

[Pd(dba)₂] (4 Mol-%; dba = Dibenzylidenaceton) und PPh₃ (16 Mol-%) in THF (55 °C, 10 h) zu (Z)-Tamoxifen **14** umgesetzt (75% Ausbeute, Z:E > 99:1; Schema 4), einem Östrogenantagonisten, der als effizientes Brustkrebstherapeutikum eingesetzt wird.^[11]

Durch die hier beschriebene neue intramolekulare *syn*-Carbonickelierung von Alkinen und die hoch stereoselektive intermolekulare *syn*-Carbozinkierung von Phenylacetylenen haben wir somit einen bemerkenswert einfachen Zugang zu *exo*-Alkylidencyclopentanen bzw. tri- und tetrasubstituierten Phenylalkenen entwickeln können.

Experimentelles

Ethyl-2-[(Z)-2,3-diphenyl-2-pentenyl]acrylat **12b**: [Ni(acac)₂] (320 mg, 1.25 mmol, 25 Mol-%) und **8d** (0.89 g, 5 mmol, 1 Äquiv.) wurden unter Argon bei –40 °C in THF (3.75 mL) und NMP (1.25 mL) gelöst. Diethylzink (1.0 mL, 10 mmol, 2 Äquiv.) wurde vorsichtig zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf –35 °C erwärmt und 2.5 h gerührt. Währenddessen wurde ein Gemisch aus CuCN (1.79 g, 20 mmol, 4 Äquiv.) und LiCl (1.69 g, 40 mmol, 8 Äquiv.) 2 h im Hochvakuum bei 130 °C getrocknet und anschließend in THF (10 mL) gelöst. Diese Lösung wurde auf –60 °C gekühlt und zu dem auf –78 °C gekühlten Reaktionsgemisch gespritzt. Die so erhaltene Lösung wurde auf 0 °C erwärmt und sofort wieder auf –78 °C gekühlt. Daraufhin wurde Ethyl(x-brommethyl)acrylat **9** (4.82 g, 25 mmol, 5 Äquiv.) zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 25 °C erwärmt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde chromatographisch (Petrolether/Diethylether, 20/1) gereinigt, wobei **12b** (1.13 g, 3.53 mmol, 71% Ausbeute; Z:E > 99:1) als weißes Pulver erhalten wurde.

(E)-2-Phenyl-1-hexylidenylcyclopentan **5c**: [Ni(acac)₂] (96 mg, 0.37 mmol, 7 Mol-%) wurde unter Argon bei –40 °C in THF (3.75 mL) und NMP (1.25 mL) gelöst und die Lösung mit 1-Iod-4-phenyl-5-hexin **4b** (1.41 g, 5 mmol, 1 Äquiv.) versetzt. Bei –78 °C wurde vorsichtig Pent₂Zn (2.0 mL, 10 mmol, 2 Äquiv.) zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 30 h bei –40 °C gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt chromatographisch (Petrolether) gereinigt, wobei man **5c** (0.74 g, 3.24 mmol, 65% Ausbeute; E:Z > 99:1) als farbloses Öl erhielt.

Eingegangen am 2. August 1996 [Z 9415]

