

trocknet. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (2% MeOH/CHCl<sub>3</sub>) wurden 18 mg (0.0095 mmol, 43.2%) 1a erhalten. UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (ε) = 415 (60.1000), 510 (41700), 535 (13000), 572 (16800), 627 (5910) nm. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.99 (2H, s, NH), –1.88 (2H, s, NH), –1.46 (2H, s, NH), 1.28 (12H, t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88–1.97 (32H, m, 2,8,12,18-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2",8",12",18"-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.39 (8H, q, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.09 (24H, m, 3,7,13,17-CH<sub>3</sub>, 3",7"-CH<sub>3</sub>), 3.17 (12H, s, 13",17"-CH<sub>3</sub>), 4.14–4.23 (24H, m, 2",8",12",18"-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,8,12,18-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.34 (8H, dd, H<sub>phenyl</sub>), 8.42 (6H, m, H<sub>aromat.</sub>), 10.39 (4H, s, 10",20"-H), 10.49 (2H, 10,20-H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.39, 16.37, 17.33, 17.49, 17.71, 20.04, 20.11, 23.60, 26.82, 29.70, 35.71, 97.23, 97.39, 110.23, 117.94, 119.28, 133.31, 133.38, 133.50, 135.92, 136.13, 137.17, 137.93, 139.53, 141.17, 141.24, 141.33, 141.96, 142.26, 143.46, 144.67, 144.90, 145.71, 146.05, 187.34, 189.00. MS (FAB, 70 eV): *m/z* 1913 ( $M^+$  + 3), 1912 ( $M^+$  + 2), 1911 ( $M^+$  + 1).

Eingegangen am 17. April.  
ergänzte Fassung am 5. Juli 1990 [Z 3918]

- [1] M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam 1988.
- [2] a) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 810 (1985) 265; b) M. W. Windsor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1986, 2237; c) C. Kirmaier, D. Holten, *Photosynth. Res.* 13 (1987) 225; d) G. Feher, J. P. Allen, M. Y. Okamura, D. C. Rees, *Nature (London)* 339 (1989) 111; e) R. Huber, *Angew. Chem.* 101 (1989) 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 848.
- [3] a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* 180 (1984) 385; b) *Nature (London)* 318 (1985) 618; c) C.-H. Chang, M. Schiffrer, D. Tiede, U. Smith, J. Norris, *J. Mol. Biol.* 186 (1985) 201; d) J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, H. Komiya, D. C. Rees, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 5730, 6162.
- [4] a) N. W. Woodbury, M. Becker, D. Middendorf, W. W. Parsons, *Biochemistry* 24 (1985) 7516; b) J. Breton, J.-L. Martin, G. R. Fleming, J.-C. Lambry, *ibid.* 27 (1988) 8276; c) R. A. Goldstein, L. Takiff, S. G. Boxer, *Biochim. Biophys. Acta* 934 (1988) 253; d) M. R. Gunner, P. L. Dutton, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3400.
- [5] a) J. R. Miller, T. L. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3047; b) Y. Sakata, S. Nishitani, N. Nishimizu, S. Misumi, A. R. McIntosh, J. R. Bolton, Y. Kanda, A. Karen, T. Okada, N. Mataga, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5207; c) A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature (London)* 327 (1987) 508; d) M. R. Wasielewski, *Photochem. Photobiol.* 47 (1988) 923; e) H. Overking, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, E. Costaris, N. S. Hush, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 488; f) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Barrett, L. O. Bensason, M. Rougee, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 321; g) D. Mauzerall, J. Weiser, H. A. Staab, *Tetrahedron* 45 (1989) 4807; h) M. D. Johnson, J. R. Miller, N. S. Green, G. L. Closs, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1173; i) A. Osuka, K. Maruyama, I. Yamazaki, N. Tamai, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990) 392; j) H. Meier, Y. Kobuke, S.-i. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 923; k) J. von Gersdorff, M. Huber, H. Schubert, D. Niethammer, B. Kirste, M. Plato, K. Möbius, H. Kurreck, R. Eichberger, R. Kietzmann, F. Willig, *Angew. Chem.* 102 (1990) 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 670.
- [6] a) J. L. Sessler, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* 99 (1987) 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 678; b) J. L. Sessler, M. R. Johnson, T.-Y. Lin, S. E. Creager, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3659; c) J. L. Sessler, M. R. Johnson, T.-Y. Lin, *Tetrahedron* 45 (1989) 4767; d) J. L. Sessler, M. R. Johnson, S. E. Creager, J. Fettinger, J. A. Ibers, J. Rodriguez, C. Kirmaier, D. Holten in E. Riklis (Hrsg.): *Photobiology: The Science and its Applications*, Plenum, New York, im Druck.
- [7] a) Y. Won, R. A. Friesner, *Biochim. Biophys. Acta* 975 (1988) 9; b) *ibid.* 977 (1989) 99.
- [8] a) R. A. Marcus, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 471; b) S. F. Fischer, P. O. Scherer, *J. Chem. Phys.* 115 (1987) 151; c) S. Creighton, J. K. Hwang, A. Warshel, W. W. Parson, J. Norris, *Biochemistry* 27 (1988) 774.
- [9] a) M. Bixon, J. Jortner, M. E. Michel-Beyerle, A. Ogrodnik, W. Lersch, *Chem. Phys. Lett.* 140 (1987) 626; b) M. E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 115 (1988) 188; c) M. Plato, K. Mobius, M. E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7279; d) M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 159 (1989) 17; e) S. G. Boxer, R. A. Goldstein, D. J. Lockhart, T. R. Middendorf, L. Takiff, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 8280.
- [10] Vorgestellt auf der 4th Int. Conf. Bioinorg. Chem. (Boston, MA, USA 1989).
- [11] Nach Einreichen dieser Arbeit wurde über die Synthese eines zu 2 analogen acceptorfreien Trimers berichtet: T. Nataga, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3054. Für weitere Berichte über acceptorfreie oligomere Tetrapyrrolsysteme siehe: A. Osuka, K. Maruyama, H. Tomita, *Chem. Lett.* 1988, 1243; A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4454; S. Chardon-Noblat, J.-P. Sauvage, P. Mathis, *Angew. Chem.* 101 (1989) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 583; G. M. Dubowchik, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 293; *ibid.* 1986, 665, 1391; L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1983, 2535.

