

wählt werden, daß sie großenordnungsmäßig mit der chemischen Verweilzeit übereinstimmt. Kreuzsignale, die bei Temperaturerhöhung zu beobachten sind, können auf diese Weise von Nuclear-Overhauser-Effekt(NOE)-Signale<sup>[4]</sup> unterschieden werden. Bei paramagnetischen Komplexen wie 1 spielt zudem der NOE keine Rolle. Skalar-korrelierte Kreuzsignale können zwar an derartigen paramagnetischen Metallkomplexen prinzipiell auftreten<sup>[6]</sup>, doch nimmt deren Intensität mit zunehmender Linienverbreiterung ab. Daher sind die bei hohen Temperaturen auftretenden Kreuzsignale (Abb. 2) auf einen Austauschprozeß zurückzuführen.

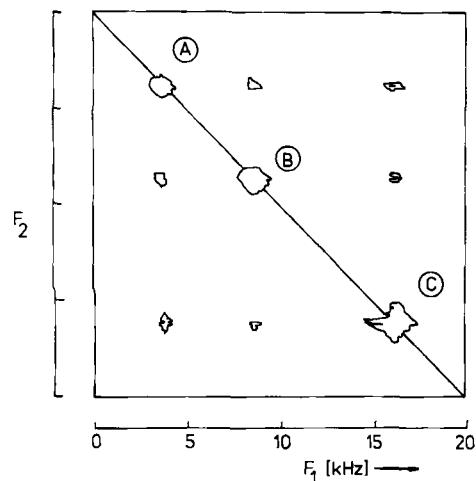


Abb. 2. 2D-<sup>1</sup>H-Austausch-NMR-Spektrum (270 MHz) von 0.4 M [Co<sup>II</sup>([12]K4)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und 0.4 M [12]K4 in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> bei 140°C (Pulsfolge: 90°- $t_1$ -90°- $t_m$ -90°- $t_2$ ; Mischzeit  $t_m$  = 1 ms).

Erstaunlicherweise findet also nach den 2D-NMR-Daten (Abb. 2) sowie nach der Simulation der 1D-NMR-Spektren<sup>[7,8]</sup> (Abb. 1) im System 1/[12]K4 nicht nur ein Austauschprozeß zwischen freiem und koordiniertem Kronenether (A↔C und B↔C), sondern auch zwischen den Magnetisierungen A und B statt (A↔B). Der Gleichung (a) zugrundeliegende Mechanismus verläuft somit nicht nach der einfachen Vorstellung, daß die Sauerstoffatome eines koordinierten [12]K4 Zahn auf Zahn durch den freien Kronenether ersetzt werden.

Die experimentellen Befunde können am besten erklärt werden, wenn man eine stapelförmige Aggregation zwischen dem Komplex 1 und freiem [12]K4 annimmt (Abb. 3). Hierfür spricht auch das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung für die Dissoziation des Komplexes in Nitromethan<sup>[2]</sup>, das erstaunlicherweise bereits bei relativ kleinen Konzentrationen (0.1 M) von Komplex und freiem Kronenether beobachtet wird. Danach kann unter den Bedingungen der Messung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Abbildung 1 und 2 auf eine praktisch quantitative Assoziation von Komplex und freiem Kronenether geschlossen werden. Der in Abbildung 3 dargestellte Strukturvorschlag ist topologisch am wahrscheinlichsten, da so eine optimale dispersive Wechselwirkung zwischen Komplex und freiem Liganden gewährleistet ist.

Die 1D- und 2D-NMR-Spektren (Abb. 1 und 2) können gedeutet werden, wenn man annimmt, daß das Co<sup>II</sup>-Ion bei der Ligandenaustauschreaktion [Gl. (a)] durch den Stapel der Kronenetheringe „hindurchspringt“. So wird der obere, freie [12]K4 gebunden und der untere, koordinierte freigesetzt. Dies erklärt auch den Austauschprozeß zwischen den Magnetisierungen A und B.

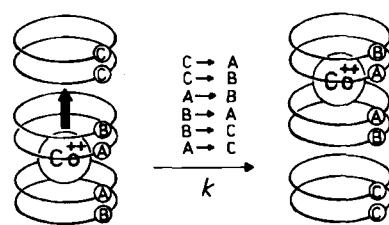


Abb. 3. Stapelbildung und Sprungmechanismus für das System [Co<sup>II</sup>([12]K4)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>/[12]K4.

