

des Allyl- und Cyclopentadienylliganden addiert sich die zentrale Dreiringdoppelbindung von **2** an das Palladiumatom. **6** ist sowohl oxidationsempfindlich als auch thermolabil (analoge Nickelkomplexe siehe [5]). Die Kernresonanzspektren sind mit der angegebenen Propellanstruktur vereinbar^[10]. Im ³¹P-NMR-Spektrum wird bei $\delta = -22.2$ ein Signal mit einer tripletartigen Aufspaltung von 7.6 Hz beobachtet. Unter Berücksichtigung nur homonuclearer Kopplungen im ¹H-NMR-Spektrum zeigen die Signale der inäquivalenten Protonen H-3, H-3', H-4 und H-4' das Aufspaltungsbild eines AA'BB'-Systems ($\delta_A = 6.42$ und $\delta_B = 5.85$).

Die Umsetzung von **3** mit **4** und Trimethylphosphan führt in hoher Ausbeute zum Palladacyclobutabenzol **7** (Schema 1). **7** bildet sich ebenfalls unter Verdrängung des Allyl- und Cyclopentadienylliganden sowie Insertion des Palladiums in eine der beiden CC-Einfachbindungen des Dreirings von **3**. Der Komplex **7** ist bei Raumtemperatur stabil, zersetzt sich jedoch unter dem Einfluß von Luftsauerstoff. Die Kernresonanzspektren^[10] belegen die vorgeschlagene Struktur. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **7** wird das Aufspaltungsmuster eines AX-Spinsystems ($\delta = -22.0 / -29.9$, $J(P,F) = 25.3$ Hz) beobachtet. Aus den unterschiedlichen Beträgen der P-C-7-Kopplungskonstanten (70.7 und 4.6 Hz) kann auf eine quasi quadratisch-planare Anordnung am Palladium geschlossen werden. Überdies stimmen die NMR-Daten von **7** gut mit den Daten der analogen Nickel(II)-Komplexe überein^[3,6].

Mit der Synthese der Verbindungen **5**, **6** und **7** ist es somit erstmals gelungen, einen Palladium-Komplex mit Cyclopropabenzolen zu definierten Produkten umzusetzen. In Analogie zu den Reaktionen mit Nickel(0)-Komplexen^[3-6] bilden **2** und **3** mit dem Palladium(II)-Komplex **4** ein Metallatricyclooctadien **6** bzw. ein Metallacyclobutabenzol **7**. Dagegen reagiert die Stammverbindung **1** mit **4** zu einem Benzylkomplex **5**. Eine analoge Verbindung konnte mit Nickel nicht erhalten werden.

Eingegangen am 31. Juli 1986 [Z 1884]

- [1] W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Org. Synth.* 55 (1976) 12.
 [2] a) S. Korte, *Dissertation*, Universität Köln 1968; b) E. Vogel, S. Korte, W. Grimme, H. Günther, *Angew. Chem.* 80 (1968) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 289.
 [3] a) H. Schwager, *Dissertation*, Universität Bochum 1986; b) H. Schwager, C. Krüger, K. Laakmann, G. Schroth, G. Wilke, *Chem. Ber.*, im Druck.
 [4] a) R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 367; b) H. Schwager, R. Neidlein, G. Wilke, *Deutsch-Österreichisches Chemikertreffen 1986*, Vortragsbd. S. 68.
 [5] H. Schwager, C. Krüger, R. Neidlein, G. Wilke, *Angew. Chem.* 99 (1987) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 1.
 [6] R. Neidlein, A. Ruffínska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 640.
 [7] Y. Tatsuno, T. Yoshida, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 220.
 [8] a) H. M. Büch, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1982; b) P. Binger, H. M. Büch, R. Mynott, *Angew. Chem.* 94 (1982) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 62; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 153.
 [9] *Arbeitsvorschrift 5*: Zu einer Lösung von 890 mg (4.19 mmol) **4** [7] in 50 mL Pentan werden bei -30°C 0.84 mL (8.38 mmol) Trimethylphosphan und 0.87 mL (8.38 mmol) **1** gegeben. Die zunächst gebildete orangefarbene Suspension geht beim Rühren bei Raumtemperatur in eine klare rote Lösung über. Danach filtriert man über eine D₂-Fritte von wenig Ungelöstem ab. Das Filtrat wird auf 20 mL eingeengt und langsam auf -78°C abgekühlt. Nach 2 d werden die ausgefallenen, roten Kristalle von der Mutterlauge befreit und im Hochvakuum bei -78°C getrocknet. Bei Raumtemperatur zerlaufen die Kristalle zu einem roten Öl. Ausbeute: 1.26 g (3.33 mmol, 79%) rotes Öl. Korrekte Elementaranalyse. MS (70 eV): m/z 378 (M^+ , 27%). IR (KBr): $\bar{\nu} = 1486, 1593$ (C=C); 3019, 3070 (C-H) cm^{-1} . ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]THF, TMS, 27°C): $\delta = 2.64$ (d, 2 H, H-1, ³J(1,P) = 5.5 Hz); 7.13 (dd, 2 H, H-3); 6.97 (br. t, 2 H, H-4); 6.79 (br. t, 1 H, H-5); 5.20 (m, 2 H, H-6, ³J(6,7) = 4.8 Hz, ³J(6,P) = 1.1 Hz); 5.07 (m, 2 H, H-7, ³J(7,P) = 1.5 Hz); 2.86 (br. d, 2 H,

