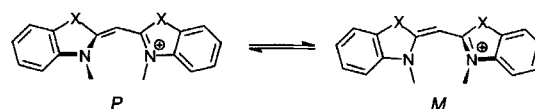


Der erste chirale, C_2 -symmetrische Monomethinfarbstoff – eine scheinbare Verletzung der Helicitätsregeln für die optische Rotation**

Lutz Eggers, Volker Buß* und Gerald Henkel

Professor Fritz P. Schäfer zum 65. Geburtstag gewidmet

Sterische Wechselwirkungen verhindern, daß der Chromophor des Monomethin-Cyanins **1**^[1] die von konjugierten π -Elektronensystemen bevorzugte planare Konformation einnimmt: Die Röntgenstruktur des Tetrafluoroboratsalzes von **1**^[2] zeigt eine verdrehte di-*cis*-Konformation mit einem Interplanarwinkel von 43° zwischen den beiden Indoleninendgruppen. In Lösung liegen beide verdrehten Formen im Gleichgewicht vor. Die mit dynamischer ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmte Energiebarriere^[3] beträgt 50.0 kJ mol^{-1} .



X = C(CH₃)₂ 1
X = C(CH₃)C₃H₇ 2

Die im Gleichgewicht vorliegenden Formen sind in achiraler Umgebung Enantiomere und lassen sich nicht unterscheiden. Erst durch chirale Wechselwirkung, z.B. durch das Einführen einer chiralen Gruppe in das Molekül, werden aus den entgegengesetzt verdrehten Enantiomeren Diastereomere, die nun mit chiroptischen Methoden untersucht werden können. Mit diesem Ziel haben wir die chiral substituierten symmetrischen Monomethin-Cyanine (*R,R*)-**2** und (*S,S*)-**2** synthetisiert und deren absolute Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die bei diesen Monomethinen beobachteten Cotton-Effekte sind in scheinbarem Widerspruch zu etablierten Regeln für die optische Rotation.

Die Schlüsselintermediate für die Synthese von **2** sind die chiralen Indolbasen **3**, die nach Dimethylierung von 2-Methyl-3-propylindol^[4] und anschließender Enantiomerentrennung mit Di-*O*-benzoylweinsäure erhalten wurden, ein Verfahren, das kürzlich von Reichardt et al.^[5] beschrieben wurde. Durch Reaktion mit den entsprechenden Hydroxyiminiumsalzen **4**^[1,6] konnten beide Enantiomere von **2**, die nach Umkristallisation aus Ethanol/Diethylether diastereomerenrein waren^[7], gewonnen werden (Schema 1).

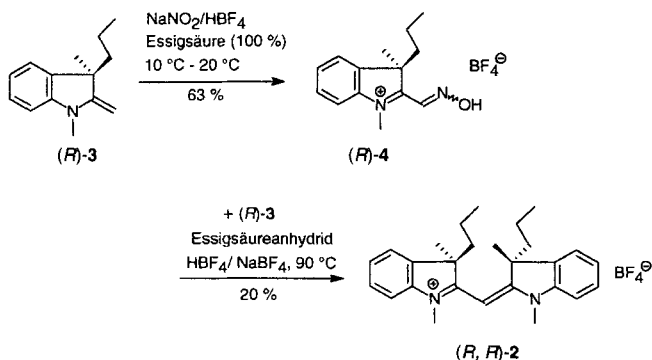
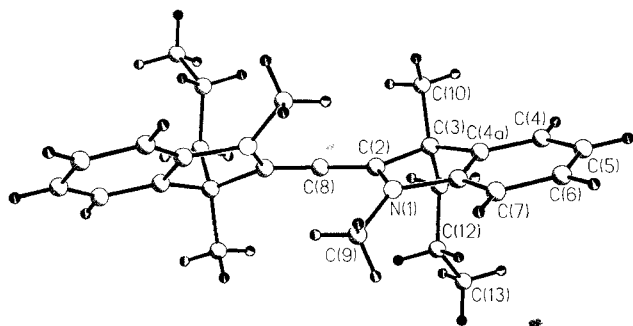
Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls des Perchloratsalzes der Verbindung **2** mit, wie sich später herausstellen sollte, *R*-Konfiguration an C(3) und C(3') ergab folgende Struktur (Abb. 1)^[8]: Die Moleküle nehmen im Kristall eine *cis,cis*-Konfiguration entlang der Cyaninkette von N(1) nach N(1') ein, ähnlich der für **1** bestimmten^[2]. Die Diederwinkel zwischen den nahezu planaren Indoleninendgruppen und der Ebene, die von den Atomen C(2)-C(8)-C(2') aufgespannt wird, betragen 26.8°

