

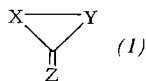
Heterocyclische Analoga von Methylenecyclopropanen

Von Gerrit L'abbé^[*]

Dreigliedrige Heterocyklen mit exocyclischer Doppelbindung verdienen wegen ihrer Ringspannung und ihrer faszinierenden chemischen Eigenschaften spezielles Interesse. In diesem Beitrag werden Synthesen, thermische Zersetzung, Ringöffnung und Cycloadditionen behandelt. α -Lactame, Alkylidenaziridine, Diaziridinone und Diaziridinimine gehören zu den am besten bekannten Verbindungen dieser Art, aber auch Alkylidenoxirane und -thiirane sowie α -Lactone, α -Thiolactone, Thiiranimine und Aziridinimine sind in gewissem Ausmaß untersucht worden. Noch nicht isoliert werden konnten Oxiranimine und Thiaziridinimine; die ersteren wurden als reaktive Zwischenstufen der thermischen Zersetzung von α -Lactamen postuliert, die letzteren ließen sich bei der Thermolyse von *N*-Sulfonyliminothiazirazolinen mit Doppel- und Dreifachbindungssystemen abfangen. Trotz vieler Versuche konnten noch keine Thion-Derivate der Titelverbindungen erzeugt werden. – Der Beitrag schließt mit der Besprechung einiger offenkettiger dipolarer Spezies, die mit den dreigliedrigen Heterocyklen isomer sind.

1. Einleitung

Oxirane, Thiirane und Aziridine sind gespannte dreigliedrige Heterocyklen mit einem O-, S- bzw. N-Atom, die in vielen Lehrbüchern diskutiert werden. Die Einführung einer exocyclischen Doppelbindung ergibt Verbindungen vom Typ (1), die durch eine noch größere Ringspannung als die



X, Y, Z: Kohlenstoff oder Heteroatome mit oder ohne Substituenten

Stammverbindungen charakterisiert sind, sich aber mit speziellen Methoden herstellen und isolieren lassen. Am günstigsten ist die Verwendung sperriger Substituenten (wie *tert*-Butyl und Adamantyl), deren van-der-Waals-Abstoßung der Ringspannung entgegenwirkt. Außerdem schirmen sperrige Gruppen den Ring vor nucleophilen Angriffen ab; sie tragen dadurch zu seiner kinetischen Stabilität bei und ermöglichen die Isolierung unter basischen Bedingungen.

In diesem Aufsatz werden die synthetischen Methoden besprochen, die zu den Titelverbindungen führen; außerdem wird das interessante chemische Verhalten (thermische Zersetzung, Ringöffnung, Cycloadditionen) diskutiert. Zum Vergleich werden auch viele Cycloadditionen angeführt, bei denen dreigliedrige Heterocyklen als reaktive Zwischenstufen postuliert worden sind. Charakteristisch für (1) ist die IR-Streckschwingungsbande der exocyclischen Doppelbindung bei hoher Wellenzahl. Diese Wellenzahl wird im folgenden häufig bei den Formeln vermerkt.

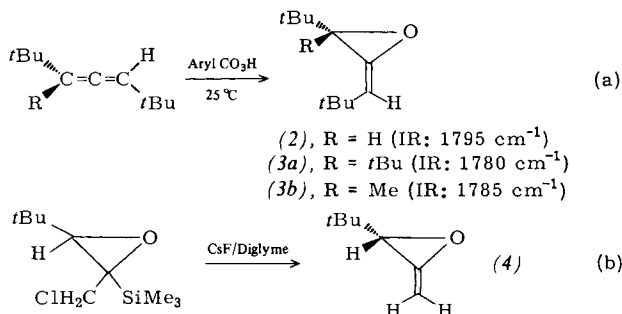
2. Alkyliden-Derivate

Alkyliden-Derivate sind von Oxiranen, Thiiranen und Aziridinen hergestellt worden. In der Literatur wurden sie früher allgemein als Allen-Derivate bezeichnet, d. h. als Allenoxide, Allenepisulfide bzw. Allenimine.

[*] Prof. Dr. G. L'abbé
Department of Chemistry, University of Leuven
Celestijnenlaan 200F, B-3030 Heverlee (Belgien)

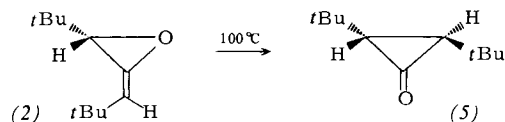
2.1. Alkylidenoxirane

Für die Isolierung stabiler Alkylidenoxirane sind bisher zwei Methoden bekannt geworden: 1. Epoxidation von *tert*-Butyl-substituierten Allenen mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure [Gl. (a)]^[1] und 2. β -Eliminierung eines geeignet substituierten Epoxyalkylsilans [Gl. (b)]^[2]. Die Verbindungen (2), (3) und (4) sind bis jetzt die einzigen stabilen Alkylidenoxirane.

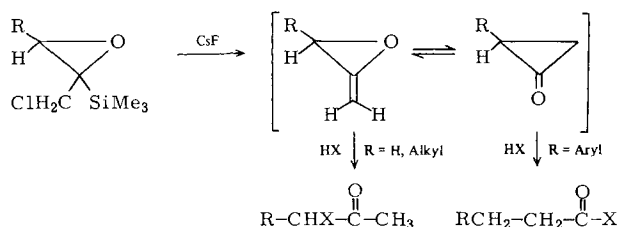


In allen anderen untersuchten Fällen konnten bei diesen Reaktionen nur Folgeprodukte isoliert werden^[2,3]. Andere denkbare Wege haben ebenfalls nicht zu stabilen Alkylidenoxiranen geführt^[4], und eine Synthese von 2-Isopropyliden-3,3-dimethyloxiran („Tetramethylallenoxyd“) ist später widerrufen worden^[5].

Alkylidenoxirane sind Valenzisomere der besser bekannten Cyclopropanone^[6], und in der Tat läßt sich (2) durch Erhitzen auf 100 °C in das Cyclopropanon (5) umwandeln^[1].

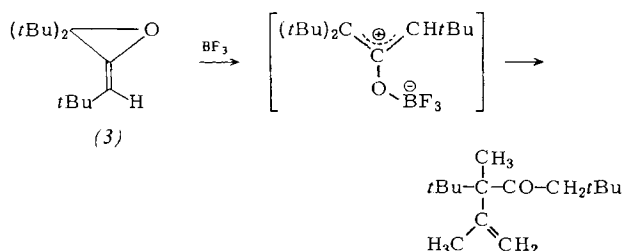


Diese Isomerisierung wird jedoch nicht bei (3) und (4) beobachtet^[1,2]. Nach Chan, Ong et al.^[2] isomerisieren Alkylidenoxirane über Oxyallyl-Zwischenstufen zu Cyclopropanonen; bei den nicht isolierbaren Aryl-Derivaten verläuft diese Reaktion sehr schnell. Dies ließ sich durch Erzeugung der Alkylidenoxirane in Gegenwart protonischer Nucleophile HX (Alkohole, Phenole, Thiole, Amine etc.) zeigen. Je nachdem, ob R = Alkyl oder Aryl, entstanden verschiedene Produkte (Schema 1).



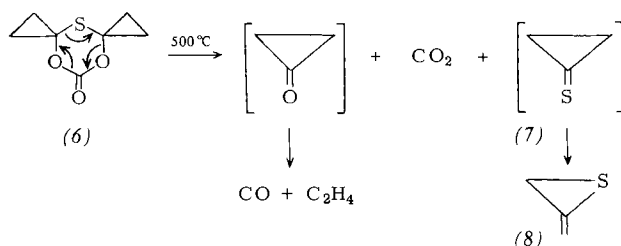
Schema 1

Ringöffnung des stabilen Alkylidenoxirans (4) tritt auch bei nucleophilem Angriff am sp³C-Atom ein^[2]. Mit Bortrifluorid reagiert (3) unter Ringöffnung vermutlich zu einem intermediären Oxyallyl-Kation, das zu einem offenkettigen Keton isomerisiert^[1].

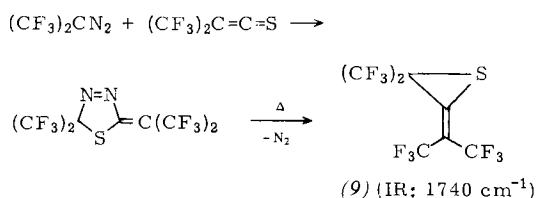


2.2. Alkylidenthiiirane

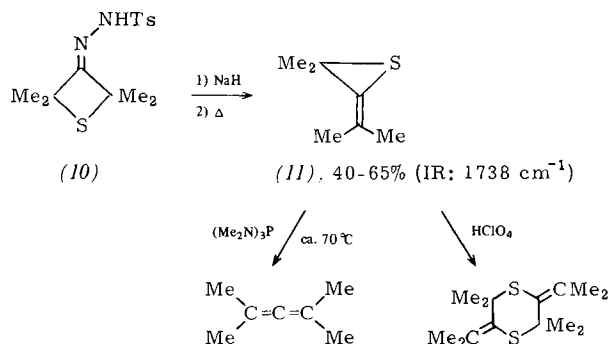
Die Stammverbindung Methylenthiiiran (8) kann durch Blitzthermolyse des cyclischen Carbonats (6) bei ca. 500 °C gewonnen werden^[7a]. (8) bildet sich vermutlich durch Valenzisomerisierung des nicht isolierbaren Cyclopropanthions (7). Obwohl (8) nur in Lösung unterhalb -30 °C stabil ist, konnte es recht gut gereinigt und spektroskopisch charakterisiert werden^[7a]. Durch Blitzthermolyse anderer Edukte wurde ebenfalls (8) hergestellt und durch Mikrowellen-Spektroskopie identifiziert^[7b].



Von (8) sind nur zwei stabile Derivate bekannt. Das vollständig trifluormethylierte Derivat (9) entsteht durch Reaktion des entsprechenden Thioketens mit Hexafluor-2-diazo-propan und anschließende Thermolyse des resultierenden Thiadiazolins^[8]. Die Chemie von (9) ist noch unerforscht!



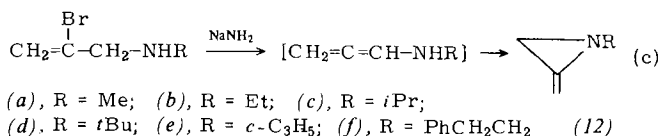
2-Isopropyliden-3,3-dimethylthiiiran („Tetramethylallensulfid“) (11) entsteht durch Thermolyse des Natriumsalzes von (10) bei 150 °C im Vakuum^[9]. (11) wird durch Erhitzen mit Tris(dimethylamino)phosphan entschwefelt und in saurer Lösung zu einem 1,4-Dithian dimerisiert (Schema 2).



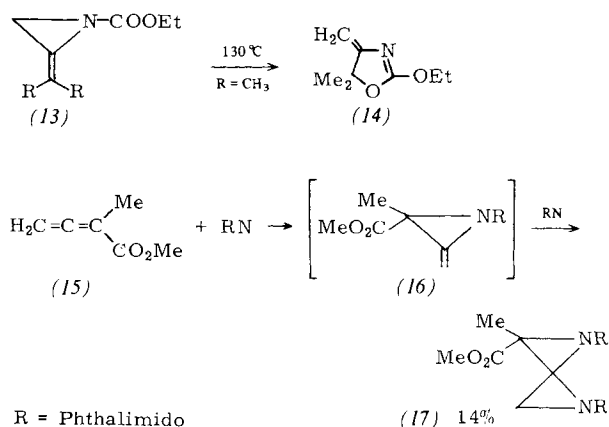
Schema 2

2.3. Alkylidenaziridine

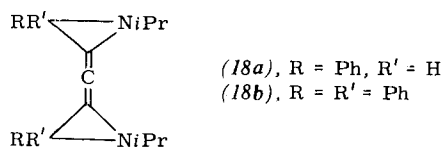
N-Alkyl-substituierte Alkylidenaziridine (12) lassen sich leicht durch Dehydrohalogenierung von N-(2-Bromallyl)alkylaminen mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak darstellen [Gl. (c)]; als Nebenprodukte entstehen N-Alkylpropargylamine^[10]. Die korrekte Struktur der Produkte dieser schon 1951 durchgeführten Reaktion^[11] wurde erst einige Jahre später erkannt^[12,13]. Eine mechanistische Untersuchung zeigte schließlich, daß die Reaktion über Propadienylamine verläuft [Gl. (c)]^[14]. Auf diesem Weg wurden auch alkylsubstituierte Produkte erhalten^[15,16]. Die IR-Streckschwingungsbande für (12), R = Et, liegt bei 1770 cm⁻¹.



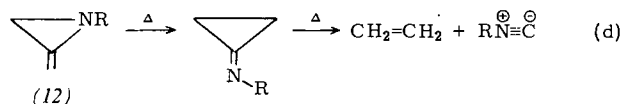
In Analogie zur Epoxidation [Gl. (a)] kann die Addition von Nitrenen an Allene als potentieller Weg zu Alkylidenaziridinen angesehen werden. Die Ergebnisse sind allerdings nicht sehr ermutigend. So wurden die Ester (13), R = H oder CH₃, aus Ethoxycarbonylnitren und Allenen nur in 3–8% Ausbeute erhalten^[17]. Das Nitren wurde durch basekatalysierte α-Eliminierung aus N(*p*-Nitrobenzolsulfonyloxy)urethan erzeugt. Atkinson und Malpass^[18] isolierten bei der Umsetzung des Allens (15) mit Phthalimidonitren ein gespanntes Diazaspiro[2.2]pentan (17) und postulierten (16) als Zwischenstufe.



