

Spektren wurden in Analog-Digital-Wandler-Einheiten in Form der Summe der circularen Intensitäten $I_z^R + I_z^L$, für das eigentliche Raman-Spektrum und der Differenz der circularen Intensitäten $I_z^R - I_z^L$, für das ROA-Spektrum dargestellt. I_z^R und I_z^L bedeuten dabei die Intensitäten der Raman-Streuung bei rechts bzw. links circular polarisiertem einfallendem Licht, und der Index z bezeichnet den mit einem Analysator erhaltenen linearen Polarisationszustand in der gestreuten Strahlung, der parallel zur Streuebene orientiert ist. Experimentelle Bedingungen: Probenvolumen ca. 50 μL in einer Spezialquarz-Mikrofluoreszenzkuvette, Laserwellenlänge 514.5 nm, Laserenergie an der Probe 500 mW, spektrale Bandbreite bei 500 nm (FWHH) 2.4 cm^{-1} , Aufnahmedauer 3 h.

Ab-initio-Rechnungen: Diese wurden wie bereits beschrieben^[19, 20] durchgeführt. Neben einer optimierten Geometrie des Moleküls und den zugehörigen Schwingungsnormalkoordinaten bestimmen sie die Invarianten der Polarisierbarkeit und der Tensoren der optischen Aktivität und die Ableitungen dieser Tensorinvarianten nach den Schwingungsnormalkoordinaten, die zu den Raman- und ROA-Intensitäten beitragen. Die Strukturoptimierungen wurden mit dem CADPAC-Programm [29] unter Verwendung des DZP-Basisatzes (wie er in der TURBOMOLE-Programmbibliothek [30] bereitgestellt wird) und unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mit dem MP2-Verfahren [31] durchgeführt. Das in diesem Basisatz verwendete Kontraktionsschema ist folgendes: H[4s1p/2s1p], C[8s4p1d/4s2p1d], F[8s4p1d/4s2p1d], Cl[11s7p1d/6s4p1d], Br[14s11p6d/8s6p3d]. Die optimierte MP2-DZP-Energie ist -3170.7774042 Hartree. Die Schwingungsfrequenzen, Normalmoden und Ableitungen des ED/ED-Polarisierbarkeitstensors $\alpha_{\beta\beta}$ wurden mit dem DZP-Basisatz erhalten, und die Elektronenkorrelation wurde über das MP2-Verfahren eingebracht. Die Ableitungen der ED/MD- und ED/EQ(Quadrupol)-Tensoren, $G_{\alpha\beta}$ bzw. $A_{\alpha\beta\gamma}$, wurden mit dem gleichen Basisatz erhalten, aber ohne die Elektronenkorrelation zu berücksichtigen.

Eingegangen am 16. September 1996,
veränderte Fassung am 20. Januar 1997 [Z 9558]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Bromchlorfluormethan · Chiralität · Konfigurationsbestimmung · Raman-Spektroskopie

