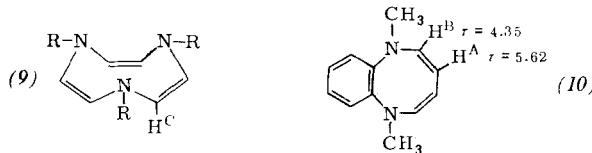


identifizierbar. Mit einer Halbwertszeit von ca. 2 min bei 20°C (CHCl₃) geht es wiederum einheitlich in (8c) über (Tabelle 1).

Beurteilt nach diesen ersten drei Beispielen (6a)–(6c) paßt sich das *cis*–„Benzoldiimin“-System hinsichtlich seiner Bereitschaft zur $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Valenzisomerisierung wie auch seiner spektroskopischen Eigenschaften gut ein in den durch die „Benzolimine“ und *cis*–„Benzoltriamine“ sowie durch das 1,4-Dioxocin^[2] und 1,4-Dithiocin^[6] abgesteckten Rahmen.

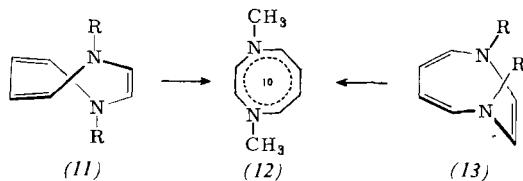
Einen im Zusammenhang mit der potentiellen „Aromatizität“ des 1,4-Dihydridiazocins (8)^[7], allgemein der 1,4-Dihetero[8]annulene, interessanten Aspekt enthüllen folgende Gegenüberstellungen:

1. Die chemischen Verschiebungen der Protonenpaare H^A, H^B, H^C in den Derivaten (8a)–(8c) sind nur geringfügig verschieden (Tabelle 1). Die gleichen Substituenten verursachen im Triazonin-Gerüst (9)^[3] – als dem nächstliegenden Olefin-Modell – einen $\Delta\delta$ -Wert von über 1 ppm. τ (H^C) ist für (8b) geringfügig kleiner als für (9b), für (8c) aber um 1.17 ppm kleiner als für (9c).
2. ¹H- und ¹³C-N—CH₃-Signal in (8c) sind gegenüber den entsprechenden Signalen in (9c) um 0.9 bzw. 8.2 ppm paramagnetisch verschoben.
3. Die τ (H^A)- bzw. τ (H^B)-Werte im Dimethylbenzodiazocin (10)^[8] sind um ca. 1.3 bzw. 0.8 ppm größer als in (8c).
4. Die ¹³C-Signale der Ringkohlenstoffatome in (8c) (δ = 117.1 ppm (C^B), 102.5 (C^A), 91.8 (C^C)) sind gegenüber denen der Ringkohlenstoffatome in (9c) sowie (8a), (8b) (Tabelle 1) erheblich diamagnetisch verschoben.



Die noch vorläufige Deutung – entscheidende Informationen werden vom Grundkörper (8), R = H, und dessen Dianion erwartet^[7] – besagt, daß im Dimethyl-1,4-dihydro-1,4-diazocin

(8c) – anders als bei (8a) und (8b) oder beim 1,4-Dioxocin^[2] und 1,4-Dithiocin^[6] – unter Einebnung der für (8a) und (8b) gegenüber (13) bevorzugten Twist-Konformation (11) – eine



effektive, cyclische 10-Elektronendelokalisierung einen diamagnetischen Kreisstrom induziert (12). Damit zeichnen sich auffallende Analogien zwischen den 1,4-Dihetero[8]annulenen und den intensiv untersuchten Hetero[9]annulenen^[9] ab.

Eingegangen am 30. Dezember 1974 [Z 166b]

CAS-Registry-Nummern:

- (3): 52851-26-0 / (4a): 54724-76-4 / (4b): 54724-77-5 /
 (4c): 54724-78-6 / (5a): 54724-79-7 / (5b): 54724-80-0 /
 (5c): 54724-81-1 / (6a): 54724-82-2 / (6c): 54724-83-3 /
 (8a): 54724-84-4 / (8b): 54724-85-5 / (8c): 54724-86-6 /
 (9a): 54724-87-7 / (9b): 54724-88-8 / (9c): 54724-89-9.

