

GRAPHENTHEORETISCHE MODELLIERUNG DER KATALYSE VON PERICYCLISCHEN REAKTIONEN

E. C. HASS, P. J. PLATH

Universität Bremen, Forschungsgruppe "Angewandte Katalyse"
Leobener Straße, NW 2
D-2800 Bremen 33

Einführung

Seit den großen Erfolgen, die WOODWARD und HOFFMANN in der organischen Chemie bei der Erklärung pericyclischer Reaktionen mit Hilfe des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie hatten ¹⁾, wurde in verstärktem Maße versucht, ähnliche Gesetzmäßigkeiten bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen zu finden ²⁾. Besonders interessant ist hierbei das Problem, daß viele Reaktionen, die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln nicht oder nur unter sehr extremen Bedingungen stattfinden sollten, als katalytische Prozesse oft sehr leicht ablaufen. Ferner stellte sich die Frage, warum gerade Übergangsmetalle pericyclische Reaktionen katalysieren, während im allgemeinen weder Hauptgruppenmetalle noch deren Komplexe katalytisch aktiv sind.

Im Rahmen quantenchemischer Interpretationen wurde versucht, die besonderen katalytischen Eigenschaften von Übergangsmetallen auf das Vorhandensein von energetisch günstigen d-Orbitalen zurückzuführen. Bei Einbeziehung von d-Orbitalen des Übergangsmetallzentrums sollte es danach möglich sein, Symmetrie-

beschränkungen aufzuheben, die bei unkatalysierten Reaktionen auftreten. Als Beispiel für darartige Deutungsversuche sei der Ansatz von MANGO und SCHACHTSCHNEIDER zur Erklärung der Übergangsmetallkatalyse der thermisch verbotenen Dimerisierung von zwei Äthylenmolekülen erwähnt ³⁾ (Abb. 1).

Die Äthylendimerisierung ist nach WOODWARD und HOFFMANN thermisch verboten, da hierbei bindende Orbitale der Edukte mit antibindenden Orbitalen der Produkte korrelieren und umgekehrt. Bei Einbeziehung eines Übergangsmetallzentrums können nun dessen d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale in Wechselwirkung mit den einzelnen Orbitalen der Reaktanden (z.B. mit den olefinischen π -Orbitalen) treten. Hierdurch wird es möglich, die Orbitalkorrelationslinien so zu verändern, daß keine bindenden Orbitale des Gesamtsystems mehr mit antibindenden korrelieren. Die Reaktion sollte demzufolge stattfinden können.

Alle diese Aussagen beruhen auf bestimmten geometrischen Vorstellungen über den Reaktionsweg und den daraus resultierenden Symmetrieeigenschaften der Reaktion. Bei einem derartigen Ansatz treten jedoch mehrere Probleme auf: Zum einen ist es

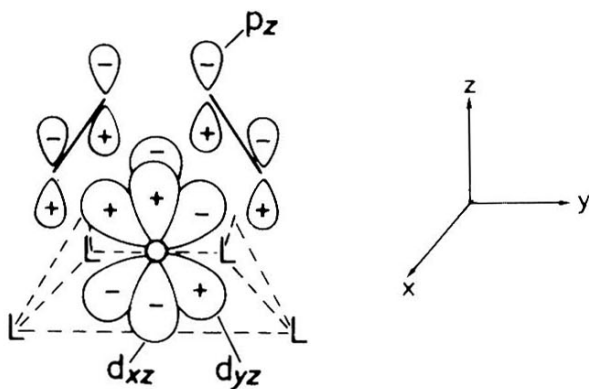


Abb. 1 Orbitalmodell für die Katalyse thermisch verbotener pericyclischer Reaktionen nach MANGO und SCHACHTSCHNEIDER (Ref. 3)

nicht immer möglich, die geometrische Situation des Übergangs genau anzugeben. Andererseits gelten die abgeleiteten Regeln auch dann noch, wenn die betrachteten reagierenden Systeme keine Symmetrie mehr besitzen, etwa bei Einführung weiterer Substituenten. Derartige Aussagen über chemische Reaktionen scheinen also nicht an die sehr konkreten, geometrischen Symmetrievorstellungen gebunden zu sein, sondern einen viel allgemeineren Charakter zu haben ⁴⁾.

