

stallstruktur aus zwei Blickwinkeln dargestellt. Man erkennt zwei Typen von **2** (abgekürzt als BTPY-1 und BTPY-2), deren Molekülstrukturen jedoch nahezu identisch sind<sup>[12]</sup>. Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur von

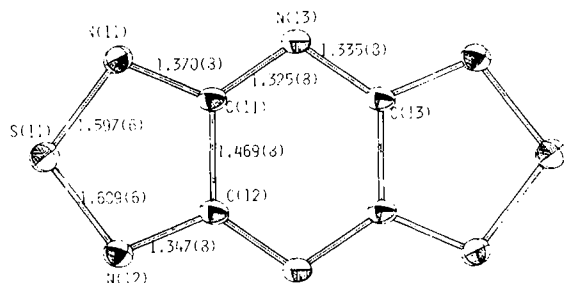


Abb. 2. Struktur von BTPY-1 im Kristall mit Bindungslängen [Å] (ORTEP).

BTPY-1, dessen Symmetriezentrum mit der Einheitszelle (Abb. 1a) in Beziehung steht. Das Molekül ist planar. Die S-N-Bindungslängen liegen zwischen der Länge einer Einfachbindung (1.73 Å)<sup>[13]</sup> und der der Doppelbindung in Schwefeldiimid (1.53 Å)<sup>[14]</sup>. Auch die C-N- und die C-C-Bindungen haben eine Bindungsordnung zwischen Einfach- und Doppelbindung<sup>[15,16]</sup>. Die C-N-Bindungslängen der Thiadiazolringe unterscheiden sich signifikant, und im NCCN-Teil liegen etwas alternierende Bindungslängen vor. Die  $\pi$ -Bindungsordnungen zeigen, daß die  $\pi$ -Elektronen delokalisiert sind.

Aus Abbildung 1 wird deutlich, daß die Moleküle über S-N-Kontakte ein dreidimensionales Netz bilden. Die BTPY-2-Moleküle werden durch starke S-N-Kontakte zwischen den Thiadiazolringen (3.19 Å) zu Bändern verknüpft. Untereinander sind die Bänder durch BTPY-1-Moleküle verbrückt, wobei die S-Atome von BTPY-1 und die N-Atome des Pyrazinrings von BTPY-2 den Kontakt (3.11 Å) herstellen. Zusätzlich bilden die BTPY-1-Moleküle ihre eigenen Bänder, wenn auch hier die S-N-Abstände etwas größer (3.30 Å) sind (Abb. 1a). Die BTPY-2-Bänder wechselwirken miteinander über S-N-Kontakte zwischen Ober- und Unterseite in der [101]-Richtung (Abb. 1b), jedoch nicht in der *ab*-Ebene, in der die Bänder liegen. Diese Wechselwirkungen führen zu einer dichten Packung im Kristall und damit zu der berechneten hohen Dichte. Zwischen der Bildung von Bändern und den alternierenden Bindungslängen (Abb. 2) scheint ein Zusammenhang zu bestehen, denn die S-N-Kontakte gehen von den längeren S-N-Bindungen aus (Abb. 1a). Der Befund, daß sich die N-Atome des Pyrazinrings an der Bildung der Bänder beteiligen, läßt darauf schließen, daß die mesomere Grenzstruktur **2c** für die Beschreibung der Struktur von **2** wesentlich ist.

Aufgrund der hier vorgestellten Ergebnisse sollte sich **2** zur Herstellung von Verbindungen mit hoher, mehrdimensionaler Leitfähigkeit eignen. Untersuchungen von Charge-Transfer-Komplexen mit Elektronendonoren und von Radikalionen-Salzen sind im Gange.

Eingegangen am 13. November 1987 [Z 2499]

- [1] P. J. Hayers, R. T. Oakley, A. W. Cordes, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1346; R. T. Boeré, C. L. French, R. T. Oakley, A. W. Cordes, J. A. Privett, S. L. Craig, J. B. Graham, *ibid.* **107** (1985) 7710; L. Dormann, M. J. Nowak, K. A. Williams, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *ibid.* **109** (1987) 2594.
- [2] Y. Yamashita, T. Suzuki, T. Mukai, G. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1044.
- [3] Y. Yamashita, T. Suzuki, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1184.