H-9, ³J(9,10) = 6.7 Hz, ⁴J(9,11) = -1.3 Hz, ⁴J(9,11') = -1.6 Hz, ⁴J(9,P) = 1.9 Hz); 5.83 (m, 1 H, H-10, ³J(10,11) = 10.0 Hz, ³J(10,11') = 17.1 Hz); 4.83 (m, 1 H, H-11, ²J(11,11') = 2.3 Hz); 4.92 (m, 1 H, H-11'); 1.33 (d, 9 H, H-12, ²J(12,P) = 10.2 Hz). ³¹P-NMR (32 MHz, [D₆]THF, TMS, 37°C): $\delta = -6.6$ (s). ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]THF, TMS, 38°C): $\delta = 7.68$ (t, C-1, ²J(P,C) = 8.1 Hz); 154.10 (s, C-2); 128.68 (d, C-3); 128.20 (d, C-4); 122.51 (d, C-5); 97.62 (d, C-6, ²J(P,C) = 3.1 Hz); 95.94 (d, C-7, ²J(P,C) = 1.8 Hz); 115.94 (s, C-8, ²J(P,C) = 2.7 Hz); 33.57 (t, C-9); 139.8 (d, C-10); 113.5 (t, C-11); 18.86 (q, C-12, ¹J(P,C) = 29.3 Hz).

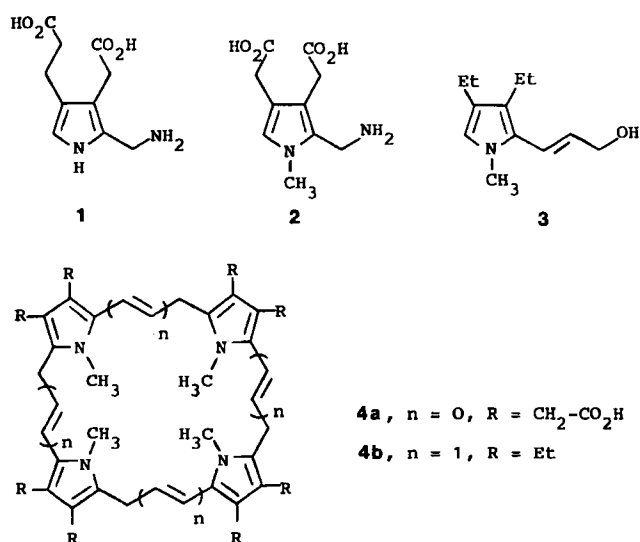
[10] NMR-Datensammlung, NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.

Biomimetische Synthese eines zweifach N,N'- und N'',N''''-überbrückten Porphyrinogens**

Von Ralf Timmermann, Rainer Mattes und Burchard Franck*

Von den Reaktionen der Biosynthese des Blutfarbstoffs Häm^[1,2] hat besonders die cyclisierende Kondensation von vier Molekülen der Monopyrrol-Vorstufe Porphobilinogen **1** zur Nachahmung im Laboratorium angeregt. Mit hoher Selektivität (keine Oligomere, kaum Polymere) kondensieren **1** und strukturverwandte Pyrrol-Derivate säurekatalysiert zu Porphyrinogenen, den cyclischen Tetrapyrrol-Vorstufen der Porphyrine^[3,4]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Anwendungsbreite dieser *biomimetischen*^[5] *Cyclotetramerisierung* konnten wir durch säurekatalysierte Kondensation der Monopyrrole **2** und **3** neuartige, nicht planare sowie vierfach aufgeweitete Porphyrinogene **4a**^[6] bzw. **4b**^[7] darstellen und in die entsprechenden Porphyrine überführen. Wir berichten nun über die Anwendung dieses biomimetischen Reaktionsprinzips zur Synthese des zweifach N,N'- und N'',N''''-überbrückten Porphyrinogens **8** aus dem Trimethylen-dipyrrol **7**, das als ein vereinfachtes, N,N'-verbrücktes Dimer von Porphobilinogen **1** betrachtet werden kann.