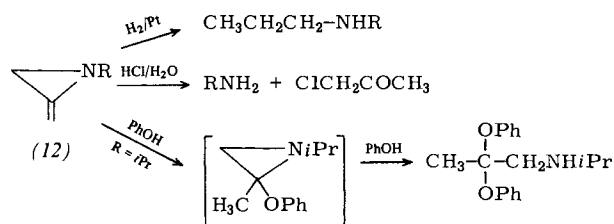
Schließlich bildet sich aus Kohlenstoffdampf (im Kohlelichtbogen erzeugt) und Iminen eine Produktmischung, in der (18) IR- und massenspektroskopisch nachgewiesen wurde; es ließ sich aber nicht in reiner Form isolieren^[19].



Bei *N*-Alkyl-alkyldenaziridinen wie (12) tritt die Stickstoff-Inversion viel leichter ein als bei Aziridinen^[20]. Die thermische Zersetzung von (12) in Olefine und Isocyanide [Gl. (d)] führt über Cyclopropanimine^[15,21]. Im Gegensatz dazu thermolysiert (13), $R = \text{CH}_3$, bei 130 °C zum Oxazolin (14)^[17].

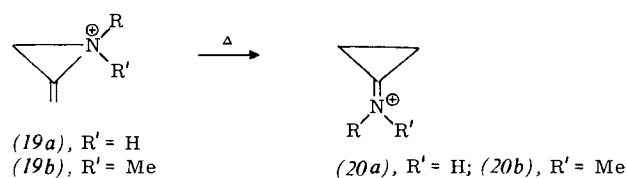


Die Reaktionen von (12) mit Wasserstoff^[11], verdünnter Salzsäure^[13] und Phenol^[22] sind in Schema 3 zusammenge stellt.



Schema 3

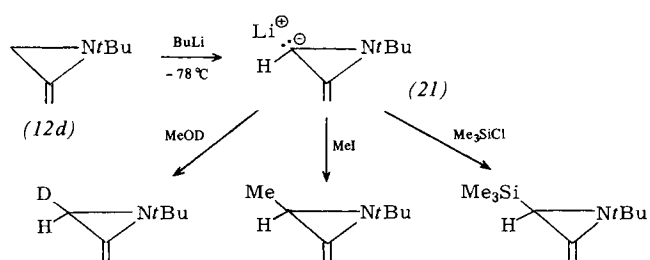
Protonierung am Stickstoff ohne Ringspaltung gelang bei (12a), (12e) und (12f) mit $\text{HFSO}_3/\text{SbF}_5$ in flüssigem Schwefeldioxid bei -78°C ^[23a]. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+\text{SbF}_5\text{Cl}^-$ ließ sich (12) unter den gleichen Bedingungen glatt methylieren. Die Methylenaziridinium-Ionen (19a) und (19b) sind in Abwesenheit von Nucleophilen thermisch bemerkenswert stabil – laut ^1H -NMR-Spektrum in HFSO_3 -Lösung bis $+50^\circ\text{C}$. Bei höherer Temperatur lagern sie sich wie die ungeladenen Analoga [siehe Gl. (d)] in die Cyclopropyldenammonium-Ionen (20a) bzw. (20b) um^[23b].



Das Carbanion (21) wird durch Umsetzung von (12d) mit *n*- oder *sec*-Butyllithium bei tiefer Temperatur erzeugt^[16]. Es kann deuteriert, methyliert und silyliert werden (Schema 4). Mit einem silylierten Produkt, das zu 12% enantiomerenrein war, ließ sich zeigen, daß die thermische Umlagerung in Cyclopropanimine [siehe Gl. (d)] stereospezifisch abläuft, höchstwahrscheinlich mit Inversion am wandernden Kohlenstoffatom^[24].

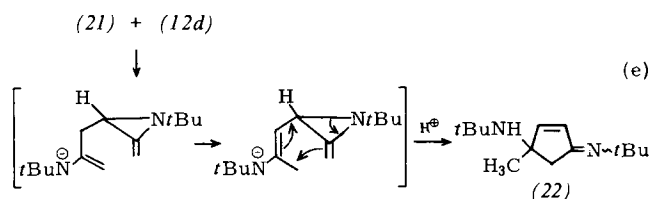
Eine gekühlte Lösung des Carbanions (21) reagiert beim Aufwärmen auf -15°C zu einer Mischung von (*E*)- und (*Z*)-(22). Gl. (e) gibt den von den Autoren^[16] formulierten Mechanismus wieder.

N-Alkyl-alkyldenaziridine interessieren als Komponenten für Cycloadditionen. So reagiert (12b) mit Tetracyanethylen zum Spiro-Addukt (23) und mit Dimethylacetylendicarboxylat bei Raumtemperatur zum Pyrrol-Derivat (25)^[25].

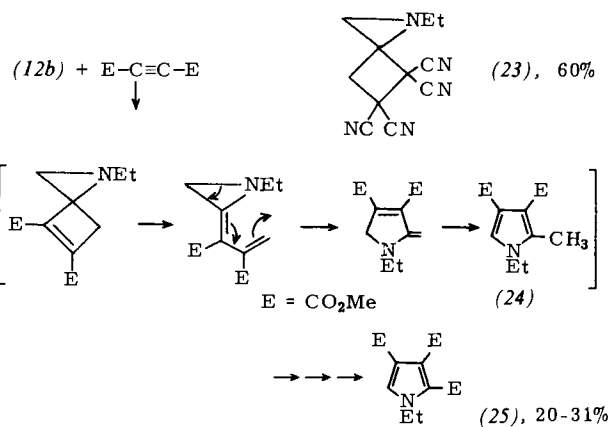


Schema 4

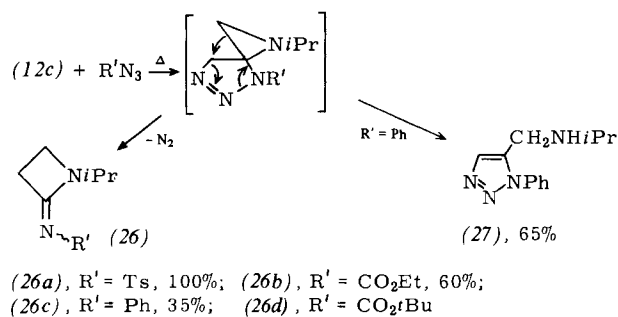
Der Verlauf dieser Reaktion ist nicht völlig geklärt. Die Autoren^[25] schlagen für die ersten Stufen [2+2]-Cycloaddition,



Ringöffnung des Cyclobutens, Valenzisomerisierung und Tautomerisierung zu (24) vor. Der Übergang von (24) in (25) läßt sich noch nicht verstehen.



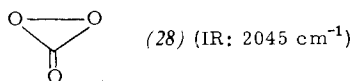
Organische Azide addieren sich ebenfalls an die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von (12c)^[22]. Die intermediär gebildeten Spiro-triazoline wandeln sich unter N_2 -Abspaltung in viergliedrige cyclische Amidine (26) um. Phenylazid bildet außer (26c) das Triazol (27).



3. Keton-Derivate

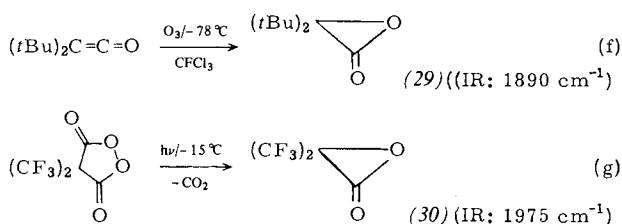
Zu den heterocyclischen Analoga von Cyclopropanonen gehören u. a. α -Lactone, α -Thiolactone, α -Lactame und Diaziridinone. Carbontrioxid (28) ist bei der photochemischen

Reaktion von Sauerstoffatomen mit CO₂-Molekülen bei 77 K entdeckt und IR-spektroskopisch analysiert worden^[26], wurde aber noch nicht chemisch untersucht.

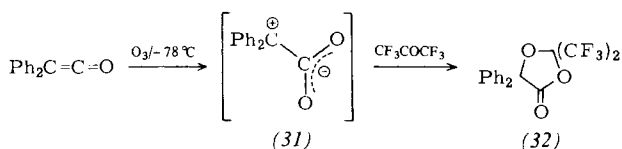


3.1. α-Lactone (Oxiranone)

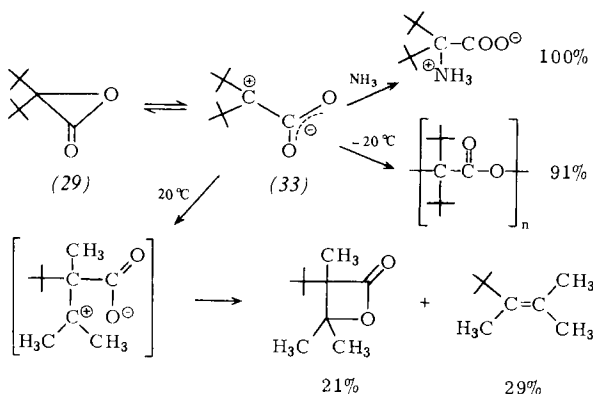
α-Lactone sind als kurzlebige Zwischenstufen bei einer Vielzahl von Reaktionen postuliert worden^[27], doch verbietet ihre thermische Empfindlichkeit die Isolierung. Durch Tieftemperatur-Ozonolyse von Di-*tert*-butylketen^[28,29] und Tieftemperatur-Photolyse von 1,2-Dioxolan-3,5-dionen^[30] wurden α-Lactone in Lösung erzeugt [Gl. (f), (g)] und NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert. (29) und (30) sind die stabilsten Verbindungen dieser Art; sie zersetzen sich bei –20 °C bzw. bei Raumtemperatur.



Außer der Ozonolyse von Di-*tert*-butylketen untersuchten Wheland und Bartlett^[28] auch die Ozonolyse von Diphenylketen, konnten aber das erwartete α-Lacton weder nachweisen noch isolieren. In Gegenwart von Hexafluoraceton ließ sich jedoch das Cycloaddukt (32) gewinnen (Ausbeute nicht angegeben). Die Autoren schlagen vor, daß das vermutete Diphenylacetolacton in offenkettiger Form (31) entsteht, da das (cyclische) α-Lacton (29) unter diesen Bedingungen keine Cycloaddition eingeht. Diese Annahme wurde durch theoretische Betrachtungen gestützt^[31].

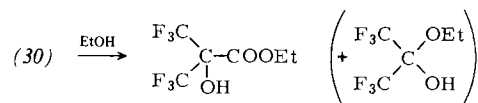


Die leichte Ringöffnung von α-Lactonen zu dipolaren Spezies, z. B. (33), erklärt ihre extreme Reaktivität (Schema 5)^[28]. Sie polymerisieren schnell zu Polyestern und decarboxylieren selbst bei tiefen Temperaturen (Lösungsmittel: Hexafluoraceton/Trichlorfluormethan).



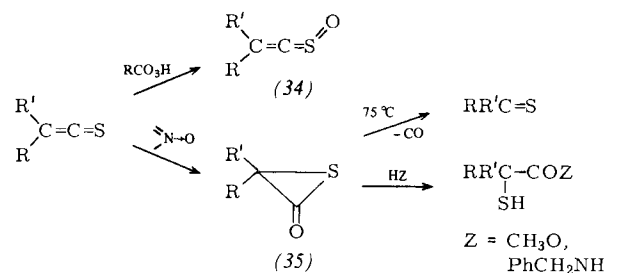
Schema 5


Bis(trifluormethyl)acetolacton (30) verdient einen besonderen Kommentar. Bei diesem Lacton ist die Bildung eines Zwitterions vom Typ (31) oder (33) so ungünstig, daß Nucleophile ausschließlich an der Carbonylfunktion angreifen^[30].



3.2. α-Thiolactone (Thiiranone)

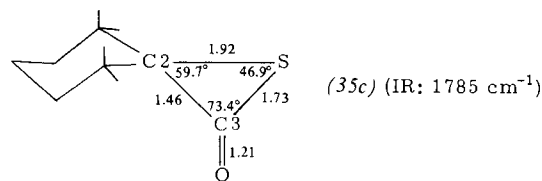
Während Peroxysäuren und Wasserstoffperoxid stabile Thioketene zu den S-Oxiden (34) oxidieren^[32], führt die Oxidation mit Nitronen vom Typ des substituierten 1-Pyrrolin-1-oxids ($\Rightarrow N \rightarrow O$) zu α-Thiolactonen (35)^[33]. Diese Verbindungen sind erst vor kurzem entdeckt worden; bisher sind nur die thermische Decarbonylierung und die Spaltung der sp²C-S-Bindung mit nucleophilen Reagentien wie Methanol und Benzylamin bekannt (Schema 6)^[33].



