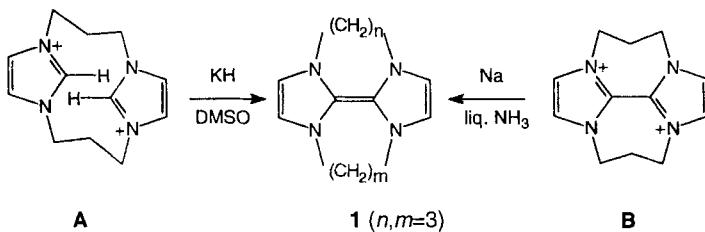


Ein stabiles Tetraazafulvalen**

T. Andrew Taton und Peter Chen*

Wir berichten hier über Synthese, röntgenographische Charakterisierung und chemisches Verhalten des elektronenreichen C-C-Dimers eines *N,N'*-Dialkylimidazol-2-ylidens, eines Arduengo-Carbens. Wie vor wenigen Jahren zur allgemeinen Überraschung gezeigt werden konnte, sind diese heteroatomstabilisierten Carbene isolierbare Verbindungen^[1], was die Frage nach der C=C-Dissociationsenthalpie der entsprechenden Carbendimere (Tetraazafulvalene) aufwarf. Qualitative theoretische Überlegungen ließen auf eine sehr geringe oder sogar negative Bindungsenthalpie schließen. Wir konnten nun die Bindungsenthalpie eines *N,N',N'',N'''*-Tetraalkyltetraazafulvalens zu nur einigen wenigen Kilokalorien bestimmen.

Das Tetraazafulvalen **1** (*n, m* = 3) wurde auf zwei unabhängigen Wegen synthetisiert (Schema 1): durch zweifache Deprotonation



Schema 1. Synthese von **1** (*n, m* = 3).

nierung des doppelt überbrückten Bis(imidazolium)-Dikations **A** mit KH in DMSO oder mit NaNH₂ in Ammoniak (das Biscarben **1'** konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden) und durch Reduktion des doppelt überbrückten Biimidazolium-Dikations **B**^[2] mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Nachfolgendes Verdampfen des Ammoniaks, Extraktion des Rückstands mit Hexan und anschließendes Umkristallisieren aus Hexan lieferte im zweiten Fall blaßgelbe Prismen, deren spektroskopische Eigenschaften^[3] mit denen der auf dem ersten Weg hergestellten Probe identisch sind.

Das Vorhandensein einer richtigen Doppelbindung zwischen den beiden Imidazol-2-yliden-Einheiten von **1** (*n, m* = 3) geht aus der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebung klar hervor. Sie beträgt für die zentralen olefinischen Kohlenstoffatome 127.5, in Carbenen hingegen 210–220. Im Festkörper ist der zentrale C-C-Abstand in **1** (*n, m* = 3) laut Röntgenstrukturanalyse^[4] 1.337(5) Å (Abb. 1), und die Anordnung um diese C-C-Bindung ist fast planar. Diese Befunde sind mit dem Vorliegen einer Doppelbindung in Einklang. Weitere Einzelheiten der Struktur werden getrennt beschrieben werden, dennoch sei noch erwähnt, daß die beiden Trimethylenbrücken stark gefaltet sind, was dem Molekül eine beträchtliche Flexibilität verleiht. Dagegen liegt im Kristall des verwandten, ebenfalls zwei Trimethylenbrücken aufweisenden Bis(benzimidazolons)^[5] aus sterischen Gründen eine Face-to-face-Anordnung der beiden Heterocyclen vor. In einer Inertgasatmosphäre ist das Tetraazafulvalen **1** (*n, m* = 3) unter Wasserausschluß bei Raumtemperatur sowohl in Lösung