Stichworte: Alkine · Cyclisierungen · Homogene Katalyse · Tamoxifen

- [1] a) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, Wiley, New York, 1988; b) A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry, Fundamental Concepts and Applications*, Wiley, New York, 1986; c) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Transition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987.
- [2] a) S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* 1993, 366, 529–531; b) B. M. Trost, K. Imai, I. W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5371–5372.
- [3] A. Devasagayaram, T. Stüdemann, P. Knochel, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2952–2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2723–2725.
- [4] Mechanistische Studien, die belegen, daß koordinierte Olefine reduktive Eliminierungen begünstigen: a) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 3350–3359; b) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 5207–5210; c) R. Sustmann, J. Lau, *Chem. Ber.* 1986, 119, 2531–2541; d) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1986, 105, 356–359; e) R. Sustmann, P. Hopp, P. Holl, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 689–692; f) R. van Asselt, C. J. Elsevier, *Tetrahedron* 1994, 50, 323–334.
- [5] J. Montgomery, A. V. Savchenko, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2099–2100.
- [6] a) Beispiele für Zirkonium(IV)-katalysierte Carbozinkierungen von Alkinen: E. Negishi, D. E. Van Horn, T. Yoshida, C. L. Rand, *Organometallics* 1983, 2, 563–565; b) B. B. Snider, R. S. E. Conn, M. Karras, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1679–1682.
- [7] Additionen von Methylcupraten an Alkine sind nur schwer zu erreichen: P. Knochel in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, 1991, S. 865–912; gute Resultate konnten nur durch zirkoniumvermittelte Carboaluminierungen erzielt werden: E. Negishi, D. E. Van Horn, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6639–6647.
- [8] a) P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 2390–2392; b) P. Knochel, *Synlett* 1995, 393–403.
- [9] J. Villieras, M. Rambaud, *Synthesis* 1982, 924–926.
- [10] Diphenylzink wurde aus Phenyllithium und Zinkchlorid (0.5 Äquiv.) hergestellt und durch Sublimation gereinigt: W. Strohmeier, *Chem. Ber.* 1955, 88, 1218–1223.
- [11] a) R. B. Miller, M. I. Al-Hassan, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2121–2123; b) M. I. Al-Hassan, *Synth. Commun.* 1987, 17, 1247–1251; c) *Synthesis* 1987, 816–817.

Das erste großporige Vanadogerüstsilicat mit hexakoordiniertem Vanadium**

João Rocha*, Paula Brandão, Zhi Lin, Michael W. Anderson, Viveka Alfredsson und Osamu Terasaki

Professor Júlio Pedrosa gewidmet

Im Gegensatz zu anderen Zeolith-artigen Festkörpern enthalten die als ETS bekannten mikroporösen Titanosilicate hexakoordinierte Gerüstatome. Wir haben vor kurzem die Struktur von ETS-10 (Abb. 1) gelöst, dem bekanntesten Mitglied dieser

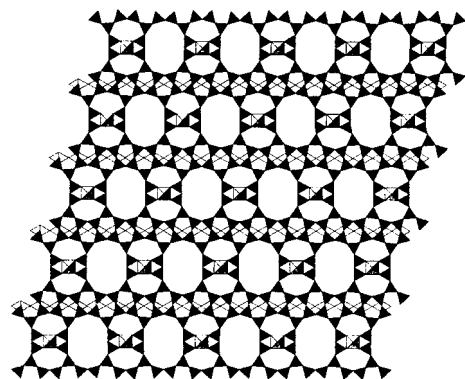


Abb. 1. Polyederdarstellung des ETS-10-Polymorph B mit Blickrichtung entlang [100] oder [010], die die tetraedrisch umgebenen Siliciumatome (schwarz) und die Ketten oktaedrisch umgebener Titanatome (grau) zeigt. Das neuartige mikroporöse Vanadosilicat AM-6 hat eine ähnliche Struktur, in der hexakoordinierte Ti⁴⁺ durch V⁴⁺-Ionen (und wahrscheinlich auch V⁵⁺-Ionen) ersetzt sind.

neuen Familie von Festkörpern.^[1, 2] ETS-10 hat ein Gerüst, das aus „TiO₂“-Stäben besteht, die orthogonal zueinander verlaufen und die von tetraedrischen Silicateinheiten umgeben sind. Die Porenstruktur besteht aus 12er-, 7er-, 5er- und 3er Ringen und hat ein dreidimensionales, weitporiges Kanalsystem, dessen minimaler Durchmesser durch die Öffnungen des 12er-Ringes definiert ist. Die Fehlordnung kommt durch Strukturstörungen entlang der Ebenen parallel zu den Richtungen der 12er-Ring-Kanäle zustande, und es ist möglich, die Struktur als eine Verwachsung zweier geordneter Polymorphe mit tetragonaler und monokliner Symmetrie zu beschreiben. ETS-10 enthält eckenverknüpfte TiO₆-Oktaeder und eckenverknüpfte SiO₄-Tetraeder für jedes Titanatom des Gerüsts, was eine Ladung von –2 ergibt. Diese Ladung wird von Kationen, die nicht zum Gerüst gehören, in der Regel Na⁺ und K⁺, kompensiert. Die Formel von wasserfreiem ETS-10 ist M_{2/m}⁺TiSi₅O₁₃; M ist dabei ein Kation mit der Ladung m. Die Kationendichte in ETS-10 ist

[*] Dr. J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin

Department of Chemistry
University of Aveiro
P-3810 Aveiro (Portugal)
Telefax: Int. + 34/25143
E-mail: ROCHA@DQ.UA.PT

