

Argon in 2 mL wasserfreiem Benzol gelöst. Die Lösung wurde 4 h auf 70 °C erhitzt und anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt, wobei ein gelbes Öl zurückblieb, das durch Säulenchromatographie (SiO_2 , $\text{EtOAc}/\text{Hexan} = 1/1$) gereinigt wurde. Man erhielt die Addukte in Form eines farblosen Öls mit einer Gesamtausbeute von 92% (287 mg, 0.92 mmol, $2\mathbf{a}/\mathbf{1a} = 95/5$). Die zwei Regioisomere (**2a** und **1a**) konnten nach präparativer Dünnenschichtchromatographie PTLC (Silicagel, Hexan/ $\text{EtOAc} = 2/3$, **2a**: 250 mg, 80% Ausbeute; **1a**: 11 mg, 4% Ausbeute) isoliert werden.

2a: Farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.77 - 7.83$ (m, 4H), 7.05–7.16 (m, 6H), 5.60 (d, 1H, $J(\text{H},\text{P}) = 42.1$ Hz), 5.55 (d, 1H, $J(\text{H},\text{P}) = 20.4$ Hz), 2.30–2.38 (m, 2H), 1.39–1.49 (m, 2H), 1.01–1.21 (m, 6H), 0.80 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 145.8$ ($J(\text{C},\text{P}) = 90.8$ Hz), 133.4 ($J(\text{C},\text{P}) = 99.8$ Hz), 132.2 ($J(\text{C},\text{P}) = 9.3$ Hz), 131.5 ($J(\text{C},\text{P}) = 2.7$ Hz), 128.5 ($J(\text{C},\text{P}) = 11.6$ Hz), 127.8 ($J(\text{C},\text{P}) = 9.6$ Hz), 32.6 ($J(\text{C},\text{P}) = 15.0$ Hz), 31.9, 29.2, 28.7 ($J(\text{C},\text{P}) = 4.9$ Hz), 22.9, 14.2; $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 27.9$; IR (in Substanz/NaCl): $\tilde{\nu} = 3058, 2930, 2860, 1437, 1191, 1120, 940, 727, 696 \text{ cm}^{-1}$. HRMS für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{OP}$ (ber., gef.): m/z 312.1642, 312.1624.

1a: Weißer Feststoff. Schmp. 68–69 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.78 - 7.85$ (m, 4H), 7.05–7.08 (m, 6H), 6.87–7.01 (m, 1H), 6.11 (dd, 1H, $J = 16.9$ Hz, $J(\text{H},\text{P}) = 25.1$ Hz), 1.87–1.91 (m, 2H), 1.09–1.21 (m, 8H), 0.82 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 152.2$ ($J(\text{C},\text{P}) = 1.7$ Hz), 135.4 ($J(\text{C},\text{P}) = 92.9$ Hz), 131.6 ($J(\text{C},\text{P}) = 9.5$ Hz), 131.3 ($J(\text{C},\text{P}) = 2.7$ Hz), 128.5 ($J(\text{C},\text{P}) = 11.7$ Hz), 123.1 ($J(\text{C},\text{P}) = 101.8$ Hz), 34.6 ($J(\text{C},\text{P}) = 16.6$ Hz), 31.8, 29.1, 28.1, 22.9, 14.2; $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 18.9$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2962, 2928, 2856, 1632, 1439, 1185, 1122, 1002, 814, 745 \text{ cm}^{-1}$. HRMS für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{OP}$ (ber., gef.): m/z 312.1642, 312.1603.