Es stellte sich uns daher die Frage, ob solche einfachen Regeln über chemische Reaktionen auch auf der Basis einer mathematischen Behandlung des chemischen Strukturbegriffs unter Verzicht auf zusätzliche physikalische Vorstellungen über die chemische Bindung zugänglich sind. Dies konnte zunächst anhand der graphentheoretischen Behandlung unkatalysierter pericyclischer Reaktionen gezeigt werden ⁵⁾.

Ausgehend von den dabei durchgeführten Überlegungen wird im Folgenden am Beispiel der Dimerisierung von Äthylen zu Cyclobutan unter dem Einfluß eines "aktiven Zentrums" der Versuch einer graphentheoretischen Interpretation katalysierter pericyclischer Reaktionen vorgestellt.

Graphentheoretische Beschreibung der unkatalysierten 2+2-Cycloaddition

Grundlegender Gedanke bei der graphentheoretischen Beschreibung des Reaktionsgeschehens ist die Abbildung aller während der betrachteten Reaktion veränderlichen Bindungen auf einen Graphen, den sogenannten dynamischen Graphen D. Im Falle von pericyclischen n-Zentren-Reaktionen ergibt sich hierbei ein

⁴⁾ So konnte schon RUEDENBERG 1954 die Äquivalenz der in der Quantenchemie verwendeten Hückel-Matrix und der Adjazenzmatrix des entsprechenden Graphen und damit eine 1:1-Korrespondenz zwischen den Orbitalenergien und den Eigenwerten des Graphen bzw. zwischen den Molekülorbitalen und den Eigenvektoren des Graphen zeigen (Ref. 4).

Kreis C_n der Länge n ^{+) . Abb. 2 veranschaulicht dies am Beispiel der pericyclischen 2+2-Cycloaddition.}

Um einerseits die Art des Reaktionsgeschehen und andererseits den kontinuierlichen Aspekt des gegenseitigen Übergangs der

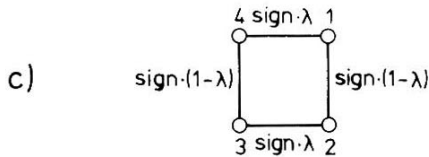
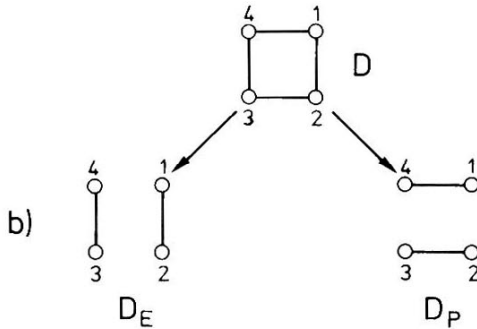
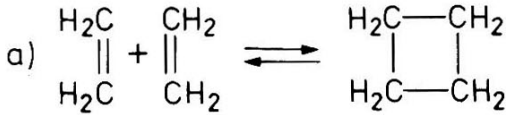


Abb. 2 Graphentheoretisches Parametermodell der 2+2-Cycloaddition

- a) Reaktionsgleichung
- b) dynamische Graphen der Reaktion (D) und der Reaktionspartner (D_E , D_P)
- c) parametrisierte Darstellung der Reaktion

^{+) Notation nach HARARY, Ref. 6.}

Reaktanden ineinander zu erfassen, werden auf der Kantenmenge E des Graphen D zwei unabhängige Funktionen sign und ϕ_λ definiert, die multiplikativ miteinander verknüpft werden. Es resultiert der kantenbewertete dynamische Graph $D_{\text{sign},\lambda}$.

λ hat ganz allgemein die Bedeutung eines kontinuierlichen Reaktionsparameters. Für $\lambda = 0$ ergibt sich der dynamische Graph D_E der Edukte, der nur die veränderlichen Relationen der Ausgangsstoffe beschreibt; für $\lambda = 1$ erhält man den entsprechenden Graphen D_P der Produkte. Jedes λ zwischen 0 und 1 beschreibt eine Situation auf dem Reaktionsweg zwischen den Edukten und Produkten. Hierbei gilt aufgrund der Erhaltung der Gesamtheit aller Bindungsrelationen, daß die Summe aller Kantenbewertungen konstant ist.