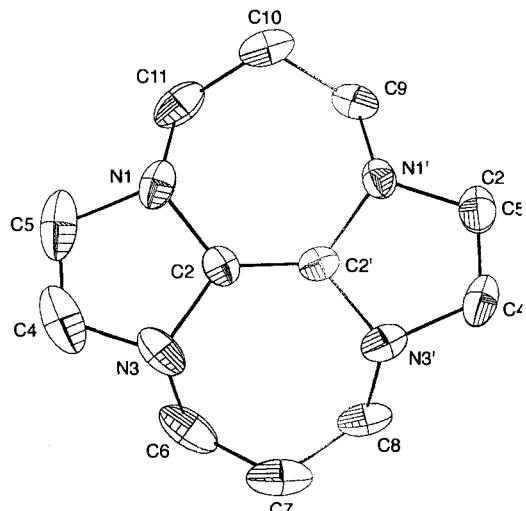
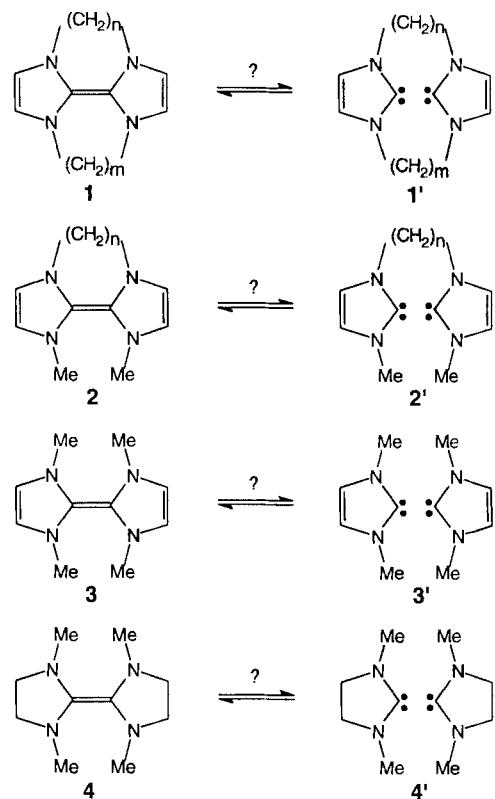


Abb. 1. Struktur von **1** (*n, m* = 3) im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: C2-C2' 1.337(5); Mittelwerte: C2'/2'-N1/3/1'/3' 1.429(4), N1/3/1'/3'-C4/5/4'/5' 1.410(6), C4/4'-C5/5' 1.294(9), N1/1'-C2/2'-N3/3' 107.9(3).

als auch als Feststoff mehrere Tage stabil. Ferner waren auch nach 15 min Erwärmen einer Lösung von **1** (*n, m* = 3) in [D₆]DMSO auf 100°C keine Veränderungen im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen.

Die Synthese von **1** (*n, m* = 4) durch Reduktion des Biimidazoliumsalzes in flüssigem Ammoniak, Extraktion und Umkristallisation führte ebenfalls zu gelben Kristallen, die allerdings beim Erwärmen auf Raumtemperatur schnell zu einem weißen Pulver zerfielen. Dieses Pulver wurde anhand seines ¹H-NMR-Spektrums als doppelt überbrücktes Biscarben **1'** (*n, m* = 4) identifiziert^[6]. Alle Versuche, das einfach überbrückte Tetraazafulvalen **2** oder das brückenfreie Molekül **3** herzustellen, führten zu den Carbenen **2'** bzw. **3'**.



* Prof. Dr. P. Chen, T. A. Taton

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632-1280
E-mail: peter@chen2.ethz.ch

** Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Prof. Dr. Bernhard Jaun (ETH Zürich) und Paul Seiler (ETH Zürich, Röntgenstrukturanalyse) für ihre großzügige Hilfe.