- [12] I. Abdalmuhdi, C. K. Chang, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 411.
- [13] Hergestellt durch Reduktion von Terephthalaldehydmmono(diethylacetal) mit LiAlH<sub>4</sub> in THF.
- [14] Alle neuen Verbindungen ergaben <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und massenspektrometrische Daten, die mit den vorgeschlagenen Strukturen übereinstimmen.
- [15] a) J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 828; b) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 827.
- [16] J. M. Lansinger, R. C. Ronald, *Synth. Commun.* 9 (1979) 341.
- [17] Die Diphenylporphyrin-Kontrollverbindung 2,8,12,18-Tetrabutyl-3,7,13,17-tetramethyl-5,15-diphenylporphyrin wurde durch Kondensation von 7 mit Benzaldehyd hergestellt [14].
- [18] a) Y. Won, R. A. Friesner, M. R. Johnson, J. L. Sessler, *Photosynth. Res.* 22 (1989) 201; b) J. Ha, R. A. Friesner, J. L. Sessler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] Wichtig: Wie aufgrund früherer Studien [1] erwartet, beobachtet man in einer 1:1-Mischung aus 2 und Benzochinon bei den verwendeten Konzentrationen (ca.  $10^{-3}$  M) keine signifikante Löschung der Porphyrinfluoreszenz.
- [20] Berechnet relativ zu Tetraphenylporphyrin ( $\Phi_r = 0.11$ ).
- [21] Dieses Ergebnis wird gestützt durch die direkte Untersuchung der Absorption von angeregten Zuständen im Picosekundenbereich: Die Lebensdauer des angeregten Singuletzustandes von 1a muß  $\leq 75$  ps, die Grenze der zeitlichen Auflösung der uns zur Verfügung stehenden Geräte, sein. Wir danken Stefan Hubig und Anthony Harriman am Center for Fast Kinetics Research (eine von mehreren Stellen genutzte NIH-Einrichtung an der University of Texas) für die Unterstützung bei der Aufnahme der statischen und dynamischen Spektren.