Die Funktion sign ordnet jeder Kante des Graphen D ein bestimmtes Vorzeichen zu. Hierdurch können zwei grundsätzlich verschiedene Arten pericyclischer Reaktionen unterschieden werden, nämlich Hückel- und Möbius-Systeme⁷⁻⁹). Bei allen Hückel-Systemen, die in der Sprache der MO-Theorie keinen Phasensprung oder allgemeiner eine gerade Anzahl von Phasensprüngen der Atomorbitale aufweisen, erhält D eine gerade Anzahl von negativ bewerteten Kanten; im Fall von Möbius-Systemen mit einer ungeraden Anzahl von Phasensprüngen ist auch die Anzahl der negativ bewerteten Kanten in D ungerade. Bei der Übersetzung des Orbitalbildes in die Sprache der Graphentheorie wird immer dann eine Kante des Graphen mit einem positiven Vorzeichen versehen, wenn die Atomorbitale von zwei benachbarten Zentren das gleiche Vorzeichen haben; ist ihr Vorzeichen verschieden, so wird die entsprechende Kante negativ bewertet (Abb. 3).

Aus dem so definierten Graphen $D_{\text{sign},\lambda}$ können nun mit Verfahren der linearen Algebra auf der Basis der Graphentheorie Korrelationsdiagramme für pericyclische Reaktionen abgeleitet werden. Hierzu wird das Eigenwertproblem der dem Graphen $D_{\text{sign},\lambda}$ zugeordneten Matrix für variables λ nach einem von

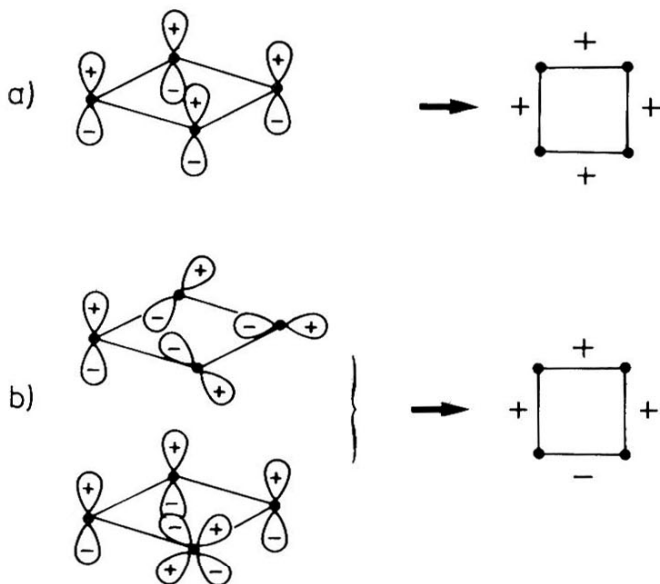


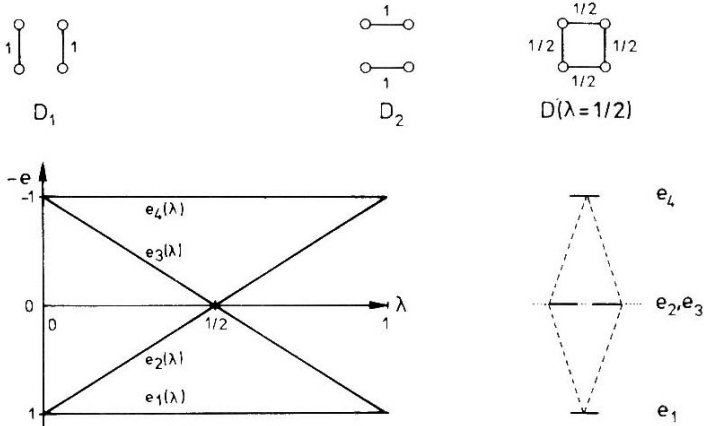
Abb. 3 Konstruktion der Vorzeichenfunktion sign

a) 4-Zentren-Hückel-System

b) 4-Zentren-Möbius-System

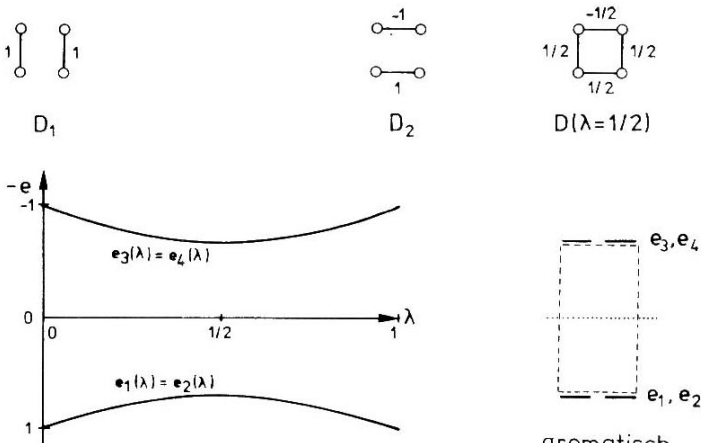
WEIGEL et al. zur topologisch invarianten Diagonalisierung der Adjazenzmatrix eines Graphen entwickelten Verfahren ¹⁰⁾ gelöst. Trägt man die einzelnen Eigenwerte in Abhängigkeit vom Reaktionsparameter λ für λ -Werte zwischen 0 und 1 auf, so erhält man für die pericyclische 4-Zentren-Reaktion die in Abb. 4 und 5 dargestellten Korrelationsdiagramme ⁵⁾.