- [4] C. Kabuto, T. Suzuki, Y. Yamashita, T. Mukai, *Chem. Lett.* **1986**, 1433; T. Suzuki, C. Kabuto, Y. Yamashita, T. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 2111.
- [5] Y. C. Tong, *J. Heterocycl. Chem.* **12** (1975) 451.
- [6]  $T_p = 323\text{--}329^\circ\text{C}$  (Zers.); UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda(\log \epsilon) = 365$  (sh. 4.46), 372 (4.52), 421 nm (sh. 3.40).
- [7] Pt-Elektrode, MeCN, 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ; 100  $\text{mV s}^{-1}$ .
- [8] Berechnet als  $\log K_{\text{ox,red}} = (E_1 - E_2)/0.058$ .
- [9] A. P. Komin, M. Carmack, *J. Heterocycl. Chem.* **13** (1976) 13.
- [10] Struktur von **2** im Kristall: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.461(1)$ ,  $b = 17.316(2)$ ,  $c = 6.847(1)$  Å,  $\beta = 102.76(2)^\circ$ ,  $V = 978.06(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.00$  g cm<sup>-3</sup>. Rigaku-AFC-5R,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator; 3009 Reflexe für  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ; Strukturbestimmung mit Direkten Methoden; blockdiagonale Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, 2483 Reflexe für die Verfeinerung benutzt ( $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ ),  $R = 0.063$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1FW (England) unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Die Sublimation wurde mit einem Temperaturgradienten ( $T_{\text{max}} \approx 250^\circ\text{C}$ ) und bei einem Druck von 1 Torr durchgeführt.
- [12] Die Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln von BTPY-1 und BTPY-2 liegen innerhalb der Standardabweichungen.
- [13] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, O. Petersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440** (1978) 119.
- [14] V. Luzzati, *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 193.
- [15] Die  $\pi$ -Bindungsordnungen, berechnet aus den Bindungslängen nach bekannten Gleichungen [16], betragen 0.44, 0.57, 0.65 und 0.71 für die C-N-Bindungen sowie 0.24 für die C-C-Bindung.
- [16] G. Häfelinger, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2902.

## Cyclodextrine erhöhen die Oberflächenspannung und die kritische Micellbildungskonzentration von Detergenslösungen\*\*

Von Wolfram Saenger\* und Anke Müller-Fahrnow

Amphiphile Detergensmoleküle aggregieren in wässrigen Lösungen so, daß ihre hydrophoben Teile keinen Kontakt zum Lösungsmittel haben. Unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration (*Cmc*) stellt sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen Monomeren und Oligomeren ein, und an der Phasengrenze zwischen Luft und Wasser werden gut geordnete Monoschichten gebildet, die zu einer Erniedrigung der Oberflächenspannung führen. Oberhalb der *Cmc* entstehen zusätzlich Micellen. Da die Aggregation der Detergensmoleküle von ihrer Löslichkeit in Wasser bestimmt wird, sollte es möglich sein, durch Erhöhung der Detergenslöslichkeit die Oberflächenspannung und die *Cmc* zu steigern.

Um diese Annahme zu prüfen, haben wir Cyclodextrine zu Detergenslösungen gegeben. Diese cyclischen Oligosaccharide mit sechs, sieben oder acht  $\alpha$ -D-Glucoseeinheiten pro Ring ( $\alpha$ -,  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Cyclodextrin) haben einen hydrophoben Hohlraum mit einem Durchmesser von 5, 6–7 bzw. 7–8 Å<sup>[1,2]</sup>, in den kleinere Moleküle eingeschlossen werden können<sup>[1,2]</sup>. Dadurch wird beispielsweise die Löslichkeit organischer Moleküle (insbesondere Pharmaka) beträchtlich erhöht<sup>[1–4]</sup>. Die aliphatischen Teile der von uns ausgewählten Detergentien mit einem Durchmesser von etwa 5 Å (*n*-Dodecylmaltosid (*n*-DM), *N,N*-Dimethyl-*N*-lauryl-*N*-oxid (LDAO), Decanoyl-*N*-methylglucamid (MEGA-10),  $\beta$ -Octylglucosid ( $\beta$ -OG), Triton X-100) sollten gut in den hydrophoben Hohlraum passen, und Wasserstoffbrück-

[\*] Prof. Dr. W. Saenger, A. Müller-Fahrnow  
Institut für Kristallographie der Freien Universität  
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 312, Teilprojekt D1) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Barbara Saenger für die Messungen und dem Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin für die Bereitstellung des Oberflächen-Tensiometers.

ken zwischen den OH-Gruppen der Cyclodextrine und den hydrophilen Teilen der amphiphilen Verbindungen sollten die Stabilität der gebildeten Komplexe erhöhen.