Dr. M. W. Anderson, Dr. V. Alfredsson
Department of Chemistry
UMIST, P.O. Box 88, GB-Manchester M60 1QD (Großbritannien)
Dr. O. Terasaki
Department of Physics
Tohoku University
Aramaki Aoba, Sendai 980 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (Stipendium für P. B.) und Praxis XXI gefördert.

darum annähernd gleich der in einem Zeolith mit $\text{Si}/\text{Al} = 2.5$, wie beispielsweise bei Zeolith Y. Wir haben auch über den isomorphen Ersatz von Silicium durch Aluminium und Gallium in ETS-10 berichtet.^[3, 4]

Als ein Ergebnis einer Studie, die darauf zielte, selektiv einige Titan- durch Vanadiumatome im ETS-10-Gerüst zu ersetzen, gelang uns die Herstellung eines schwach grünen Vanadosilicats (das kein Titan enthält) mit der Struktur von ETS-10. Vanadium ist bereits in geringen Mengen in das Gerüst bestimmter Zeolithe eingebaut worden. Jedoch sind nach unserem Wissen Cavansit und Pentagonit, Dimorphe des silicatischen Minerals $\text{Ca}(\text{VO})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Malheur County, Oregon), die einzigen bekannten mikroporösen Festkörper, die stöchiometrische Mengen an Vanadium enthalten.^[15, 61] Das Gerüst von Cavansit wird von Silicatschichten aus vier- oder achtgliedrigen Ringen von Tetraedern gebildet, die in senkrechter Richtung durch quadratisch-pyramidal koordinierte V^{4+} -Ionen verbunden sind. Ersetzen der VO_5 -Gruppe durch zwei verbrückende Sauerstoffatome würde zu einem Tetraedergerüst führen, das topologisch mit dem des Zeolith Gismondin identisch ist. Die Ca^{2+} -Ionen und die Wassermoleküle befinden sich in den von den achtgliedrigen Ringen gebildeten Kanälen und zwischen den SiO_2 -Schichten. Cavansit hat Kanäle, die parallel zur *c*-Richtung verlaufen; ihr freier Durchmesser beträgt in der hydratisierten Form des Zeolith nur 3.3 Å.^[15, 61] Cavansit und Pentagonit verhalten sich also (bestenfalls) wie kleinporige Materialien.

Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines neuartigen, großporigen Vanadogerüstsilicats, das hexakoordiniertes Vanadium enthält und eine Struktur ähnlich der von ETS-10 hat. Wir haben dieses Material AM-6 (Aveiro-Manchester) genannt.

Die Stickstoffadsorptionsisotherme von ETS-10 und AM-6 (nicht dargestellt) sind beide linear, was charakteristisch für mikroporöse Materialien ist; die maximale Stickstoffaufnahme beträgt ca. 0.12 bzw. 0.15 $\text{g}_{\text{Stickstoff}}/\text{g}_{\text{Adsorbans}}$. Die thermogravimetrische Analyse zeigt einen Gewichtsverlust (Wasser) bei 50 und 400 °C von ca. 13%, ähnlich dem für ETS-10 gemessenen. Unsere beste AM-6-Probe scheint eine reine Phase zu sein. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (nicht dargestellt) zeigt, daß dieses Material nur eine sehr geringe Menge Quarz als Verunreinigung enthält. Die kubischen AM-6-Kristalle sind den ETS-10-Kristallen ähnlich; ihre Größe reicht von ungefähr 1 bis 3 μm . Abbildung 2 zeigt eine hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme, die mit einem JEM-Mikroskop (Elektronenenergie 1.25 MeV) angefertigt wurde. Da AM-6 im Elektronenstrahl sehr viel weniger stabil als ETS-10 ist, sind die Bilder von einer etwas geringeren Qualität als die von ETS-10.^[1, 2] Trotzdem ist nach Abbildung 2 AM-6 zweifellos ein weitporiges

Material mit einer Struktur, die der des ETS-10 eng verwandt ist. Eine detaillierte Analyse der Aufnahmen legt nahe, daß die Störung der Stapelung in beiden Materialien ähnlich ist.