## Elektrostatische Kontrolle der Molekül- und der Kristallstruktur eines olefinischen Doppelbetaains\*\*

Von Robert Weiss\*, Reinhardt Roth, Rainer H. Lowack und Matthias Bremer

Professor Hans Jürgen Bestmann  
zum 65. Geburtstag gewidmet

E/Z-isomere olefinische Doppelbetaine des Typs 1/2 sind bislang unbekannt. Das Quadrupolsystem 2 mit seinem alternierenden Ladungsmuster sollte aufgrund der günstigeren elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Substituenten deutlich stabiler sein als das System 1. Modellrechnungen zeigen, daß dieser Stabilitätsunterschied in Abhängigkeit von den Substituenten bis zu 40 kcal mol<sup>-1</sup> betragen kann<sup>[1]</sup>. Nachfolgend berichten wir über die erste Synthese einer stabilen Verbindung vom Typ 1 sowie über dessen ungewöhnliche Molekül- und Kristallstruktur.



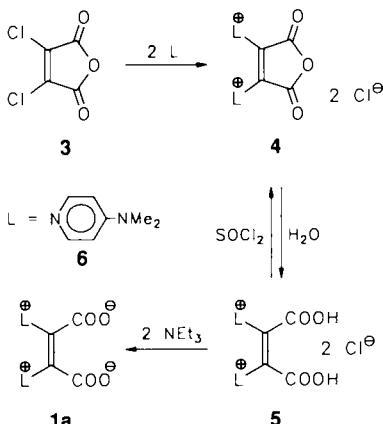
1                    2

Ausgangspunkt der Synthese war unsere Beobachtung, daß sich Dichlormaleinsäureanhydrid 3 in strukturell bedingter Analogie zu *p*-Chloranil<sup>[2]</sup> durch 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) 6 bis-oniosubstituieren läßt. Das gelbe Dikationsalz 4, das in guten Ausbeuten als analysenreines  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Addukt anfällt, wurde vollständig charakterisiert<sup>[3]</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. Weiss, Dr. R. Roth, Dipl.-Chem. R. H. Lowack, Dr. M. Bremer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.  
R. H. L. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

Das Salz **4** läßt sich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ohne Verlust eines Onio-substituenten mit einem geringen  $\text{H}_2\text{O}$ -Überschuß in die entsprechende Maleinsäure **5** überführen<sup>[3]</sup>. Letztere kann mit  $\text{SOCl}_2$  wieder in das Anhydrid **4** überführt werden, wodurch belegt ist, daß die energetisch ungünstige Z-Konfiguration der beiden Onioreste bei der Hydrolyse unangetastet bleibt.



Durch zweifache Deprotonierung von **5** erhält man schließlich das Z-konfigurierte Doppelbetain **1a** als Dihydrat<sup>[4]</sup>. Nach Umkristallisation aus siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  liegt **1a** als wohlkristallisiertes Hexahydrat vor und kann röntgenkristallographisch untersucht werden<sup>[5]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **1a** ·  $6\text{H}_2\text{O}$  im Kristall.

Demnach weichen sowohl die beiden Carboxylat- als auch die beiden Pyridiniumsubstituenten im *konrotatorischen* Sinne von der Coplanarität mit der zentralen Doppelbindung ab. Die Torsionswinkel der Pyridiniumreste (z. B. C3-N1-C1-C1a) betragen dabei  $63^\circ$ , die der Carboxylatreste (z. B. C1a-C1-C2-O1)  $52^\circ$ . Insgesamt resultiert für das Molekül  $C_2$ -Symmetrie (zweizählige Achse senkrecht zur Doppelbindung in der Doppelbindungsebene). Somit ist das Doppelbetain im kristallinen Zustand *chiral*. Zweifellos verursacht die elektrostatische Repulsion der gleichsinnig geladenen Substituenten in Z-Anordnung die beobachtete Dekonjugation. Röntgenstrukturanalysen von Alkalimetallmaleaten zeigen, daß dort eine Carboxylatgruppe coplanar zur Doppelbindung bleibt, während die andere sich nahezu orthogonal dazu einstellt<sup>[6]</sup>. Von uns durchgeführte AM1-Berechnungen sagen voraus, daß sämtliche Substituenten in **1a** um  $90^\circ$  aus der Coplanarität verdrillt sein sollten. Die demgegenüber im Kristall beobachtete abgeflachte Form dieses Doppelbetains dürfte das Resultat eines Kompromisses zwischen intramolekularer Minimierung der Ladungs-