Ebenso wie die entsprechenden Orbitalkorrelationsdiagramme von WOODWARD und HOFFMANN enthalten auch die graphentheoretisch abgeleiteten Diagramme bei Hückel-Systemen eine Kreuzung zweier Eigenwertkorrelationslinien (e_2 und e_3 in Abb. 4) auf der Null-Linie, und zwar im Schwerpunkt des Eigenwertspektrums von D, während sich bei Möbius-Systemen keine derartige Kreuzung



antiaromatisch
 \cap Reaktion
 thermisch verboten

Abb. 4 Beschreibung der pericyclischen 4-Zentren-Reaktion (Hückel-Fall) durch Korrelation der Eigenwertspektren der dynamischen Graphen der Edukte und Produkte



aromatisch
 \cap Reaktion
 thermisch erlaubt

Abb. 5 Beschreibung der pericyclischen 4-Zentren-Reaktion (Möbius-Fall) durch Korrelation der Eigenwertspektren der dynamischen Graphen der Edukte und Produkte

zung ergibt. Im ersten Fall handelt es sich nach DEWAR um einen antiaromatischen (genauer: Hückel-antiaromatischen) Übergang - das bedeutet in der Sprache der Graphentheorie, daß im Eigenwertspektrum von D zwei entartete Eigenwerte der Größe Null auftreten - ; die entsprechende Reaktion sollte thermisch nicht stattfinden. Im anderen Fall ist der Übergang aromatisch (genauer: Möbius-aromatisch) - d.h. alle Eigenwerte sind von Null verschieden und jeweils zweifach entartet - ; die Reaktion sollte demzufolge thermisch erlaubt sein.

Graphentheoretische Beschreibung der 1-Zentren-katalysierten 2+2-Cycloaddition

Im Folgenden soll mit Hilfe eines analogen graphentheoretischen Formalismus gezeigt werden, daß unter Hinzuziehung eines weiteren Zentrums in bestimmten Fällen auch thermisch verbottene pericyclische 4-Zentren-Reaktionen mit einem Hückel-4-ring im Übergang ermöglicht werden sollten. Dazu werden zunächst die chemischen Vorstellungen über den Ablauf einer 1-Zentren-katalysierten pericyclischen Reaktion am Beispiel der Äthylen-Dimerisierung in die Sprache der Graphentheorie übersetzt (Abb. 6).

Der betrachtete katalytische Prozeß kann in folgende Teilschritte zerlegt werden:

- Zunächst erfolgt Adsorption zweier Äthylenmoleküle an das Zentrum Z. Dabei spielt es keine Rolle, ob die einzelnen Spezies gleichzeitig oder nacheinander adsorbiert werden. Die bei diesem Vorgang ausgebildeten Bindungsrelationen werden in der chemischen Formelsprache durch gestrichelte Linien angedeutet.
- Im zweiten Schritt findet die eigentliche katalytische Reaktion statt, indem eine Umorientierung der Bindungsrelationen der adsorbierten Verbindung unter Wirkung des katalytischen Zentrums erfolgt. Die dabei intermediär auftretenden Bindungsrelationen sind durch punktierte Linien gekennzeichnet.

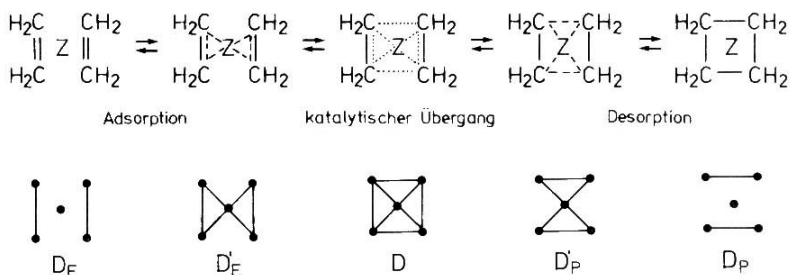


Abb. 6 Graphentheoretische Modellierung der 1-Zentren-katalysierten 2+2-Cycloaddition (Notation nach HARARY, Ref. 6)

- Im letzten Schritt wird das neu gebildete Cyclobutan-System vom Zentrum Z desorbiert.