Das leicht zugängliche^[8] 3,4-Diethyl-2-formyl-pyrrol **5** wurde in Anlehnung an ein Verfahren von *Burger* und *Dreier*^[9] über das Kaliumsalz mit 1,3-Dibrompropan zum

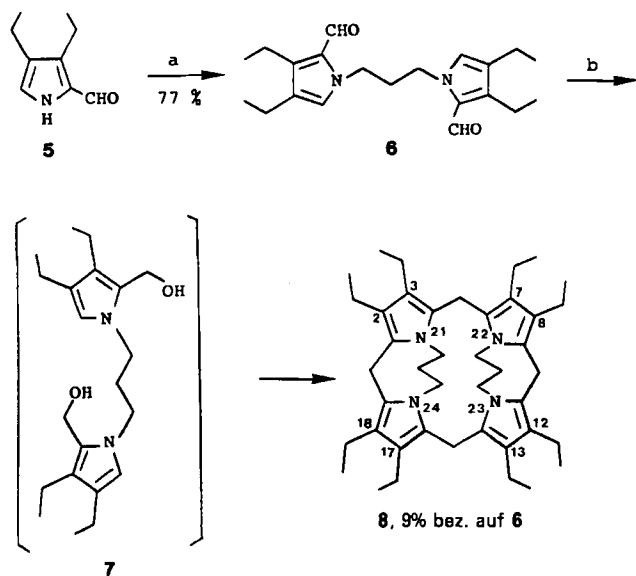


[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. R. Timmermann
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Orléansring 23, D-4400 Münster

Prof. Dr. R. Mattes
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

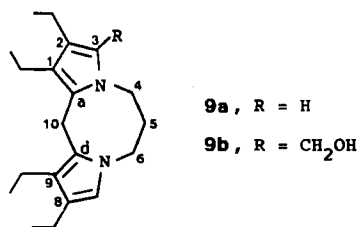
Dialdehyd **6** alkyliert. Zur Aktivierung für die säurekatalysierte Kondensation reduzierte man **6** zum sehr reaktiven Dialkohol **7**, der in situ bei -60°C umgesetzt wurde (siehe Schema 1). Aufarbeitung und chromatographische Reinigung ergab das 21,24:22,23-Bis-trimethylen-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinogen **8** in feinen Nadeln als trocknungsbeständiges Tetrahydrat (Fp = 109°C)^[10]. Nach spektroskopischen Daten^[10], insbesondere MS- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten, erwies sich **8** als dimeres Kondensationsprodukt von **7**.



Schema 1. Synthese von **8** aus **5** [8]. Reaktionsbedingungen: a) KOH/Dimethylsulfoxid, 1,3-Dibrompropan, Raumtemperatur, 14 h; Chromatographie an Kieselgel (Merck 0.063–0.2 mm), Petrolether/Ether 4:1. b) $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$, Raumtemperatur, 20 min; *p*-TosOH/AcOH/MeOH, -60°C ; Chromatographie an Al_2O_3 , Aktivität III (Woelm), Petrolether/Ether 95:5 [10].

Eine isomere Struktur mit gekreuzten Trimethylenbrücken, das 21,23:22,24-Bis-trimethylen-Derivat, konnte anhand der MS- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten sowie durch Isolierung und Strukturaufklärung einer Kondensationszwischenstufe ausgeschlossen werden. So erfolgte im Massenspektrometer, wie für **8** zu erwarten, bevorzugte Spaltung des Moleküls in zwei Hälften; im Falle einer gekreuzten Verknüpfung wäre dafür die sehr unwahrscheinliche Spaltung von vier Bindungen erforderlich. Mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten ist ein gekreuzt kondensiertes Produkt ebenfalls nicht vereinbar, weil es im Gegensatz zu **8** zentrosymmetrisch wäre und nicht die Aufspaltung der Methyl- und Methylen-Signale der Ethylseitenketten in jeweils zwei Triplets bzw. Quadrupletts zeigen dürfte. Ferner ist anzunehmen, daß die säurekatalysierte Kondensation von **6** zunächst intramolekular zu **9b** führt, aus dem nur **8** hervorgehen kann.