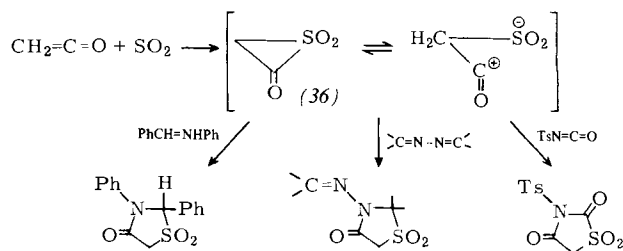
(a), R = R' = *t*Bu; (b), R = *t*Bu, R' = *i*Pr; (c), R + R' = 

Schema 6

Die Röntgen-Strukturanalyse von (35c) ergab eine ungewöhnlich lange S-C²-Bindung (1.92 Å; Summe der Kovalenzradien: 1.81 Å) sowie kurze C²-C³- und S-C³-Bindungen^[33]; ähnliche Situationen trifft man bei anderen dreigliedrigen Ringen an [siehe (47), (55), (74), (81), (90)]. Die exocyclische C=O-Bindung ist normal lang (1.21 Å). Bemerkenswert ist noch der kleine Bindungswinkel am Schwefel (46.9°).



Unseres Wissens sind α-Thiolactone nicht als Zwischenstufen bei Cycloadditionen beteiligt, doch ist das S,S-Dioxid (36) in dieser Hinsicht erwähnt worden^[34]. Nach den Autoren bildet sich (36) in situ beim Auflösen von Keten in



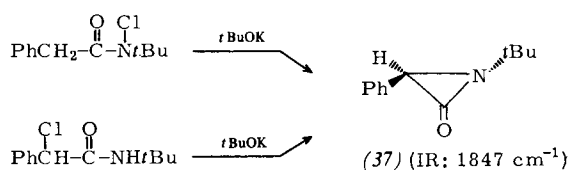
Schema 7

flüssigem SO₂ bei –78 °C und kann mit Iminen, Azinen und Tosylisocyanat abgefangen werden (Schema 7). Hier reagiert die vermutete Zwischenstufe (36) wie erwartet unter Spaltung der sp²- und nicht der sp³-C-S-Bindung. Bei tiefer Temperatur scheint (36) nicht nur vorübergehend existenzfähig zu sein.

3.3. α-Lactame (Aziridinone)

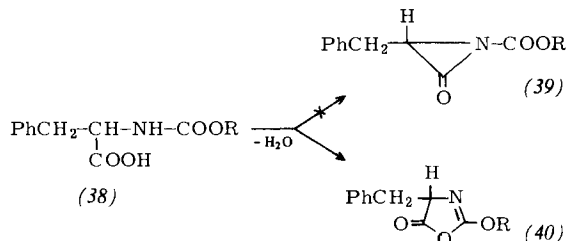
α-Lactame waren bereits als Zwischenstufen zahlreicher Reaktionen diskutiert worden, bevor Baumgarten 1962 die erste Verbindung dieser Art [(37)] isolierte^[35]. Anschließend Untersuchungen in vielen Arbeitsgruppen sicherten ihre Chemie; Details können einem ausgezeichneten Übersichtsbeitrag entnommen werden^[36].

Stabile α-Lactame mit sperrigen *N*-Substituenten werden aus *N*- oder α-Chloramiden mit Kalium-*tert*-butoxid erhalten (Schema 8)^[35].



Schema 8

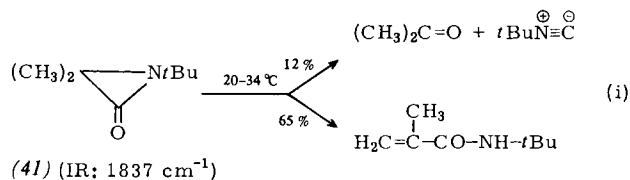
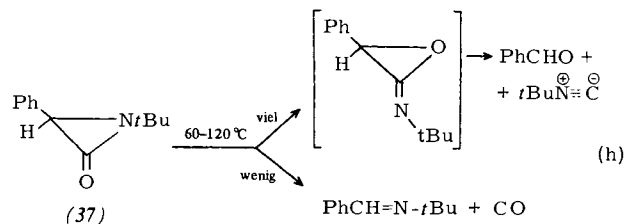
Eine Mitteilung, daß *N*-funktionalisierte α-Lactame vom Typ (39) durch Cyclodehydratation von Aminosäure-Derivaten (38) zugänglich sind^[37], erwies sich später als unzutreffend^[38]; statt (39) entstanden Oxazolin-5-one (40).



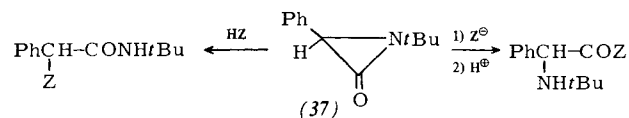
Nach Schema 8 sind zahlreiche substituierte α-Lactame synthetisiert worden^[39]. Ihre Stabilität ist sehr unterschiedlich. Beispielsweise sind die sterisch gehinderten α-Lactame 1,3-Di-*tert*-butyl- und 1,3-Diadamantylaziridinon (47) sehr stabil (Zersetzung erst weit über 100 °C), während 1-*tert*-Butyl-3,3-dimethylaziridinon (41) schon bei Raumtemperatur langsam zerfällt. Derivate mit einer aromatischen Gruppe oder einer *n*- oder *sec*-Alkylgruppe am Stickstoff sind nicht isoliert worden.

Beim Erhitzen fragmentieren α-Lactame in Carbonylverbindungen und Isocyanide, wahrscheinlich über die nicht isolierbaren Iminolactone [Gl. (h)]^[36]. (Bott^[40] berichtete über ein Iminolacton bei der Synthese von 3-Adamantyl-1-*tert*-butylaziridinon, gab aber keinen Strukturbeweis an.) Falls der α-Lactamring β-Wasserstoffatome enthält, konkurriert die thermische Isomerisierung zu α,β-ungesättigten Amidinen [Gl. (i)]. Hauptprodukte der photoinduzierten Zersetzung sind dagegen CO und Imine^[41]. Dieser Reaktionsweg wird in untergeordnetem Maß auch bei einigen thermischen Zersetzungen eingeschlagen [vgl. Gl. (h)]^[36].

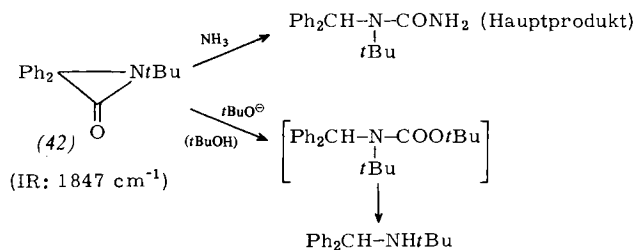
Protonische und aprotische Nucleophile öffnen den α-Lactamring im allgemeinen selektiv, jedoch an verschiede-



nen Stellen (Schema 9)^[36,42]. Protonische Nucleophile, z. B. Wasser, Alkohole, Thiole, Amine und Mineralsäuren (HZ), bilden ausschließlich Amide, d. h. sie spalten die sp³-C-N-Bindung. Im Gegensatz dazu führen aprotische Nucleophile, z. B. Alkoxide, LiAlH₄ und Schwefel-ylide (Z⁻), zu Derivaten von Aminosäuren, die der Spaltung der sp²-C-N-Bindung entstammen. Die dritte Möglichkeit, die Spaltung der C–C-Bindung, ist bei (42) beobachtet worden (Schema 10)^[43].

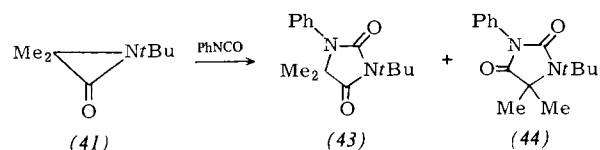


Schema 9

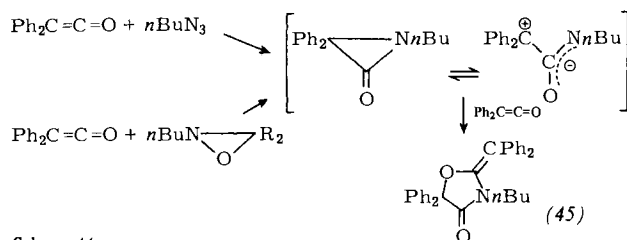


Schema 10

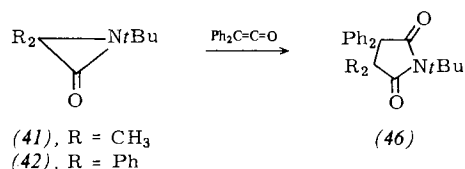
Die beiden Ringöffnungstypen nach Schema 9 machen sich auch bei der Cycloaddition von (41) an Phenylisocyanat bemerkbar^[44]; die Addukte (43) und (44) entstehen im Verhältnis 7:3. Instabile, in situ aus α-Bromamiden in Tetrahydrofuran bei –50 °C erzeugte α-Lactame bilden jedoch nur Hydantoine [vgl. (43)], d. h. die Produkte der Spaltung der sp³-C-N-Bindung^[44].



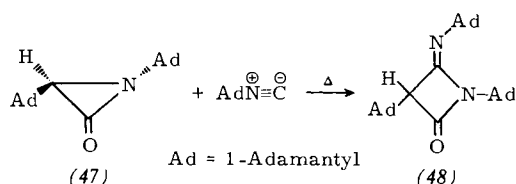
Die starke dipolare Reaktivität der instabilen α-Lactame könnte auch die Bildung der Oxazolidinone (45) bei der Umsetzung von Diphenylketen mit *n*-Butylazid^[45] oder mit Oxaziridinen^[46] erklären (Schema 11). Die stabilen α-Lactame (41) und (42) addieren sich dagegen an die C=C-Doppelbindung des Diphenylketens zu Succinimiden (46)^[47]. Diese unterschiedliche Selektivität instabiler und stabiler α-Lactame könnte mit sterischen Argumenten erklärt werden.



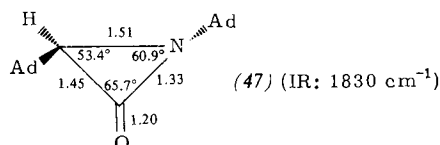
Schema 11



Das sterisch stabilisierte α -Lactam (47) reagiert mit Adamantylisocyanid bei Erwärmen zum β -Lactam (48) (71% Ausbeute)^[48]. Verbindung (48) bildet sich auch zusammen mit dem entsprechenden Aldehyd und Isocyanid, wenn (47)

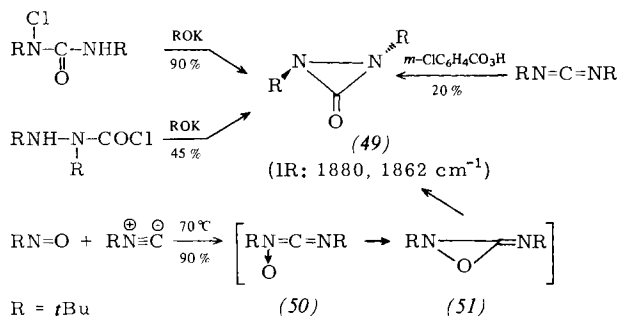


bei 115–160 °C zersetzt wird. Die Schwäche der $\text{sp}^3\text{C}-\text{N}$ -Bindung, die in dieser Reaktion geöffnet wird, tritt auch bei der Röntgen-Strukturanalyse zutage (1.51 Å verglichen mit der normalen $\text{C}-\text{N}$ -Bindungslänge von 1.46 Å)^[49]. Außerdem sind die Substituenten am Stickstoff nicht coplanar wie in Amiden, so daß die π -Resonanzstabilisierung der Amide bei α -Lactamen nicht möglich ist.



3.4. Diaziridinone

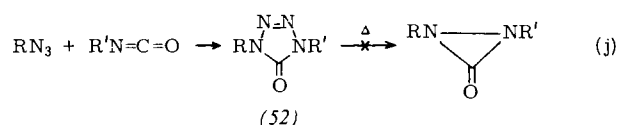
Stabile Diaziridinone mit *tert*-Alkylgruppen an beiden Stickstoffatomen sind gut bekannt. Vier von Greene et al. entwickelte Synthesemethoden werden in Schema 12 am Beispiel von Di-*tert*-butyldiaziridinon (49) vorgestellt: 1. Umsetzung von 1,3-Di-*tert*-butyl-1-chlorharnstoff mit Kali-



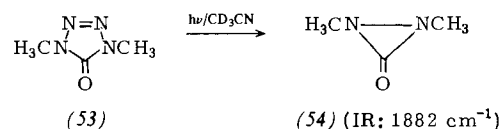
Schema 12

um-*tert*-butoxid^[50], 2. Umsetzung von 2,3-Di-*tert*-butylcarb-azoylchlorid mit dem gleichen Reagens^[50], 3. Umsetzung von *tert*-Butylisocyanid mit einer Nitrosoverbindung [diese Reaktion verläuft über das Carbodiimid-*N*-oxid (50) und vielleicht auch über das Oxaziridinimin (51)]^[51], 4. Umset-zung von Di-*tert*-butylcarbodiimid mit einer Peroxysäure^[52].