- [1] F. Swarts, *Bull. Acad. R. Belg.* **1893**, 26, 102–106; *ibid.* **1896**, 31, 25–28; *Mémoires couronnés Acad. R. Belg.* **1895**, 54, 1–26.
- [2] J. Canceill, L. Lacombe, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6993–6996.
- [3] S. H. Wilen, K. A. Bunding, C. M. Kasheres, M. J. Wieder, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6997–6998.
- [4] Der *ee*-Wert von Wilens Probe wurde NMR-spektroskopisch zu $(4.3 \pm 0.8)\%$ bestimmt, was eine maximale spezifische Drehung $[\alpha]_D^{25}$ von $\pm(1.6 \pm 0.3)$ ergibt. Kürzlich wurde dieselbe Probe gaschromatographisch an einer modifizierten Cyclodextrinphase getrennt und damit ihr *ee*-Wert auf $(4.5 \pm 1)\%$ und $[\alpha]_D^{25}$ auf $\pm(1.5 \pm 0.4)$ geschätzt: H. Grosenick, V. Schurig, J. Costante, A. Collet, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 87–88. Für neuere Berichte über die Trennung von (\pm) -CHFCIBr durch Gaschromatographie siehe W. A. König, *Gaschromatographic Enantiomer Separation with Modified Cyclodextrins*, Hütting, Heidelberg, **1992**; siehe auch Lit. [24].
- [5] J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5475–5483.
- [6] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 1084.
- [7] J. Applequist, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 79–85.
- [8] C. Marcott, T. R. Faulkner, A. Moscovitz, J. Overend, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8169–8175.
- [9] B. Schrader, M. Spiekermann, L. Hecht, D. Bougeard, *J. Mol. Struct.* **1984**, 113, 49–60.
- [10] P. L. Prasad, L. A. Nafie, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 5582–5588.
- [11] L. D. Barron, B. P. Clark, *Mol. Phys.* **1982**, 46, 839–851.
- [12] T. R. Doyle, O. Vogl, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8510–8511.
- [13] L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**.
- [14] L. Hecht, L. D. Barron in *Modern Techniques in Raman Spectroscopy* (Hrsg.: J. J. Laserna), Wiley, Chichester, **1996**, S. 265.
- [15] L. A. Nafie, D. Che, *Adv. Chem. Phys.* **1994**, 85, 105–149.
- [16] W. Hug, *Chimia* **1994**, 48, 386–390.
- [17] L. D. Barron, M. P. Bogaard, A. D. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 603–605.
- [18] L. Hecht, L. D. Barron, *Faraday Discuss.* **1994**, 99, 35–47.
- [19] P. L. Polavarapu, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8106–8112.
- [20] P. L. Polavarapu, Z. Deng, *Faraday Discuss.* **1994**, 99, 151–163.
- [21] T. Helgaker, K. Ruud, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, *Faraday Discuss.* **1994**, 99, 165–180.
- [22] G. Glockler, G. R. Leader, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 699–705.
- [23] M. Diem, D. F. Burrow, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 5179–5185.
- [24] A. Beil, D. Luckhaus, M. Quack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1853–1875.
- [25] P. L. Polavarapu, *Mol. Phys.*, im Druck.

- [26] V. Schurig, M. Juza, B. S. Green, J. Horakh, A. Simon, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1814–1816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1680–1682. In dieser Veröffentlichung wurde die (S)-(+)-Konfiguration von Isofluran (2-Chlor-2-(difluormethoxy)-1,1,1-trifluorethan) und von Desfluran (2-(Difluormethoxy)-1,1,1,2-tetrafluorethan) anhand der anormalen Dispersion von Röntgen-Strahlung bei tiefen Temperaturen ermittelt. Wir konnten dieses Verfahren auf CHFCIBr nicht anwenden, da es noch nicht als reines Enantiomer zur Verfügung steht. Die aus dem VCD-Spektrum abgeleitete Zuordnung der (R)-(+)-Konfiguration zu Desfluran (P. L. Polavarapu, A. L. Cholli, G. Vernice, *J. Pharm. Sci.* **1993**, 82, 791–793) hat sich als falsch herausgestellt – aber nicht, weil die VCD-Berechnungen falsch waren, sondern weil die Proben der beiden Enantiomere falsch beschriftet worden waren (P. L. Polavarapu, A. L. Cholli, G. Vernice, *J. Pharm. Sci.*, im Druck).
- [27] J. Costante, N. Ehlinger, M. Perrin, A. Collet, *Enantiomer* **1996**, 1, im Druck.
- [28] L. Hecht, L. D. Barron, *J. Raman Spectrosc.* **1994**, 25, 443–451.
- [29] R. D. Amos, *CADPAC; The Cambridge Analytical Derivative Package*, Version 5.1, Cambridge University, Cambridge, **1994**.
- [30] *TURBOMOLE User Guide*, Version 2.2, Biosym Technologies, San Diego, **1993**. Zur Methode siehe R. Ahlrichs, M. Bär, H. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169.
- [31] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.* **1979**, 13, 225–241.