Alternativ zu diesem Modell könnte man Komplexe niedriger Koordinationszahl als Zwischenstufe vorschlagen, in denen ein Kronenether nur über ein Sauerstoffatom koordiniert. Damit ließe sich über ein Umklappen des Liganden ebenfalls eine Vertauschung von A und B realisieren. Ein einzähnig gebundener Ligand wird aber durch freien Kronenether leicht substituiert, wodurch kein Magnetisierungstransfer zwischen A und B mehr stattfindet.

Die exakten kinetischen Parameter können durch Spektrensimulation<sup>[7,8]</sup> ermittelt werden (Abb. 1). Man erhält auf diesem Wege Geschwindigkeitskonstanten für die Sprünge der Co<sup>II</sup>-Ionen im [12]K4-Stapel (110°C:  $k = 105 \pm 10 \text{ s}^{-1}$ ;  $\Delta H^\ddagger = 102 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S^\ddagger = 57 \pm 20 \text{ J/K mol}$ ).

Dieser Prozeß liefert über die Geschwindigkeitskonstante oder die Aktivierungsenthalpie ein sehr empfindliches Kriterium für den Hohlraumdurchmesser von Makrocyclen und den Ionenendurchmesser. Eine unmittelbare Parallelie ergibt sich zum Porenmechanismus<sup>[9]</sup> beim Ionentransfer durch Biomembranen. Dabei werden Ionen ebenfalls durch Röhren, die z. B. von dimerisiertem Gramicidin gebildet werden, unter Abstreifung der koordinierten Solvatsmoleküle transportiert.

Eingegangen am 1. September,  
veränderte Fassung am 30. Dezember 1986 [Z 1914]

- [1] K. Meier, G. Rihs, *Angew. Chem.* 97 (1985) 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 858.
- [2] F. L. Dickert, W. Gumbrecht, M. Waidhas, *Z. Naturforsch.* B 39 (1984) 1755.
- [3] W. Gmeiner, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg 1985.
- [4] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546.
- [5] R. Benn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 626.
- [6] W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius, W. Kuchen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 231.
- [7] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 430.
- [8] J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London 1982.
- [9] E. Bamberg, P. Läuger, *J. Membrane Biol.* 11 (1973) 177.

### Cooperative Effekte bei der Phasenumwandlung von Triethylcyclotriboroxan\*\*

Von Roland Boese\*, Michael Polk und Dieter Bläser

Bei vergleichenden Röntgen-Strukturuntersuchungen an Bor-Sauerstoff- und Bor-Stickstoffverbindungen stellten wir fest, daß Triethylcyclotriboroxan 1<sup>[1]</sup> eine reversible Phasenumwandlung erster Ordnung bei  $-82^\circ\text{C}$  ( $T_1$ , Auf-

[\*] Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. M. Polk, D. Bläser  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[\*\*] Herrn Prof. Dr. H. G. von Schnering danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

heizkurven,  $\Delta H = 2.88 \text{ kJ/mol}$  bzw.  $-89^\circ\text{C}$  ( $T_2$ , Abkühlkurven) zeigt<sup>[2]</sup>. Eine Serie von Röntgen-Strukturanalysen im Bereich der Tieftemperatur(LT)-Phase<sup>[3]</sup> und der Hochtemperatur(HT)-Phase<sup>[4]</sup> sollten den Verlauf dieser Phasenumwandlung klären helfen.

Von 1 ( $\text{Fp} = -21.5^\circ\text{C}$ ) wurde mit einem rechnergesteuerten Zonenschmelzverfahren<sup>[5]</sup> unter Beobachtung mit polarisiertem Licht bei  $-28^\circ\text{C}$  auf dem Diffraktometer ein zylindrischer Einkristall in einer Kapillare gezogen. Die Verbindung 1 kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe  $P6_3/m$ . Auch bei Durchlaufen des Phasenübergangs erster Ordnung bleibt der Einkristall erhalten. Bei Annäherung an  $T_2$  werden alle Reflexe  $hkl$  mit  $h-k \neq 3n$  diffus, und ihre Intensität verschwindet innerhalb eines Temperaturintervalls von ca. 4 K. Die LT-Phase hat also eine auf ein Drittel verkleinerte Elementarzelle, gehört jedoch zur gleichen Raumgruppe ( $P6_3/m$ ).

