinon 2 verursachten physikalischen Löschung von Singulett-Sauerstoff (b).



Wird eine luftgesättigte Lösung von Tetraphenylporphyrin (5 · 10⁻⁵ M) in Tetrachlormethan mit monochromatischem Licht von λ = 546 nm (HgXe 1000 W, Monochromator) angeregt, so kann die Phosphoreszenz des erzeugten ¹Δ_g-O₂ bei 1270 nm gemessen^[2a] werden. Nach der Stern-Volmer-Gleichung (c) läßt sich aus Intensitätsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration eines zugegebenen Löschers das Produkt der Konstanten k_qτ berechnen.

$$I_0/I = 1 + k_q \tau [Q] \quad (\text{c})$$

I₀ bedeutet die Signalintensität von Lösungen ohne Löscher, I die von Lösungen mit Löscher, k_q die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der physikalischen Löschung (b) und τ die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs in CCl₄ (3 · 10⁻² s^[2b]). Für relativ große Löscherkonzentrationen [Q] werden Abweichungen von der nach Gleichung (c) geforderten Linearität beobachtet (Fig. 1). Unter der Annahme, daß bei diesen Konzentrationen zusätzlich eine statische Löschung berücksichtigt werden muß, gilt für I₀/I = f([Q]) Gleichung (d)^[3], wobei wir V als Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung von Sauerstoff und Löscher interpretieren.

$$(I_0/I) e^{-V[Q]} = 1 + k_q \tau [Q] \quad (\text{d})$$

Diese Konstante wird so gewählt, daß (d) im Bereich von [Q] eine lineare Funktion ergibt (V = 2 M⁻¹; Fig. 1). Die aus k_qτ berechnete Konstante k_q = 2900 M⁻¹ s⁻¹ für 1 ist um einen Faktor 10⁴ kleiner als der von Koka und Song publizierte Wert (3.4 · 10⁷ M⁻¹ s⁻¹)^[4a].

Zur Prüfung unserer Meßmethode haben wir die Konstante k_q eines physikalischen Löschers analoger chemischer Konstitution bestimmt, deren Wert im Bereich 10⁷–10⁸ M⁻¹ s⁻¹ liegt. Taimr und Prospisil fanden für das Bis-chinomethan 3 in Dichlormethan eine praktisch diffu-

[*] Priv.-Doz. Dr. A. M. Braun, E. Gassmann
Institut de Chimie Physique,
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Ecublens, CH-1015 Lausanne (Schweiz)

Dr. T. A. Jenny
Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2.027-0.81) unterstützt.