Die bezüglich der einzelnen Teilschritte veränderlichen Bindungsrelationen können durch die in Abb. 6 angegebenen dynamischen Graphen D_E , D'_E , D , D'_P und D_P beschrieben werden. Im Gegensatz zur unkatalysierten pericyclischen n-Zentren-Reaktion mit $D = C_n$ ist der dynamische Graph des entsprechenden, durch ein Zentrum katalysierten Prozesses ganz allgemein ein Rad $C_n + K_1$ ⁶⁾.

Gemäß dem obigen Ansatz kann eine darartige katalytische Reaktion als Mehrstufenprozeß mit mindestens zwei unabhängigen Teilreaktionen aufgefaßt werden, der Adsorption bzw. Desorption einerseits und dem katalytischen Übergang andererseits. Um den kontinuierlichen Aspekt dieses Prozesses graphentheoretisch beschreiben zu können, werden daher mindestens zwei voneinander unabhängige Reaktionsparameter (λ_1 und λ_2) benötigt. Wendet man - unter Zugrundelegung der Annahme eines zweiparametrischen Prozesses - den anhand der einfachen pericyclischen Reaktion entwickelten graphentheoretischen Formalismus auf die 1-Zentren-katalysierte 2+2-Cycloaddition an, so läßt sich bei ausschließlich positiver Kantenbewertung des dynamischen Gra-

phen D das in Abb. 7 dargestellte Korrelationsdiagramm gewinnen.

Hierbei wird der Adsorptionsvorgang durch die Überführung des dynamischen Graphen D_E der Edukte in D_E' mittels des Reaktionsparameters λ_1 wiedergegeben. Im Korrelationsdiagramm entspricht dieser Operation der Übergang des Spektrums von D_E in das von D_E' , wobei die Eigenwerte e_1 und e_2 des ursprünglichen Systems angehoben werden, während die Eigenwerte e_3 und e_4 absinken. Dieses Verhalten resultiert aus der Ausbildung neuer Kanten zum vorher isolierten Zentrum unter Berücksichtigung der Forderung nach der Konstanz der Summen aller Kantenbewertungen. Der Eigenwert e_5 , der in $D_E = C_4 \cup K_1$ der isolierten Ecke zugeordnet ist, koppelt beim Übergang in D_E' mit dem Eigenwert e_1 . Dies führt einerseits zu einem Ansteigen von e_5 und zum anderen zu einem gegenüber e_2 geringeren Anstieg von e_1 und damit zur Aufhebung der Entartung von e_1 und e_2 . An der prinzipiellen Struktur des Eigenwertspektrums hinsichtlich der Eigenwerte e_1 bis e_4 ändert sich beim Übergang von D_E nach D_E' jedoch nichts. Das gleiche gilt für die Überführung von D_P' in D_P , die graphentheoretische Beschreibung des Desorptionsvorgangs.

Der eigentliche katalytische Prozeß wird durch die Überführung von D_E' in D_P' mittels des Reaktionsparameters λ_2 beschrieben. Hierbei tritt ebenso wie im Korrelationsdiagramm der unkatalysierten pericyclischen 4-Zentren-Reaktion eine Kreuzung der Korrelationslinien e_2 und e_3 auf der Null-Linie auf. Der Graph D dieses Übergangs hat ein gestört antiaromatisches Eigenwertspektrum. Dies wird besonders in der folgenden Darstellungsweise der Konstruktion von $D = C_4 + K_1$ aus den Teilgraphen C_4 und K_1 deutlich (Abb. 8), die sich an die in der MO-Theorie der chemischen Bindung gebräuchlichen MO-Energieniveauschemata anlehnt.