Experimente wurden mit einem Oberflächen-Tensiometer nach *Lecomte du Noüy* durchgeführt. Hierzu wurden 20 mL Detergenslösung in einem Quarzgefäß bei 20°C gehalten. In das Gefäß wurde ein Platinring parallel zur Oberfläche eingetaucht, der an einer Waage befestigt war. Sobald der Ring beim Senken des Gefäßes die Oberfläche durchbrach, wurde die Oberflächenspannung  $\sigma$  direkt in  $\text{mN m}^{-1}$  abgelesen; kalibriert wurde mit reinem Wasser ( $\sigma \approx 72 \text{ mN m}^{-1}$ ).

Von den untersuchten Detergentien wurden Lösungen angesetzt, deren Konzentrationen etwa dem Zehnfachen der *Cmc*-Literaturwerte entsprachen, und durch Verdünnung Proben mit Konzentrationsverhältnissen von 1:1/2:1/4:1/8 etc. bereitet. Nachdem die Oberflächenspannungen dieser Lösungen gemessen waren, wurden zu je 20 mL Lösung 20, 100 oder 300  $\mu\text{L}$  einer  $10^{-3} \text{ M}$   $\alpha$ -Cyclodextrinlösung gegeben und die Oberflächenspannungen erneut bestimmt. Die so erhaltenen Werte wurden gegen die Detergentskonzentration aufgetragen, um die *Cmc* zu bestimmen (siehe die Ergebnisse für *n*-DM in Abb. 1a). Für *n*-DM haben wir zusätzlich den Einfluß von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrin (Abb. 1b, c) sowie dem permethylierten Tri-*O*-methyl- $\beta$ -cyclodextrin (Abb. 2) auf Oberflächenspannung und *Cmc* untersucht, um so die Bedeutung von Ringgröße und hydrophilem Charakter des Cyclodextrins zu bestimmen.

Bei allen von uns untersuchten Detergentien wird die *Cmc* durch  $\alpha$ -Cyclodextrin zu höheren Werten verschoben, bei *n*-DM sogar um eine Größenordnung. Wie Abbildung 1 und Tabelle 1 zeigen, ist der Effekt auf die Oberflächen-

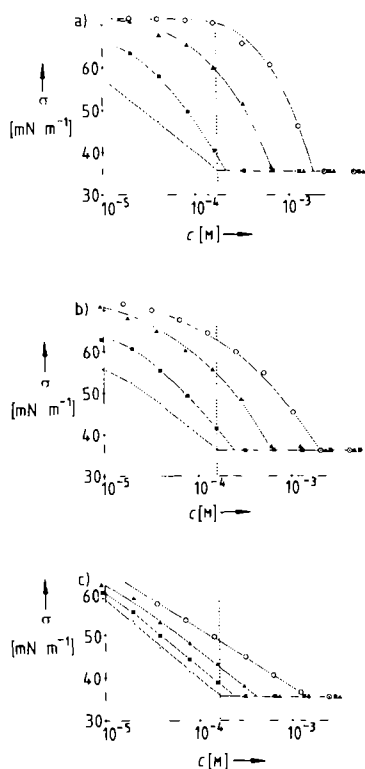


Abb. 1. Abhängigkeit der Oberflächenspannung  $\sigma$  von der *n*-DM-Konzentration  $c$  ohne Cyclodextrin (●) und bei jeweils drei verschiedenen Cyclodextrinkonzentrationen. a)  $\blacksquare 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\blacktriangle 6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\circ 21 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\alpha$ -Cyclodextrin. b)  $\blacksquare 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\blacktriangle 5.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\circ 17.4 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\beta$ -Cyclodextrin. c)  $\blacksquare 6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\blacktriangle 20 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\circ 66.3 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\gamma$ -Cyclodextrin. Die Konzentration an der gestrichelten Linie ist die *Cmc* von *n*-DM in Wasser.