Die Pulver-Röntgenbeugungs(XRD)-Muster von ETS-10 und AM-6, die in Abbildung 3 gezeigt sind, bestätigen weiter,

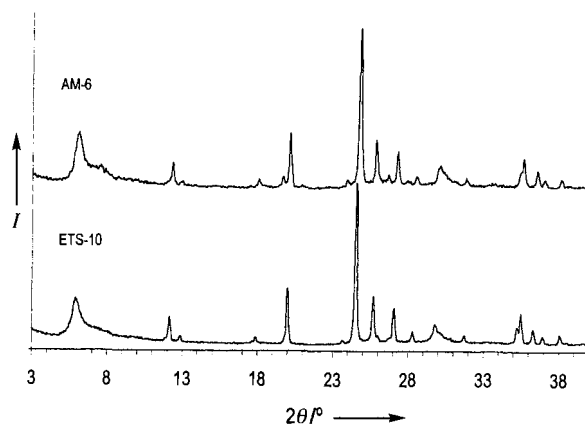


Abb. 3. XRD-Diagramme von ETS-10 und AM-6. *I* = Intensität (willkürliche Einheiten).

daß die zwei Festkörper sehr ähnliche Strukturen haben. Der stärkste Reflex von AM-6 tritt bei einem Netzebenenabstand *d* (3.599 Å) auf, der etwas geringer als der von ETS-10 (3.614 Å) ist. Dies ist aber nicht unerwartet, da V^{4+} und V^{5+} geringfügig kleiner als Ti^{4+} sind.

Die Raman-Spektren von ETS-10 und AM-6 sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Das erstere zeigt eine starke Bande bei 730 cm^{-1} , die den TiO_6 -Oktaedern zuzuordnen ist,^[17] während

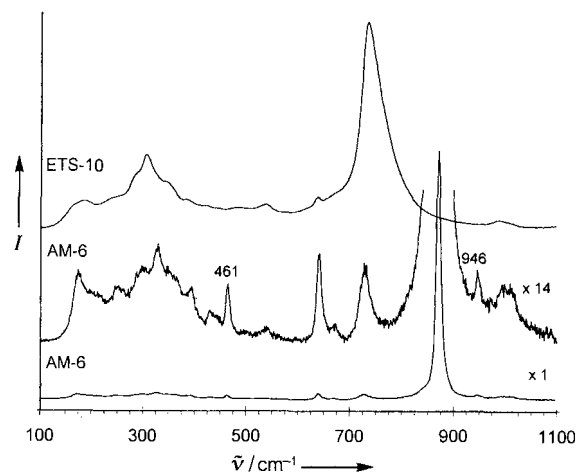


Abb. 4. Stokes-verschobene Raman-Spektren von ETS-10 und AM-6, bei Raumtemperatur mit 1 cm^{-1} Auflösung gemessen (Renishaw-Raman-Mikroskop 2000, ausgerüstet mit einem Spectra-Physics-127-HeNe-Laser zur Anregung bei 632.8 nm (25 mW Ausgangsleistung)). *I* = Intensität (willkürliche Einheiten).

AM-6 ein starkes und scharfes Signal bei 870 cm^{-1} zeigt. Vanadate mit oktaedrisch koordiniertem Vanadium sind gewöhnlich nicht symmetrisch, und im allgemeinen können ihre Raman-Banden nicht zur Identifizierung ihrer Strukturen verwendet werden. Der höchste Wert für die Frequenz der Streckschwingungsbande eines idealen VO_6 -Oktaeders soll nur 607 cm^{-1} betragen.^[8] In der Praxis treten die Banden jedoch bei sehr viel

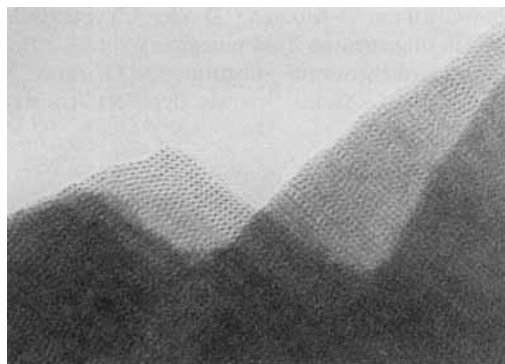


Abb. 2. Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme von mikroporösem Vanadosilicat AM-6; Blickrichtung senkrecht zur *z*-Achse.