Aus Abb. 8 ist ersichtlich, daß die Eigenwerte e_1 von C_4 und e_5 von K_1 bei der Ausbildung von $C_4 + K_1$ miteinander koppeln,

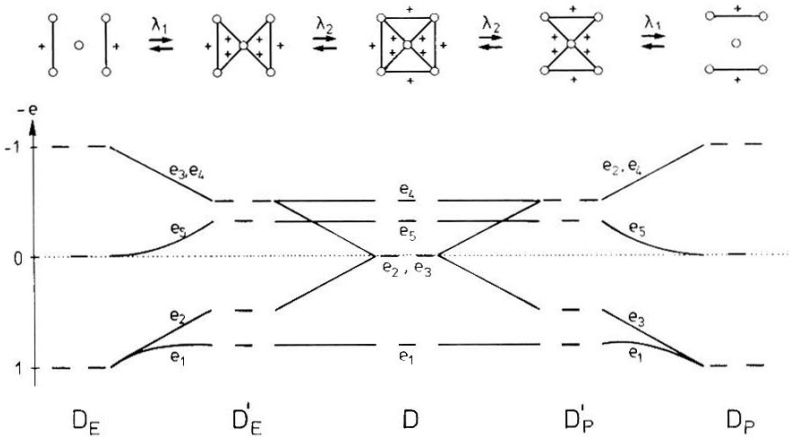


Abb. 7 Korrelationsdiagramm für die 1-Zentren-katalysierte 2+2-Cycloaddition bei ausschließlich positiver Kantenbewertung des dynamischen Graphen \bar{D}

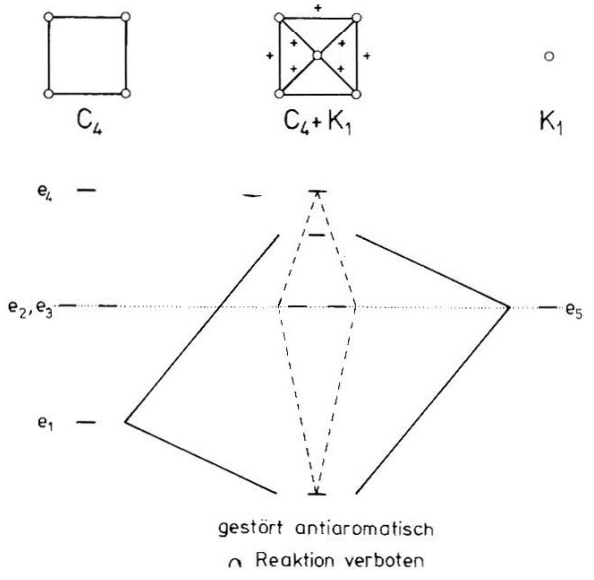


Abb. 8 Eigenwertaufspaltung bei der Konstruktion des Graphen $C_4 + K_1$ aus den Teilgraphen C_4 und K_1 (nicht verbundene Eigenwerte bleiben unverändert)

während die Eigenwerte e_1 , e_3 und e_4 von C_4 unverändert bleiben. Die Kopplung von e_1 und e_5 führt zwar zu einer Störung des Eigenwertspektrums von C_4 ; sein prinzipieller antiaromatischer Charakter bleibt jedoch erhalten (s. gestrichelte Linien), da die Entartung von e_2 und e_3 im Schwerpunkt des Eigenwertspektrums nicht aufgehoben wird.

Eine in der hier beschriebenen Weise durch ein Zentrum beeinflusste Reaktion sollte demnach ebenso wie der einfache pericyclische 4-Zentren-Prozeß verboten sein. Bei dieser Aussage ist jedoch zu berücksichtigen, daß alle Kanten zwischen K_1 und C_4 positiv bewertet wurden. Eine derartige Kantenbewertung ist ein graphentheoretisches Modell für die ausschließlich positive Überlappung von Orbitalen des Zentrums Z mit Orbitalen der C-Atome. Dies ist vor allem bei Reaktionen der Hauptgruppenmetalle zu erwarten, bei denen die s-Orbitale die entscheidende Rolle spielen. Das gewonnene Ergebnis über das Verbot derartiger Reaktionen stimmt also mit dem experimentellen Befund überein, daß Hauptgruppenmetalle pericyclische 4-Zentren-Reaktionen im allgemeinen nicht katalysieren.

Rolle der d-Orbitale aus graphentheoretischer Sicht

Wie verhält es sich nun bei Übergangsmetallen, wo entsprechend der quantenchemischen Interpretation d-Orbitale die entscheidende Rolle spielen?