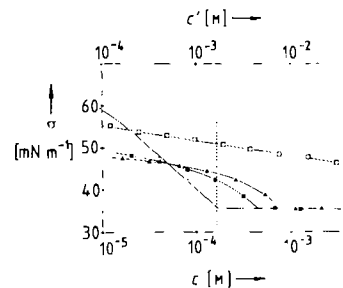


Abb. 2. Abhängigkeit der Oberflächenspannung  $\sigma$  von der *n*-DM-Konzentration  $c$  ohne Cyclodextrin (●) und in Anwesenheit von  $\blacksquare 5.66 \times 10^{-4} \text{ M}$  und  $\blacktriangle 17.44 \times 10^{-4} \text{ M}$  Tri-*O*-methyl- $\beta$ -cyclodextrin. Zusätzlich wurde die Oberflächenspannung als Funktion der Konzentration  $c'$  von Tri-*O*-methyl- $\beta$ -cyclodextrin (obere Abszisse) in Abwesenheit eines Detergens bestimmt (○). Die gestrichelte Linie markiert wieder die *Cmc* von *n*-DM in Wasser.

Tabelle 1. Abhängigkeit der *Cmc* und der Oberflächenspannung  $\sigma$  von Detergenslösungen von der Konzentration von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrin ( $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD).

Detergens und Cyclodextrin	<i>Cmc</i> [M] (Literaturangaben in Klammern)	$\sigma$ bei der <i>Cmc</i> des reinen Detergens [mN m <sup>-1</sup> ]
<i>n</i> -DM	$1.7 \times 10^{-4}$ ( $1.6 \times 10^{-4}$ )	35.8
$10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$2 \times 10^{-4}$	38.5
$6 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$6.2 \times 10^{-4}$	58.5
$21 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$18 \times 10^{-4}$	70.2
$10^{-4} \text{ M } \beta$ -CD	$2.4 \times 10^{-4}$	41.2
$5.7 \times 10^{-4} \text{ M } \beta$ -CD	$6 \times 10^{-4}$	54.5
$17.4 \times 10^{-4} \text{ M } \beta$ -CD	$2 \times 10^{-3}$	63.0
$6 \times 10^{-4} \text{ M } \gamma$ -CD	$2.3 \times 10^{-4}$	39.0
$20 \times 10^{-4} \text{ M } \gamma$ -CD	$4 \times 10^{-4}$	43.5
$66.3 \times 10^{-4} \text{ M } \gamma$ -CD	$1.4 \times 10^{-3}$	49.2
LDAO	$2.35 \times 10^{-3}$ ( $2.1 \times 10^{-3}$ )	36.0
$5 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$3.2 \times 10^{-4}$	41.5
$20 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$6.4 \times 10^{-4}$	59.8
$65 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$12.5 \times 10^{-4}$	72.0
MEGA-10	$2.6 \times 10^{-2}$ ( $3 \times 10^{-2}$ )	33.6
$5 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$2.8 \times 10^{-2}$	34.0
$20 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$3.2 \times 10^{-2}$	38.0
$65 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$4.6 \times 10^{-2}$	56.0
$\beta$ -OG	$23 \times 10^{-3}$ ( $24.5 \times 10^{-3}$ )	32.5
$5 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$23 \times 10^{-3}$	32.5
$20 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$28 \times 10^{-3}$	34
$65 \times 10^{-4} \text{ M } \alpha$ -CD	$32 \times 10^{-3}$	37
Triton X-100	$1.75 \times 10^{-4}$ ( $2 \times 10^{-4}$ )	32.5
$5.3 \times 10^{-3} \text{ M } \alpha$ -CD	$3.6 \times 10^{-4}$	38.2
$17.1 \times 10^{-3} \text{ M } \alpha$ -CD	$5.8 \times 10^{-4}$	43.7

spannung ähnlich. Bei *n*-DM und LDAO erhöht sie sich durch Zugabe von  $2.1 \times 10^{-3}$  bzw.  $6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$   $\alpha$ -Cyclodextrin von den bei der *Cmc* des reinen Detergens gemessenen Werten (ca.  $36 \text{ mN m}^{-1}$ ) etwa auf den Wert für reines Wasser. Bei MEGA-10 ist die durch Zugabe von  $6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$   $\alpha$ -Cyclodextrin verursachte Änderung der Oberflächenspannung (auf  $56 \text{ mN m}^{-1}$ ) weniger stark als bei *n*-DM. Bei den beiden anderen Detergentien,  $\beta$ -OG und Triton X-100, ist sie noch deutlich geringer (siehe Tabelle 1).