cis-[PdMe₂{OP(O)Ph₂}(dmpe)]: Zu einer Lösung von *cis*-[PdMe₂(dmpe)] (17.2 mg, 0.06 mmol) in einem 1/1-Toluol/CH₂Cl₂-Lösungsmittelgemisch (6 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoff Ph₂P(O)OH (13 mg, 0.06 mmol) gegeben. Beim allmählichen Lösen des festen Ph₂P(O)OH wurde eine Gasentwicklung aus der Lösung beobachtet. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde eine farblose, klare Lösung erhalten. Einengen der Lösung unter Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens ergab einen weißen Niederschlag von *cis*-[PdMe₂{OP(O)Ph₂}(dmpe)] (28.6 mg, 0.058 mmol, 97% Ausbeute). Schmp. 164 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.26 - 7.94$ (m, 10H), 1.74 (br. s, 2H), 1.48–1.55 (m, 14H), 0.55 (dd, 3H, $J(\text{P},\text{H}) = 2.2$ Hz, 8.2 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃, 121.5 MHz): $\delta = 37.2$ (d, $J(\text{P},\text{P}) = 23.0$ Hz), 22.6 (s), 21.4 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 23.0$ Hz); Elementaranalyse: C₁₉H₂₉O₃P₂Pd: gef. (ber.): C 46.63 (46.69), H 5.97 (5.98).

cis-[Pd{P(O)Ph₂}₂]{OP(O)Ph₂}(dmpe)] **3a:** Zu einer Lösung von *cis*-[PdMe₂(dmpe)] (116.4 mg, 0.406 mmol) in Benzol (4 mL) wurde unter Stickstoff Ph₂P(O)OH (88.6 mg, 0.406 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Es wurde sofort Gasentwicklung beobachtet. Nachdem das Gemisch 6 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde eine Lösung von Ph₂P(O)OH (82.1 mg, 0.406 mmol) in Benzol (3 mL) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h gerührt, und man erhielt *cis*-[Pd{P(O)Ph₂}₂]{OP(O)Ph₂}(dmpe)] **3a** analysenrein als weißen Feststoff (255.1 mg, 0.378 mmol, 93%). Schmp. 198 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.16 - 7.80$ (m, 20H), 1.80 (dd, 6H, $J(\text{H},\text{P}) = 1.8$ Hz, 12.0 Hz), 1.71–1.83 (m, 4H), 1.56 (dd, 6H, $J(\text{H},\text{P}) = 3.5$ Hz, 10.2 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃, 121.5 MHz): $\delta = 66.8$ (d, $J(\text{P},\text{P}) = 467.8$ Hz), 42.7 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 33.4$ Hz, 26.1 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 9.2$ Hz), 20.6 (ddd, $J(\text{P},\text{P}) = 9.2$ Hz, 33.4 Hz, 467.8 Hz); Elementaranalyse: C₃₀H₃₆O₃P₄Pd: gef. (ber.): C 53.57 (53.39); H 5.68 (5.38).

Eingegangen am 4. Juli 1997 [Z 10638]

Stichwörter: Alkine • Homogene Katalyse • Palladium • Phosphor • Regioselektivität

[1] Teilweise Umkehr der Regioselektivität in der Hydrosilylierung:
a) K. H. Pannell, J. Rozell, J. Lii, S.-Y. Tien-Mayr, *Organometallics* **1988**, 7, 2524; b) M. Rivera-Claudio, J. Rozell, J. E. Ramirez-Oliva, J. Cervantes, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 267.

[2] L.-B. Han, N. Choi, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, 15, 3259.

[3] a) *Handbook of Organophosphorus Chemistry* (Hrsg.: R. Engel), Marcel Dekker, New York, **1992**; b) C. R. Johnson, T. Imamato, J.

Org. Chem. **1987**, 52, 2170; c) K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, W. Wisniewski, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 49–50, 263; d) K. M. Pietrusiewicz, W. Wisniewski, M. Zablocka, *Tetrahedron* **1989**, 45, 337; e) K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1991; f) H. Brunner, S. Limmer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 173; g) J. Berlan, J.-P. Battioni, K. Koosha, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3351; h) K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *ibid.* **1988**, 29, 937; i) A. Brandi, S. Cicchi, A. Goti, *ibid.* **1991**, 32, 3265.