In beiden Phasen haben die Moleküle von 1 die gleiche planare Konformation mit  $D_{3h}$ -Symmetrie (Abb. 1a) sowie

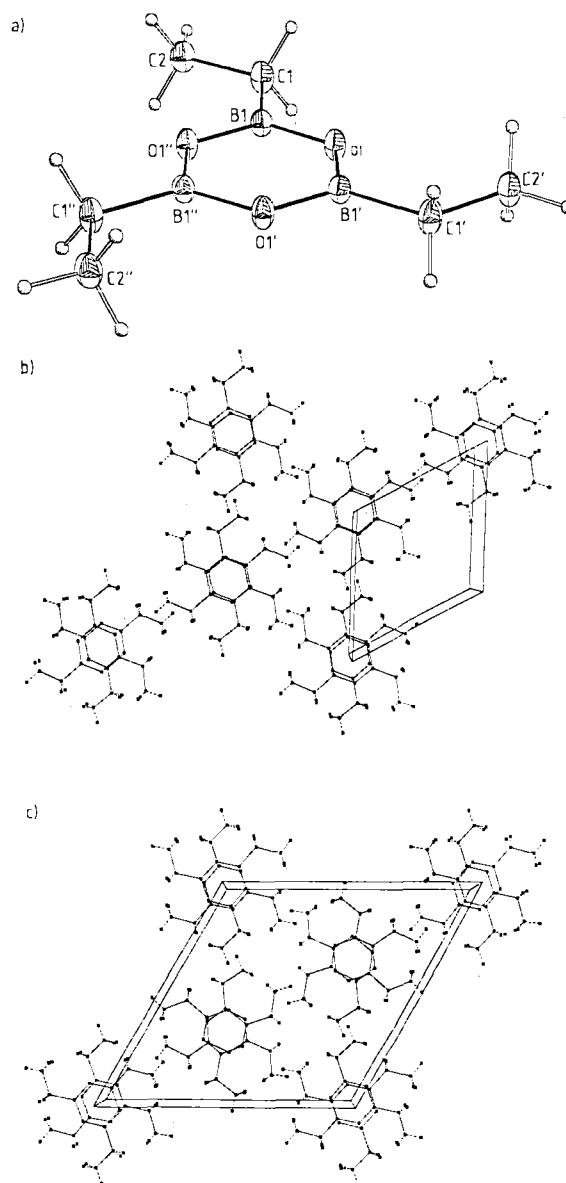


Abb. 1. a) Struktur von 1 in der LT-Phase ( $-160^\circ\text{C}$ ). Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: B1-O1 1.380(1), B1-O1'' 1.387(1), B1-C1 1.565(1), C1-C2 1.524(1); B1-O1-B1' 121.6(1), O1-B1-O1'' 118.4(1), O1-B1-C1 121.7(1), O1''-B1-C1 119.7(1), B1-C1-C2 116.8(1). b) Stapelung von 1 in der LT-Phase: Blick auf zwei Schichten in der  $a-b$ -Ebene. c) Stapelung von 1 in der HT-Phase: Blick auf zwei Schichten in der  $a-b$ -Ebene.

ähnliche intramolekulare Abstände und Winkel. In der LT-Struktur sind die Moleküle in Säulen so übereinander gestapelt, daß sich bei einer ekliptischen Anordnung die Ringe maximal auf  $\text{B}\cdots\text{O} = 3.462$  ( $-90^\circ$ ) bzw.  $-3.410 \text{ \AA}$  ( $-160^\circ\text{C}$ ) nähern. Die Ethylgruppen sind dabei gleichläufig angeordnet (Abb. 1b). In der HT-Struktur treten in den Säulen zwei unterschiedliche Anordnungen auf: (a) ekliptische Stapelung mit gleichläufigen Ethylgruppen; (b) nahezu gestaffelte Stapelung mit gegenläufigen Ethylgruppen. In (b) sind die Ringe um  $17.5^\circ$  gegeneinander verdreht. Die intermolekularen  $\text{B}\cdots\text{O}$ -Abstände betragen bei (a) 3.519 und bei (b)  $3.535 \text{ \AA}$  ( $T = -85^\circ\text{C}$ ) (Abb. 1c).