Für die beiden größeren Analoga,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrin, und für das permethylierte  $\beta$ -Cyclodextrin wurden systematische Untersuchungen nur mit *n*-DM angestellt. Die beobachteten Effekte nehmen mit steigender Ringgröße ab (Tabelle 1). Durch Zugabe von Tri-*O*-methyl- $\beta$ -cyclodextrin nimmt die *Cmc* stark zu; allerdings ist der Anstieg geringer als mit nicht methyliertem  $\beta$ -Cyclodextrin (vgl. Abb. 1b und 2). Auch die Oberflächenspannung ändert sich mit

permethyliertem  $\beta$ -Cyclodextrin deutlich weniger. Sie stieg bei unseren Messungen nicht über  $50 \text{ mN m}^{-1}$ . Bei einer Detergentskonzentration von  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  kreuzen die Kurven, die die Oberflächenspannung in Gegenwart von Cyclodextrin beschreiben, die Gerade für reines Detergens. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß Tri-*O*-methyl- $\beta$ -cyclodextrin selbst die Oberflächenspannung erniedrigt. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Cyclodextrinkonzentration gemessen (siehe Abb. 2). Es ergab sich tatsächlich ein, allerdings geringer, Einfluß des permethylierten  $\beta$ -Cyclodextrins auf die Oberflächenspannung.

Der von uns festgestellte Einfluß der Cyclodextrine auf Oberflächenspannung und *Cmc* von Detergentslösungen kann mit der Bildung von Einschlußverbindungen erklärt werden. Diese Interpretation wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Stärke der Komplexe mit *n*-DM in der Reihenfolge  $\alpha > \beta > \gamma$ -Cyclodextrin abnimmt, wohl deshalb, weil der aliphatische, etwa  $5 \text{ \AA}$  weite Teil des Detergens am besten in das  $\alpha$ -Cyclodextrin mit einem Innendurchmesser von etwa  $5 \text{ \AA}$  paßt. Wir haben versucht, die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung unter Annahme eines 1:1-Komplexes aus den Meßdaten zu ermitteln. Da sich hierbei keine konsistenten Werte ergaben, müssen wir schließen, daß die Komplexbildung nicht dieser einfachen Bedingung gehorcht.

Die Komplexbildung mit Cyclodextrinen stört offensichtlich die Aggregation von Detergensmolekülen zu Micellen und verschiebt so die *Cmc* zu höheren Werten; außerdem werden amphiphile Moleküle von der Phasengrenze Luft/Wasser entfernt, wie der starke Anstieg der Oberflächenspannung zeigt. Die Zugabe von Cyclodextrinen zu Detergentslösungen ist daher günstig, wenn man Micellen zerstören oder die Oberflächenspannung erhöhen will, z. B. um Schaumbildung zu vermeiden. Die in diesem Beitrag beschriebenen Effekte sollten nicht nur bei den hier untersuchten Detergentien, die wir auch bei unserer Arbeit an Membranproteinen verwenden, auftreten, sondern auch bei anderen Detergentien, soweit sie Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen bilden können.

Eingegangen am 13. August 1987 [Z 2399]

- [1] J. Szejtli: *Cyclodextrins and their Inclusion Complexes*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1982.  
 [2] W. Saenger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 344.  
 [3] J. L. Lach, W. A. Pauli, *J. Pharm. Sci.* 55 (1966) 32.  
 [4] K. H. Frömming, J. Weyermann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 305 (1972) 290.

## Zur Bildung von Dioxiran aus Carbonyloxid\*\*

Von Dieter Cremer\*, Thomas Schmidt, Jürgen Gauss und T. P. Radhakrishnan

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Dioxiran **1** bietet sich als Sauerstoffüberträger für regio- und stereoselektive Epoxidierungen an<sup>[1]</sup>. Spektroskopische Untersuchungen haben Belege dafür erbracht, daß **1** durch thermische oder photochemische Isomerisierung von Carbonyloxid **2** z. B. bei der Ozonolyse<sup>[2,3]</sup> oder der