[1] D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 55, 2359 (1972).

[2] E. Vogel, H.-J. Altenbach u. D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 935 (1972).

[3] H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp u. D. Hunkler, Angew. Chem. 87, 349 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 5 (1975), und dort zit. Lit.

[4] W. Rundel u. E. Müller, Chem. Ber. 96, 2528 (1963); R. D. Clark u. G. K. Helmckamp, J. Org. Chem. 29, 1316 (1964).

[5] Es werden nur die für den Strukturbeweis wesentlichen NMR-Daten aufgeführt. Die neuen Verbindungen sind außerdem durch IR-, UV-, MS- und Elementaranalysen gesichert.

[6] H. J. Eggelte u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 86, 381 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 345 (1974).

[7] Die Darstellung der Grundgerüste (6), R = H, und (8), R = H, aus (3) bzw. (8b) haben wir in Angriff genommen.

[8] H.-J. Shue u. F. W. Fowler, Tetrahedron Lett. 1971, 2437.

[9] A. G. Anastassiou, Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem. 1, 1 (1973); A. V. Kemp-Jones u. S. Masamune, ibid. 1, 121 (1973); vgl. den Einfluß des N-Substituenten auf den diatropen Charakter von Aza[13]annulenen: A. G. Anastassiou, R. L. Elliot u. E. Reichmanis, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7823 (1974).

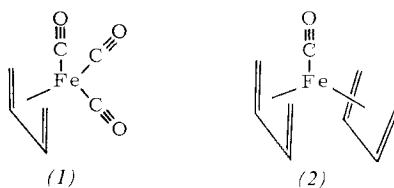
Bis(1,3-butadien)monocarbonylmangan – ein paramagnetischer Butadien-Komplex^[**]

Von Max Herberhold und Abbas Razavi^[*]

Durch Bestrahlung von Pentacarbonyleisen in Gegenwart von 1,3-Butadien in Lösung lassen sich zwei Substitutionsprodukte erzeugen, die zweizähnige *cis*-Butadien-Chelatliganden enthalten: Fe(CO)₃C₄H₆ (1)^[1] und Fe(CO)(C₄H₆)₂ (2)^[1, 2]. Die Molekülstrukturen von (1)^[3] und (2)^[4] wurden röntgenographisch bestimmt^[5]. Wir haben nun das mit Fe(CO)₅ isoelektronische Tetracarbonylnitrosylmangan in Gegenwart von 1,3-Butadien photolysiert, um die Existenz der zu (1) und (2) analogen Komplexe Mn(CO)₂(NO)C₄H₆ (3) bzw. [Mn(NO)(C₄H₆)₂] zu klären. Überraschenderweise erhielten wir neben (3) nicht das erwartete Bis(1,3-butadien)mononitrosylmangan, das Edelgaskonfiguration aufweisen würde, sondern einen paramagnetischen Komplex der Zusammensetzung Mn(CO)(C₄H₆)₂ (4).

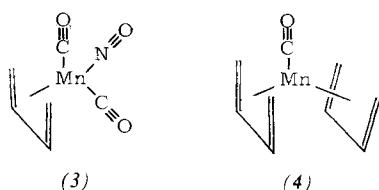
[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dr. A. Razavi
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

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



Belichtung einer THF-Lösung von $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$ und überschüssigem 1,3-Butadien bei -30°C ergibt eine grüne Lösung, in der sich (mindestens) drei neue Komplexe befinden. Bei der chromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte lassen sich mit Benzol eine gelbe und eine blaugrüne Zone (I bzw. II) eluieren, schließlich mit THF eine olivgrüne Zone (III).