Die theoretische Vorhersage einer sehr kleinen oder sogar negativen Bindungsenthalpie für die zentrale C-C-Bindung der Tetraazafulvalene basiert auf einem VB-Modell der Anregungsenergie^[7], wie es von Carter und Goddard^[8], die ihre Untersuchungen auf ab-initio-Methoden stützten, erörtert wurde. Das Modell ist eng verwandt mit den „Valenzzustands“-Argumenten der „Spin-valence“-Theorie^[9], dem DSSE-Modell von Walsh (DSSE = divalent-state stabilization energy)^[10] und dem VB-Modell sich kreuzender Zustandsfunktionen von Pross und Shaik^[11]. In der Formulierung von Carter und Goddard sollte die Energie der zentralen C-C-Bindung im formalen Dimer zweier Singulettcarbene der Stärke einer kanonischen C=C-Bindung (üblicherweise der von Ethen) abzüglich der Summe der Singulett-Triplett-Energiedifferenzen beider Carbene entsprechen. Diese Energiedifferenz beträgt in Imidazol-2-ylidenen nach ab-initio-Rechnungen ungefähr 85 kcal mol⁻¹^[12]; das ist der höchste Wert für eine Kohlenstoffverbindung mit zweibindigem C-Atom mit Ausnahme von CO und Isocyaniden. Entsprechend erwartet man für die Bindungsstärke in einem Tetraazafulvalen einen Wert von ungefähr [172-(2 × 85)] ≈ 2 kcal mol⁻¹. Das Mißlingen früherer Versuche, Tetraazafulvalene herzustellen, wurde auf die nur sehr schwache Bindung zwischen den beiden Molekülhälften zurückgeführt. Das Tetraaminoethylen 4, formales Dimer des Imidazolidin-2-ylidens 4', ist hingegen schon seit über 30 Jahren bekannt^[13], und über die Dibenzoderivate von 1 (*n, m* = 3) wurde erst kürzlich berichtet^[5]. In diesen Fällen ist die Singulett-Triplett-Energiedifferenz durch Absättigung des heterocyclischen Carbens bzw. durch Benzannellierung vermindert^[12] und somit die C=C-Bindungsstärke des Dimers erhöht. Es ist jedoch wichtig, darauf hinzuweisen, daß die Isolierbarkeit des Carbens oder des Dimers an sich nichts über die C=C-Bindungsstärke aussagt. Das überraschende Gelingen der Synthese und strukturellen Charakterisierung des dem Carben 4' verwandten *N,N'*-Dimesitylimidazolidin-2-ylidens^[14] demonstriert zusammen mit der schon lange bekannten Isolierbarkeit von 4, daß Isolierbarkeit nur bedeutet, es existiert eine kinetische Barriere für die Dimerisierung bzw. Dissoziation. Da wir eine Serie von Tetraazafulvalenen synthetisiert haben, die sich nur in der Zahl und Länge der Methylenbrücken unterscheiden, und dabei das ganze Spektrum vom stabilen Dimer über sich ineinander umwandelnde Carbene und Dimere bis zum stabilen Carben beobachteten, sind wir nun in der Lage, folgende Aussagen zu treffen: Wegen der raschen Umwandlung von 1 (*n, m* = 4) in 1' (*n, m* = 4) nehmen wir an, daß die kinetische Barriere für die Dissoziation niedrig genug ist, um die Umwandlung von 1 (*n, m* = 3) in 1' (*n, m* = 3) zuzulassen, wäre diese thermochemisch begünstigt.

Während eingehende Untersuchungen zum Gleichgewicht und zur Kinetik Inhalt einer weiteren Veröffentlichung sein werden, können wir jetzt schon relativ enge Grenzen für die Dissoziationsenthalpie der zentralen C-C-Bindung in *N,N',N'',N'''*-Tetraalkyltetraazafulvalenen angeben. Die Frage nach dem ΔG-Wert für den C=C-Bindungsbruch in 1 gleicht der nach der Energetik intramolekularer Reaktionen^[15] oder der Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken in flexiblen Systemen^[16]. Nimmt man an, daß die Dissoziationsenthalpie in der Reihe 1, 2 und 3 annähernd konstant ist, müssen die Unterschiede in den Gibbs-Dissoziationsenthalpien, die für 1 (*n, m* = 3) positiv, für 1 (*n, m* = 4) fast null oder leicht negativ und für 2 und 3 stärker negativ sind, im wesentlichen aus Unterschieden in der Dissoziationsentropie resultieren. Ungeachtet der kinetisch möglichen Dissoziation ergibt sich aus der Stabilität von 1 (*n, m* = 3) eine untere Grenze von ΔH > 0, da nur ein positiver ΔH-Wert zu einem positiven ΔG-Wert führen kann, wenn ΔS für die Reaktion 1 (*n, m* = 3) → 1' (*n, m* = 3) positiv ist. Eine obere Grenze