Der Übergang von der LT- zur HT-Phase entspricht demnach einer Umordnung der Packung, bei der sich bei einem Drittel der Moleküle die Ethylgruppen und der Ring drehen. Der Wechsel von gleichläufigen Ethylgruppen zu gegenläufigen Ethylgruppen hat eine Ausdehnung der  $c$ -Achse zur Folge. Diese Zunahme der Stapelhöhe kann an Modellen unmittelbar nachvollzogen werden. Für die HT-Phase sind also geringere intermolekulare  $\text{B}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen zu erwarten als für die LT-Phase. Dagegen wird die Größe der  $a$ - und  $b$ -Achse hauptsächlich durch repulsive intermolekulare  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen bestimmt: Aus Modellbetrachtungen geht hervor, daß die Säulen in der HT-Anordnung dichter aneinander rücken können als in der LT-Anordnung. Damit ist der Einfluß attraktiver und repulsiver Kräfte an den Veränderungen der Zelldimensionen mit der Temperatur deutlich einzeln erkennbar (Abb. 2). Dies ist durch die besondere Art der Packung der Moleküle bedingt.

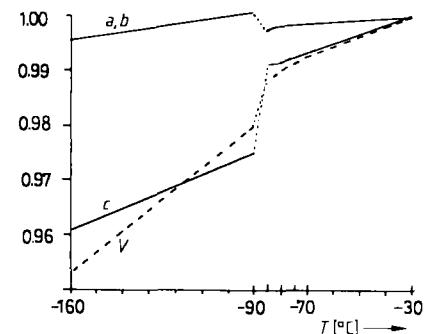


Abb. 2. Änderung des Volumens (----) und der Zelldimensionen (—) von 1 mit der Temperatur, normiert auf die HT-Phase bei  $-30^\circ\text{C}$ . Das Volumen der LT-Phase wurde mit 3, die  $a$ - und  $b$ -Achse wurden mit  $2 \cos 30^\circ$  multipliziert.

Der Vergleich mit der Packung der Moleküle von Triphenylcyclotriboroxan<sup>[6]</sup> zeigt, daß hier die intramolekulare Konjugation ( $\text{B}-\text{C}(\text{Phenyl})$ ) im nahezu planaren System eine intermolekulare  $\text{B}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung unattraktiv macht<sup>[7]</sup>. Auch bei 1,3,5-Triethylbenzol<sup>[8]</sup> und 1,3,5-Triphenylbenzol<sup>[9]</sup> findet man keine Stapelung und daher auch keine entsprechende intermolekulare Wechselwirkung der zentralen Benzolringe. Dies läßt ebenfalls darauf schließen, daß die Stapelung in 1 durch die intermolekulare  $\text{B}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung bewirkt wird.

Den Ablauf der Phasenumwandlung kann man sich folgendermaßen vorstellen (Abb. 3): In der LT-Phase sind die Heterocyclen (Ellipsen) so angeordnet, daß die für die Stellung der Liganden (Beine) maximal mögliche  $\text{B}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung gegeben ist. Für die thermische Bewegung der Liganden ist bei einer Erwärmung über  $T_1$  in dieser symmetrischen Anordnung kein Raum. Deshalb beginnen einige Moleküle in besonderen Positionen (Störstellen oder Kanten) mit abrupten Änderungen ihrer Orientierung

(Phasenübergang erster Ordnung); die Heterocyclen drehen sich etwas, so daß die Liganden weniger symmetrisch ausgerichtet sind. Dabei werden zwar die intermolekularen attraktiven Wechselwirkungen der Heterocyclen (Kontakt der Arme) reduziert, jedoch ist dies für das gesamte System offensichtlich günstiger als die vollständige Aufgabe der Ordnung (z. B. in einer Schmelze). Die neue Anordnung (HT-Struktur) pflanzt sich schließlich durch den ganzen Kristall fort, erzwingt die Volumendilatation und vor allem die Ausdehnung in Richtung der für die  $B \cdots O$ -Wechselwirkung maßgeblichen  $c$ -Achse.

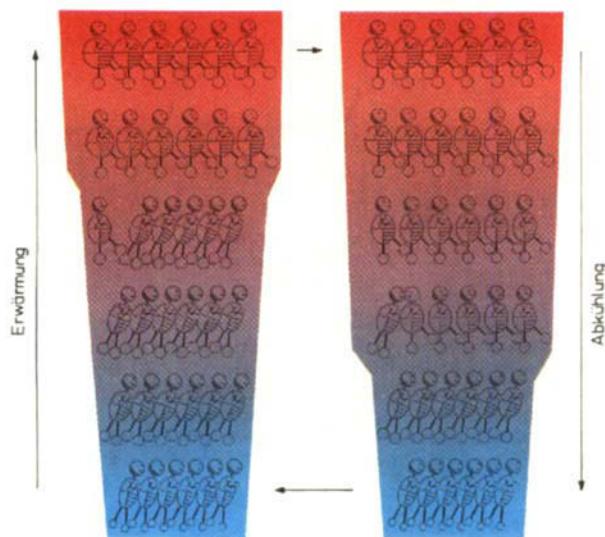


Abb. 3. Modelle des Phasenübergangs: Links: Vorgang beim Erwärmen; rechts: Vorgang beim Abkühlen. Das Volumen wird durch die Breite der Reihen symbolisiert. Die Ellipsen stellen die Heterocyclen dar, die Arme entsprechen den  $B \cdots O$ -Wechselwirkungen, die Beine der Stellung der Liganden (Ethylgruppen) und die Füße deren Raumbedarf.