Führte man die Kondensation unter Zurückdrängung der intermolekularen Reaktion durch (Verdünnung, höhere Temperatur und größere Katalysatormenge), entstand



mit 12% Ausbeute ein in gut ausgebildeten Nadeln kristallisiertes Produkt (Fp = 92°C). Aus seiner Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) ging hervor, daß es sich um das Tetrahydro-dipyrrolo-1,5-diazocin **9a** handelt, das aus dem primär gebildeten Hydroxymethylenprodukt **9b** durch Eliminierung von Formaldehyd entstanden sein kann.

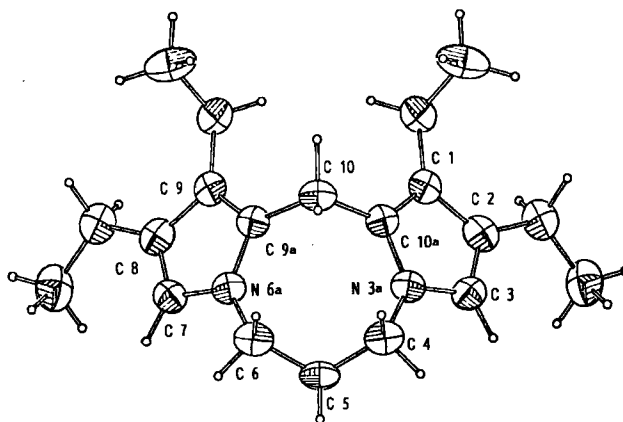
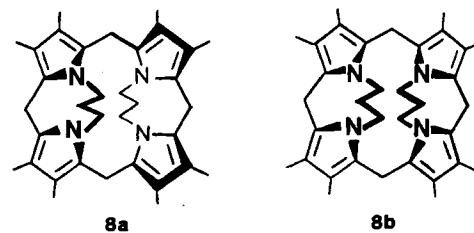


Abb. 1. Struktur von **9a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]: C(10a)-N(3a) 137.4(3), N(3a)-C(3) 138.3(3), C(3)-C(2) 135.9(5), C(2)-C(1) 142.4(3), C(1)-C(10a) 138.1(4). Interplanarwinkel zwischen den Pyrrolringen: 111° [10].

In **9a** sind die Pyrrolringe dachförmig zueinander angeordnet (Interplanarwinkel 111°). Unter der Annahme, daß **9a** ein Strukturelement von **8** ist, kommen von den vier möglichen Konfigurationen für **8** nur **8a** und **8b** in Frage, wobei nach Modellbetrachtungen die käfigartige Konfiguration **8a** sterisch begünstigt ist.



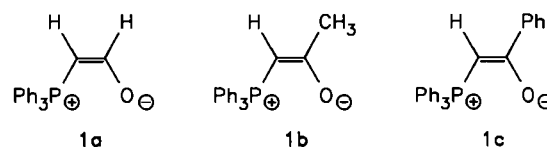
Gegenüber dem nicht überbrückten *N,N',N'',N'''*-Tetramethylporphyrinogen **4a**^[6] haben **8a** und **8b** höhere sterische Wechselwirkungen in der Molekülmitte, was eine Einebnung erschwert. Deshalb ließ sich **8** nicht wie **4a** zum entsprechenden Porphyrin dehydrieren.

Eingegangen am 23. September 1986 [Z 1934]

- [1] B. Franck, *Angew. Chem.* 94 (1982) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 343.
- [2] M. Akhtar, P. M. Jordan in D. H. R. Barton, W. D. Ollis (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon, Oxford 1979, S. 1121.
- [3] G. H. Cookson, C. Rimington, *Biochem. J.* 57 (1954) 476.
- [4] B. Franck, G. Bringmann, C. Wegner, U. Spiegel, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 263.
- [5] R. Breslow, *Q. Rev. Chem. Soc.* 1 (1972) 553: "Biomimetic chemistry is the branch of organic chemistry, which attempts to imitate natural reactions and enzymatic processes as a way to improve the power of organic chemistry".
- [6] B. Franck, C. Wegner, *Angew. Chem.* 87 (1975) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 424.
- [7] M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1100.
- [8] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* 1965, 1620; B. Fietzke, *Dissertation*, Universität Münster 1986.

[9] U. Burger, F. Dreier, *Tetrahedron* 39 (1983) 2065.