Eine FT-Raman-Untersuchung der Templat-Gerüst-Wechselwirkungen in Molekularsieben auf AlPO_4 -Basis**

Sunil Ashtekar, Patrick J. Barrie,* Mark Hargreaves und Lynn F. Gladden*

Die Rolle, die organische Template bei der Synthese von Zeolithen und Molekularsieben auf AlPO_4 -Basis spielen, ist kaum verstanden und wird intensiv diskutiert.^[1] Molekularsiebe auf AlPO_4 -Basis bilden sich aus reaktiven Gelen, die ein organisches Templat enthalten, durch Hydrothermalreaktionen; das Templat ist dabei meist ein Amin oder ein quartäres Ammoniumsalz. Der Einbau von Silicium ins Gerüst führt zu SAPOs, der von Metallen (z. B. Zn, Mn, Mg, Co) zu MeAPOs.^[2] Einige Strukturen lassen sich mit vielen verschiedenen Templaten herstellen, während andere nur in Gegenwart eines spezifischen templatisierenden Agens entstehen.^[3] Wegen der kommerziellen Bedeutung von Molekularsieben wächst das Bedürfnis, die Templat-Gerüst-Wechselwirkungen, die die Synthese beeinflussen, besser zu verstehen.

In den letzten Jahren wurden mehrere Rechnungen veröffentlicht, mit denen man versuchte, Einblick in die Templat-Gerüst-Wechselwirkungen zu bekommen.^[4] Es ist allerdings problematisch, geeignete Kraftfelder zu finden und die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Templat richtig zu modellieren. Röntgenographische Untersuchungen von Einkristallen und Festkörper- ^{13}C -NMR-Studien zur Templatstruktur und -position werden häufig, besonders bei SAPOs, durch beträchtliche Fehlernordnungen des Templats beeinträchtigt.^[5] Wir zeigen hier, daß die FT-Raman-Spektroskopie gut zur Untersu-

[*] Dr. P. J. Barrie, Dr. L. F. Gladden, S. Ashtekar, M. Hargreaves
Department of Chemical Engineering, University of Cambridge
Pembroke Street, Cambridge CB2 3RA (Großbritannien)
Telefax: Int. + 44/1223-334796
E-mail: pjb10@cheng.cam.ac.uk

[**] Wir danken der Firma BNFL für die Bereitstellung des Raman-Spektrometers.

chung des organischen Templats und damit der Templat-Gerüst-Wechselwirkungen geeignet ist. Seit es auch für den Nah-IR-Bereich Fourier-Transform-Methoden gibt, erlebt die Raman-Spektroskopie eine Renaissance, weil dadurch das Signal/Rausch-Verhältnis stark verbessert werden konnte.^[6] Da die Auswahlregeln von denen der konventionellen IR-Spektroskopie abweichen, ist die Streuung am Gerüst des Molekularsiebs nur schwach, so daß das organische Templat einfach untersucht werden kann.

Wir konnten FT-Raman-Spektren von Morpholin in SAPO-34 und MeAPO-34 (Me = Zn, Mn, Mg) und von Cyclohexylamin in SAPO-44 und MeAPO-44 erhalten. Beide Strukturtypen basieren auf dem Gerüst des Zeoliths Chabazit, und beide Materialien werden als selektive Katalysatoren zur Herstellung von Olefinen aus Methanol verwendet.^[7] Die Synthese und Charakterisierung der von uns eingesetzten Proben ist bereits detailliert beschrieben worden, und die Zahl der Brønstedt-Säurezentren der calcinierten Proben konnte durch temperaturgesteuerte Desorption von Ammoniak bestimmt werden.^[8] Die im folgenden beschriebenen Bandenzuordnungen stützen sich auf Raman-Spektren von flüssigem Morpholin, Cyclohexylamin, Piperidin und Tetrahydrofuran in neutraler und protonierter Form.