- [4] Ohne den Katalysator wurden unter sonst gleichen Bedingungen weder **1a** noch **2a** erhalten.
- [5] Die Möglichkeit der durch Ph₂P(O)OH katalysierten Isomerisierung von **1a** zu **2a** als Ursache für die Umkehr kann ausgeschlossen werden, denn **1a** isomerisierte gar nicht zu **2a**, wenn es mit Ph₂P(O)OH (13 Mol-% relativ zu **1a**) in C_6D_6 4 h auf 70 °C erhitzt wurde. Ebenso wurde die Isomerisierung nicht beobachtet, wenn reines **1a** zu der Lösung der *cis*-[PdMe₂(PPhMe₂)₂]-katalysierten Reaktion von Ph₂P(O)H mit 1-Octin in Gegenwart von 5 Mol-% Ph₂P(O)OH (Tabelle 1) gegeben wurde und nochmals 2 h auf 70 °C erhitzt wurde.
- [6] Sekundäre Phosphanoxide existieren in zwei tautomeren Formen, P(=O)H und P—OH, wobei die erstere Form im Gleichgewicht dominiert. Siehe: a) W. J. Bailey, R. B. Fox, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 531; b) W. J. Bailey, R. B. Fox, *ibid.* **1964**, 29, 1013; c) L. A. Hamilton, P. S. Landis in *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 4 (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley, New York, **1972**, Kap. 11.
- [7] Die Hydrophosphinylierung von Alkinen verläuft in Abwesenheit von Ph₂P(O)OH über die Hydropalladierung. Siehe Lit. [2].
- [8] a) Y.-J. Kim, K. Osakada, A. Takenaka, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1096; b) F. Kawata, Y. Kayaki, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, 13, 3517.
- [9] Die Reaktion des *cis*-[PdMe₂(PEt₃)₂]-Komplexes ergab das gleiche Produkt. Der Komplex reagierte sogar beim zweistündigen Erhitzen mit Ph₂P(O)OH im Überschuss auf 70 °C nicht weiter.
- [10] Komplex **3a** wurde in gleicher Weise erhalten, wenn zuerst Ph₂P(O)H zu [PdMe₂(dmpe)] gegeben wurde, gefolgt von der Zugabe von Ph₂P(O)OH.

Molekulares Aluminophosphonat: isotopie Modellverbindung für die sekundäre Doppel-6-Ring(D6R)-Baueinheit von Zeolithen**

Yu Yang, Mrinalini G. Walawalkar, Jiri Pinkas, Herbert W. Roesky* und Hans-Georg Schmidt

Professor Herbert D. Kaesz zum 65. Geburtstag gewidmet

Phosphate der Elemente Al und Ga interessieren unter anderem als neue Materialien, weil man ihre Porenform und -weite selektiv variieren kann. Seit der ersten erfolgreichen Synthese von Aluminophosphaten mit Hilfe von strukturdirigierenden Zusätzen im Jahre 1982^[1] gab es eine Reihe von Arbeiten, in denen diese Verbindungen bevorzugt auf hydrothermalem Weg hergestellt wurden.^[2–5] Um die Struktur der

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Y. Yang, M. G. Walawalkar, Dr. J. Pinkas, H.-G. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/393373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. J.P. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Y.Y. dankt Dr. Balaji Jagirdar für wertvolle Diskussionen.

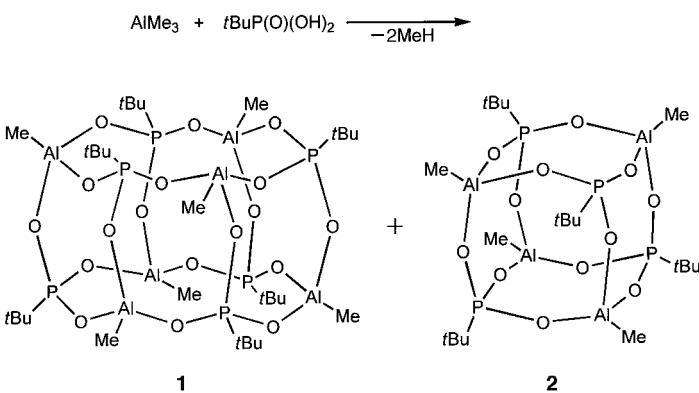
kleinsten Baueinheiten dieser komplexen Verbindungen aufzuklären, sind von uns^[6-8] und anderen^[9-12] Phosphonate dieser Elemente als Modellverbindungen und lösliche molekulare Vorstufen synthetisiert worden. Diese haben (a) als Gerüstbaustein einen Doppel-4-Ring (D4R oder 4-4) mit zentraler $M_4O_{12}P_4$ -Einheit ($M = Al, Ga$) oder (b) achtgliedrige Ringstrukturen, die als Zwischenprodukte bei der Bildung der D4R-Einheiten auftreten und den sekundären Struktureinheiten (Secondary Building Units, SBUs) der Zeolithe ähnlich sind.