[10] Die neuen Verbindungen **6**, **8** und **9a** sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten vollständig charakterisiert. – **6**: Fp=69–71°C, ¹H-NMR (CDCl₃): δ=1.17 (t, J=7.6 Hz, 6H, Ethyl-CH₃ an C-4/C-4'), 1.18 (t, J=7.6 Hz, 6H, Ethyl-CH₃ an C-3/C-3'), 2.40 (q, J=7.6 Hz, 4H, Ethyl-CH₂ an C-4/C-4'), 2.69 (q, J=7.6 Hz, 4H, Ethyl-CH₂ an C-3/C-3'), 9.65 (s, 2H, 2 Aldehyd-H). – **8**: Fp=109°C, MS (EI): m/z 620 (52%, M⁺), 310 (28, M⁺/2), 162 (100, Diethylpyrrol + 3CH₂); ¹H-NMR (CDCl₃): δ=1.10 (t, J=7.4 Hz, 12H, 4CH₃), 1.17 (t, J=7.4 Hz, 12H, 4CH₃), 2.27 (m, 4H, 2CH₂ in der Mitte der beiden Brücken), 2.42 (q, J=7.4 Hz, 8H, CH₂ in 4 Ethylgruppen), 2.44 (q, J=7.4 Hz, 8H, CH₂ in 4 Ethylgruppen), 3.89 (t, J=6.7 Hz, 8H, 4N-CH₂-Gruppen), 4.45 (s, 8H, 4 meso-CH₂). – **9a**: Fp=92°C, kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/m mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und besitzt kristallographische Spiegelsymmetrie. a=924.5(8), b=2236(4), c=468.4(4) pm, β=116.8(1)°; Syntex-P2₁-Diffraktometer, 1057 unabhängige Reflexe mit F₀≥3.92σ(F₀), 167 Parameter, R=0.0561, R_w=0.0522. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52 163, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – MS (EI): m/z 298 (55%, M⁺), 269 (100, M⁺ – Ethyl), 162 (66, Diethylpyrrol + 3CH₂); ¹H-NMR (CDCl₃): δ=1.15 (t, J=7.5 Hz, 6H, 2CH₃), 1.16 (t, J=7.5 Hz, 6H, 2CH₃), 2.26 (m, J=6.8 Hz, 2H, CH₂ in Trimethylenbrückenmitte), 2.40 (q, J=7.5 Hz, 4H, Ethyl-CH₂), 2.53 (q, J=7.5 Hz, Ethyl-CH₂), 3.86 (t, J=6.8 Hz, 4H, N-CH₂), 4.33 (s, 2H, H an C-10), 6.28 (s, 2H, H an C-3/C-7).



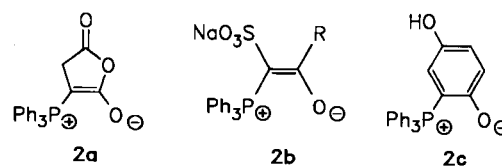
Geht man vom Formyl- **1a** über das Acetyl- **1b** zum Benzoylmethylen(triphenyl)phosphoran **1c** (R²=H, Me, Ph) über, so steigt der Umsatz bis auf ca. 0.5 · 10⁵ mol Ethen pro mol Nickel^[1].

Polymeranalytische Untersuchungen ergaben, daß dabei mit zunehmender Katalysatoraktivität auch die mittlere Kettenlänge der Ethen-Polymerisate ansteigt. Die Grenzviskositäten in Tetralin bei 140°C überschreiten jedoch nicht 0.2 dL/g, was Molekulargewichten *M* bis etwa 5 · 10³ g/mol entspricht^[2]. Wir haben daher versucht, durch weitere Änderungen des carbonylstabilisierten Ylidliganden den mit diesem Ni-Katalysatorsystem zugänglichen Molekulargewichtsbereich wesentlich zu erweitern. Tatsächlich konnten mit den drei Liganden **2a–2c** neue, sehr aktive Bis(ylid)nickel-Polymerisationskatalysatoren erhalten werden, die Polyethen (PE) in praktisch allen Molekulargewichtsbereichen von PE-Wachsen und Hartwachsen über hochmolekulares "high density"-Polyethen (HDPE) bis hin zu ultrahochmolekularem Polyethen (UHMW-PE) mit *M* ≥ 10⁶ g/mol zugänglich machen (Tabelle 1).