Zone I (gelb) enthält im wesentlichen $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C}_4\text{H}_6$ (3). Der diamagnetische Komplex ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und bei Raumtemperatur im Hochvakuum flüchtig; er liegt nach Entfernung des Solvens als gelbrotes Öl vor, das bei ca. 15°C erstarrt. Das IR-Spektrum zeigt zwei etwa gleich intensive $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorptionen bei 2045 und 1994 cm^{-1} und eine $\text{N}\equiv\text{O}$ -Valenzbande bei 1751 cm^{-1} (in n-Pentan). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird das charakteristische Muster des *cis*-Butadien-Liganden mit drei symmetrischen Signalgruppen ($\tau = 5.08$ (2H), 8.53 (2H) und 9.95 (2H); in $[\text{D}_6]$ -Benzol) beobachtet; das Signal bei $\tau = 5.08$ ist den beiden Protonen an C^2 und C^3 zuzuordnen. Ganz ähnliche $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden für die Butadien-Eisenkomplexe (1)^[2, 8], (2)^[2, 9] und $\text{Fe}(\text{PF}_3)(\text{C}_4\text{H}_6)_2$ ^[10] sowie für eine Reihe weiterer Butadien-Metallverbindungen^[11] angegeben. Das Massenspektrum^[12] von (3) zeigt außer dem Molekül-Ion (m/e 195, $I_{\text{rel.}} 8.7\%$) die Fragmente $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}_4\text{H}_6^+$ (167, 15.0%), $\text{Mn}(\text{NO})\text{C}_4\text{H}_6^+$ (139, 17.7%), $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_6)_2^+$ (109, 14.7%) und Mn^+ (55, 100%); sämtliche Ligandabspaltungen können anhand metastabiler Übergänge identifiziert werden.



Aus Zone II (blaugrün) lässt sich $\text{Mn}(\text{CO})(\text{C}_4\text{H}_6)_2$ (4) isolieren, das aus n-Pentan in langen Nadeln kristallisiert (Zers. $\approx 150^\circ\text{C}$). Die Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und durch das Massenspektrum^[12] gesichert, dass eine schrittweise Abspaltung der CO-Gruppe und der beiden Dien-Liganden erkennen lässt: $\text{Mn}(\text{CO})(\text{C}_4\text{H}_6)_2^+$ (m/e 191, $I_{\text{rel.}} 2.2\%$), $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_6)_2^+$ (163, 27.4%), $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_6)_2^+$ (109, 17.7%), Mn^+ (55, 100%). Auch hier sind alle Fragmentierungsschritte durch metastabile Übergänge ausgewiesen. Das IR-Spektrum zeigt nur eine starke $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorption (1968 cm^{-1} , in n-Pentan). Der Komplex (4) ist paramagnetisch, entsprechend einem ungepaarten Elektron^[13]. Das ESR-Spektrum^[14] in n-Pentan-Lösung zeigt eine Wechselwirkung des einzelnen Elektrons mit dem Kernspin des Mangans ($I = \frac{5}{2}$); g-Faktor = 2.018 (Halbwertsbreite 20 G). Eine Aufspaltung der 6 Absorptionen durch Wechselwirkung mit den Kernspins der Butadienprotonen wird nicht beobachtet. Im festen Zustand tritt ein einzelnes Signal auf (Halbwertsbreite 65 G); seine asymmetrische Form weist auf geringe Unterschiede der g-Faktoren in den Vorzugsrichtungen der Molekülachsen hin. Paramagnetische Komplexe mit *cis*-Butadien-Chelatliganden waren unseres Wissens bisher nicht bekannt. (4) besitzt eine dem Eisenkomplex (2)^[4]

entsprechende Molekülstruktur^[15] der Symmetrie C_{2v} , bei der der CO-Ligand auf der zweizähligen Achse liegt.

In der mit Tetrahydrofuran eluierten Zone III (grün) liegen Komplexe vor, die $[\text{Mn}(\text{NO})_3]$ -Gruppen enthalten. Nach dem IR-Spektrum handelt es sich um das Addukt $[\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{THF})]$ ($\nu(\text{N}\equiv\text{O}) 1778$ (s), 1666 (sst) cm^{-1})^[16], das sich jedoch beim Abziehen des Solvens zersetzt. Butadien ist nicht fähig, in THF-Lösung das koordinativ gebundene THF unter Bildung von $[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{C}_4\text{H}_6]$ zu verdrängen. Bei Zugabe von Triphenylphosphan zur grünen Lösung entsteht hingegen das bekannte $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{PPh}_3)$ ($\nu(\text{N}\equiv\text{O}) 1776$, $1686/1679\text{ cm}^{-1}$)^[16].