für die Dissoziationsentropie der Tetraazafulvalene ist ΔS < 35 cal mol⁻¹ K⁻¹, was der Reaktion 3 → 3' entspricht; dies ergibt wiederum für die Moleküle 1, 2 und 3 eine obere Grenze für ΔH von 10 kcal mol⁻¹. Weil ΔH faktisch durch den Unterschied in den TΔS-Werten der beiden Reaktionen 1 (*n, m* = 3) → 1' (*n, m* = 3) und 1 (*n, m* = 4) → 1' (*n, m* = 4) eingegrenzt wird und ΔS für die Reaktion 1 (*n, m* = 4) → 1' (*n, m* = 4) gewiß viel kleiner als die obere Grenze von 35 cal mol⁻¹ K⁻¹ ist, können wir mit einiger Sicherheit annehmen, daß die Dissoziationsenthalpie der zentralen C-C-Bindung in einem *N,N',N'',N'''*-Tetraalkyltetraazafulvalen ΔH = 4 ± 3 kcal mol⁻¹ beträgt. Diese äußerst schwache Bindung ist eine beachtliche Bestätigung für die quantitative Genauigkeit einer qualitativen Theorie.

Wir haben eine Reihe von Tetraazafulvalenen mit unterschiedlicher Stabilität synthetisiert und charakterisiert; eine Verbindung konnte bei Raumtemperatur isoliert werden, und ihre Struktur wurde NMR-spektroskopisch und röntgenographisch eindeutig bestimmt. Die Abschätzung der Dissoziationsenthalpie stimmt mit den Vorhersagen qualitativer Theorien sehr gut überein und stützt das Vorliegen einer sehr schwachen C-C-Bindung in den formalen Dimeren von Singulettcarbenen^[17].

Eingegangen am 14. Februar 1996 [Z 8822]

Stichworte:

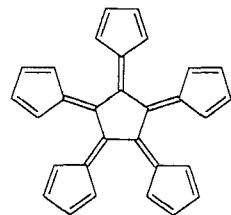
Carbene · Imidazolylidene

- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530; A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *ibid.* **1994**, *116*, 6812; M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725.
- [2] Die Synthese von B folgte der Arbeitsvorschrift von R. P. Thummel, V. Gouille, B. Chen, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3057.
- [3] Schmp. 102–103 °C (Zers.); ¹H-NMR ([D₆]Dioxan): δ = 5.62 (s, 4H), 2.58 (m, 8H), 1.58 (m, 4H); ¹³C-NMR ([D₆]Dioxan, T₁ = 10 s): δ = 127.5, 120.3, 54.3, 31.5; IR (C₆H₆): ν = 3107, 2929, 2820, 1604, 1440, 1374, 1342, 1309, 1236, 1148, 1077, 927, 882, 812, 698, 620, 566; MS (EI/70 eV): m/z: 216 [M⁺], 188, 174, 159, 146, 134, 119, 106, 94, 81, 68, 53, 41 (100); UV/Vis (Hexan): λ_{max} (ε) = 330 nm (8000).
- [4] Gelbe Kristalle wurden durch langsames Einengen einer gesättigten Hexanolösung gewonnen. Kristalldaten für 1 (*n, m* = 3) bei 213 K: Kristalldimensionen [mm]: ca. 0.2 × 0.3 × 0.3; monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 8.715(2), b = 9.518(2), c = 14.171(8) Å, β = 97.84(0)°, V = 1164.5(7) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.23 g cm⁻³, F(000) = 464; 2168 Reflexe mit θ < 25.0° gemessen. Strukturlösung und -verfeinerung anhand von 1260 unabhängigen Reflexen mit I > 2σ(I) und 163 Parametern. R = 0.057, R(w) = 0.067. Maximale und minimale Restelektronendichte 0.32 bzw. -0.66 e Å⁻³. Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (μ = 5.68 mm⁻¹), Graphit-Monochromator. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit SHELXTL PLUS ausgeführt, wobei Wasserstoffatome in berechneten Positionen einbezogen wurden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-27“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB-G-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [5] Z. Shi, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 33; *ibid.* **1995**, *36*, 2741.
- [6] ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]Toluol, -50 °C) von 1 (*n, m* = 4): δ = 5.48 (s, 4H), 3.20 (br.m, 8H), 1.68 (br.m, 8H); ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]DMF, -50 °C) von 1' (*n, m* = 4): δ = 6.83 (s, 4H), 3.75 (br.m, 8H), 1.75 (br.m, 8H). Das NMR-Spektrum des überbrückten Carbens 1' ist im wesentlichen dasselbe wie die der monomeren Carbene in Lit. [1] und unterscheidet sich von dem von 1 hauptsächlich durch die Tieffeldverschiebung der Signale der vinylischen Protonen.
- [7] J. A. Blush, H. Clauberg, D. W. Kohn, D. W. Minsek, X. Zhang, P. Chen, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 385.
- [8] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998.
- [9] J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, *The Chemical Bond*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1985**, S. 247–249; siehe auch J. P. Simons, *Nature* **1965**, *205*, 1308.
- [10] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246; *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 69; R. S. Grev, H. F. Schaefer III, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9458.