Steuerung des Molekulargewichts von Polyethen bei der Synthese mit Bis(ylid)nickel-Katalysatoren

Von K. Alexander Ostoja Starzewski* und Josef Witte

Wir berichteten kürzlich über hochaktive Ni-Katalysatorsysteme für die Ethen-Polymerisation, die aus Bis(cyclooctadien)nickel(0), Ni(cod)₂, sowie einem carbonylstabilisierten und einem nichtstabilisierten Ylid, Ph₃PCR¹C(O)R² bzw. R₃PCR⁴R⁵, erzeugt werden^[1]. Im katalytisch aktiven, quadratisch-planaren Nickelkomplex ist das nichtstabilisierte Ylid strukturell intakt C-kordiniert, das stabilisierte hingegen unter Umlagerung P⁺O⁻-kordiniert. Durch Variation des intakten Ylidliganden läßt sich die Aktivität des Katalysators optimieren; aber auch die Abwandlung des Substituenten R² im carbonylstabilisierten Ylidliganden steigert beim System Ni(cod)₂/Ph₃PCHC(O)R²/Me₃PCH₂ die katalytische Aktivität:



Die neuen Katalysatoren werden in situ durch stöchiometrische Umsetzung der drei Komponenten in Toluol bei 40–60°C erhalten (vgl. ^[1]). Das Triphenylphosphan-Maleinsäureanhydrid-Addukt **2a**^[3] fand bisher noch keine Verwendung als Ligand; das sulfonierte Benzoylmethylen(triphenyl)phosphoran **2b**, R=Ph, und das Triphenyl-

Tabelle 1. Polyethen-Synthese mit Bis(ylid)nickel-Katalysatoren aus Ni(cod)₂, Ph₃PCR¹C(O)R² („R₃P⁺O⁻“) und R₃PCR⁴R⁵ („R₃P⁺-X⁻“) (Versuchsdurchführung siehe [1]).

R ₃ P ⁺ O ⁻	R ₃ P ⁺ -X ⁻	Katalysator-injektion [a]	Lösungsmittel [g]	Polymerisations-temperatur [b] [°C]	Grenzviskosität in Tetralin bei 140°C [dL/g]	PE-Molekulargewicht <i>M</i> [g/mol] [c]
1b	<i>i</i> Pr ₃ PCH ₂	m.p.i.	Cyclohexan	125 ± 5	0.07	1.3 · 10 ³
1c	<i>i</i> Pr ₃ PCH ₂	m.p.i.	Cyclohexan	130 ± 10	0.10	2.1 · 10 ³
2a	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Cyclohexan	ca. 100	0.5	1.87 · 10 ⁴
2b	Ph ₃ PCH ₂	m.p.i. [d]	Cyclohexan	ca. 110	0.7	2.97 · 10 ⁴
2b	Ph ₃ P(CH) ₃ Ph [e]	s.p.i. [f]	Cyclohexan	ca. 110	1.5	8.44 · 10 ⁴
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Cyclohexan	ca. 100	2.1	1.34 · 10 ⁵
2c	Ph ₃ PN <i>t</i> Bu	s.p.i.	Cyclohexan	ca. 100	3.2	2.38 · 10 ⁵
2c	(PhO) ₃ PO	s.p.i.	Cyclohexan	60–100	5.8	5.38 · 10 ⁵
2c	Ph ₃ PO	s.p.i.	Cyclohexan	65–85	9.6	1.07 · 10 ⁶
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Ethylacetat	ca. 100	0.21	5.7 · 10 ³
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Aceton	ca. 100	0.16	3.9 · 10 ³
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	DMF	ca. 100	0.12	2.7 · 10 ³

[a] m.p.i.= multi pulse injection, 2 mmol in 200 mL Toluol; s.p.i.= single pulse injection, 2 mmol in 50 mL Toluol. [b] Polymerisationsdruck ca. 10² bar. [c] Die PE-Molekulargewichte wurden anhand der η/*M*-Beziehung für lineares PE: η = 3.8 · 10⁻⁴ · *M*^{0.73} (siehe [9]) abgeschätzt. [d] In Toluol/DMF. [e] Ph₃P(CH)₃Ph steht für Ph₃P=CH-CH=CH-Ph. [f] 1 mmol Katalysator. [g] 1 L.

[*] Dr. K. A. Ostoja Starzewski, Dr. J. Witte
Bayer AG, Zentrale Forschung und Entwicklung
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
D-5090 Leverkusen 1

phosphan-Benzochinon-Addukt **2c**^[3] waren hingegen schon in Kombination mit Nickel(0)-Komplexen und Triphenylphosphan erfolgreich als Katalysatoren zur Synthese von niedermolekularen PE-Wachsen (α-Olefine) ein-