[*] Prof. PhD V. Buß, Dr. L. Eggers
Fachgebiet Theoretische Chemie der Universität
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg
Telefax: Int. + 203/379-2772
E-mail: theobuss@uni-duisburg.de

Prof. Dr. G. Henkel
Fachgebiet Festkörperchemie der Universität Duisburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Prof. Dr. W. Grahn, Braunschweig, danken wir für die Möglichkeit zur Nutzung von NMR-Spektrometern.

- [12] a) M. Bendayan, R. F. Barth, D. Gingras, I. Londoño, P. T. Robinson, F. Alam, D. M. Adams, L. Mattiazzi, *J. Histochem. Cytochem.* **1989**, 37, 573–580; b) M. M. Kessels, B. Qualmann, F. Klobasa, W. D. Sierralta, *Cell Tissue Res.* **1996**, im Druck.
- [13] a) M. Mutter, H. Oppliger, A. Zier, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, 13, 151–157; b) A. Zier, D. Ryan, M. Mutter, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1039–1042.
- [14] T. M. Chapman, G. L. Hillyer, E. J. Mahan, K. A. Shaffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11 195–11 196.
- [15] a) H. Nemoto, J. Cai, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 577–578; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. N. Keith, G. R. Baker, G. H. Escamilla, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 701–703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 666–668.
- [16] E. Bayer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 117–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 113–129.
- [17] S. Sjöberg, M. F. Hawthorne, P. Lindström, J. Malmquist, J. Carlsson, A. Andersson, O. Pettersson, *Advances in Neutron Capture Therapy* (Hrsg.: R. F. Barth, D. E. Carpenter, A. H. Soloway), Plenum, New York, **1993**, S. 269–272.
- [18] M. M. Kessels, B. Qualmann, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 89–91.
- [19] M. Dey, J. A. Castoro, C. L. Wilkins, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 1575–1579.
- [20] A. M. Felix, Y.-A. Lu, R. M. Campbell, *Int. J. Peptide Protein Res.* **1995**, 46, 253–264, zit. Lit.
- [21] B. Qualmann, M. M. Kessels, P. W. Jungblut, W. D. Sierralta, *5th European Workshop on Electron Spectroscopic Imaging, Diffraction and Analysis Techniques*, Freiburg, Deutschland, **1995**, Abstr. 39.
- [22] B. Qualmann, M. M. Kessels, F. Klobasa, P. W. Jungblut, W. D. Sierralta, *J. Microsc.* **1996**, Manuskript eingereicht.
- [23] Die Substanz wurde durch Reaktion von Fmoc-Lys-OH mit Dansylchlorid in wäßrigem Dioxan (NaHCO₃ als Hilfsbase) und Aufarbeitung durch Verteilung zwischen 5proz. KHSO₄ und Essigester und Präzipitation mit Petrolether erhalten. Fmoc-Lys(Dansyl)-OH wurde in einer Ausbeute von 96% gewonnen; homogen in DC (HAc/*n*BuOH/H₂O/Pyridin, 29:15:6:5; *R_f* = 0.80); die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren stimmen mit der Struktur überein; FAB-MS: $[M + H]^+$ = 602.1 (602.7 berechnet für C₃₃H₃₆N₃SO₆).
- [24] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillesen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1927–1930.
- [25] Die Umwandlung von H-L-MeCBA-OH·HCl [18] in H-L-MeCBA-OH wurde in Dichlormethan mit Propylenoxid ausgeführt und lieferte die freie Base durch Kristallisation aus Methanol in 81% Ausbeute; homogen in DC (AcOEt/*n*BuOH/HAc/H₂O, 5:3:1:1; *R_f* = 0.6); FAB-MS: $[M + H]^+$ = Peak-Cluster zentriert um 274.4 (274.4 berechnet für C₈H₂₄B₁₀NO₂); das ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit der Struktur überein. H-L-MeCBA-OH wurde durch Reaktion mit (Boc)₂O in DMF (DIEA als Hilfsbase) in Boc-L-MeCBA-OH überführt. Die Reaktionsmischung wurde durch Verteilung zwischen Essigester und 5% KHSO₄ aufgearbeitet. Die organische Phase wurde eingeeengt, und das verbleibende Öl kristallisierte beim Stehenlassen in der Kälte; Ausbeute: 95%; homogen im Dünnschichtchromatogramm (AcOEt/*n*BuOH/HAc/H₂O, 5:3:1:1; *R_f* = 0.95), (CHCl₃/Cyclohexan/HAc, 9:9:2; *R_f* = 0.45); ^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.4–2.8 (10H, BH), 1.47 (s, 9H, (CH₃)₃), 1.65–1.77 (m, 2H und 1H, γ -CH₂ und β -CH₂), 1.85–1.95 (m, 1H, β -CH₂), 2.02 (s, 3H, Carb.-CH₃), 2.16–2.22 und 2.26–2.30 (2 \times m, 2 \times 1H, δ -CH₂), 4.31–4.38 (m, 1H, α -CH), 5.00–5.05 (d, 1H, NH); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 23.18 (Carb.-CH₃), 25.34 (γ -CH₂), 28.34 ((CH₃)₃), 32.17 (β -CH₂), 34.45 (δ -CH₂), 52.44 (α -CH), 69.77 (C(CH₃)₃), 74.90 und 80.56 (2 \times C_{carb}), 155.60 (OCN), 175.62 (COOH); FAB-MS: Peak-Cluster zentriert um 374.7 (10%) $[M + H]^+$, 318.6 (90%) $[M - t\text{Bu} + 2H]^+$, 274.6 (65%) $[M - \text{Boc} + 2H]^+$ und 228.5 (40%) $[M - (\text{Boc und CO}_2) + 2H]^+$; $[M + H]^+$ 374.7 berechnet für C₁₃H₃₂O₄NB₁₀.
- [26] L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4397–4398.