Wir berichten hier über die erfolgreiche Synthese und die molekulare Struktur eines in organischen Lösungsmitteln löslichen Aluminophosphonats, das als zentrale Baueinheit ein $Al_{16}O_{18}P_6$ -Gerüst mit der Doppel-6-Ring-Struktur (D6R oder 6-6) hat, die man in Zeolithen findet.^[13]

Die Reaktion von *tert*-Butylphosphonsäure^[14] mit äquimolaren Mengen $AlMe_3$ in THF/*n*-Hexan als Lösungsmittel führt zu $[MeAlO_3PtBu]_6$ **1** und $[MeAlO_3PtBu]_4$ **2** (Schema 1). Das

NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl- und Butylprotonen von **1** und **2** unterscheiden sich nur wenig.

Die Röntgenstrukturanalyse^[15] ergab, daß die Verbindung **1** in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe mit einer Hälfte des Hexamers in der asymmetrischen Einheit kristallisiert. Die Molekülstruktur (Abb. 1) ähnelt der D6R-Struktureinheit, die man in den Phosphaten ALPO-18,^[19a] ALPO-52,^[19b] SAPO-34^[19c] und SAPO-37^[19c] findet.



Schema 1. Synthese der Aluminophosphonate **1** und **2**.

Hexamer **1** erhält man aus der Reaktionsmischung durch fraktionierende Kristallisation bei 4 °C in Form hexagonaler Einkristalle. Nach dem Entfernen von **1** gewinnt man das Tetramer **2** in analytisch reiner Form aus der Mutterlösung. Alle früheren Versuche zur Synthese von Aluminophosphonaten mit sterisch anspruchsvollen Substituenten führten ausschließlich zu den tetrameren Derivaten der allgemeinen Formel $[RAlO_3PR']_4$.^[6-8] Im vorliegenden Falle jedoch wird durch die kleinere Methylgruppe am Aluminium die Isolierung der hexameren Verbindung **1** neben dem Tetramer **2** möglich.

Die Zusammensetzung von **1** und **2** kann durch Elementaranalyse, EI-Massenspektrum und NMR-Untersuchungen bestimmt werden. In den EI-Massenspektren von **1** (m/z 1053) und **2** (m/z 697) tritt jeweils ein Peak auf, der der Abspaltung einer Methylgruppe entspricht. Die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** ($\delta = 17.5$) entspricht dem Wert, der für das tetramere Aluminophosphonat $[tBuAlO_3PtBu]_4$ **3** ($\delta = 16.9$) bestimmt wurde, das außerdem durch Einkristallstrukturanalyse als molekulares Tetramer charakterisiert werden konnte.^[6] Das ^{31}P -NMR-Signal von **1** ist gegenüber dem von **2** um $\Delta\delta = 4.1$ zu höherem Feld verschoben. Die 1H -

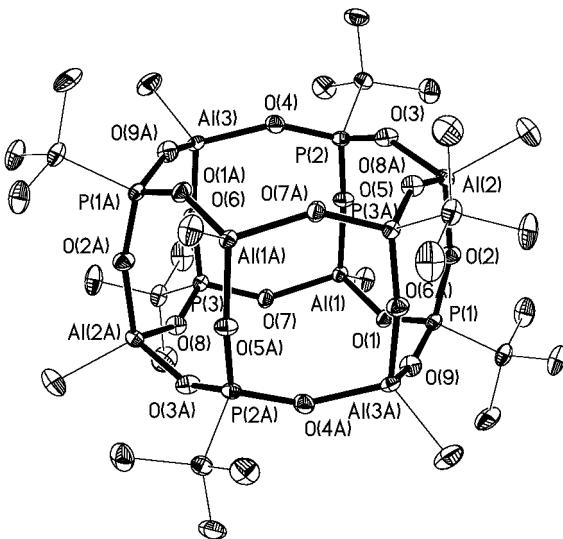


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (Ellipsoide für 20 % Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al-O 1.747(2)–1.757(2) (Mittelwert 1.752), P-O 1.511(2)–1.519(2) (Mittelwert 1.515); P(1)-O(1)-Al(1) 149.3(1), P(1)-O(9)-Al(3A) 151.9, P(2)-O(3)-Al(2) 148.9(1), P(2)-O(4)-Al(3) 148.8(1), P(3)-O(7)-Al(1) 148.4(1), P(3)-O(8)-Al(2A) 151.2(1), P(1)-O(2)-Al(2) 162.5, P(2)-O(5)-Al(1) 166.4, P(3)-O(6)-Al(3) 163.0(1).