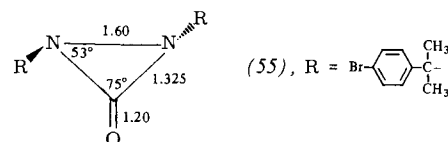
Auch die Möglichkeit, Diaziridinone durch Thermolyse von 1,4-disubstituierten Tetrazolinonen (52) zu erzeugen, ist erwogen worden. Die Tetrazolinone wurden durch Cycload-dition organischer Azide an Isocyanate erhalten [Gl. (j)]^[53]. Die Verbindungen (52) erwiesen sich jedoch als thermisch stabil mit Ausnahme von 1-Alkyl-4-arylsulfonyl-Derivaten, die aber bei 100–120 °C eine Cycloreversion eingehen, statt N_2 zu eliminieren. Auch Elektronenstoß bewirkt Cyclorever-sion^[54].



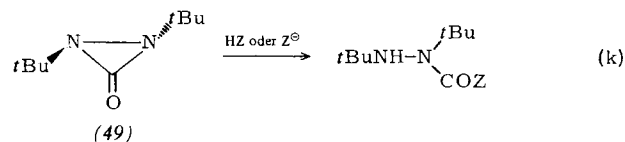
Dagegen erhält man durch Photolyse von 1,4-Dimethyltetrazolinon (53) das entsprechende Diaziridinon (54)^[55].



Eine Röntgen-Strukturanalyse von (55) bestätigte die er-wartete *trans*-Anordnung der *N*-Substituenten^[56]. Der eine befindet sich oberhalb, der andere unterhalb der Ringebene; die Winkel zur Ringebene betragen 56°. Außerdem zeichnet sich der Ring durch eine ungewöhnlich lange $\text{N}-\text{N}$ -Bin-dung (1.60 Å statt 1.39 Å in $\text{OCH}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CHO}$), kurze $\text{C}-\text{N}$ -Bindungen und eine normal lange $\text{C}=\text{O}$ -Bindung aus.



Diaziridinone werden von Säuren leicht an der $\text{sp}^2\text{C}-\text{N}$ -Bindung gespalten, setzen sich aber mit nucleophilen Rea-gentien nur langsam um [Gl. (k)]^[50]. So findet die Methano-lyse von (49) zu Methylcarbazat unter sauren Bedingungen viel schneller statt als in Gegenwart von Methoxid.

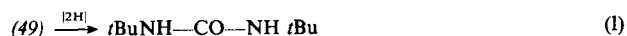


$\text{HZ} = \text{HCl}$ (wasserfrei), $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, HCOOH , Pikrin-säure, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$

$\text{Z}^- = \text{CH}_3\text{O}^-$ (in siedendem CH_3OH), tBuO^- (in siedendem tBu-OH), H^+

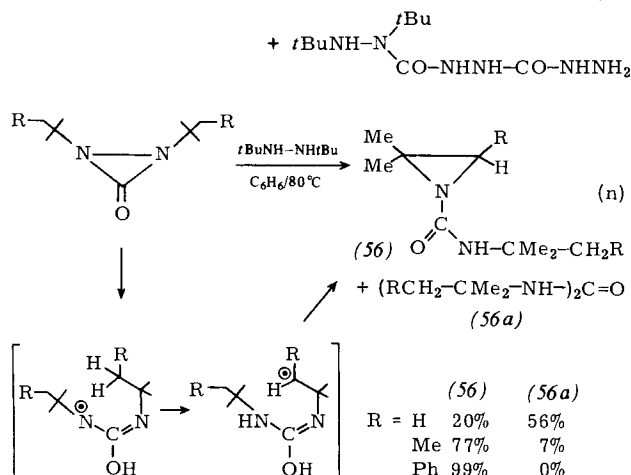
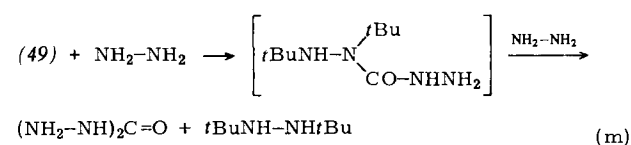
Während 1,3-Di-*tert*-butylaziridinon (ein α -Lactam!) sich elektrochemisch nicht reduzieren läßt, wird (49) durch elek-trochemische Reduktion glatt in 1,3-Di-*tert*-butylharnstoff

umgewandelt^[57]. Die Reduktion von (49) gelingt auch mit H_2/Pd , Naphthalinnatrium, *tert*-Butyllithium sowie mit den in Gl. (l) angegebenen Reduktionsmitteln.

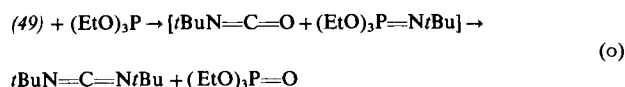


$[2H] = H_2/Pd/C$, $PhNHNH_2 \rightarrow C_6H_6 + N_2$, $RNHNHR \rightarrow RN=NR$, $EtSH \rightarrow EtSSEt$, $tBuNHOH \rightarrow tBuN=O$, $PhOH$, $Ph_2CHOH \rightarrow Ph_2C=O$

Hydrazine können auf drei Arten reagieren: als Reduktionsmittel [Gl. (l)], als Nucleophile [Gl. (m)] oder als Katalysatoren der radikalischen Umlagerung von Diaziridinonen in Aziridincarboxamide (56) [Gl. (n)]^[50,58]. Aus den Ausbeuten in Gl. (n) geht hervor, daß die Umlagerung mit zunehmender Labilität des zum Stickstoff β -ständigen Wasserstoffatoms im Diaziridinon begünstigt ist.

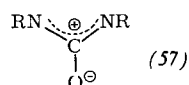


Dreiwertige Phosphorverbindungen, z. B. $(EtO)_3P$, desoxygenieren (49) zu Di-*tert*-butylcarbodiimid [Gl. (o)]^[52]. Diese Reaktion verläuft über ein Isocyanat und ein Iminophosphoran; das Isocyanat sammelt sich während der Reaktion an.

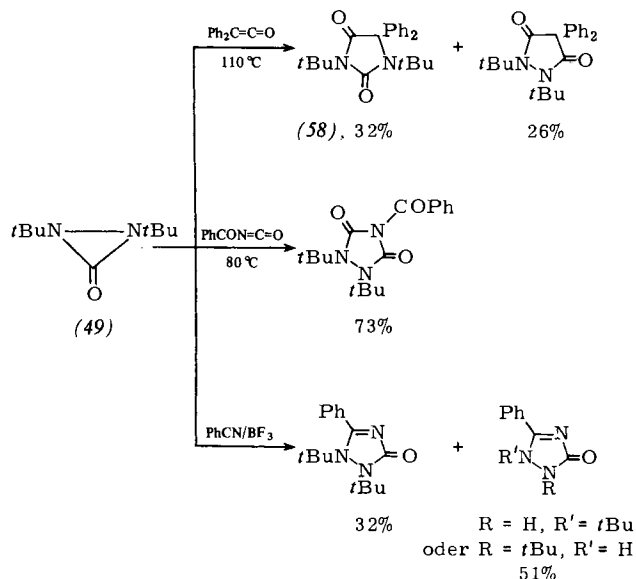


Die thermische Zersetzung der Diaziridinone bei hohen Temperaturen [z. B. $180^\circ C$ bei (49)] führt sowohl zur Decarbonylierung als auch zur Fragmentierung in Isocyanat und Imin, das durch Umlagerung einer nitrenähnlichen Spezies entsteht^[56,59]. Außerdem bilden sich kleine Anteile anderer Verbindungen, die durch radikalische Mechanismen erklärbar sind.

Da die offenkettige dipolare Form (57) eines Diaziridinons weniger stabil als diejenige eines α -Lactons oder α -Lactams sein sollte^[31], können Cycloadditionen unter Beteiligung einer solchen Zwischenstufe nicht erwartet werden.

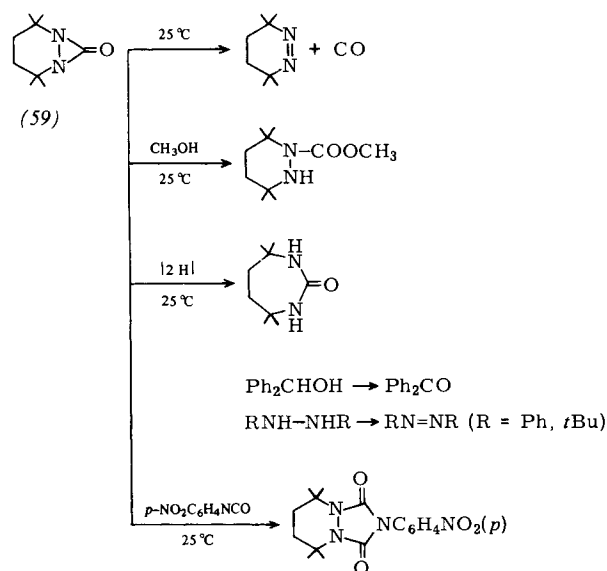


Greene et al.^[50-52] hoben hervor, daß Di-*tert*-butyldiaziridinon (49) nicht mit Cyclohexen, Cyclopentadien, Norbornen, Maleinsäureanhydrid, Isocyaniden und Phenylisocyanat reagiert. Dagegen gelangen Cycloadditionen an Diphenylketen, Acyl- und Sulfonylisocyanate sowie an Benzonitril in Gegenwart von Bortrifluorid (Schema 13)^[59-61]. Mit Ausnahme von (58) entstehen alle Produkte unter Spaltung der sp^2C-N -Bindung; an dieser Stelle wird der Ring auch durch Elektrophile und Nucleophile geöffnet [vgl. Gl. (k)].



Schema 13

Schließlich sei erwähnt, daß ein *cis*-anelliertes Diaziridinon, (59), durch Dehydrochlorierung des entsprechenden *N*-Chlorharnstoffs hergestellt worden ist (Ausbeute 14–23%)^[61]. Diese Verbindung decarbonyliert quantitativ beim Stehen bei Raumtemperatur. Mit Nucleophilen, Reduktionsmitteln und aktivierten Isocyanaten reagiert sie ähnlich wie (49), wenn auch viel schneller (Schema 14).

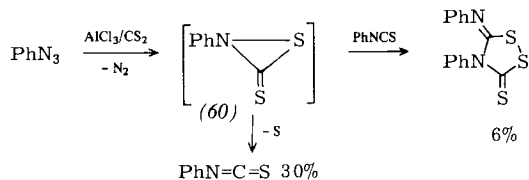


Schema 14

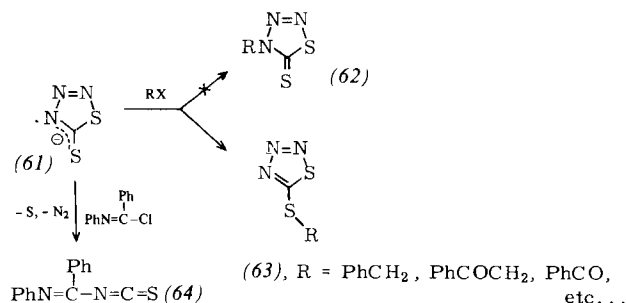
4. Thioke-ton-Derivate. Es gibt keine!

Borsche^[62] schlug Thiaziridinthion (60) erstmals als reaktive Zwischenstufe der $AlCl_3$ -katalysierten Zersetzung von

Phenylazid in CS₂ vor. Diese Zwischenstufe wurde auch für Reaktionen von Oxaziridinen mit CS₂ vorgeschlagen, die zu hohen Ausbeuten an Isothiocyanaten führen^[63]. In beiden Fällen gibt es jedoch keine direkten Beweise für die Gegenwart von (60); seine Bildung wurde nur angenommen, um den Reaktionsweg zu rationalisieren.

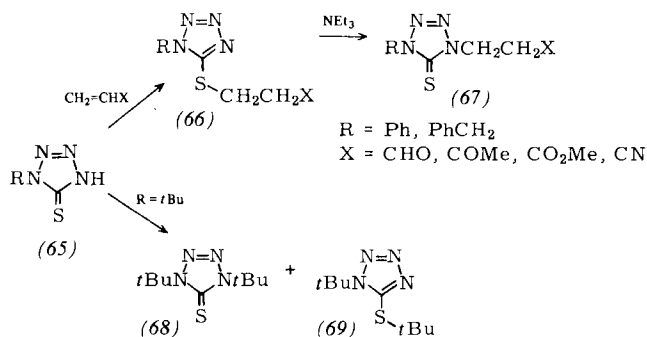


Die Möglichkeit, daß 4-substituierte Thiaziridinthione (62) zu Thiaziridinthionen reagieren, wurde in unserem Laboratorium geprüft. Alle Versuche zur Synthese der Edukte blieben jedoch erfolglos – stets entstanden bei Alkylierung und Acylierung von Natrium-thiaziridinthiolat (61) (aus CS₂ und NaN₃ erhalten)^[64] nur *S*-substituierte Derivate (63)^[65]. Das Triethylammoniumsalz von (61) ergab mit Phenylbenzimidoylchlorid in Tetrahydrofuran unter Eliminierung von Stickstoff und Schwefel die Imidoisothiocyanate (64)^[66].