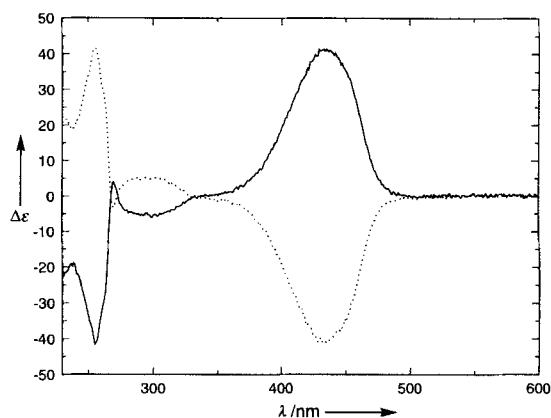
Schema 1. Synthese des Monomethins $(R,R)\text{-}2$.Abb. 1. Struktur von $(R,R)\text{-}2$ im Kristall (als Perchloratsalz). Einige Bindungslängen [pm]: N(1)–C(2) 138.9, C(2)–C(8) 139.0, N(1)–C(7a) 142.7, C(2)–C(3) 152.9. Einige Diederwinkel [°]: C(2)–C(8)–C(2') 129.07, C(2)–C(3)–C(4a) 101.5.

im Vergleich zu 21° und 27° in **1**^[2]. Diese Verdrillung des Chromophors wird hauptsächlich durch die beiden sich abstoßenden *N*-Methylgruppen verursacht, deren kürzester H,H-Abstand nur 275.6 pm beträgt.