Die Bestrahlung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Gegenwart von 1,3-Butadien in Lösung ergibt in geringer Ausbeute einen zweikernigen Komplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{C}_4\text{H}_6$ ^[17], der neben einer Mn—Mn-Bindung einen *trans*-Butadien-Brückenliganden enthält^[18]. Derivate mit zwei Butadien-Liganden pro Metallatom werden nicht in merklicher Menge gebildet.

Experimentelles^[19]:

0.390 g (1 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurden in 300 ml THF etwa 15 min „photonitrosiert“^[16]; danach wurde $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$ aus der dunkelroten Lösung mit dem Solvens THF abkondensiert und so von unverändertem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und von $[\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{THF})]$ getrennt. Zwei so hergestellte THF-Lösungen von $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$ wurden vereinigt und anschließend bei -30°C 20–25 ml 1,3-Butadien zukondensiert. Nach 3 h Bestrahlung (Quecksilberhochdruckbrenner Hanovia L-450W) bei -30°C wurde die homogene, grüne Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Die erste Zone enthielt 20 mg (2.6%) (3), die zweite 15–30 mg (2–4%) (4). Elution mit THF ergab eine dritte Fraktion, aus der nach Zugabe von Triphenylphosphan 82 mg (15%) $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{PPh}_3)$ gewonnen wurden. Die geringen Ausbeuten von (3) und (4), bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, sind z. T. dadurch bedingt, dass zur Darstellung von $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$ die wenig effektive Photonitrosierungsmethode^[16] angewandt wurde, die sehr reines $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$ in kurzer Zeit liefert.

Eingegangen am 23. Oktober 1974 [Z 171a]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 54688-86-7 / (4): 54688-87-8 / $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$: 16104-17-9.

[1] E. Koerner von Gustorf, Z. Pfäffer u. F.-W. Grevels, Z. Naturforsch. 26b, 66 (1971).

[2] E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfäffer u. F.-W. Grevels, Angew. Chem. 83, 249 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 260 (1971).

[3] O. S. Mills u. G. Robinson, Acta Crystallogr. 16, 758 (1963).

[4] D. A. Whiting, Cryst. Struct. Commun. 1, 379 (1972).

[5] Carbonyleisen-Komplexe mit einzähnigen ($\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}_4\text{H}_6$)^[6] oder brückenbildenden ($[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2\text{C}_4\text{H}_6$)^[6, 7] Butadien-Liganden sind ebenfalls bekannt; sie wurden ausgehend von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dargestellt [6].

[6] H. D. Murdoch u. E. Weiss, Helv. Chim. Acta 45, 1156 (1962).

[7] Vgl. K. A. Klanderman, Diss. Abstr. 25, 6253 (1965).

[8] M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 3753; R. Burton, L. Pratt u. G. Wilkinson, ibid. 1961, 594; H. G. Preston, Jr. u. J. C. Davis, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 88, 1585 (1966).

[9] A. Carbonaro u. A. Greco, J. Organometal. Chem. 25, 477 (1970).

[10] E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicker u. O. E. Polansky, Angew. Chem. 84, 547 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 532 (1972); D. L. Williams-Smith, L. R. Wolf u. P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4042 (1972).

[11] Vgl. E. O. Fischer u. H. Werner, Metall- π -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden, Verlag Chemie, Weinheim 1963, S. 116–117.

[12] Atlas CH4, Ionenquelle TO4, Direkteinlaß, 50 eV; Untersuchungen von Dipl.-Chem. W. Kalbfus.

[13] Eine orientierende Messung des magnetischen Moments nach der $^1\text{H-NMR}$ -Methode ergab $\mu_{\text{eff}} = 1.79\mu_B$ (25°C).

[14] Varian E3; Messungen von Dipl.-Chem. R. Weißgerber.

[15] G. Huttner, D. Neugebauer u. A. Razavi, Angew. Chem. 87, 353 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 5 (1975).