Abb. 9 zeigt in Anlehnung an die Vorstellungen von MANGO und SCHACHTSCHNEIDER eine mögliche Überlappung von d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen eines Übergangsmetallzentrums mit den p_z -Orbitalen des antiaromatischen Cyclobutadien-Systems, das den gleichen dynamischen Graphen hat wie pericyclische 4-Zentren-Reaktionen. Das Vorzeichenverhalten je zweier überlappender Orbitale wird im graphentheoretischen Formalismus durch eine Funktion sign auf der Kantenmenge von $D = C_4 + K_1$ ausgedrückt, die jeder Kante von C_4 ein positives Vorzeichen und den im Drehsinn

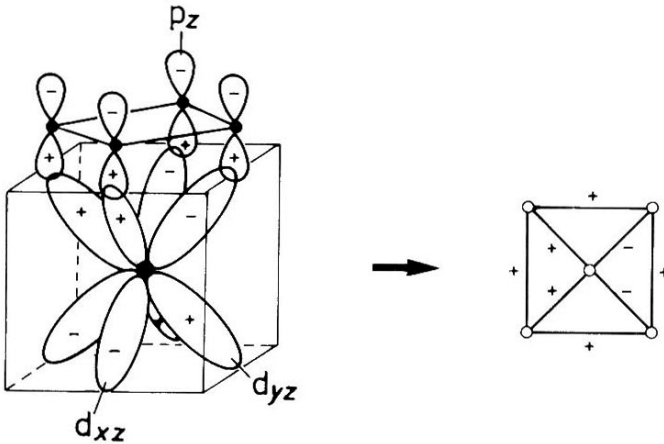


Abb. 9 Definition einer Funktion sign auf D durch Verallgemeinerung des d-Orbital-Modells

angeordneten Kanten zwischen K_1 und C_4 paarweise das Vorzeichen "+" bzw. "-" zuordnet.

Unter Zugrundelegung des so erhaltenen dynamischen Graphen D ergibt sich das in Abb. 10 dargestellte Korrelationsdiagramm für die übergangsmetall-katalysierte Dimerisierung von Äthylen. Das Korrelationsdiagramm zeigt zwei bemerkenswerte Eigenschaften, die eng miteinander zusammenhängen.

1. Beim Übergang der Graphen D_E' und D_P' ineinander durch Variation des Parameters λ_2 tritt keine Kreuzung der beiden Korrelationslinien e_2 und e_3 auf der Null-Linie auf. e_2 liegt stets unterhalb der Null-Linie, während nur e_3 diese durchstößt. Dieser Befund hängt damit zusammen, daß bei der Bildung des Graphen $C_4 + K_1$ unter Berücksichtigung der Vorzeichengebung an den einzelnen Kanten die Eigenwerte e_2 und e_5 miteinander koppeln, während die restlichen Eigenwerte unverändert bleiben (Abb. 11). Es resultiert im Übergang ein Eigenwertspektrum, das die gleiche Struktur wie

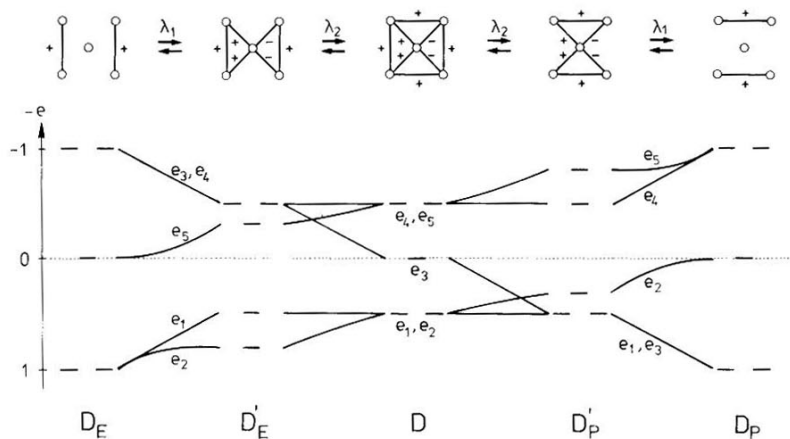
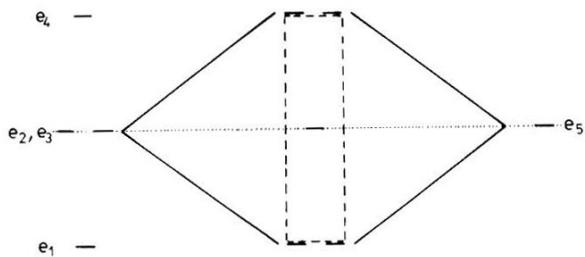
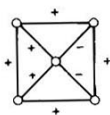
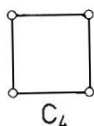


Abb. 10 Korrelationsdiagramm für die 1-Zentren-katalysierte 2+2-Cycloaddition mit dem dynamischen Graphen



gestört aromatisch
 \cap Reaktion erlaubt

Abb. 11 Eigenwertaufspaltung bei der Konstruktion des Graphen



aus den Graphen C_4 und K_1

das eines gestörten aromatischen Möbius-4-Ring-Systems hat (gestrichelte Linien). Die entsprechende Übergangsmetall-katalysierte Reaktion sollte demnach erlaubt sein.