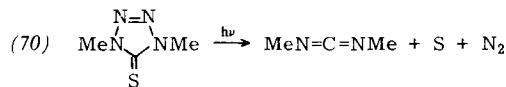


Im Gegensatz zu den entsprechenden Ketonen lassen sich Diaziridinthione nicht aus Thioharnstoffen, *tert*-Butylhypochlorit und Kalium-*tert*-butoxid herstellen; diese Reaktionen führen unter Entschwefelung zu Carbodiimiden^[66,67].

Die Thermolyse 1,4-disubstituierter Tetrazolin-5-thione wie (67) und (68) ergab ebenfalls keine Diaziridinthione. Die Edukte vom Typ (67) wurden durch Michael-Addition von (65) (aus Isothiocyanaten und NaN₃)^[68] an elektronenarme Olefine in basischem Medium erhalten^[69]. In Abwesenheit von Basen bilden sich *S*-substituierte Derivate (66), die aber bei Basezusatz zu (67) isomerisieren^[69]. 1,4-Di-*tert*-butyltetrazolin-5-thion (68) wird aus (65), R = *t*Bu, durch *tert*-Butylierung nach Henry mit *tert*-Butylalkohol, Dicyclohexylcarbodiimid und Kupfer(I)-chlorid hergestellt^[70]. Neben 65% (68) bilden sich 15% (69)^[66]. Die Thione (67) und (68) zersetzen sich bei 120–150 °C noch nicht^[66,69] und ähneln in ihrer thermischen Stabilität mithin den entsprechenden Ketonen^[53].



Auch die Photolyse von (70) führt nicht zum dreigliedrigen Ring, sondern zu einem Carbodiimid, Schwefel und Stickstoff^[55].

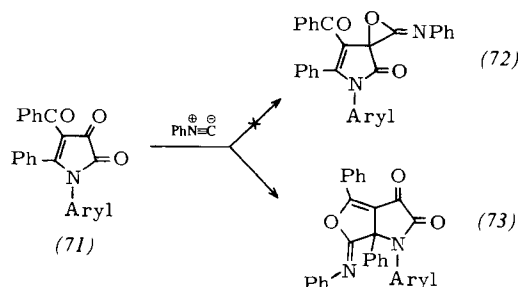


5. Imino-Derivate

In dieser Verbindungsreihe wurden Thiiranimine, Aziridinimine und Diaziridinimine isoliert, während Oxiranimine und Thiaziridinimine nur als Zwischenstufen nachgewiesen wurden.

5.1. Oxiranimine

Wir haben bereits erwähnt, daß Oxiranimine (Iminolactone) als reaktive Zwischenstufen der thermischen Zersetzung von α -Lactamen in Carbonylverbindungen und Isocyanide postuliert wurden [Gl. (h)]. Die Umkehrung dieser Reaktion wurde von Ziegler et al.^[71] mitgeteilt: Demnach sollen das Dion (71) und Phenylisocyanid bei 100 °C ein Oxiranimin (72) bilden. Eine sorgfältige Nachprüfung ergab jedoch, daß statt (72) der anellierte Bicyclus (73) entstanden war^[72].

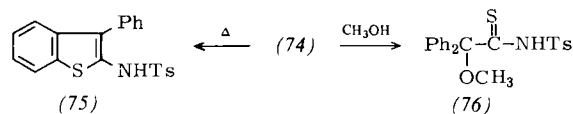
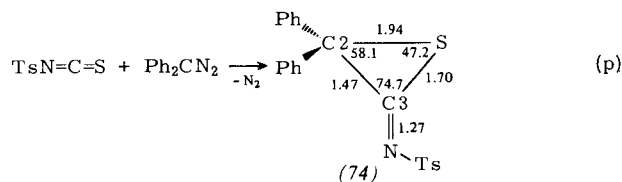


Auch die Mitteilung über ein Oxiranimin als Nebenprodukt (3–5%) bei der Synthese von 3-Adamantyl-1-*tert*-butylaziridinon^[40] sollte mit Zurückhaltung betrachtet werden, bis Strukturbeweise vorliegen.

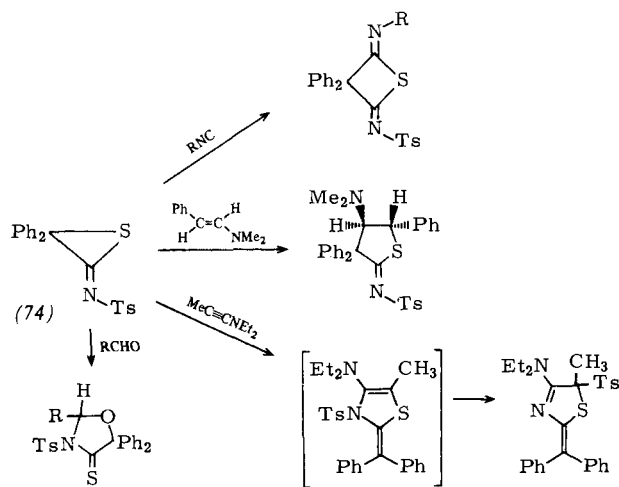
5.2. Thiiranimine

1978 konnte Verbindung (74) als erstes Thiiranimin bei der Reaktion von Tosylisothiocyanat mit Diphenyldiazomethan gewonnen werden [Gl. (p)]^[73]. Eine Röntgen-Strukturanalyse ergab, daß die C²-S-Bindung, die bei chemischen Reaktionen geöffnet wird, ungewöhnlich lang ist (1.94 Å). So isomerisiert (74) beim Erwärmen zu Benzothiophen (75) und bildet mit Methanol das Thioxo-sulfonamid (76).

Bei Cycloadditionen wird die C²-S-Bindung ebenfalls geöffnet; je nach Additionspartner beteiligen sich die Atome



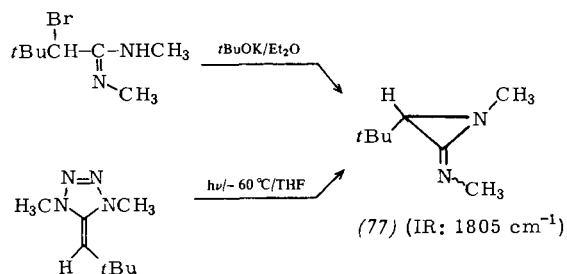
C² und S oder N und S oder C² und N an der Adduktbildung. Die Befunde sind in Schema 15 zusammengestellt^[74,75]. Bei Inaminen (hier: Dimethylaminopropin) lagert sich das primäre Cycloaddukt [Anlagerung an N und S von (74)] unter Sulfonylwanderung von N³ nach C⁵ um.



Schema 15

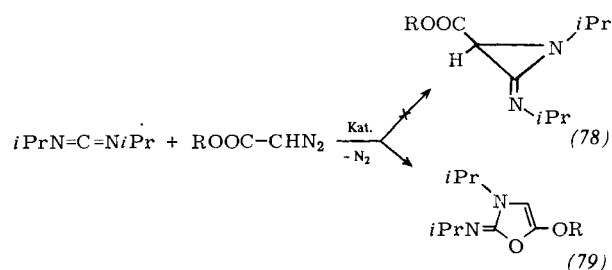
5.3. Aziridinimine

Stabile Aziridinimine, z. B. (77), wurden von Quast et al. durch Dehydrohalogenierung von α-Bromamidinen^[76] und durch Photolyse von Alkyldientetrazolinen^[55] erhalten (siehe Schema 16).



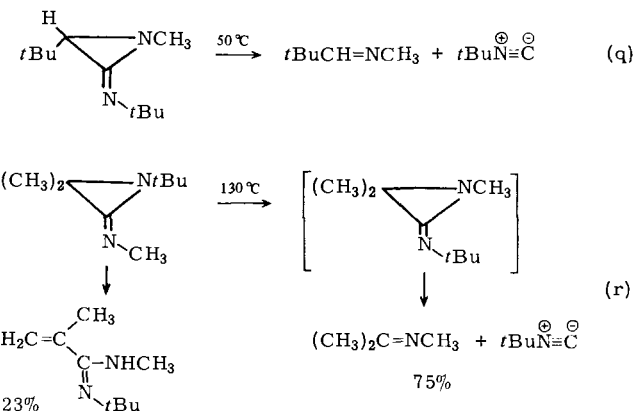
Schema 16

In einer vorläufigen Mitteilung berichteten Teyssié et al.^[77] über die Synthese von C-Alkoxy-carbonyl-substituierten Aziridinimininen (78) aus Diisopropylcarbodiimid und Alkyldiazoacetaten in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen. Bei genauerer Nachprüfung erwiesen sich die Produkte jedoch als Oxazolin-Derivate (79)^[78].



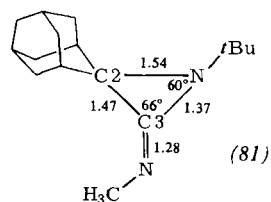
Bei Aziridinimininen kommt es bei Raumtemperatur zur *syn-anti*-Isomerisierung der Iminogruppe^[76]. Die Verbindungen zersetzen sich thermisch in Imine und Isocyanide [Gl. (q)]; in manchen Fällen lassen sich die Fragmente über eine Valenzisomerisierung während der Thermolyse deuten [Gl.

(r)]^[79]. Wenn das Ring-C-Atom methylsubstituiert ist, wird auch Umlagerung zu α,β-ungesättigten Amidinen beobachtet [Gl. (r)]. Diese Isomerisierung entspricht derjenigen beim α-Lactam (41) [Gl. (i)] und ist auch mit der thermischen Umlagerung von 1,2λ⁶,3-Oxathiazolinen (80) (die zuerst für Isopropyliden-diaziridine gehalten wurden!)^[80] zu Methacrylamidinen vergleichbar [Gl. (s)]^[81]. Die letztgenannte Umlagerung könnte über ein geöffnetes Aziridinimin verlaufen.



(80), R = Aryl

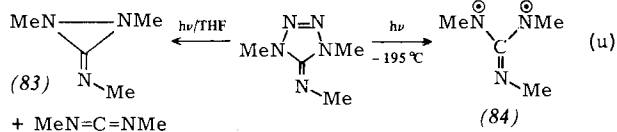
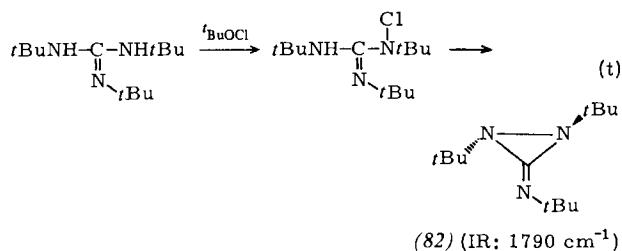
Bindungslängen und -winkel im Spiro-aziridinimin (81) sind durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelt worden^[82]. Wie andere dreigliedrige Ringe hat (81) eine lange C²-N-Bindung und kurze C³-N- und C²-C³-Bindungen.



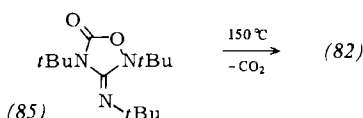
5.4. Diaziridinimine

Quast et al. entwickelten zwei Methoden für die Synthese stabiler Diaziridinimine. Bei der ersten Methode werden *tert*-Butylguanidine mit *tert*-Butylhypochlorit (Molverhältnis 2:1) umgesetzt; diese Reaktion verläuft über ein *N*-Chlorguanidin [Gl. (t)]. Am bequemsten läßt sich diese Reaktion mit dem jeweiligen Guanidiniumperchlorat und *tert*-Butylhypochlorit in Gegenwart von Kalium-*tert*-butoxid durchführen^[83]. Die zweite präparative Methode ist die Photolyse trisubstituierter Tetrazolin-5-imine [Gl. (u)]^[55]. Hier entsteht neben (83) Dimethylcarbodiimid. Bei der Tieftemperaturphotolyse (-195 °C) ließ sich Tris(methylimino)methan ESR-spektroskopisch nachweisen^[84]. Dieses Radikal ist das Stickstoff-Analogon des besser bekannten Trimethylenmethans^[85].

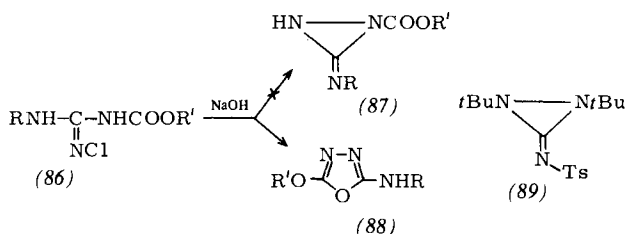
Bei der thermischen Zersetzung von trisubstituierten Tetrazolin-5-iminen wurden keine Diaziridinimine beobachtet; Greene et al. fanden die nahe verwandte Reaktion (85)→(82)^[86].