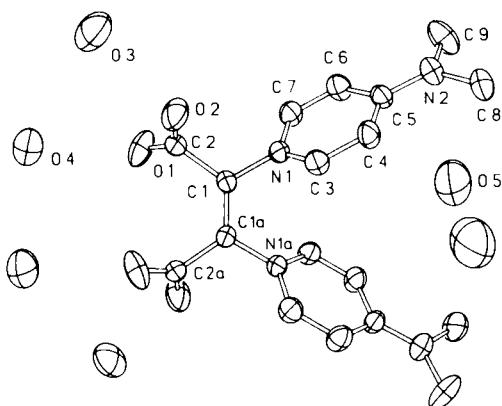


Abb. 1. Struktur von **1a** ·  $6\text{H}_2\text{O}$  im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm], Winkel [ $^\circ$ ] und Torsionswinkel [ $^\circ$ ]: C1-C1a 133.4(7), C1-C2 151.3(5), C2-O2 125.1(5), C2-O1 122.8(5), C1-N1 144.8(4), N1-C3 136.0(5), N1-C7 136.5(5), C3-C4 135.9(6), C6-C7 135.4(6), C4-C5 140.6(6), C5-C6 142.1(6), C5-N2 133.1(5), N2-C8 146.8(6), N2-C9 146.8(6); C1a-C1-C2 125.2(2), C1a-C1-N1 120.1(2), C2-C1-N1 114.5(3); C1a-C1-C2-O2 125.5, C1a-C1-C2-O1 52.4, C3-N1-C1-C1a 62.9, C7-N1-C1-C1a 118.6, C8-N2-C5-C6 174.3, C9-N2-C5-C4 175.5, N1-C1-C1a-N1a -3.8, C2-C1-C1a-C2a 4.7.

repulsion und intermolekularer Maximierung der Ladungsattraktion im Kristallgitter sein.

Bedingt durch diese elektrostatische Anziehung der gegensinnig geladenen Substituentenpaare bildet **1a** im Kristallverband eine neuartige Stapelstruktur, deren Grundmotiv in Abbildung 2 dargestellt ist.

Folgende charakteristische Merkmale fallen auf:

- 1) Die asymmetrischen Baueinheiten bilden ein Racemat durch eine *alternierende* Stapelung der Enantiomere längs der *c*-Achse.
- 2) Die geladenen Liganden befinden sich jeweils im elektrostatischen Attraktionsbereich entgegengesetzt geladener Liganden der Nachbarn im Stapel.
- 3) Die Mittelpunkte der zentralen Doppelbindungen sind im Stapel 481 pm voneinander entfernt. Dabei ist in der Projektion längs der *c*-Achse jede dieser Doppelbindungen relativ zu den beiden äquivalenten Nachbarsystemen um 94 pm parallel zur *b*-Achse verschoben (vgl. hierzu auch Abb. 3). Eine direkte Wechselwirkung der olefinischen Doppelbindungseinheiten ist bei dieser räumlichen Anordnung zueinander nicht zu erwarten.
- 4) Zwischen zwei Carboxylatsauerstoffatomen eines gegebenen Quadrupols **1a** und jeweils einem positivierten DMAP- $\alpha$ -H-Atom der beiden nächsten Nachbarn im Stapel bilden sich mit 225 pm die kürzesten Intrastack-Kontakte. Sowohl die kurzen Abstände wie auch die räumliche Anordnung der wechselwirkenden Zentren (lineare O···H-C-Se-