- [11] A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 363.
- [12] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11; D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- [13] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75; H. Schönherz, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037.
- [14] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11 027.
- [15] M. I. Page, W. P. Jencks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, *68*, 1678; L. Mandolini, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1988**, 173.
- [16] M. S. Searle, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10690.
- [17] Kürzlich erfuhren wir von der unabhängigen erfolgten Synthese von 1 ($n, m = 3$) durch präparative Elektrolyse eines doppelt überbrückten Bis(imidazolium)salzes [18]. Die davon erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind im wesentlichen mit den hier beschriebenen identisch.
- [18] Z. Shi, V. Gouille, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

Metallierte Tetra- und Penta(cyclopentadienyl)-cyclopentadienyle: Synthese durch Pd-katalysierte Mehrfach-Cyclopentadienylierung **

Roland Boese, Gabriele Bräunlich, Jean-Pierre Gotteland, Jenn-Tsang Hwang, Carsten Troll und K. Peter C. Vollhardt*



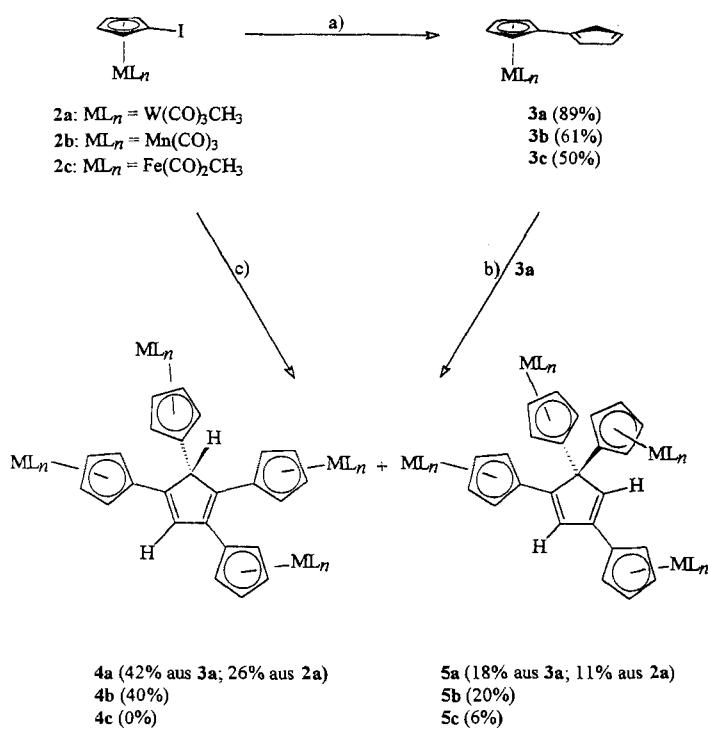
1

Penta(cyclopentadienyliden)-cyclopentan **1**, das einfachste „Fulvalenradialen“^[11], ist als Ligand für Übergangsmetalle eine interessante Zielverbindung bei unseren Bemühungen, die grundlegenden chemischen Eigenschaften von Oligo(cyclopentadienyl)-metall-Verbindungen zu bestimmen^[12]. Wegen seines starren Gerüstes sollte **1** (mindestens) fünf Metallatome in räumlicher Nähe zueinander binden können.

Darüber hinaus ist **1** topographisch gesehen für die Synthese von metallierten Semibuckminsterfullerenen^[3] oder, ausgehend von der Metallocenform, für die von endohedralen Metabolbuckminsterfullerenen geeignet^[4]; dabei ist erwähnenswert, daß in einer theoretischen Abhandlung über C_{60} (und dessen Wechselwirkungen mit Metallfragmenten) dieses Molekül als durch „Implosion“ von zwölf cyclischen C_5 -Einheiten entstanden betrachtet wurde^[5].