[\*] Prof. Dr. D. Cremer, Dr. T. Schmidt, Dipl.-Chem. J. Gauss  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41  
 Dr. T. P. Radhakrishnan  
 Department of Chemistry, University of Texas  
 El Paso, TX (USA)

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

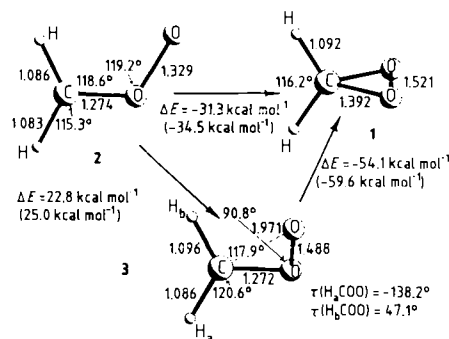
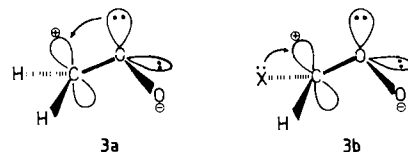


Abb. 1. Isomerisierung von Carbonyloxid **1** zu Dioxiran **2**. MP4(SDQ)/6-31G\*-Energien und -Geometrien für **1**–**3**; Abstände in Å. Die Werte in Klammern sind MP2/6-31G\*-Ergebnisse [5].

Oxidation von Carbenen<sup>[4]</sup> entstehen kann. Nach ab-initio-Rechnungen beträgt die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung in der Gasphase  $22.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[5]</sup>. Der Übergangszustand **3** (Abb. 1) dieser Reaktion ist **2** ähnlicher als **1**, was an den berechneten Geometrien, insbesondere dem großen Abstand zwischen C und dem terminalen O-Atom in **3**, deutlich wird (Abb. 1).

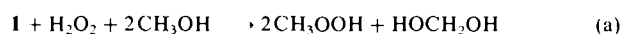
Die Rechnungen zeigen ferner, daß die Isomerisierung nicht durch Rotation um die CO-Bindung, sondern durch Pyramidalisierung am mittleren O-Atom eingeleitet wird. Dabei wird negative Ladung vom C- zum benachbarten O-Atom verschoben und die OO-Bindung infolge verstärkter Ladungsabstoßung geschwächt (Abb. 1). Der CO-Doppelbindungscharakter bleibt jedoch weitgehend erhalten, da Rückbindung zwischen dem Orbital eines einsamen Elektronenpaares am O-Atom und dem depopulierten  $2p\pi$ -Orbital am C-Atom möglich ist (siehe **3a**)<sup>[6]</sup>.



Ein Substituent X mit  $\pi$ -Donoreigenschaften sollte demnach den Übergangszustand stabilisieren (siehe **3b**), während  $\pi$ -Acceptoren einen geringen oder einen destabilisierenden Einfluß haben sollten. Diese Voraussagen bestätigen sich im Fall der Monofluorcarbonyloxide **4a** und **4b** (Abb. 2), deren Isomerisierung zu Monofluordioxiran **6** via **5a** bzw. **5b** nach ab-initio-Rechnungen Aktivierungsenergien von nur 8 bzw.  $17 \text{ kcal mol}^{-1}$  benötigt<sup>[7]</sup>. Die bei der Ozonolyse von Fluoralkenen beobachtete Bildung von Epoxiden<sup>[8]</sup> kann wegen dieser Befunde als Folge einer verstärkten Bildung von Fluordioxiranen, die nicht umgesetztes Alken epoxidieren, erklärt werden.

Obgleich **1**  $31.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler ist als **2**, ist es unter normalen Bedingungen nicht zu beobachten<sup>[2]</sup>. Ringspannung und die Abstoßung einsamer Elektronenpaare führen zu einer schwachen OO-Bindung ( $R(\text{OO}) = 1.521 \text{ \AA}$ , Abb. 1), die leicht homolytisch oder, in Gegenwart von Lewis-Säuren, heterolytisch gespalten wird.

Die Spannungsenergie (SE) von **1** läßt sich über die homodesmotische Reaktion (a) mit Hilfe von ab-initio-Rech-



nungen zu  $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  abschätzen<sup>[9]</sup>. Für die Komproportionierung von **1** und Cyclopropan **7** zu Oxiran **8** [Gl. (b)] berechnet man eine Reaktionsenergie  $\Delta E$  von  $-38.2$