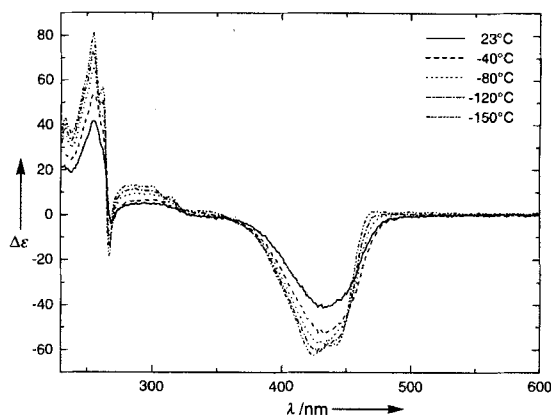
Die absolute Konfiguration der beiden chiralen Zentren C(3) und C(3') ist identisch, was bedeutet, daß während der Darstellung der Verbindungen **2** aus den Edukten **3** keine Racemisierung stattgefunden hat. Die Verdrillung der Indoleninringe gegeneinander erzeugt ein weiteres Chiralitätselement in **2**. Der Schraubensinn der Verdrillung in $(R,R)\text{-}2$ ist positiv: Blickt man entlang der Achse C(2)–C(2'), so muß die vordere Gruppe im Uhrzeigersinn gedreht werden, um die Bindungen N(1)–C(2) und N(1')–C(2') miteinander in Deckung zu bringen. Diesem Enantiomer wird daher im Kristall eine *P*-helicale Konformation^[9] zugeordnet. Bei $(S,S)\text{-}2$ muß die Rotation gegen den Uhrzeigersinn erfolgen, was dann der *M*-helicalen Konformation entspricht.

Wie zu erwarten, sind die UV/Vis-Spektren von $(R,R)\text{-}2$ und $(S,S)\text{-}2$ identisch. Position (438 nm) und Intensität ($\lg \epsilon = 4.57$) der Cyaninbande ähneln der von **1** sowie der von weiteren Monomethin-Cyaninen^[10]. Die CD-Spektren von $(R,R)\text{-}2$ und $(S,S)\text{-}2$ (Abb. 2) sind perfekt spiegelsymmetrisch, was gleichzeitig auf die hohe Enantiomerenreinheit der im wesentlichen auf unabhängigen Wegen hergestellten Enantiomere hinweist. Das sehr einfache CD-Spektrum wird von der Absorption im Bereich der Cyaninbande beherrscht, deren Maximum exakt mit dem Absorptionsmaximum der UV/Vis-Bande zusammenfällt. Die zusätzlich um 250 nm zu beobachtende CD-Absorption ordnen wir vorläufig der Anregung der Indoleninendgruppen zu, die über den Cyaninchromophor gekoppelt sind.

In Lösungen von **1** findet eine schnelle (bezogen auf die NMR-Zeitskala) Umwandlung der beiden Enantiomere statt^[3]. Dies führt zu einer racemischen Mischung zwischen *P*- und

Abb. 2. CD-Spektren von $(R,R)\text{-}2$ [$c = 4.425 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (····)] und $(S,S)\text{-}2$ [$c = 3.94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (—)] in Ethanol/Methanol 4:1 bei 23°C .

M-helicaler Konformation. Ähnlich existiert ein Gleichgewicht zwischen der *P*- und *M*-Form beider Enantiomere von **2**. Dies kann aber niemals 1:1 sein, da es sich um eine Mischung von Diastereomeren, also z.B. zwischen *P*– $(R,R)\text{-}2$ und *M*– $(R,R)\text{-}2$, handelt. Tiefe Temperaturen sollten dieses Gleichgewicht in Richtung des energetisch stabileren Diastereomers verlagern, ein Effekt, der in den CD-Spektren beobachtbar sein sollte. Tatsächlich zeigen die temperaturabhängigen CD-Spektren von $(R,R)\text{-}2$ (Abb. 3), daß diese Annahme richtig ist. Wird die Tem-

Abb. 3. Temperaturabhängige CD-Spektren von $(R,R)\text{-}2$ in Ethanol/Methanol 4:1; $c = 4.425 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Temperaturen von 23°C bis -150°C .

peratur auf -150°C gesenkt, so vergrößern sich die Amplituden aller Signale um ungefähr die Hälfte. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der Rotationsstärke *R* zur Bestimmung von ΔG° des Gleichgewichts zwischen den *P*- und *M*-Diastereomeren^[11] führte nicht zu sinnvoll konvergierenden Ergebnissen. Weitere Daten, bevorzugt bei erhöhten Temperaturen, würden dies wahrscheinlich ändern. Nimmt man als zusätzliche Einschränkung jedoch an, daß beide Konformere ähnliche Rotationsstärken, jedoch mit entgegengesetzten Vorzeichen haben, dann ergibt sich aus der Analyse eine Differenz der freien Enthalpie von ca. 4 kJ mol^{-1} , aber mit einem Korrelationskoeffizienten von nur 0.85. Was immer der genaue Zahlenwert sein mag, die einzig plausible Interpretation der Spektren ist eine Verlagerung des Gleichgewichts bei tieferen Temperaturen zu dem Diastereomer, das eine negative Rotationsstärke für seine Cyaninbande aufweist. Es ist sehr wahrscheinlich, aber nicht unbedingt zwingend, daß es sich bei der stabileren Konforma-

tion um diejenige handelt, die aus der Kristallstrukturanalyse für (R,R) -2 gefunden wurde, also um den P -helical verdrehten Chromophor.