höherer Frequenz auf. Zum Beispiel ist eine der regelmäßigsten VO_6 -Oktaederstrukturen im Decavanadat in $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ enthalten; der höchste Wert für die Frequenz der Streck-schwingungsbande dieser Struktur beträgt 830 cm^{-1} .^[8] Wir ordnen die AM-6-Bande bei 870 cm^{-1} relativ ungestörten VO_6 -Oktaedern zu. Da die Raman-Spektren die für V_2O_5 charakteristischen Banden bei 994, 701, 526 und 481 cm^{-1} nicht zeigen, scheinen unsere AM-6-Proben kein V_2O_5 zu enthalten. Die Struktur von AM-6 kann nur (kurze) terminale $\text{V}=\text{O}$ -Bindungen an Defekten oder an der Oberfläche der Kristallite enthalten. Damit übereinstimmend erscheint die Hauptbande von AM-6 bei 870 cm^{-1} , die mit $\text{V}=\text{O}$ -Bindungen assoziierten Raman-Banden erscheinen gewöhnlich bei $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.^[8] Bei genauer Betrachtung des Spektrums von AM-6 ist eine schwache Bande bei 946 cm^{-1} zu sehen (die bei ETS-10 nicht auftritt), die vielleicht auf eine relativ geringe Zahl an $\text{V}=\text{O}$ -Bindungen in den zuvor erwähnten Umgebungen zurückzuführen ist. Die meisten Banden von AM-6 im Spektralbereich 100 bis 700 cm^{-1} sind auch im Spektrum von ETS-10 enthalten. Die Banden des ersteren sind jedoch sehr viel schwächer und scheinen bei geringfügig anderen Frequenzen zu erscheinen. Die Bande bei 461 cm^{-1} ist im Spektrum von ETS-10 nicht zu sehen.

Das Raumtemperatur-ESR-Spektrum von AM-6 (nicht dargestellt) zeigt ein einzelnes und relativ breites Resonanzsignal (Breite von Peak zu Peak ca. 53 G), zentriert bei $g = 1.9545$, ohne Hyperfeinstruktur, das die Anwesenheit von (nicht isolierten) V^{4+} -Ionen anzeigt, die in dipolarer Wechselwirkung mit anderen V^{4+} -Ionen stehen. Obwohl wir nicht in der Lage waren, ^{51}V -Magic-Angle-Spinning(MAS)-Festkörper-NMR-Signale der bis jetzt hergestellten Proben zu beobachten, enthält das Gerüst von AM-6 wahrscheinlich auch V^{5+} -Ionen. Tatsächlich kann die Anwesenheit von paramagnetischen V^{4+} -Ionen das Signal der V^{5+} -Ionen so stark verbreitern, daß es nicht mehr detektiert werden kann. Dagegen zeigen erste Experimente, daß sich durch Calcinierung in Sauerstoff (oder Luft) bei 400°C die Farbe von AM-6 von schwach grün nach weiß ändert und ein breites ^{51}V -MAS-NMR-Signal bei $\delta = -566$ (Standard VOCl_3) erscheint. XRD-Diagramme (nicht dargestellt) legen jedoch nahe, daß die AM-6-Struktur teilweise kollabiert ist. Bei 450°C ist die Probe vollständig amorph. Demnach können wir keine Schlußfolgerungen über die Koordination des Vanadiums in AM-6 basierend auf den NMR-Ergebnissen ziehen.

Das neuartige großporige Vanadosilicat AM-6 hat eine Struktur ähnlich der von ETS-10. Die Anwesenheit stöchiometrischer Mengen an Vanadium im Gerüst von AM-6 gibt diesem Festkörper ein großes Potential für Anwendungen als Katalysator, Sorbens oder funktionelles Material.

Experimentelles

Synthese von mikroporösem Vanadosilicat AM-6: Eine alkalische Lösung wurde durch Mischen von 6.26 g Natriumsilicat (Na_2O : 8 Gew.-%, SiO_2 : 27 Gew.-%), 8.03 g H_2O , 0.20 g NaOH , 0.99 g KCl und 3.08 g NaCl hergestellt. Eine zweite Lösung wurde durch Mischen von 7.60 g H_2O mit 1.50 g $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Diese zwei Lösungen wurden zusammengegeben, mit 0.10 g ETS-10 geimpft und gründlich gerührt. Das Gel mit einer Zusammensetzung von $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.23\text{K}_2\text{O} \cdot 0.97\text{SiO}_2 \cdot 0.10\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ wurde unter Eigendruck 3 d bei 230°C im Autoklaven erhitzt. Das kristalline Produkt wurde auf Raumtemperatur gekühlt, filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet. Energie-dispersive Röntgenabsorptionsanalyse des Einkristalls ergab ein Si/V -Molverhältnis von ca. 4.7; bei der chemischen Analyse des Feststoffs ergibt sich ein entsprechender Wert von 5.3.