Im folgenden berichten wir, daß Metallkomplexe von **1** sowie zwei Regioisomere eines niederen homologen Cyclopentadienyls durch eine bemerkenswert einfache und potentiell allgemein anwendbare palladium-katalysierte Reaktion von Iod-cyclopentadienylmetallkomplexen^[6] mit einem Cyclopentadienid^[7] hergestellt werden können. Eine Erweiterung dieser Methode auf andere Verbindungen sollte den Zugang zu oligosub-

stituierten ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)M-Verbindungen deutlich verbessern^[8]. Ursprünglich wurde ein schrittweiser Aufbau vorgesehen. Dabei wurden die leicht zugänglichen^[6e-h] Iodcyclopentadienyl-Komplexe **2** in einer Pd-katalysierten Einfachkupplung mit Tributyl(cyclopentadienyl)stannan^[9] zu **3** als Gemisch aus den 1,3- und 1,4-Cyclopentadien-Isomeren umgesetzt (nur das 1,3-Isomer ist in Schema 1 dargestellt). Dieses Verfahren ist eine Verbesserung gegenüber früheren Methoden zur Herstellung dieser Verbindungen, welche nützliche Bausteine für die Synthese von (Fulvalen)heterodimetallen^[10] sind. Beim Versuch, im nächsten Schritt das Tercyclopentadienyl^[12c] durch Kupplung des Trimethylstannylcyclopentadienids von **3a** mit **2a** (1 Äquiv.) aufzubauen, wurden überraschenderweise das 1,2,4,5-Metallocyclopentadienyl-1,3-cyclopentadien **4a** (9%) sowie **3a** (20%) erhalten^[12]. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen^[13] wurden das Verhältnis **3a**:**2a** (1:1 bis 1:10), der Katalysator $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (dba = Dibenzylidenaceton), die Base (NaOAc , K_2CO_3 , Na_2CO_3), das Ammoniumsalz $(\text{PhCH}_2\text{NBu}_3)^+\text{Br}^-$,



Schema 1. a) CpSnBu_3 (2 Äquiv.), 3% $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, THF (THF/DMF 1/1 für **3b**), 23 °C, 12 h; währ. KF [11]; b) **2a** (5 Äquiv.), 3% $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (10 Äquiv.), $(\text{PhCH}_2\text{NEt}_3)^+\text{Cl}^-$ (3.3 Äquiv.), DMF, 23 °C, 52 h; c) CpSnMe_3 (0.3 Äquiv.), 3% $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, NaOAc (15 Äquiv.), $(\text{PhCH}_2\text{NEt}_3)^+\text{Cl}^-$ (5 Äquiv.), DMF, 23 °C, 52 h.

$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$), der zugesetzte Ligand (PPh_3) und die Reaktionszeit (24–56 h) variiert. Die höchste erzielte Gesamtausbeute an **4a** und **5a** betrug 60 %. Die Isomere wurden chromatographisch an Kieselgel (Hexan/Aceton, 7/3) getrennt (Tabelle 1)^[12]. Folgende Befunde wurden bei diesen Untersuchungen erhalten: 1) Der Komplex **2a** zersterte sich bei höherer Temperatur (80 °C), eine Temperaturerhöhung zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist also von Nachteil. 2) Mit Basen außer $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ wurden die Produkte in geringeren Ausbeuten aber in ähnlichen Verhältnissen erhalten (NaOAc : **4a**, 28%; **5a**, 12%; K_2CO_3 : **4a**, 18%; **5a**, 6%). 3) Die Variation des Katalysators sowie die des Ammoniumsalzes hatten einen nur geringen Effekt. 4) Das Lösungsmittel kann die Ausbeuten beeinflussen (K_2CO_3 , $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, DMF: **4a**, **5a** 24%; in CH_3CN : 45%).

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. G. Bräunlich, Dr. J.-P. Gotteland, Dr. J.-T. Hwang, Dr. C. Troll

Department of Chemistry, University of California at Berkeley and

The Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory Berkeley, CA 94720 (USA)

Telefax: Int. + 510/643-5208

E-mail: vollhard@ccchem.berkeley.edu

Prof. Dr. R. Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division des US Department of Energy (DE-AC03-76SF00098) gefördert. G. B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, J.-T. H. dem Ministerium für Erziehung der Republik China (Taiwan) und C. T. der Alexander-von-Humboldt-Stiftung. J. P. G. dankt dem französischen Außenministerium für die Anerkennung als Volontaire du Service National Actif.