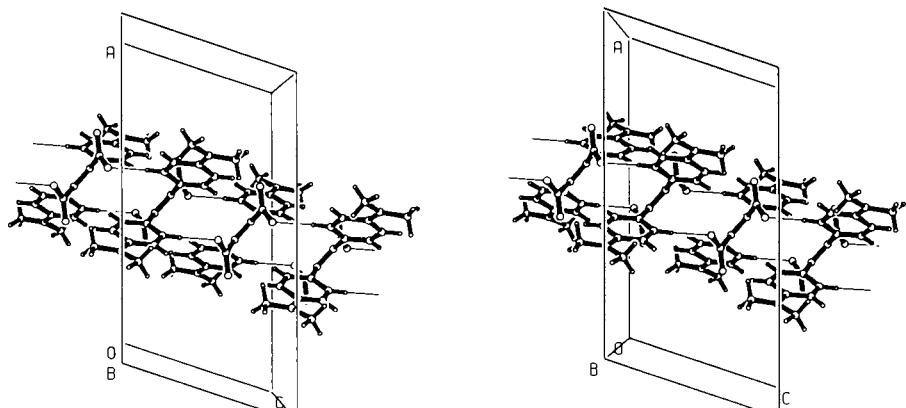


Abb. 2. H-Brückenbindungen und Stapelung von vier Molekülen **1a** im Kristall (Stereobild, Projektion längs der *b*-Achse).

quenz, Art der Winkelung am O-Atom) zeigen, daß es sich hierbei um H-Brückenbindungen handeln muß<sup>[7]</sup>. Wie in Abbildung 2 erkennbar ist, wird jedes Molekül **1a** im Stapel durch vier H-Brückensysteme verankert. Wie die nähere Analyse mit Molekülmodellen zeigt, ist diese günstige Wechselwirkungssituation an die alternierende Stapelung der Enantiomere von **1a** zum Racemat gebunden.

In der Projektion längs der *c*-Achse haben die Stapel von **1a** ungefähr die Form eines X. Im Kristall lagern sich diese Bauelemente mit ihren lipophilen Endgruppen (Methylgruppen der NMe<sub>2</sub>-Substituenten) aneinander, wie dies in Abbildung 3 dargestellt ist. Es entsteht so eine bemerkenswerte neuartige Festkörperstruktur, welche sowohl Strukturelemente eines gewellten Schichtgitters (Abstände der Schichtebenen 0.33 nm) als auch rautenförmige Kanäle (kurzer Durchmesser 0.7 nm, langer Durchmesser 1.4 nm) enthält.

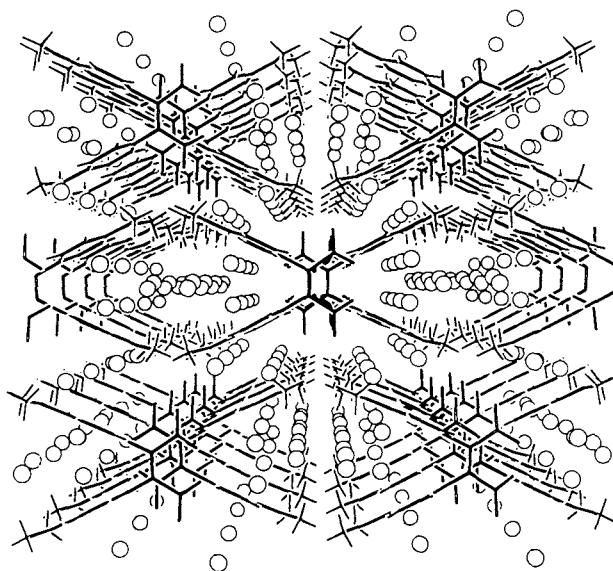


Abb. 3. Perspektivische Darstellung des Verlaufs und der Packung der Stapel von **1a** (Projektion längs der *c*-Achse) mit den Sauerstoffatomen der Kristallwasserstoffmoleküle.

Im vorliegenden Fall sind, wie Abbildung 3 zeigt, die Hohlräume mit H<sub>2</sub>O gefüllt. Die Annahme liegt nahe, daß dieses reizvolle Wirtsgitter auch andere polare oder ionische Gastmoleküle aufnehmen könnte. Entsprechende Untersuchungen wurden bereits initiiert.

Eingegangen am 9. März 1990 [Z 3846]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

**1** ( $Y = CO_2H$ ,  $X = NH_2$ ), 128191-80-0; **1a · 6H<sub>2</sub>O** ( $L = DMAP$ ), 128191-78-6; **1a** ( $L = DMAP$ ), 128191-79-7; **4** ( $L = DMAP$ ), 128191-81-1; **5** ( $L = DMAP$ ), 128191-82-2.

[1] Mit der MNDO- und der AM1-Methode wurden für die Isomerisierung von **1** zu **2** folgende Reaktionsenthalpien berechnet: für  $Y = COO$  und  $X = DMAP$ :  $-26.7$  (MNDO) oder  $-27.6$  (AM1) und für  $Y = COO$  und  $X = NH_3$ :  $-37.7$  (MNDO) oder  $-51.1$  kcal mol<sup>-1</sup> (AM1).