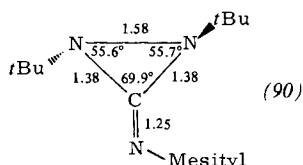
In einer japanischen Patentschrift wird die Synthese von 1-Alkoxycarbonyl-substituierten Diaziridinimininen (87) durch Dehydrohalogenierung von *N*-Chlorguanidinen (86)



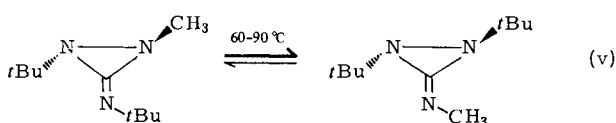
beschrieben^[87]. Spektrale Daten waren jedoch nicht angegeben. Wie eine erneute Prüfung der Produkte (anhand von Spektren und Röntgen-Strukturanalysen) ergab, waren stattdessen 1,3,4-Oxadiazole (88) entstanden^[88]. Das einzige bisher bekannte funktionalisierte Diaziridinimin ist (89), das wir nach Quasts' erster Methode^[83] synthetisierten^[81].



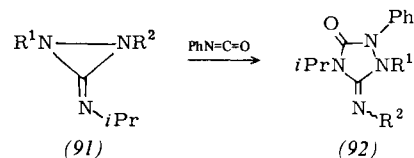
Alle bisher isolierten Diaziridinimine sind höchstwahrscheinlich *trans*-konfiguriert. Dies wurde am Beispiel von (90) durch Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen^[89]. Das Molekül zeichnet sich durch eine lange N—N-Bindung und kurze C—N-Bindungen aus (vgl. die eingetragenen Werte mit der Summe der Kovalenzradien: N—N 1.50 Å, C—N 1.46 Å). Im Kristall bilden die Ringebenen einen Winkel von 58.6°.



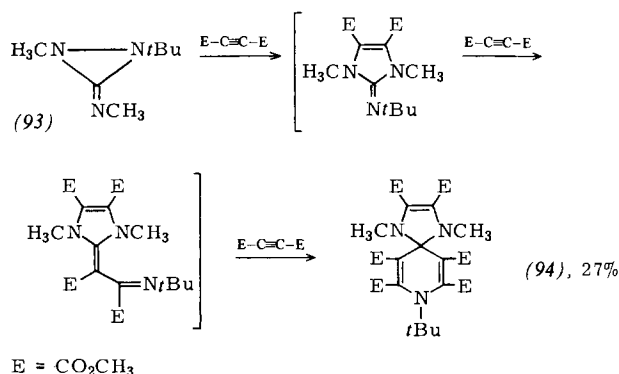
Diaziridinimine zersetzen sich thermisch in Azoverbindungen und Isocyanide^[83]. Wenn sich die Substituenten unterscheiden, kann auch eine Valenzisomerisierung beobachtet werden; dabei ist das Isomer mit der weniger sperrigen Gruppe am Imino-Stickstoff bevorzugt [Gl. (v)]^[90].



Diaziridinimine reagieren auch unter Cycloaddition, die durch nucleophilen Angriff der Iminofunktion am elektrophilen Zentrum des Reaktionspartners eingeleitet wird. So bildet (91) mit Phenylisocyanat bei tiefen Temperaturen schnell Iminotriazolinone (92), in denen der exocyclische Stickstoff von (91) in den fünfgliedrigen Ring eingebaut ist^[91].

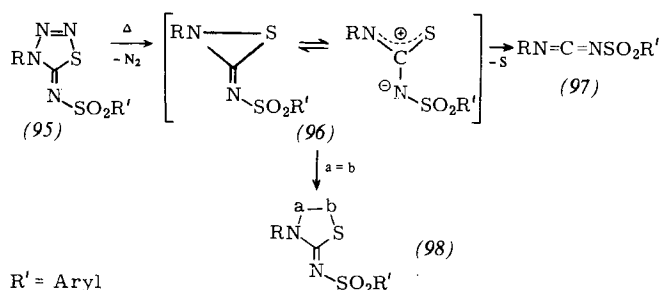


Ein weiteres schönes Beispiel aus der Quastschen Gruppe ist die Reaktion von (93) mit Dimethylacetylendicarboxylat bei Raumtemperatur zum Spiroaddukt (94), dessen Struktur durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist^[92]. Diese Reaktion erfordert drei aufeinanderfolgende Additionsschritte.



5.5. Thiaziridinimine

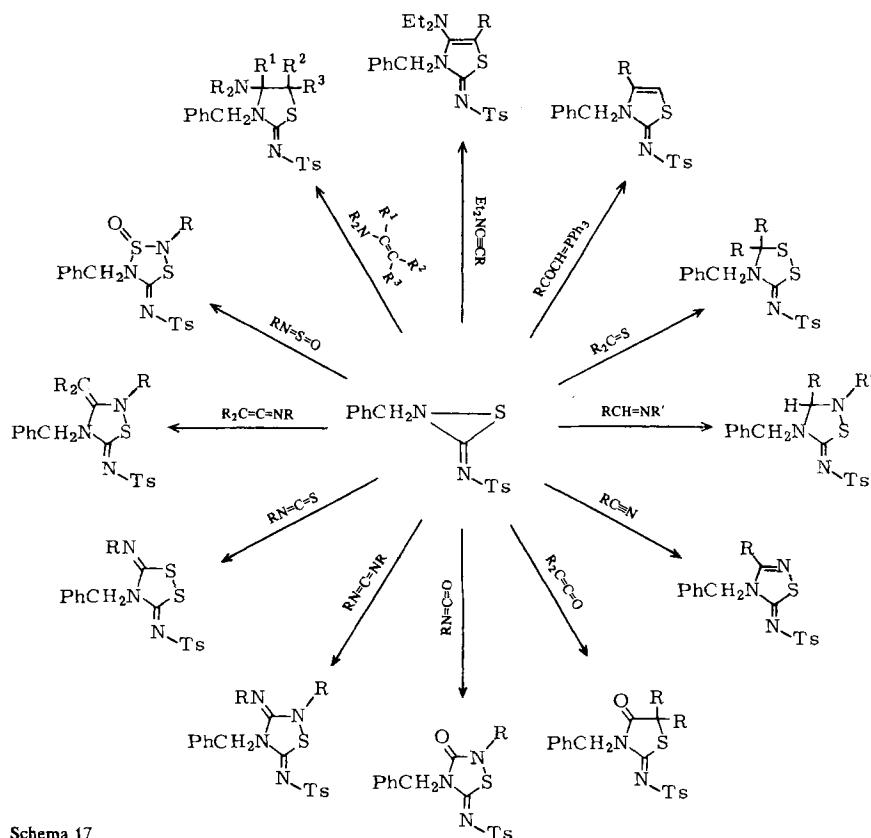
4-Alkyl-5-arylsulfonylimino-1,2,3,4-thiatriazoline (95) (aus Alkylaziden und Arylsulfonylisothiocyanaten erhalten) werden thermisch unter Stickstoff- und Schwefel-Abspaltung^[93] in Sulfonylcarbodiimide (97) umgewandelt. Ein Thiaziridinimin und/oder die entsprechende offenkettige Spezies (96) wird als Zwischenstufe postuliert, da (96) von vielen



ungesättigten Verbindungen (a=b und a≠b) einschließlich Enaminen, Iminen, Carbonyl-stabilisierten Phosphoryliden, Thiocarbonylverbindungen, Iminen, Nitrilen, Heterocumulenen und *N*-Sulfinylaminen abgefangen werden kann^[93,94]. Addukte vom Typ (98), die aus 4-Benzyl-5-tosylimino-1,2,3,4-thiatriazolin (95), R = Benzyl, R' = *p*-Tolyl, erhalten wurden, sind in Schema 17 zu finden.

Alle diese Reaktionen finden bei 60–70 °C statt, der Zersetzungstemperatur von (95), R = Benzyl, R' = Toly, und sind demnach unabhängig von Art und Konzentration des abfangenden Reagens. Außerdem sind die Additionen regio-spezifisch und – in den wenigen geprüften Fällen – sogar ste-

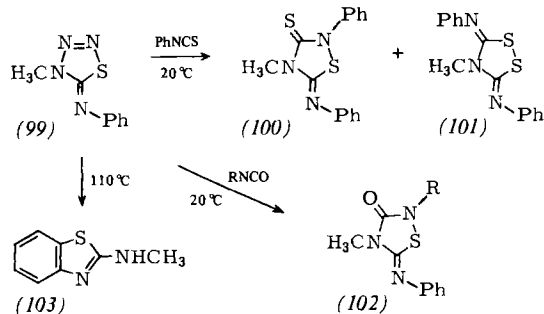
Wir fanden bei Untersuchungen auf diesem Gebiet eine interessante Synthese von λ^4 -Thiapentalenen (107) aus 5-Amino-1,2,3,4-thiatriazol (104), Acylchloriden und Imidoylchloriden^[100]. Die geöffneten Thiaziridinimine (105) werden



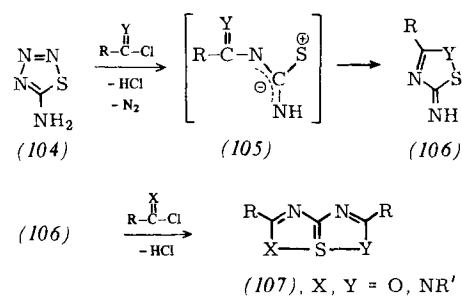
Schema 17

als Schlüssel-Zwischenstufe angesehen; sie cyclisieren zu (106), das mit einem zweiten Molekül des elektrophilen Reagens zum Produkt (107) reagiert. Da das Hydrochlorid von (106), $Y=NR'$, isoliert werden kann, sind auch unsymmetrische Thiapentalene (107), $X \neq Y$, zugänglich.

Wird der Arylsulfonylsubstituent in (95) durch einen Arylsubstituenten ersetzt, so ändert sich das Verhalten gegenüber Heterocumulenen drastisch. Verbindung (99) setzt sich bei Raumtemperatur mit Phenylisothiocyanat zum Thiadiazoli-

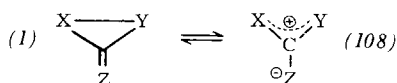


din (100) als Hauptprodukt um; außerdem entsteht etwas (101) [durch Dimroth-Umlagerung aus (100)]^[97]. Mit Isocyanaten reagiert (99) bei 20 °C in ausgezeichneten Ausbeuten zu (102)^[98]. Da sich (99) erst in siedendem Toluol zum Benzothiazol (103) zersetzt^[99], müssen die Reaktionen mit Heterocumulenen bimolekulare Prozesse sein, die nicht über das diskutierte Thiaziridinimin ablaufen.

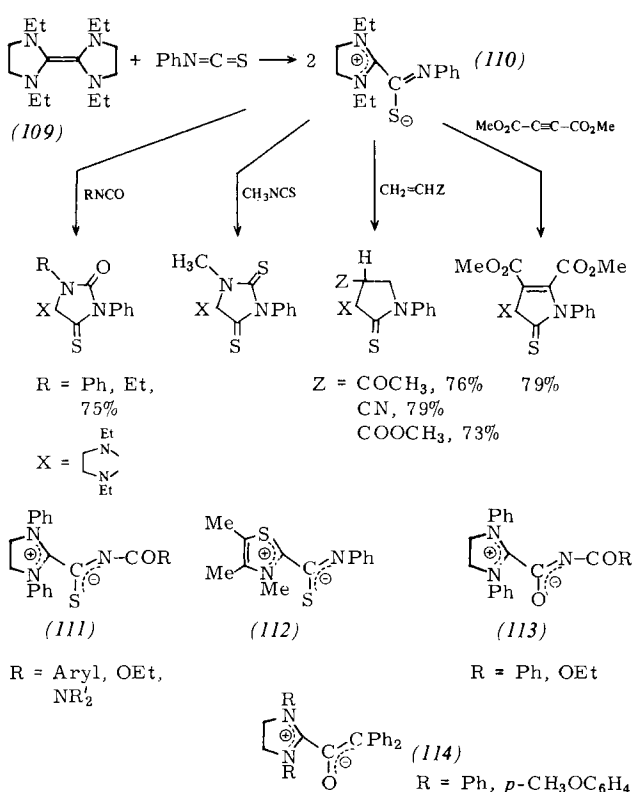


6. Extern stabilisierte 1,3-Dipole

In den vorhergehenden Abschnitten wurde mehrfach darauf hingewiesen, daß einige Heterocyclus vom Typ (1) bei Cycloadditionen möglicherweise als dipolare Systeme vom Typ (108) reagieren^[101]. Diese reaktiven Spezies unterscheiden sich von den klassischen 1,3-Dipolen, wie sie Huisgen untersucht hat^[102], und ebenso von den 1,3-Dipolen, die bei der thermischen oder photochemischen Spaltung der C—C-Bindung in Aziridinen, Oxirane und Thiirane entstehen^[103]. Im folgenden sei kurz auf die Literatur zu den Dipolen eingegangen.