- [16] M. Herberhold u. A. Razavi, J. Organometal. Chem. 67, 81 (1974).
 [17] M. L. Ziegler, H. Haas u. R. K. Sheline, Chem. Ber. 98, 2454 (1965).
 [18] H. E. Sasse u. M. L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 167 (1972).
 [19] Anmerkung bei der Korrektur: Komplex (4) ist auch durch Cokondensation von Mn-Atomen mit 1,3-Butadien bei -196°C und anschließende Behandlung des Reaktionsprodukts mit CO in 4-5% Ausbeute erhältlich: P. S. Skell u. M. P. Silvon, unveröffentlicht.

Kristall- und Molekülstruktur von Bis(1,3-butadien)monocarbonylmangan^[**]

Von Gottfried Huttner, Dietmar Neugebauer und Abbas Razavi^[*]

Die röntgenographische Strukturbestimmung des von Herberhold et al.^[1] erstmals dargestellten Bis(1,3-butadien)monocarbonylmangan (1) sollte klären, ob die von der Edelgasregel abweichende Elektronenkonfiguration von (1) den Bau des Moleküls erkennbar beeinflußt^[2], sowie ob die Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen verschiedener Moleküle den Gitteraufbau spezifisch verändert.

Kristalldaten: $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{MnCO}$ (1), relative Molekülmasse 191.13, tetragonal; $a=b=780 \pm 1$, $c=721 \pm 1$ pm; $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$; $V=(439 \pm 2) \cdot 10^6$ pm³; $Z=2$; $d_{\text{re}}=1.446 \pm 0.006$, $d_{\text{exp}}=1.44 \pm 0.01$ gcm⁻³; Raumgruppe $\text{P}4_2\text{m}$ ^[3]. Abbildung 1 zeigt die Struktur von (1), Abbildung 2 gibt den Kristallbau wieder, Tabelle 1 enthält die Lageparameter.

Die Strukturanalyse ($R_1=0.077$) zeigt, daß (1) in der gleichen Raumgruppe kristallisiert wie vier andere Bis(butadien)metall-Ligand-Komplexe: $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Fe}(\text{CO})$ (2)^[4], $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{FePF}_3$ (3)^[5], $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{RhCl}$ (4)^[6] und $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{IrCl}$ (5)^[7]. Die Isomorphie des Kristallbaus der diamagnetischen Verbindungen (2) bis (5) mit dem Gitteraufbau des paramagnetischen Komplexes (1) (Abb. 2) macht deutlich, daß die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen im Gitter von (1) ohne nachweisbaren Einfluß auf den Bau des Festkörpers bleibt. Ebensowenig läßt die Molekülstruktur von (1) prinzipielle Abweichungen von den Strukturen der diamagnetischen Verbindungen (2)–(5) erkennen.

Tabelle 1. Atomparameter von $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{MnCO}$ (1) (in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	x/a	y/b	z/c
Mn	0.0	0.5	0.27648 (19)
C(10)	0.0	0.5	0.5313 (17)
O(10)	0.0	0.5	0.6876 (21)
C(21)	0.2033 (9)	0.4289 (12)	0.1114 (14)
C(22)	0.2741 (9)	0.4769 (16)	0.2800 (17)
H(21)	0.200 (20)	0.485 (18)	-0.001 (17)
H(22)	0.290 (18)	0.354 (20)	0.329 (30)
H(23)	0.394 (18)	0.589 (18)	0.306 (29)

Wie die Analoga (2)–(5) besitzt (1) kristallographisch bedingte C_2 -Symmetrie. Aufgrund dieser Kristallsymmetrie sind die Butadien-Liganden streng planar. Sie weisen mit ihrer „Öffnung“ in die Richtung der terminalen CO-Gruppe und schließen miteinander einen Winkel von 11.8° ein; ihre endständigen Kohlenstoffatome bilden die Basis einer annähernd quadratischen Pyramide, an deren Spitze sich die Carbonylgruppe befindet ($\text{Mn}-\text{C}_{\text{CO}}$: 184 ± 1 pm, $\text{C}-\text{O}$: 113 ± 2 pm).