Der zentrale Kern des $Al_{16}O_{18}P_6$ -Polyeders kann als zylindrische Trommel in Form eines hexagonalen Prismas beschrieben werden, dessen Ober- und Unterseiten zwölfgliedrige Ringe (die Sauerstoffatome eingeschlossen) bilden. Die sechs verbleibenden Flächen der zylindrischen Trommel bestehen aus $Al_2O_4P_2$ -Ringen. Alle zwölfe- und achtgliedrigen Ringe haben eine kronenartige Konformation. Die Al-O- und P-O-Bindungslängen innerhalb des Moleküls zeigen kaum Unterschiede und ähneln denen in **3** (1.762 bzw. 1.521 Å). Alle Al- und P-Atome haben eine annähernd tetraedrische Umgebung. Für die P-O-Al-Winkel findet man zwei Wertebereiche: Die Winkel innerhalb der zwölfgliedrigen Ringe sind viel kleiner (im Mittel 149.8°) als die der sechs Al-O-P-Einheiten, die die beiden zwölfgliedrigen Ringe verbinden (im Mittel 164.0°).

Wir haben hier gezeigt, daß man durch die Wahl maßgeschneiderter Alkylsubstituenten an den Aluminium- und den Phosphorbausteinen zu größeren Aluminophosphonat-Einheiten gelangen kann. Durch die richtige Balance zwischen sterischen und elektronischen Faktoren sollte es künftig möglich sein, noch größere SBUs, d.h. welche mit D8R-Einheiten, zu synthetisieren. Versuche hierzu werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

1 und 2: Zu einer Lösung von *tert*-Butylphosphonsäure (0.30 g, 2.17 mmol) in THF (20 mL) wurde unter Röhren eine äquimolare Lösung von AlMe₃ (2 M Lösung in *n*-Hexan, 1.1 mL) in *n*-Hexan (20 mL) bei 0 °C getropft. Die resultierende Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum auf 20 mL eingeengt. Das Konzentrat wurde filtriert und das Filtrat zwei Wochen bei 4 °C gehalten. Es bildeten sich hexagonale farblose Kristalle von **1** (0.041 g, 10.5 %). Die Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Sie wurden durch Dekantieren der Mutterlösung isoliert. Die dekantierte Lösung enthielt hauptsächlich die tetramere Verbindung **2** (0.185 g, 48.1 %).

1: Schmp. > 300 °C; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1261, 1208, 1191, 1101, 1020, 974, 839, 800, 721, 686 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = (-0.42 (18 H, s, AlCH₃), 1.08 (54 H, d, J = 17.4 Hz, C(CH₃)₃); ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 13.4; MS (EI, 70 eV): *m/z* 1053 ([M⁺ - Me], 100 %); Elementaranalyse ber. für C₃₀H₇₂Al₆O₁₈P₆ (1068.6): C 33.74, H 6.80, P 17.40; gef. C 33.64, H 6.74, P 17.86.

2: Schmp. 192 – 195 °C; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1261, 1208, 1190, 1097, 1021, 870, 801, 722, 688 cm⁻¹; ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = (-0.31 (12 H, s, AlCH₃), 1.03 (36 H, d, J = 17.5 Hz, C(CH₃)₃); ³¹P-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ = 17.5; MS (EI, 70 eV): *m/z* 697 ([M⁺ - Me], 100 %); Elementaranalyse ber. für C₂₀H₄₈Al₄O₁₂P₄ (712.4): C 33.74, H 6.80; gef. C 33.42, H 6.88.