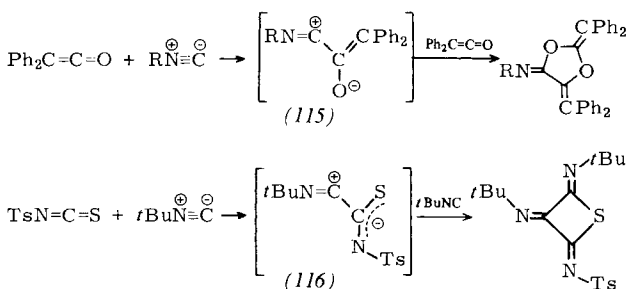
1965 berichteten *Winberg* und *Coffman*^[104], daß das Biimidazolidinyliden (109) mit Phenylisothiocyanat unter milden Bedingungen das stabile innere Salz (110) ergibt. Diese gelbe dipolare Verbindung geht Cycloadditionen mit Isocyanaten, Isothiocyanaten, elektronenarmen Olefinen und Dimethylacetylendicarboxylat ein (siehe Schema 18). Mehrere andere Arbeitsgruppen übertrugen diese Reaktionen auf andere elektronenreiche Olefine und Vorläufer nucleophiler Carbene oder verwendeten andere Heterocumulene^[105]. In vielen Fällen wurden die Dipole nur als reaktive Zwischenstufen postuliert, während in anderen Fällen stabile Dipole isoliert und anschließend mit Isocyanaten und substituierten Acetylenen umgesetzt werden konnten. Beispiele für stabile Dipole sind (111)–(114).



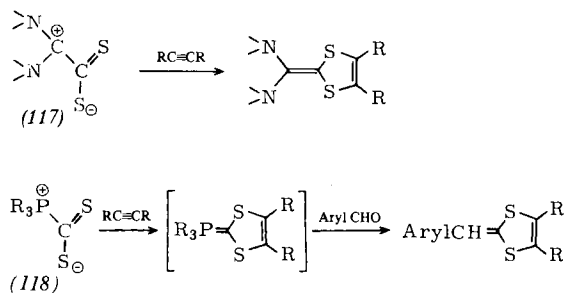
Schema 18

Die Kombination von Isocyaniden mit Heterocumulenen würde ebenfalls primär zu resonanzstabilisierten zwitterionischen Addukten führen^[106]. (115) und (116) sind bisher als einzige Zwitterionen dieser Art abgefangen worden^[107,108].

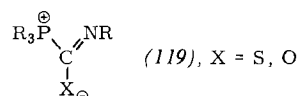
Die stabilen Dipole (117) und (118) wurden aus Carbondisulfid und Peraminoethylenen^[104] bzw. Triethylphospha-



nen^[109] erzeugt. Sie reagieren mit Acetylenen zu Derivaten des 1,3-Dithiols^[110,111].



Schließlich sei erwähnt, daß stabile Addukte vom Typ (119) ebenfalls aus tertiären Phosphanen und Isothiocyanaten^[112] oder in speziellen Fällen auch Isocyanaten erhalten



worden sind^[113], doch wurden bis jetzt noch keine Cycloadditionen mitgeteilt^[114].

Ich danke meinen Mitarbeitern, deren Namen in den Literaturzitierten erwähnt sind, für ihre enthusiastische Beteiligung an den hier beschriebenen eigenen Untersuchungen. Professor H. Quast (Würzburg) und Professor G. Smets (Leuven) danke ich für stimulierende Diskussionen.

Eingegangen am 15. März 1979, ergänzt am
21. Dezember 1979 [A 313]

- [1] R. L. Camp, F. D. Greene, J. Am. Chem. Soc. 90, 7349 (1968); J. K. Crandall, W. H. Machleder, J. Heterocycl. Chem. 6, 777 (1969); J. K. Crandall, W. W. Conover, J. B. Komin, W. H. Machleder, J. Org. Chem. 39, 1723 (1974).
- [2] T. H. Chan, B. S. Ong, W. Mychajlowskij, Tetrahedron Lett. 1976, 3253; T. H. Chan, B. S. Ong, J. Org. Chem. 43, 2994 (1978).
- [3] J. K. Crandall, W. H. Machleder, J. Am. Chem. Soc. 90, 7292 (1968); J. K. Crandall, W. H. Machleder, M. J. Thomas, ibid. 90, 7346 (1968); J. K. Crandall, W. H. Machleder, ibid. 90, 7347 (1968); J. K. Crandall, W. H. Machleder, S. A. Sojka, J. Org. Chem. 38, 1149 (1973).
- [4] J. K. Crandall, W. W. Conover, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 340; Y.-N. Kuo, M. J. Nye, Can. J. Chem. 51, 1995 (1973).
- [5] H. M. R. Hoffmann, R. H. Smithers, Angew. Chem. 82, 43 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 71 (1970); H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, E. A. Schmidt, R. H. Smithers, J. Am. Chem. Soc. 94, 3201 (1972).
- [6] Übersichten: N. J. Turro, Acc. Chem. Res. 2, 25 (1969); H. H. Wasserman, G. M. Clark, P. C. Turley, Fortsch. Chem. Forsch. 47, 73 (1974).
- [7] a) E. Jongejan, Th. S. V. Buys, H. Steinberg, Th. J. de Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 97, 214 (1978); b) E. Block, R. E. Penn, M. D. Ennis, T. A. Owens, S.-L. Yu, J. Am. Chem. Soc. 100, 7436 (1978).
- [8] W. J. Middleton, J. Org. Chem. 34, 3201 (1969).
- [9] A. G. Hortmann, A. Bhattacharjya, J. Am. Chem. Soc. 98, 7081 (1976).
- [10] A. T. Bottini, R. E. Olsen, Org. Synth. Coll. Vol. V, 544 (1973).
- [11] C. B. Pollard, R. F. Parcell, J. Am. Chem. Soc. 73, 2925 (1951).
- [12] M. G. Ettlinger, F. Kennedy, Chem. Ind. (London) 1956, 166.
- [13] A. T. Bottini, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 79, 1462 (1957).
- [14] A. T. Bottini, R. E. Olsen, J. Am. Chem. Soc. 84, 195 (1962).
- [15] H. Quast, W. Risler, Angew. Chem. 85, 411 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 414 (1973).
- [16] H. Quast, C. A. Weise Vélez, Angew. Chem. 86, 380 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 342 (1974).
- [17] E. M. Bingham, J. C. Gilbert, J. Org. Chem. 40, 224 (1975).
- [18] R. S. Atkinson, J. R. Malpass, Tetrahedron Lett. 1975, 4305.
- [19] I. E. Den Besten, C. R. Wenger, J. Am. Chem. Soc. 87, 5500 (1965).
- [20] A. T. Bottini, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 80, 5203 (1958).
- [21] Zur Chemie stabiler Cyclopropanimine siehe H. Quast, E. Schmitt, R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); 84, 316 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 651 (1971); 11, 329 (1972).
- [22] J. K. Crandall, J. B. Komin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 436; J. K. Crandall, L. C. Crawley, J. B. Komin, J. Org. Chem. 40, 2045 (1975).
- [23] a) E. Jongejan, H. Steinberg, Th. J. de Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 97, 145 (1978); b) E. Jongejan, H. Steinberg, Th. J. de Boer, ibid. 98, 66 (1979).

- [24] H. Quast, C. A. Weise Vélez, *Angew. Chem.* 90, 224 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 213 (1978).
- [25] R. C. Cookson, B. Halton, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, *J. Chem. Soc. C* 1967, 928.
- [26] N. G. Moll, D. R. Clutter, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* 45, 4469 (1966); M. E. Jacox, D. E. Milligan, *ibid.* 54, 919 (1971).
- [27] Siehe z. B. J. K. Crandall, S. A. Sojka, J. B. Komin, *J. Org. Chem.* 39, 2172 (1974), zit. Lit.
- [28] R. Wheland, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6057 (1970).
- [29] Diskussion über den Mechanismus der Ozonolyse von Ketenen siehe R. M. Moriarty, K. B. White, A. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5582 (1978).
- [30] O. L. Chapman, P. W. Wojtkowski, W. Adam, O. Rodriguez, R. Rucktäschel, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1365 (1972); W. Adam, J.-C. Liu, O. Rodriguez, *J. Org. Chem.* 38, 269 (1973).
- [31] J. F. Liebman, A. Greenberg, *J. Org. Chem.* 39, 123 (1974).
- [32] E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett, K. C. Brannock, *J. Org. Chem.* 33, 2738 (1968); E. Schaumann, W.-R. Klein, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3457.
- [33] E. Schaumann, U. Behrens, *Angew. Chem.* 89, 750 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 722 (1977).
- [34] A. Gomes, M. M. Joullie, *J. Heterocycl. Chem.* 6, 729 (1969); J. M. Bohen, M. M. Joullie, *J. Org. Chem.* 38, 2652 (1973); Z. Lysenko, M. M. Joullie, *ibid.* 41, 3925 (1976). Man beachte, daß die Struktur von (36) von K. Schank, F. Werner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2567, und von I. R. Dunkin, J. G. MacDonald, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 1020, bezweifelt wurde.
- [35] H. E. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4975 (1962); H. E. Baumgarten, J. F. Fuerholzer, R. D. Clark, R. D. Thompson, *ibid.* 85, 3303 (1963).
- [36] Übersicht: I. Lengyel, J. C. Sheehan, *Angew. Chem.* 80, 27 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 25 (1968).
- [37] M. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 3321 (1970); 46, 212, 1489 (1973).
- [38] J. H. Jones, M. J. Witty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 281, (39) und (40) können auch anhand der ^{13}C -H-Kopplungskonstante für das Ring-C-Atom und das damit verknüpfte H-Atom unterschieden werden. Der von uns gefundene Wert ($^1J_{\text{CH}} = 147.5$ Hz) ist in Einklang mit (40), $R = \text{Benzyl}$, nicht jedoch mit (39), bei dem $^1J_{\text{CH}}$ ca. 168 Hz betragen sollte (siehe [35]).
- [39] J. C. Sheehan, I. Lengyel, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1356 (1964); J. C. Sheehan, J. H. Beeson, *ibid.* 89, 362 (1967); K. Bött, *Angew. Chem.* 79, 943 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 946 (1967); E. R. Talaty, A. E. Dupuy, A. E. Cancienne, *J. Heterocycl. Chem.* 4, 657 (1967); E. R. Talaty, A. E. Dupuy, *Chem. Commun.* 1968, 790; E. R. Talaty, C. M. Utermoehlen, *ibid.* 1970, 473; *Tetrahedron Lett.* 1970, 3321; I. Lengyel, D. B. Ullis, *Chem. Commun.* 1968, 1621; S. Sarel, B. A. Weissman, Y. Stein, *Tetrahedron Lett.* 1971, 373.
- [40] K. Bött, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3323.
- [41] E. R. Talaty, A. E. Dupuy, T. H. Golson, *Chem. Commun.* 1969, 49; J. C. Sheehan, M. Mehdi Nafissi-V, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1176 (1969).
- [42] H. E. Baumgarten, D. G. McMahan, V. J. Elia, B. I. Gold, V. W. Day, R. O. Day, *J. Org. Chem.* 41, 3798 (1976), zit. Lit.
- [43] H. E. Baumgarten, R. D. Clark, L. S. Endres, L. D. Hagemeier, V. J. Elia, *Tetrahedron Lett.* 1967, 5033.
- [44] M. Kakimoto, S. Kajigaeshi, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* 1976, 47.
- [45] S. Toppet, G. L'abbé, G. Smets, *Chem. Ind. (London)* 1973, 1110.
- [46] M. Komatsu, Y. Ohshiro, H. Hotta, M. Sato, T. Agawa, *J. Org. Chem.* 39, 948 (1974).
- [47] G. L'abbé, A. Van Asch, S. Toppet, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 929 (1978).
- [48] E. R. Talaty, A. E. Dupuy, C. M. Utermoehlen, L. H. Stekoll, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 48.
- [49] A. H.-J. Wang, I. C. Paul, E. R. Talaty, A. E. Dupuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 43.
- [50] F. D. Greene, J. C. Stowell, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3569 (1964); F. D. Greene, J. C. Stowell, W. R. Bergmark, *J. Org. Chem.* 34, 2254 (1969).
- [51] F. D. Greene, J. F. Pazos, *J. Org. Chem.* 34, 2269 (1969).
- [52] F. D. Greene, W. R. Bergmark, J. F. Pazos, *J. Org. Chem.* 35, 2813 (1970).
- [53] J.-M. Vandensavel, G. Smets, G. L'abbé, *J. Org. Chem.* 38, 675 (1973).
- [54] G. Denecker, G. Smets, G. L'abbé, *Tetrahedron* 31, 765 (1975); N. W. Rokke, J. J. Worman, W. S. Wadsworth, *J. Heterocycl. Chem.* 12, 1031 (1975).
- [55] H. Quast, L. Bieber, *Angew. Chem.* 87, 422 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 428 (1975).
- [56] P. E. McGann, J. T. Groves, F. D. Greene, G. M. Stack, R. J. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Org. Chem.* 43, 922 (1978).
- [57] A. J. Fry, W. E. Britton, R. Wilson, F. D. Greene, J. G. Pacifici, *J. Org. Chem.* 38, 2620 (1973).
- [58] F. D. Greene, W. R. Bergmark, J. G. Pacifici, *J. Org. Chem.* 34, 2263 (1969).
- [59] F. D. Greene, R. L. Camp, L. Kim, J. F. Pazos, D. B. Sclove, C. J. Wilkerson, XXIII Int. Congr. Pure Appl. Chem. 2, 325 (1971).
- [60] Y. Ohshiro, M. Komatsu, Y. Yamamoto, K. Takaki, T. Agawa, *Chem. Lett.* 1974, 383.
- [61] C. A. Renner, F. D. Greene, *J. Org. Chem.* 41, 2813 (1976).
- [62] W. Borsche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 75, 1312 (1942).
- [63] M. Komatsu, Y. Ohshiro, K. Yasuda, S. Ichijima, T. Agawa, *J. Org. Chem.* 39, 957 (1974).
- [64] E. Lieber, E. Ofiedahl, C. N. R. Rao, *J. Org. Chem.* 28, 194 (1963).
- [65] G. L'abbé, S. Toppet, G. Verhelst, C. Martens, *J. Org. Chem.* 39, 3770 (1974); siehe auch C. Christophersen, A. Holm, *Acta Chem. Scand.* 25, 2015 (1971).
- [66] G. L'abbé, J. Flémal, unveröffentlicht.
- [67] H. G. Khorana, *Chem. Rev.* 53, 145 (1953); F. Kurzer, K. Douraghi-Zadeh, *ibid.* 67, 107 (1967).
- [68] E. Lieber, J. Ramachandran, *Can. J. Chem.* 37, 101 (1959).
- [69] G. L'abbé, G. Vermeulen, J. Flémal, S. Toppet, *J. Org. Chem.* 41, 1875 (1976).
- [70] R. A. Henry, *J. Heterocycl. Chem.* 13, 391 (1976).
- [71] E. Ziegler, G. Kollenz, W. Ott, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 2071.
- [72] E. Ziegler, G. Kollenz, W. Ott, H. G. von Schnering, K. Peters, H. Quast, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- [73] G. L'abbé, J.-P. Dekerk, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *Angew. Chem.* 90, 207 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 195 (1978).
- [74] G. L'abbé, J.-P. Dekerk, S. Toppet, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1819.
- [75] G. L'abbé, J.-P. Dekerk, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3213.
- [76] H. Quast, E. Schmitt, *Angew. Chem.* 82, 395 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 381 (1970).
- [77] A. J. Hubert, A. Féron, R. Warin, Ph. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1317.
- [78] J. Drapier, A. Féron, R. Warin, A. J. Hubert, Ph. Teyssié, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [79] H. Quast, P. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1057.
- [80] G. L'abbé, C.-C. Yu, S. Toppet, *Angew. Chem.* 89, 492 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 475 (1977); G. L'abbé, C.-C. Yu, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *ibid.* 90, 394 (1978) bzw. 17, 352 (1978).
- [81] G. L'abbé, A. Verbruggen, *Tetrahedron Lett.* 1979, 49.
- [82] H. Quast, P. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.*, im Druck; P. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg 1977.
- [83] H. Quast, E. Schmitt, *Angew. Chem.* 81, 428 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 448 (1969).
- [84] H. Quast, L. Bieber, W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1306 (1978).
- [85] Übersichten über Trimethylenmethan: P. Dowd, *Acc. Chem. Res.* 5, 242 (1972); J. A. Berson, *ibid.* 11, 446 (1978).
- [86] C. J. Wilkerson, F. D. Greene, *J. Org. Chem.* 40, 3112 (1975).
- [87] T. Konotsune, T. Yauchi, M. Suzuki, *Jap. Pat.* 85565 (1973), Sankyo Co.; *Chem. Abstr.* 80, 47968p (1974).
- [88] G. L'abbé, G. Verhelst, S. Toppet, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 493 (1978).
- [89] K. Peters, G. von Schnering, *Chem. Ber.* 109, 1384 (1976).
- [90] H. Quast, E. Schmitt, *Angew. Chem.* 81, 429 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 449 (1969); *Chem. Ber.* 103, 1234 (1970).
- [91] H. Quast, E. Spiegel, *Angew. Chem.* 89, 112 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 109 (1977).
- [92] H. Quast, K.-H. Ross, E. Spiegel, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 89, 202 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 177 (1977); siehe auch H. Quast, E. Spiegel, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2705.
- [93] G. L'abbé, E. Van Loock, R. Albert, S. Toppet, G. Verhelst, G. Smets, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3973 (1974).
- [94] G. L'abbé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 1127; G. L'abbé, G. Verhelst, C. C. Yu, S. Toppet, *J. Org. Chem.* 40, 1728 (1975); G. L'abbé, C. C. Yu, *J. Heterocycl. Chem.* 13, 883 (1976); G. L'abbé, G. Verhelst, S. Toppet, G. S. D. King, J. Briers, *J. Org. Chem.* 41, 3403 (1976); G. L'abbé, C. C. Yu, *Chem. Ind. (London)* 1977, 312; G. L'abbé, A. Van Asch, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 285 (1978); siehe auch R. Neidlein, K. Salzmann, *Synthesis* 1975, 52.
- [95] G. L'abbé, D. Sorgeloos, unveröffentlicht.
- [96] Übersicht: R. Gompper, *Angew. Chem.* 81, 348 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 312 (1969).
- [97] G. L'abbé, G. Verhelst, S. Toppet, *J. Org. Chem.* 42, 1159 (1977); siehe auch G. L'abbé, A. Timmerman, C. Martens, S. Toppet, *ibid.* 43, 4951 (1978); N. H. Toubro, A. Holm, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1978, 1140.
- [98] G. L'abbé, G. Verhelst, *Angew. Chem.* 88, 510 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 489 (1976).
- [99] R. Neidlein, J. Tauber, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 304, 687 (1971).
- [100] G. L'abbé, G. Verhelst, G. Vermeulen, *Angew. Chem.* 89, 420 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 403 (1977); siehe auch R. J. S. Beer, I. Hart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 143.
- [101] Übersicht über Cycloadditionen von Allyl-Kationen: H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85, 877 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 819 (1973).
- [102] Übersichten: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604, 741 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 565, 633 (1963); *J. Org. Chem.* 33, 2291 (1968); 41, 403 (1976).
- [103] Übersichten: R. M. Kellogg, *Tetrahedron* 32, 2165 (1976); R. Huisgen, *Angew. Chem.* 89, 589 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 572 (1977).
- [104] H. E. Winberg, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2776 (1965).
- [105] A. Takamizawa, K. Hirai, S. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4027; H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* 103, 1037 (1970); M. Regitz, J. Hocker, *Synthesis* 1970, 301; M. Regitz, J. Hocker, B. Weber, *Angew.*