Verdrillte Cyaninfarbstoffe sind mit ihren delokalisierten π -Elektronen, die sich erzwungenermaßen auf einem helicalen Weg bewegen, die typischen Vertreter für inhärent chirale, offenkettige π -Elektronensysteme, genauso wie dies die Helicene für aromatische Verbindungen sind^[12]. Für inhärent chirale Chromophore wird das Vorzeichen des Cotton-Effektes durch den Schraubensinn der Übergangsladungsdichte bestimmt^[13] – welcher im Fall von (R,R) -2 definitiv positiv ist! Widerspricht die beobachtete negative Rotationsstärke dieses Cyanins mit seiner P -helicalen Verdrillung der obigen Regel?

CNDO/S-Rechnungen für den Chromophor (N(1) bis N(1')) von (R,R) -2 (die Koordinaten wurden der Röntgenstrukturanalyse entnommen) zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Die berechnete Rotationsstärke von -174×10^{-40} cgs-Einheiten stimmt mit dem aus der CD-Bande bei -150°C durch Bestimmung des Flächenintegrals ermittelten Wert von -188×10^{-40} cgs-Einheiten mehr als gut überein. Die scheinbare Diskrepanz, die sich ergibt, wenn man nur die helicale Bewegung der Ladungsdichte berücksichtigt, wird durch eine Komponentenanalyse aufgelöst. Die berechnete Rotationsstärke R ist die Summe zweier Beiträge: R_{\parallel} bezieht sich auf die Komponente parallel zur Helixachse (Abb. 4), und R_{\perp} ist die Komponente senkrecht zu dieser Achse

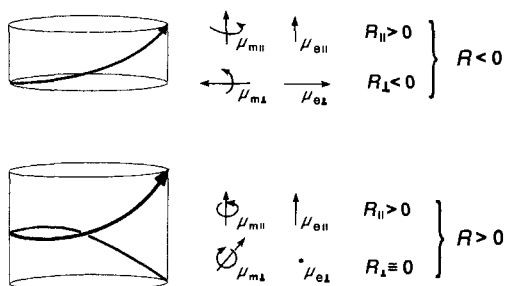


Abb. 4. Rotationsstärke einer elektrischen Ladungsbewegung mit P -helicalem Schraubensinn und deren Abhängigkeit von der Helixlänge. Die magnetischen Momente μ_m erhält man aus der Ladungsrotation mit der Rechten-Hand-Regel und die elektrischen Momente μ_e aus der Ladungstranslation. Die Rotationsstärke R , das Skalarprodukt dieser Vektoren, ist positiv, wenn die Vektoren in dieselbe Richtung zeigen; negativ, wenn diese in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Oben: Die positive parallele Komponente von R wird durch den negativen Anteil der senkrechten Komponente mehr als ausgeglichen, was zu einem insgesamt negativen R und somit negativen Cotton-Effekt führt. Unten: Die Helix weist eine komplette Drehung auf. Die senkrechte Komponente ist ungefähr null wegen des (beinahe) verschwindenden senkrechten elektrischen Übergangsmoments. Dies führt letztlich zu einem positiven R und einem positiven Cotton-Effekt.

(welche nicht die C_2 -Symmetrieachse ist!). Diese Komponenten erhält man jeweils als Produkte der parallelen und senkrechten Anteile der elektrischen und magnetischen Übergangsmomente. Die berechneten Beiträge für R_{\parallel} sind $+3$, für R_{\perp} jedoch -177×10^{-40} cgs-Einheiten. Wegen des viel stärkeren Beitrages der senkrechten Komponente ergibt sich insgesamt eine negative Rotationsstärke^[14].