2. Im Gegensatz zu allen bisher betrachteten Übergängen, deren Eigenwert-Korrelationslinien achsensymmetrisch bezüglich des dynamischen Graphen D waren, ist das in Abb. 10 dargestellte Korrelationsdiagramm punktsymmetrisch in Bezug auf D . Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der vorliegenden Vorzeichenfunktion sign in D_E' und D_P' verschiedene Dreiringsysteme auftreten. Während D_E' zwei Hückel-Kreise enthält, besteht D_P' aus zwei Möbius-Kreisen. Die Eigenwertspektren dieser beiden Graphen verhalten sich bezüglich der Null-Linie gerade spiegelbildlich zueinander.

Die erhaltene Gestalt des Korrelationsdiagramms läßt vermuten, daß die Übergänge von D in die Graphen D_E' und D_P' nicht gleichwertig sind. Das bedeutet, daß die entsprechende katalytische Reaktion bevorzugt in eine Richtung ablaufen sollte. Dieses Ergebnis stimmt mit dem experimentellen Befund überein, daß viele Übergangsmetall-katalysierte pericyclische Reaktionen im Vergleich zu thermischen Prozessen häufig eine hohe Spezifität für ein Reaktionsprodukt besitzen.

Schlußbemerkung

Derartige Aussagen sind nicht ganz neu. Es soll jedoch abschließend noch einmal betont werden, daß diese Ergebnisse über den Ablauf Übergangsmetall-katalysierter, thermisch verbotener pericyclischer Reaktionen aus ganz wenigen graphentheoretischen Grundannahmen hergeleitet wurden, nämlich:

- aus der Gestalt des dynamischen Graphen D ,
- aus einer Funktion sign , die jeder Kante von D ein bestimmtes Vorzeichen zuordnet,
- und aus der Annahme, daß die dynamischen Relationen der Edukte kontinuierlich in die der Produkte übergehen, was

durch eine Funktion ϕ_λ unter den Randbedingungen der Reaktion beschrieben wird.

Zur Aufstellung eines solchen Reaktionsmodells können Orbitalvorstellungen zunächst hilfreich sein; sie sind jedoch für den graphentheoretischen Formalismus nicht notwendig.

Literaturverzeichnis

- 1) (a) R. B. WOODWARD u. R. HOFFMANN, "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1970; (b) *Angew. Chemie* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Internat. Edit.* 8, 781 (1969).
- 2) F. D. MANGO, *Coord. Chem. Rev.* 15, 109 (1975).
- 3) (a) F. D. MANGO u. J. H. SCHACHTSCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2484 (1967); (b) F. D. MANGO, *Adv. Catal.* 20, 291 (1969); (c) *Intra-Sci. Chem. Rept.* 6, 171 (1972).
- 4) K. RUEDENBERG, *J. Chem Phys.* 22, 1878 (1954).
- 5) E. C. HASS u. P. J. PLATH, *Bremer Briefe zur Chemie* 2.2, 3 (1978).
- 6) F. HARARY, "Graphentheorie", R. Oldenbourg Verlag, München, Wien (1974).
- 7) (a) M. J. S. DEWAR, *Tetrahedron, Suppl.* 8, Part I, 75 (1966); (b) *Angew. Chemie* 83, 859 (1971); *Angew. Chem. Internat. Edit.* 10, 761 (1971); (c) M. J. S. DEWAR u. R. C. DOUGHERTY, "The PMO-Theory of Organic Chemistry", Plenum Press, New York, London (1975).
- 8) (a) H. E. ZIMMERMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1564 (1966); (b) *Angew. Chemie* 81, 45 (1969); *Angew. Chem. Internat. Edit.* 8, 1 (1969); (c) *Accounts Chem. Res.* 4, 272 (1971).
- 9) (a) A. GRAOVAC u. N. TRINAJSTIĆ, *Croat. Chem. Acta* 47, 95 (1975); (b) *J. Mol. Struct.* 30, 416 (1976).
- 10) H. W. WEIGEL, E. C. HASS u. P. J. PLATH, *Match* 5 (Sommer 1979), im Druck.