- Chem. 82, 394 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 375 (1970); M. Regitz, J. Hocker, W. Schössler, B. Weber, A. Liedhegener, Justus Liebigs Ann. Chem. 748, 1 (1971); W. Schössler, M. Regitz, Chem. Ber. 107, 1931 (1974); J. Hocker, R. Merten, Justus Liebigs Ann. Chem. 751, 145 (1971); R. Richter, H. Ulrich, J. Org. Chem. 36, 2005 (1971); R. W. Hoffmann, K. Steinbach, B. Dittrich, Chem. Ber. 106, 2174 (1973); R. W. Hoffmann, W. Lilienblum, B. Dittrich, ibid. 107, 3395 (1974); R. W. Hoffmann, M. Reiffen, ibid. 109, 2565 (1976); R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch, D. M. Smith, ibid. 110, 23 (1977); M. Reiffen, R. W. Hoffmann, ibid. 110, 37, 49 (1977).
- [106] J. H. Boyer, V. T. Ramakrishnan, J. Org. Chem. 37, 1360 (1972).
- [107] I. Ugi, K. Rosendahl, Chem. Ber. 94, 2233 (1961); T. ElGomati, J. Firl, I. Ugi, ibid. 110, 1603 (1977).
- [108] G. L'abbé, L. Huybrechts, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 160.
- [109] T. N. Margulis, D. H. Templeton, J. Am. Chem. Soc. 83, 995 (1961), zit. Lit.
- [110] H. Behringer, J. Falkenberg, Tetrahedron Lett. 1967, 1895.
- [111] H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc. 93, 4961 (1971).
- [112] U. Anthoni, O. Dahl, C. Larsen, P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. 23, 943 (1969); K. Akiba, T. Yoneyama, H. Hamada, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1970 (1976).
- [113] H. W. Roesky, G. Sidiropoulos, Angew. Chem. 88, 759 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 693 (1976).
- [114] Di- und Trimerisation von Isocyanaten unter dem katalytischen Einfluß von Trialkylphosphanen siehe H. Ulrich: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes. Academic Press, New York 1967, S. 6, 123.

Einkristall-Tiefemperatur-Spektroskopie anorganischer Komplexverbindungen mit polarisiertem Licht

Von Peter Day^[*]

Elektronenspektren von Komplexen sind besonders aussagekräftig, wenn sie an Kristallen bei tiefer Temperatur oder variierter Temperatur mit polarisiertem Licht vermessen werden. Diese nicht sehr aufwendige Arbeitsweise ermöglicht es, viele der gemessenen Banden sicher zuzuordnen; anhand dieser Zuordnungen, deren Gültigkeit nicht von den Annahmen irgendeines theoretischen Modells abhängt, können Theorien der Elektronenstruktur überprüft werden.

1. Einleitung

Wenn ein Chemiker ein Elektronenspektrum eines Moleküls oder eines Komplex-Ions aufnehmen will, so löst er die Substanz und registriert das Spektrum der Lösung bei Raumtemperatur. Meistens sind die dabei erhaltenen Absorptionsbanden breit (kaum weniger als 10^3 cm^{-1}) und unstrukturiert. Die experimentelle Information jeder Bande besteht aus der Energie beim Absorptionsmaximum, der Intensität (d. h. dem Extinktionskoeffizienten, besser wäre wohl die Fläche unter der Bande) sowie der Halbwertsbreite oder Formfunktion. Man kann alle drei Größen benutzen, um die Bande zuzuordnen, z. B. einem Charge-Transfer- oder einem Ligandenfeldübergang, und um zu versuchen, durch Vergleich mit berechneten Übergangsenergien die Symmetrie des angeregten Zustandes zu ermitteln. Allerdings sind selbst die mit einer so ausgereiften Methode wie der Ligandenfeldtheorie gewonnenen Resultate oft nicht eindeutig; viele Verallgemeinerungen über die Elektronenstruktur von Komplexverbindungen haben sich wegen falsch zugeordneter Spektren als unzutreffend erwiesen.

Ein einfaches Beispiel hierfür ist das Spektrum des violetten Permanganat-Ions, MnO_4^- , das im sichtbaren Bereich und im nahen UV vier starke Absorptionsbanden sowie eine wesentlich schwächere im nahen IR hat. Die Oxidationszahl des Mangans ist +7, die effektive Elektronenkonfiguration $3d^0$. Daher können sich die Übergänge nicht innerhalb der d-Schale abspielen, sondern müssen Charge-Transfer-Übergänge sein, also Anregungen von Elektronen aus Molekülorbitalen, die im wesentlichen an den Sauerstoffliganden lokalisiert sind, in unbesetzte d-Orbitale des Zentralatoms. Im te-

traedrischen Ion sind die unbesetzten d-Orbitale in ein zweifach (e) und ein dreifach (t_2) entartetes Niveau aufgespalten, während die acht 2p-Orbitale mit π -Symmetrie die drei Niveaus e , t_1 und t_2 bilden (Entartungsgrade 2,3 bzw. 3), die jeweils voll besetzt sind. Man hat also insgesamt sechs Möglichkeiten für Übergänge von besetzten in unbesetzte Niveaus (wenn man Aufspaltungen der angeregten Zustände durch interelektronische Wechselwirkung außer acht läßt). Seit 1952 ist mindestens ein Dutzend Mal versucht worden, mit MO-Rechnungen die fünf beobachteten Banden den möglichen Permutationen dieser Anregungen zuzuordnen. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die sieben Zuordnungen, die zwischen 1952 und 1970 vorgeschlagen wurden, alle verschieden waren. Das in Abschnitt 6.1 besprochene Tieftemperaturspektrum dieses Ions mit polarisiertem Licht, enthält hingegen zusätzliche Informationen, mit denen sich die meisten Banden eindeutig klassifizieren lassen.

Dieser Beitrag soll deutlich machen, welche Resultate sich mit Einkristallspektren erzielen lassen, die mit polarisiertem Licht bei tiefer Temperatur aufgenommen wurden. Abbildung 1 demonstriert überaus deutlich den Informationsgewinn durch Senkung der Temperatur der Probe.

Die meisten Beispiele stammen aus eigenen Arbeiten, sind aber durchaus repräsentativ für viele, die sich jetzt in der Literatur finden. Im folgenden wollen wir uns nur mit Komplexen befassen. Darunter verstehen wir geladene oder ungeladene Spezies, die in verdünnten Lösungen und im Kristallgitter ihre chemische Integrität bewahren. Elektronenspektren von Übergangsmetall-Ionen in unendlichen Festkörpern wie z. B. Ni^{2+} in MgO oder reinem NiO sind ein eigenes Thema, das traditionell der Festkörperphysik nahesteht; viele der hier besprochenen grundsätzlichen Zusammenhänge sind allerdings dort ebenfalls gültig. Über Elektronenspektren anorganischer Verbindungen ist schon viel

[*] Prof. Dr. P. Day
Oxford University, Inorganic Chemistry Laboratory
South Parks Road, Oxford OX13QR (England)