Bei der Abkühlung unterhalb  $T_2$  verhindert nun die Stellung der Liganden eine bessere  $B \cdots O$ -Wechselwirkung. Es gibt aber wieder Moleküle in besonderen Positionen, deren Fluktuation die  $B \cdots O$ -Wechselwirkung vergrößert und schließlich nach Durchlaufen einer Hysterese zur sprunghaften Volumenabnahme führt.

Eingegangen am 28. April,  
veränderte Fassung am 22. Dezember 1986 [Z 1747]

- [1] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5179.
- [2] R. Köster, W. R. Scheidt (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim an der Ruhr), unveröffentlichte Ergebnisse; R. B. dankt Prof. R. Köster für das Überlassen von 1.
- [3] LT-Phase: Raumgruppe  $P6_3/m$ , bestätigt durch parallele Verfeinerung in  $P6_3$ . Zelldimensionen [ $\text{\AA}$ ]:  $a = 9.029(3)$ ,  $c = 6.923(3)$  ( $-90$ );  $a = 8.969(1)$ ,  $c = 6.820(1)$  ( $-160$ );  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber}}$  [ $\text{g cm}^{-3}$ ] = 1.13 ( $-90$ ), 1.17 ( $-160$ );  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 0.75 ( $-90$ ), 0.77 ( $-160$ );  $2\theta_{\text{max}}$  [ $^\circ$ ] = 75 ( $-90$ ), 100 ( $-160$ ); beobachtete Reflexe: 586 ( $-90$ ), 1411 ( $-160$ );  $R$ ,  $R_w$  = 0.044, 0.049 ( $-90$ ), 0.035, 0.038 ( $-160^\circ\text{C}$ ). Alle Wasserstoffatome isotrop, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop mit SHELXTL verfeinert [10].
- [4] HT-Phase: Raumgruppe  $P6_3/m$ , bestätigt durch parallele Verfeinerung in  $P6_3$ . Zelldimensionen [ $\text{\AA}$ ]:  $a = 15.612(11)$ ,  $c = 7.101(6)$  ( $-30$ );  $a = 15.594(5)$ ,  $c = 7.056(4)$  ( $-70$ );  $a = 15.576(4)$ ,  $c = 7.038(4)$  ( $-85$ );  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber}}$  [ $\text{g cm}^{-3}$ ] = 1.11 ( $-30$ ), 1.12 ( $-70$ ), 1.13 ( $-85$ );  $\lambda(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.71069 \text{\AA}$ ;  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 0.73 ( $-30$ ), 0.74 ( $-70$ ), 0.74 ( $-85$ );  $2\theta_{\text{max}}$  [ $^\circ$ ] = 45 ( $-30$ ), 40 ( $-70$ ), 50 ( $-85$ ); beobachtete Reflexe ( $F_0 \geq 2.5\sigma(F)$ ): 574 ( $-30$ ), 481 ( $-70$ ), 826 ( $-85$ );  $R$ ,  $R_w$  = 0.064, 0.056 ( $-30$ ), 0.044, 0.047 ( $-70$ ), 0.048, 0.050 ( $-85^\circ\text{C}$ ). Alle Wasserstoffatome isotrop, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop mit SHELXTL verfeinert [10].
- [5] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Obwald, *J. Appl. Crystallogr.* **18** (1985) 316.

[6] Raumgruppe  $P2_1/c$ . Zelldimensionen [ $\text{\AA}$ ]:  $a = 10.691(1)$ ,  $b = 13.280(2)$ ,  $c = 11.583(3)$ ;  $\beta$  [ $^\circ$ ] = 99.92(2) ( $-150^\circ\text{C}$ );  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}}$  [ $\text{g cm}^{-3}$ ] = 1.29;  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 0.77;  $2\theta_{\text{max}}$  [ $^\circ$ ] = 55; beobachtete Reflexe ( $F_0 \geq 3.5\sigma(F)$ ): 2359;  $R$ ,  $R_w$  = 0.073, 0.061. Zwei Phenylringe coplanar mit dem Heterocyclicus, ein Phenylring zusammen mit dem daran gebundenen Boratom zum übrigen System um  $10.3^\circ$  gewinkelt: B-O 1.382, B-C 1.547  $\text{\AA}$ ; B-O-B 120.3, O-B-O 119.3  $^\circ$  (Mittelwerte); geringster intermolekularer  $B \cdots O$ -Abstand 4.441  $\text{\AA}$  [10].