Abbildung 1 zeigt die Raman-Spektren von Morpholin, protoniertem Morpholin und SAPO-34 sowie drei MeAPO-34-Proben in Syntheseform im Bereich der N-H- und C-H-Streckschwingungen. In neutralem Morpholin sind deutlich zwei

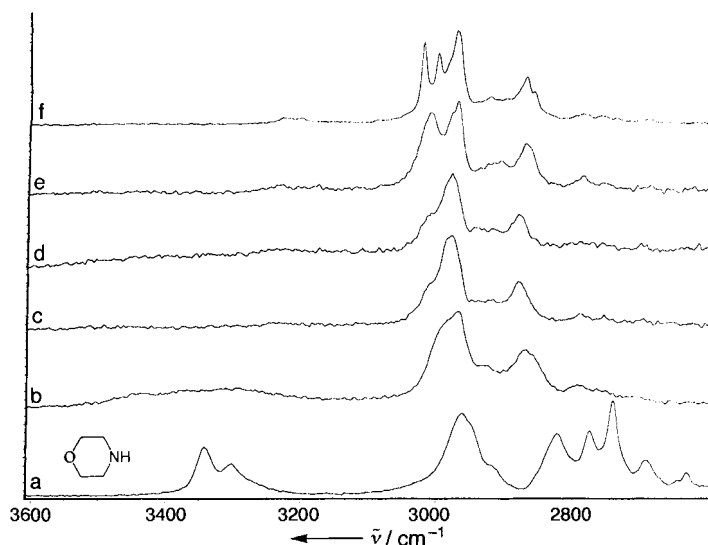


Abb. 1. FT-Raman-Spektren im Bereich 2500–3600 cm^{-1} von a) Morpholin, b) protoniertem Morpholin sowie c)–f) Morpholin in den Molekularsieben SAPO-34, MgAPO-34, MnAPO-34 bzw. ZnAPO-34. Die ICP/AE-spektroskopisch bestimmte chemische Zusammensetzung der Proben lieferte folgende relative Anteile an Gerüstelementen: Si 0.164, Al 0.480, P 0.354 bei SAPO-34; Mg 0.16, Al 0.35, P 0.49 bei MgAPO-34; Mn 0.13, Al 0.42, P 0.45 bei MnAPO-34; Zn 0.21, Al 0.28, P 0.51 bei ZnAPO-34. Die Spektren wurden mit einem Nicolet-Magna-IR-750-Spektrometer mit Raman-Modul und InGaAs-Detektor aufgenommen und die Proben mit einem Laserstrahl der Stärke 300–500 mW bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm (Nd:YAG-Laser) bestrahlt. 200 Spektren wurden akkumuliert. Die spektrale Auflösung betrug 4 cm^{-1} . Ein FT-Raman-Spektrum von CoAPO-34 war wegen der starken Cobalt-d-d-Absorption im Nah-IR-Bereich nicht informativ.

N-H-Streckschwingungsbanden bei 3342 und 3302 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 1 a). Der sechsgliedrige Morpholinring nimmt die Sesselkonformation ein, und die höherfrequente Bande wird der Konformation zugeschrieben, in der sich das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in der axialen Position befindet, die niedrigerfrequente der Konformation, in der dieses Elektronen-

paar die äquatoriale Lage einnimmt.^[9] Die CH_2 -Streckschwingungen liegen normalerweise im Bereich von 2850 bis 3000 cm^{-1} , und die Bande bei 2962 sowie die Schulter bei 2922 cm^{-1} können den asymmetrischen Streckschwingungen der $\text{CH}_2(\text{O})$ - und $\text{CH}_2(\text{N})$ -Gruppen in flüssigem Morpholin zugeordnet werden. Der Bereich zwischen 2700 und 2830 cm^{-1} ist als Bohlmann-Bereich bekannt und enthält in erster Linie Oberschwingungen und Kombinationsbanden, die durch Fermi-Resonanz verstärkt sind.^[10] Diese sind bei Morpholin sehr intensiv, was hauptsächlich von der Gegenwart eines freien Elektronenpaares am der CH_2 -Gruppe benachbarten Heteroatom herrührt.^[9, 11, 12]