[*] Doz. Dr. G. Huttner, cand. chem. D. Neugebauer und Dr. A. Razavi Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität 8 München 2, Arcisstraße 21

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

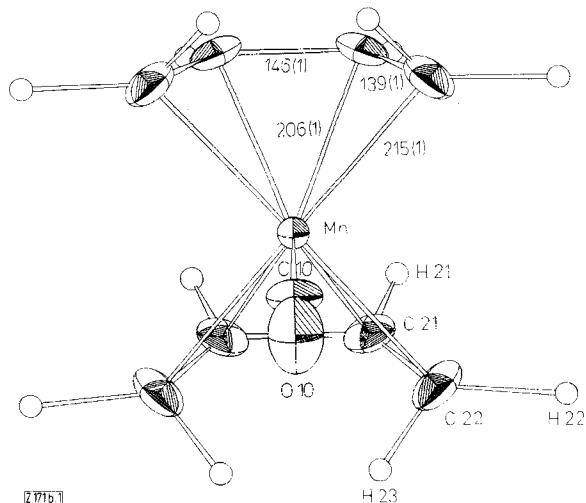


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{MnCO}$ (1); Bindungsabstände in [pm].

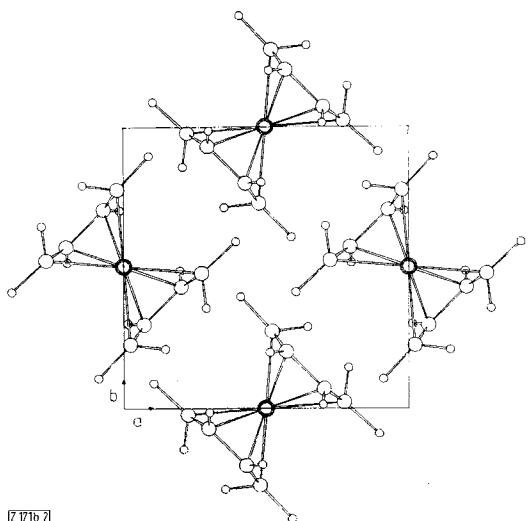


Abb. 2. Kristallgitter von $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{MnCO}$ (1).

Das Manganatom liegt mit den endständigen Kohlenstoffatomen innerhalb der Fehlergrenzen (± 1 pm) in einer Ebene. Während die Bindungslängen im freien Butadien annähernd den für C—C-Einfach- sowie C=C-Doppelbindungen erwarteten Werten entsprechen^[8], wird für komplexe gebundene Butadien-Liganden ein Ausgleich der Bindungslängen beobachtet, der sich in (1) (Abb. 1) ebenso wie in seinen Strukturanaloga (2)–(5) nachweisen läßt. Charakteristisch für komplexe gebundenes Butadien ist auch die Verringerung des C=C—C-Winkels von $122.9 \pm 0.5^{\circ}$ ^[8] im freien Liganden auf $118 \pm 1^{\circ}$ in (1), die bei allen bisher untersuchten Bis(butadien)metall-Komplexen übereinstimmend gefunden wurde^[9]. Der für (1) beobachtete Unterschied der Abstände des Metalls von den zentralen ($\text{Mn}-\text{C}(21)$: 206 ± 1 pm) und den terminalen ($\text{Mn}-\text{C}(22)$: 215 ± 1 pm) Kohlenstoffatomen fügt sich widerspruchsfrei in die Reihe analoger Befunde an anderen Butadien-Metallkomplexen ein.

(1) ist der erste Bis(1,3-butadien)metall-Komplex, für den die Lage der Wasserstoffatome röntgenographisch ermittelt werden konnte. Trotz der methodisch bedingt geringen Genauigkeit der Wasserstoff-Lageparameter (± 17 pm) ist mit Sicherheit nachgewiesen, daß die *cis*-ständigen H-Atome der terminalen CH_2 -Gruppen (H(22) in Abb. 1) über der Ebene des Butadien-Liganden auf der dem Metall abgewandten Seite liegen (Abweichung: $+72$ pm). Die *trans*-ständigen H-Atome