Eingegangen am 18. Juli 1997 [Z10697]

Stichwörter: Aluminium • Phosphonate • Strukturaufklärung • Zeolithanaloga

- [1] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [2] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.
- [3] a) A. M. Chippindale, R. I. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2453; b) R. H. Jones, A. M. Chippindale, S. Natarajan, J. M. Thomas, *ibid.* **1994**, 565.
- [4] a) X. Yin, L. F. Nazar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2349; b) S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6373.
- [5] a) M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 111; b) *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1675.
- [6] Y. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Pinkas, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3609.
- [7] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4656.
- [8] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **1997**, *16*, 516.
- [9] K. Dimert, U. Englert, W. Kuchen, F. Sandt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 241.
- [10] M. R. Mason, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 239.
- [11] A. Keys, S. Bott, A. R. Barron, *Chem. Commun.* **1996**, 2339.
- [12] M. R. Mason, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5756.
- [13] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4. Aufl., Elsevier, London, **1996**.
- [14] S. H. Metzger, O. H. Basedow, A. F. Isbell, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 627.
- [15] Kristallstrukturdaten von **1**: C₃₀H₇₂Al₆O₁₈P₆, Mr = 1068.58, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 9.780(3), b = 13.228(3), c = 13.692(3) Å, α = 117.56(3), β = 97.68(3), γ = 103.51(3)°, V = 1465.5(5) Å³, Z = 1, ρ_{ber} = 1.211 g cm⁻³, 3846 unabhängige Reflexe, $R1$ = 0.0342 für $I > 2\sigma(I)$, $wR2$ = 0.0897 für alle Daten. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer mit monochromatischer MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å) gesammelt. Die Messung wurde an einem gekühlten Kristall im Öltropfen mit der Learn-Profile-Methode durchgeführt.^[16] Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90)^[17] und mit dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 für alle Daten verfeinert.^[18] Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoff-

atome wurden auf idealisierten Positionen für die Verfeinerung berücksichtigt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100575“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [16] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 22.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1993**.
- [19] a) A. Simmen, L. B. McCusker, C. Baerlocher, W. M. Meier, *Zeolites* **1991**, *11*, 654; b) N. K. McGuire, C. A. Bateman, C. S. Blackwell, S. T. Wilson, R. M. Kirchner, *ibid.* **1995**, *15*, 460; c) B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092.

Der Mechanismus der Wasserstoffabstraktion durch Moleküle in einem n,π*-angeregten Singulettzustand: Nachweis für thermische Aktivierung und Desaktivierung über eine konische Durchdringung**

Werner M. Nau,* Gerhard Greiner,* Julia Wall, Hermann Rau, Massimo Olivucci* und Michael A. Robb

Salems Korrelationsdiagramm für die Wasserstoffabstraktion durch n,π*-angeregte Chromophore,^[1] meist für die Reaktion zwischen Formaldehyd und Methan angegeben, ist das klassische Lehrbuchbeispiel für eine theoretische Erklärung photochemischer Reaktivität und für den Unterschied zwischen den Reaktivitäten von Singulett- und Triplettzuständen. Laut diesem Diagramm verläuft die Wasserstoffübertragung auf Moleküle im Triplettzustand glatt und in vollständiger Ausbeute, während bei Molekülen im Singulettzustand das System an einer verbotenen Kreuzung („avoided crossing“) pausiert und danach entweder in die Produkte oder

- [*] Dr. W. M. Nau
Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Telefax: Int. + 61/267-3855
E-mail: nau@ubaclu.unibas.ch
- Priv.-Doz. G. Greiner, J. Wall, Prof. H. Rau
Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-70599 Stuttgart
Telefax: Int. + 0711/459-3881
E-mail: greiner@uni-hohenheim.de
- Dr. M. Olivucci
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ dell’Università
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 51/259-456
E-mail: max@ciam.unibo.it
- Prof. M. A. Robb
Department of Chemistry, King’s College
London, Strand, London, WC2R 2LS (Großbritannien)
- [**] W. M. N. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und Prof. J. C. Scaiano für hilfreiche Diskussionen. M. O. und M. A. R. bedanken sich bei der NATO für Reisestipendien und bei Dr. Paolo Celani für seine Hilfe bei den CAS-Rechnungen.