Die Zugabe verdünnter Salzsäure zu Morpholin führt zur Protonierung der Aminogruppe und zum Verschwinden der einfachen N-H-Streckschwingungsbande (Abb. 1 b). Im allgemeinen bedingen NH_2^+ -Schwingungen schwache Raman-Banden unterhalb 3000 cm^{-1} , die häufig von den intensiveren der asymmetrischen CH_2 -Schwingungen überlagert sind. Darüber hinaus führt die Protonierung zum Verschwinden der intensiven Bohlmann-Banden im Bereich 2700–2830 cm^{-1} , da nunmehr kein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom mehr vorhanden ist. Gekennzeichnet ist das Spektrum von protoniertem Morpholin also durch die Banden asymmetrischer (überlappende Banden bei 2983 und 2970 cm^{-1}) und symmetrischer CH_2 -Schwingungen (2871 cm^{-1}), wobei die letztgenannten möglicherweise in einem gewissen Ausmaß durch die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom beeinflusst werden.

Die von SAPO-34 und MgAPO-34 (beide in Syntheseform) erhaltenen Spektren (Abb. 1 c bzw. d) ähneln dem von protoniertem Morpholin und sind geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben: Die Hauptbanden liegen nun bei 3012/2981 und 2882 cm^{-1} . Diese Verschiebung rührt wahrscheinlich vom beschränkten Raum um das organische Molekül her. Das Spektrum liefert somit die Bestätigung, daß das organische Templat in protonierter Form vorliegt, wie es wegen des schwach sauren Charakters des Synthesegels^[8] zu erwarten war.

Bei MnAPO-34 liefert die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung zwei Banden bei 3014 und 2975 cm^{-1} (Abb. 1 e), und bei ZnAPO-34 treten drei Banden bei 3026, 3004 und 2977 cm^{-1} auf (Abb. 1 f). Dies ist ein deutlicher Beweis dafür, daß Struktur oder Lage des Templats in MnAPO-34 und ZnAPO-34 anders sein muß als in SAPO-34, d. h. daß unterschiedliche Templat-Gerüst-Wechselwirkungen vorliegen. Am wahrscheinlichsten sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Brønstedtsäuren OH-Gruppen des Gerüsts und dem Morpholin-Sauerstoffatom sowie zwischen den Wasserstoffatomen der Morpholin- NH_2^+ -Gruppe und Sauerstoffatomen des Gerüsts. Diese Wechselwirkungen sollten Veränderungen der Schwingungsfrequenzen bedingen. Darüber hinaus könnte der Versuch, die günstigen Wechselwirkungen mit dem Gerüst zu maximieren, auch dazu führen, daß die Morpholinmoleküle in den Porenräumen in unterschiedlichen Konformationen vorliegen (z. B. Sessel- und Bootkonformation), was der Grund für die beobachteten Bandenaufspaltungen sein könnte.

Ähnliche Spektren wurden von SAPO-44 und MeAPO-44 erhalten, bei deren Synthese Cyclohexylamin als Templat verwendet worden war. Als reine Flüssigkeit liefert das neutrale Templat zwei NH_2 -Banden, die von der symmetrischen und der asymmetrischen Streckschwingung herrühren, starke Banden im Bohlmann-Bereich und die erwarteten CH_2 -Banden. Die Protonierung von Cyclohexylamin führt zu einem einfacheren FT-Raman-Spektrum mit drei starken Banden bei 2949 (asymmetrische CH_2 -Streckschwingung), 2908 (CH-Streckschwingungen) und 2863 cm^{-1} (symmetrische CH_2 -Streckschwingung).^[12, 13] Die Spektren von SAPO-44, MgAPO-44,