[2] R. Weiss, N. J. Solomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem. 98* (1986) 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 917.

[3] Einzelheiten hierzu siehe R. Roth, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1989.

[4] Farblose Kristalle; Fp = 170–173 °C (Zers.); IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3400 (br, m), 1650 (sh), 1625 (vs), 1570 (m), 1210 (m), 1190 (m), 1070 (w), 1030 (w), 950 (w), 930 (w), 825 (m), 780 (w), 760 (m); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 41.06, 109.25, 138.65, 141.72, 157.62, 166.35.

[5] Kristallstrukturdaten von **1a · 6H<sub>2</sub>O**:  $M_r = 464.48$ , monoklin, Raumgruppe *C2/c*,  $a = 1773.5(7)$ ,  $b = 1479.7(5)$ ,  $c = 942.8(3)$  pm,  $\beta = 108.75(3)$ °,  $V = 2.3428$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{rel.}} = 1.32$  g cm<sup>-3</sup>, MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $T = 293$  K), Graphit-Monochromator, Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, 2310 unabhängige Reflexe ( $4 < 2\theta < 52$ °), 1290 mit  $F > 5\sigma(F)$  beobachtet, 147 Parameter verfeinert. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELXTL PLUS). Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden nicht berücksichtigt, die anderen Wasserstoffatome durch ein starres Modell.  $R = 0.072$ ,  $R_w = 0.085$  [ $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.015 F^2$ ]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54565, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[6] W. G. Town, R. W. H. Small, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1950.

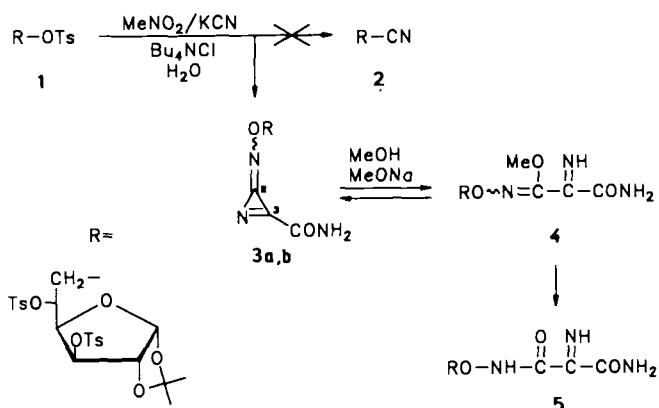
[7] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5063.

## Stabile Azirinimine? Eine Strukturberechtigung \*\*

Von Klaus Banert\*, Elisabeth Reißaus, Hans-Jörg Deiseroth, Claus Peter Kluge und Eva-Maria Peters

Professor Wolfgang Kirmse zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten *W. Meyer zu Reckendorf* und *N. Schultz* über vergebliche Versuche, das Sulfonat **1** ( $Ts = p$ -Toluolsulfonyl) mit Cyanid-Ionen ins kettenverlängerte Produkt **2** zu überführen<sup>[1]</sup>. Sie erhielten statt dessen in 15% Ausbeute ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 130–131 °C, das die überraschende Struktur **3a** haben soll. Dieses neuartige Azirinimin soll bei der Behandlung mit Basen (NaHCO<sub>3</sub> in wäßrigem Aceton) in das geometrische Isomer **3b** (Fp = 180–182 °C) übergehen. Die Autoren führen zum Strukturbeweis spektroskopische Daten und Folgereaktionen von **3a** an: Mit Natriummethanolat in Methanol ergäbe **3a** hauptsächlich **3b** und in einer Nebenreaktion **4**. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen soll aus **4** ebenfalls **3b**



[\*] Dr. K. Banert, E. Reißaus  
Fachbereich 8, Organische Chemie II  
der Universität-Gesamthochschule  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

Prof. Dr. H.-J. Deiseroth [\*], C. P. Kluge [\*]  
Fachbereich 8, Anorganische Chemie II  
der Universität-Gesamthochschule  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen  
E.-M. Peters [\*]  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[+] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Quast (Würzburg) für initierende Hinweise.