[7] Bei der Phasenumwandlung von 2,6-Diorgano-1,3,5,7-tetraoxa-2,6-dibora-4,8-octalindionen wurde ein ähnlicher Effekt beim Übergang von der 2,6-Diethyl- zur 2,6-Diphenylverbindung beobachtet und in derselben Weise interpretiert: M. Yalpani, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3338.

[8] Raumgruppe  $Pnma$ . Zelldaten ( $-70^\circ\text{C}$ ,  $F_p = -65.3^\circ\text{C}$ ) [ $\text{\AA}$ ]:  $a = 8.325(2)$ ,  $b = 15.772(6)$ ,  $c = 8.432(3)$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}}$  [ $\text{g cm}^{-3}$ ] = 0.96;  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 0.50;  $2\theta_{\text{max}}$  [ $^\circ$ ] = 60; beobachtete Reflexe ( $F_0 \geq 5.5\sigma(F)$ ): 529;  $R$ ,  $R_w$  = 0.086, 0.099;  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls, zwei Ethylgruppen *cis*, eine *trans* angeordnet. Torsionswinkel C(Phenyl)-C(Phenyl)-C(Ethyl)-C(Ethyl) [ $^\circ$ ] = -90, +97, +88; geringste intermolekulare C-C-Abstände sind  $C_a$ (Ethyl)-C(Phenyl) 3.579  $\text{\AA}$  [10].

[9] Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ ; Verdrillungswinkel der Phenylgruppen [ $^\circ$ ] = 40.7, -37.2, 36.1; geringster intermolekularer C-C-Abstand ist C(zentraler Benzolring)-C(Phenyl) 3.441  $\text{\AA}$ : Y. C. Lin, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. B31* (1975) 318.

[10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52244, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Kinetische $^{15}\text{N}$ -CPMAS-NMR-Untersuchungen einer Doppelprotonenwanderung in einem kristallinen Malonaldehyddiimin-Derivat\*\*

Von Hans-Heinrich Limbach\*, Bernd Wehrle, Herbert Zimmermann, Ray D. Kendrick und Costantino S. Yannoni\*

Wir berichten hier über die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für die Protonenwanderung in einem Sechsring-H-Chelat des Malonaldehydtyps mit starken intramolekularen Wasserstoffbrücken. Die Daten wurden durch dynamische  $^{15}\text{N}$ -CPMAS-NMR-Spektroskopie<sup>[1]</sup> an kristallinem DTAA<sup>[2]</sup> gewonnen (Schema 1). Das Problem der Protonenbewegung in Malonaldehyd und seinen Derivaten ist ein Thema von aktuellem experimentellem<sup>[3-10]</sup> und theoretischem<sup>[11]</sup> Interesse. Aus verschiedenen spektroskopischen (darunter auch NMR-)Untersuchungen<sup>[3-7]</sup> ergaben sich Hinweise auf eine Bewegung entlang eines Doppelminimumpotentials bei diesen Verbindungen. Mikrowellenuntersuchungen<sup>[4]</sup> weisen auf einen kohärenten Protonentunnelprozeß in gasförmigem Malonaldehyd hin. Alle diese Protonentransferprozesse waren jedoch zu schnell, um Geschwindigkeitskonstanten NMR-spektroskopisch oder mit einer anderen Methode bestimmen zu können. Festkörper-NMR-spektroskopisch<sup>[12]</sup> konnte zwar an Naphthazarin (5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon)<sup>[8,9]</sup> und Tropolon<sup>[10]</sup> bei tiefen Temperaturen ein Einfrieren der Protonenbewegung beobachtet werden; jedoch waren diese Effekte durch die Bildung intermolekularer Wasser-

[\*] Priv.-Doz. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. B. Wehrle  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

H. Zimmermann  
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung  
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg  
Dr. C. S. Yannoni, R. D. Kendrick  
IBM Almaden Research Center  
650 Harry Road, San Jose, CA 95120-6099 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.