MnAPO-44 und ZnAPO-44 (in der Syntheseform) sind faktisch mit dem Spektrum von protoniertem Cyclohexylamin identisch, nur daß die drei Hauptbanden geringfügig ($2-8\text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Anders als bei den MeAPO-34/Morpholin-Systemen treten bei den MeAPO-44/Cyclohexylamin-Systemen keine zusätzlichen Banden auf. Dies weist auf weniger starke Wechselwirkungen zwischen Templat und Gerüst hin, was vielleicht daran liegt, daß Cyclohexylamin kein Sauerstoffatom enthält, das sich an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligen könnte.

In Abbildung 2 sind die niederfrequenten Bereiche der FT-Raman-Spektren von Morpholin in den MeAPO-34-Strukturen gezeigt. In konventionellen IR-Spektren wird dieser Bereich von

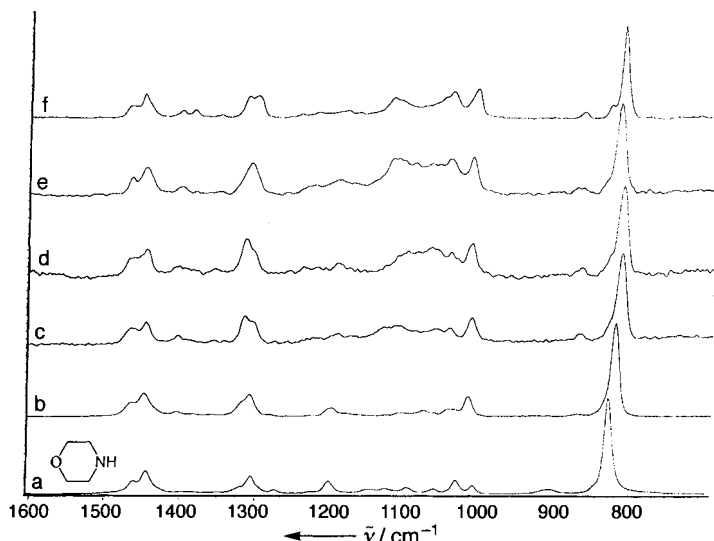


Abb. 2. FT-Raman-Spektren im Bereich $600-1600\text{ cm}^{-1}$ von a) Morpholin, b) protoniertem Morpholin sowie c)–f) Morpholin in SAPO-34, MgAPO-34, MnAPO-34 bzw. ZnAPO-34.

den Streckschwingungsbanden der Tetraederbausteine des Gerüsts dominiert, so daß kaum Informationen über das Templat erhalten werden können. Im Gegensatz dazu enthalten die FT-Raman-Spektren hauptsächlich Banden des Templats. Bei reinem Morpholin erkennt man in diesem Bereich Grundschwingungen wie die CH_2 -Scherschwingung (1460 und 1444 cm^{-1}), -Kippschwingung (1305 cm^{-1}) und -Torsionschwingung (1202 cm^{-1}), asymmetrische CH_2 -Deformationsschwingungen sowie die symmetrische CNC-Streckschwingung (910 cm^{-1}) und eine Ringatmungsschwingung (834 cm^{-1}) (Abb. 2.a).^[12] Nach der Protonierung sind die meisten CH_2 -Banden ca. 4 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben, und die neue Bande der symmetrischen CN^+C -Schwingung befindet sich bei 876 cm^{-1} , während die Ringatmungsschwingung bei niedrigerer Frequenz erscheint (825 cm^{-1}) (Abb. 2b). Die Spektren von eingelagertem Morpholin (Abb. 2c–f) unterscheiden sich nur wenig von dem des protonierten Morpholins. Es treten kleine Änderungen bei den Frequenzen und relativen Intensitäten auf sowie einige zusätzliche Banden, die auf Wechselwirkungen zwischen Templat und Gerüst hinweisen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß man mit FT-Raman-Spektroskopie Schwingungsspektren von in Molekularsieben befindlichen Templaten erhalten kann, die kaum von Schwingungsbanden des Gerüsts überlagert sind. Die Schwingungsfrequenzen sind etwas höher als die des freien Templats, was wahrscheinlich daran liegt, daß der Raum um das Templat beschränkt ist. Bei Morpholin in MeAPO-34-Strukturen sind