Es ist offensichtlich, daß Vorzeichen und Größe der Rotationsstärke sehr stark von den spezifischen Strukturparametern der Helix abhängen. Wird die Verdrillung des Chromophors vergrößert, entsprechend einer stärkeren Steigung der Helixschraube, so wird der parallele Anteil des elektrischen Übergangsmoments verstärkt, was letztlich zu einem größeren positiven Anteil von R führt. Ebenso führt die Verlängerung des verdrehten Chromophors zu einem geringeren Beitrag der senkrechten Komponente an dem elektrischen Übergangsmoment

und somit eine Erniedrigung des negativen Anteils zur Rotationsstärke R . Abbildung 4 illustriert, was geschieht, wenn eine vollständige Helixwindung erreicht ist: Weil das elektrische Übergangsmoment senkrecht zur Helixachse sehr klein ist, wird die Rotationsstärke nun von der parallelen Komponente R_{\parallel} bestimmt, die für eine P -Helix positiv ist.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich nun, daß die negative Rotationsstärke des Cyaninfarbstoffes (R,R) -2 keine Verletzung der Helicitätsregel ist, sondern, im Gegenteil, eine Bestärkung dieser Regel, die die Schraubenrichtung der (helicalen) Ladungsbewegung mit dem Vorzeichen des beobachteten Cotton-Effektes verknüpft.

Eingegangen am 18. September,
veränderte Fassung am 22. November 1995 [Z 8408]

Stichworte: Chiralität · Circular dichroismus · Farbstoffe · Helices · Monomethine

- [1] R. Kuhn, A. Winterstein, G. Balser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 3176–3184.
- [2] R. Allmann, T. Debaerdemaeker, *Cryst. Struct. Commun.* **1976**, 5, 211–214.
- [3] W. Grah, H.-H. Johannes, J. Rheinheimer, B. Knieriem, E. U. Würthwein, *Liebigs Ann.* **1995**, 1003–1009.
- [4] M. P. Prochazka, L. Eklund, R. Carlson, *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 610–613.
- [5] C. Reichardt, U. Budnik, K. Harms, G. Schäfer, J. Stein, *Liebigs Ann.* **1995**, 329–340.
- [6] W. Grah, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 107–121.
- [7] Basierend auf der unterschiedlichen chemischen Verschiebung zwischen den (äquivalenten) 3- und 3'-Methylprotonen in (S,S) - und (R,R) -2 und den (enantiotopen) Methylprotonen des *meso*-Produktes (R,S) -2.
- [8] Kristallstrukturdaten von (R,R) -2: $0.47 \times 0.18 \times 0.16$ mm, tetragonal, Punktgruppe $P4_32_12$, $a = 7.998(2)$, $c = 40.070(20)$ Å, $V = 2563.20$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.262$ g cm⁻³, $C_{27}H_{35}N_2O_4Cl$, Formelgewicht: 487.02, Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, Meßtemperatur 150 K, ω -Scan, Strukturlösung: SHELXTL-PLUS (Direkte Methoden), Verfeinerung: Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.47$ mm⁻¹, Transmissionsbereich: 0.934–0.871, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 4440 Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$; Flack-Parameter $-0.05(13)$ für die korrekte Raumgruppe), 1740 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0598$ (0.0573) für 1302 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 183 Variable. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-12“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-0333; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [9] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 614–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 567–583.
- [10] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, **1980**, S. 172ff.
- [11] a) W. W. Wood, W. Fickett, J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 561–568; b) A. Moscovitz, K. M. Wellman, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3515–3516.
- [12] V. Buss, K. Kolster, *Chem. Phys.*, im Druck.
- [13] a) O. E. Weigang in *Fundamental Aspects and Recent Developments in ORD and CD* (Hrsg.: F. Ciardelli, P. Salvadori), Heyden, London, **1973**, S. 61ff.; b) E. Charney, *The Molecular Basis of Optical Activity*, Wiley, New York, **1979**, S. 223ff.; c) Für die optische Rotation eines freien Elektrons, das sich entlang einer Helix bewegt, siehe: I. Tinoco, Jr., R. W. Woody, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 160–165.
- [14] Daß die Zuordnung von P - oder M -Chiralität zu sehr kurzen Helices nicht eindeutig sein muß, wurde auch von G. Sznatke in *Chirality – From weak Bosones to the α -Helix* (Hrsg.: R. Janoschek), Springer, Berlin, **1992**, S. 59ff., diskutiert.