Eingegangen am 31. Mai,
ergänzte Fassung am 8. August 1996 [Z 9176]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Silicium · Vanadium · Zeolithe

- [1] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, 367, 347.
- [2] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Philos. Mag. B* **1995**, 71, 813.
- [3] M. W. Anderson, A. Philippou, Z. Lin, A. Ferreira, J. Rocha, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1003.
- [4] J. Rocha, Z. Lin, A. Ferreira, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 867.
- [5] H. T. Evans, Jr., *Amer. Mineral.* **1973**, 58, 412.
- [6] R. Rinaldi, J. J. Pluth, J. V. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 1598.
- [7] J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, A. Kharlamov, M. W. Anderson, *Chem. Commun.* **1996**, 669.
- [8] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5031.

Synthese, Struktur, hochauflösende Spektroskopie und laserchemische Reaktionen von Fluoroxiran und 2,2-[$^2\text{H}_2$]-Fluoroxiran**

Hans Hollenstein, David Luckhaus, Jörg Pochert,
Martin Quack* und Georg Seyfang

Professor Edgar Heilbronner zum 75. Geburtstag gewidmet

Grundlegende offene Fragen der Symmetrie, Struktur und Dynamik chiraler Moleküle jenseits traditioneller Strukturvorstellungen^[1] lassen sich vielleicht mittelfristig durch spektroskopische und laserchemische Untersuchungen beantworten.^[2] Hierfür werden kleine, chirale Moleküle benötigt, deren Reaktionsdynamik, IR- oder UV/VIS-Spektren auch mit Rotationsauflösung in der Gasphase untersucht und analysiert werden können. Solche Beispiele gibt es bisher nur wenige, z.B. in neuester Zeit CHBrClF ^[3] und substituierte Thiiran-1-oxide.^[4] Fluorierte Oxirane sind wegen der kleinen, starren Ringstruktur und starken Infrarotabsorptionen im Bereich des CO_2 -Lasers gute Kandidaten für solche Untersuchungen. Einige mehrfach fluorierte Oxirane sind schon in Zusammenhang mit Substituenteneinflüssen auf die Ringstruktur und die C-F-Bindungslänge untersucht worden.^[5–8] Monofluoroxiran wurde bisher jedoch noch nicht synthetisiert und beschrieben. Zwei Arbeiten befaßten sich mit der Berechnung der Molekülstruktur.^[9,10] Die erwartete starke Verkürzung der C-O-Bindung am F-substituierten C-Atom im Vergleich zur C-O-Bindung am unsubstituierten C-Atom gibt einen Hinweis auf eine mögliche Reaktionsdynamik mit Bildung einer CO-Doppelbindung unter Eliminierung der Substituenten an der $>\text{CHF}$ -Gruppe. Sowohl die Struktur als auch die vermutete Reaktion bedürfen jedoch der experimentellen Prüfung, wobei sich in unseren Untersuchungen mit Isotopenmarkierung eine bemerkenswerte Vielfalt herausstellte. Fluoroxiran sollte auch bei der chemischen Aktivierung von Fluorethen mit O-Atomen (^1D oder ^3P) eine Rolle spielen.^[11] In einem allgemeinen Zusammenhang sind die Berechnung des Circular dichroismus substituierter Oxirane,^[12] der Stereoisomerie am C-Atom^[13] sowie der Paritätsselektion^[14] von Bedeutung.

[*] Prof. Dr. M. Quack, Dr. H. Hollenstein, Dr. D. Luckhaus,
Dipl.-Chem. J. Pochert, Dr. G. Seyfang
Laboratorium für Physikalische Chemie
ETH Zürich Zentrum
Universitätsstrasse 22, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/6321021
E-mail: quack@ir.phys.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Wir danken T. K. Ha für die Zusammenarbeit bei den ab-initio-Rechnungen und U. Schmitt für Hilfe und Diskussionen.