einige Banden signifikant aufgespalten, was auf starke Templat-Gerüst-Wechselwirkungen und mögliche Änderungen der Konformation des organischen Moleküls hindeutet. Auch wenn aus den Raman-Spektren keine präzisen Informationen über die Art der Templat-Gerüst-Wechselwirkungen erhalten werden konnten, belegen die Spektren doch zumindest eindeutig Unterschiede zwischen den untersuchten Proben. Das unerwartete Verhalten der MeAPO-34/Morpholin-Systeme ist ein interessantes Phänomen, das mit anderen Techniken näher untersucht werden sollte.

Eingegangen am 25. Oktober 1996,
ergänzte Fassung am 2. Januar 1997 [Z9690]

Stichworte: Aluminiumphosphat · Molekularsiebe · Raman-Spektroskopie · Templatsynthesen · Wirt-Gast-Chemie

- [1] R. Szołtak, *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [2] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1351.
- [3] E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson in *Innovation in Zeolite Materials Science (Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 37), S. 13.
- [4] a) D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, D. J. Willock, G. J. Hutchings, *Nature* **1996**, 382, 604; b) D. W. Lewis, C. M. Freeman, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11194; c) T. V. Harris, S. I. Zones in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 (Stud. Surf. Sci. Catal. B* **1994**, 84), S. 29.
- [5] J. J. Pluth, J. V. Smith, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6516.
- [6] D. B. Chase, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7485.
- [7] a) M. W. Anderson, B. Sulikowski, P. J. Barrie, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2730; b) T. Inui, H. Matsuda, H. Okaniwa, A. Miyamoto, *Appl. Catal.* **1990**, 58, 155.
- [8] a) S. Ashtekar, S. V. V. Chilukuri, D. K. Chakrabarty, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4878; b) S. Ashtekar, S. V. V. Chilukuri, A. M. Prakash, C. S. Harendranath, D. K. Chakrabarty, *ibid.* **1995**, 99, 6937; c) S. Ashtekar, S. V. V. Chilukuri, A. M. Prakash, D. K. Chakrabarty, *ibid.* **1996**, 100, 3665; d) S. Ashtekar, A. M. Prakash, D. K. Chakrabarty, S. V. V. Chilukuri, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 2481.
- [9] D. Vedral, O. H. Ellestad, B. Klæboe, *Spectrochimica Acta A* **1976**, 32, 877.
- [10] F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 641.
- [11] E. E. Ernstbrunner, J. Hudec, *J. Mol. Struct.* **1973**, 17, 249.
- [12] F. R. Dollish, E. G. Fateley, F. F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, Wiley, Chichester, 1974.
- [13] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *Handbook of Infra-red and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1991.

Berichtigung

In der Zuschrift „Isolierung einer nicht-ikosaedrischen Zwischenstufe der Isomerisierung eines ikosaedrischen Metallacarborans“ von S. Dunn, G. M. Rosair, R. L. Thomas, A. S. Weller und A. J. Welch (*Angew. Chem.* **1997**, 109, 617–619) wurden unter *Experimentelles* für die Verbindung $\text{BTMA}^+ 1^-$ falsche $^{11}\text{B}\{-^{1}\text{M}\}$ -NMR-Daten angegeben. Die richtigen Angaben lauten: $^{11}\text{B}\{-^{1}\text{M}\}$ -NMR (128.4 MHz , CD_3CN): $\delta = -0.9$ (1B), -4.7 (2B), -8.1 (1B), -9.8 (2B), -10.9 (2B), -16.5 (1B).