

Abb. 1. Struktur von **3** · 3 DMF im Kristall. Oben: Aufsicht; Unten: Seitenansicht des Moleküls ohne DMF-Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Te(1)-Cl(1) 285.9(2), Te(1)-N(1) 206.0(4), Te(1)-N(7) 201.6(4), Te(1)-Cl(3) 282.6(2), Te(1)-N(2) 203.0(4), Te(2)-Cl(1) 283.7(2), Cl(1)-Te(1)-Cl(3) 99.6(1), Cl(1)-Te(1)-N(1) 80.9(1), Cl(3)-Te(1)-N(1) 82.0(1), Cl(1)-Te(1)-N(2) 169.8(1), Cl(3)-Te(1)-N(2) 85.3(1), N(1)-Te(1)-N(2) 91.0(2), Cl(1)-Te(1)-N(7) 87.3(1), N(1)-Te(1)-N(7) 91.3(2), N(2)-Te(1)-N(7) 86.7(2).

strukturell gesicherte Tellurnitrid und zugleich die erste Verbindung, bei der drei Atome über NSN-Liganden zu einem zwölfgliedrigen Ring verbunden sind und die mehrere  $\text{TeN}_3$ -Einheiten als Baugruppen enthält.

#### Experimentelles

Zu einer Lösung von 3.50 g (13 mmol) **1** in 120 mL Toluol gibt man tropfenweise bei 0 °C eine Lösung von 3.10 g (15 mmol) **2** in 40 mL Toluol. Die Lösung wird orange, und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Man erhält 2.2 g (74%) **3**. Umkristallisieren aus Dimethylformamid ergibt nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur gelbe Kristalle der Zusammensetzung  $(\text{CITeNSN})_3 \cdot 3 \text{ DMF}$ . Wir können nicht mit Sicherheit sagen, ob beim Umkristallisieren eine Umlagerung stattfindet. Die solvafreie Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 207 °C. – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1120\text{vs sh}, 1090\text{s}, 1060\text{vs sh}, 680\text{s}, 570\text{s}, 520\text{s}$ . Ein  $^{125}\text{Te-NMR}$ -Spektrum konnte wegen der zu geringen Löslichkeit von **3** in DMF nicht erhalten werden. Auch ein für  $^{15}\text{N-NMR}$ -Untersuchungen geeignetes stickstofffreies Lösungsmittel ließ sich nicht finden.

Eingegangen am 16. August 1989 [Z 3505]

[1] H. Garcia-Fernandez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 1210; *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 258 (1964) 2579; O. Schmitz-Dumont, B. Ross, *Angew. Chem.* 79 (1967) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 1071.  
 [2] H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* 101 (1989) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 754.

[3] J. Münzenberg, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1915.  
 [4] Analyse von **3** ( $M_r = 683.39$ ): gef. (ber.): N 14.2% (14.35), Cl 16.4 (15.57).  
 [5] Nach A. V. Zibarev, G. G. Furin, G. G. Yakobson, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 12 (1985) 2775, soll aus **1** und **2** die Verbindung  $\text{Te}_3\text{N}_2\text{SCl}_2$  entstehen. Diese Verbindung ist jedoch nicht eindeutig charakterisiert worden.  
 [6] Vergleiche hierzu C. Spang, F. T. Edelmann, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1247.  
 [7] B. Buss, B. Krebs, *Angew. Chem.* 82 (1970) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 463; *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2795.  
 [8] E. Hey, C. Ergezinger, K. Dehnische, *Z. Naturforsch.* B44 (1989) 205.  
 [9] H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 91 (1979) 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 91.  
 [10] B. Krebs, V. Paulat, *Angew. Chem.* 85 (1973) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 666.  
 [11] **3** · 3 DMF ( $M_r = 902.7$ ): Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1205.3(6)$ ,  $b = 1104.3(6)$ ,  $c = 2040.8(10)$  pm,  $\beta = 100.92(3)$ °,  $V = 2.6672 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.25 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.83 \text{ mm}^{-1}$ , Kristallgröße  $0.4 \times 0.4 \times 0.4$  mm $^3$ , STOE-Vierkreisdiffraktometer, 4657 Reflexe bis  $2\theta = 45$ °, davon 3463 symmetrieeinabhängig und 3156 mit  $F_0 > 3 \sigma(F_0)$  in der Verfeinerung (SHELX 76) verwendet:  $R = 0.025$ ,  $R_w = 0.027$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0001 F_0^2$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54036, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [12] S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, B. T. Heaton, J. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7095.

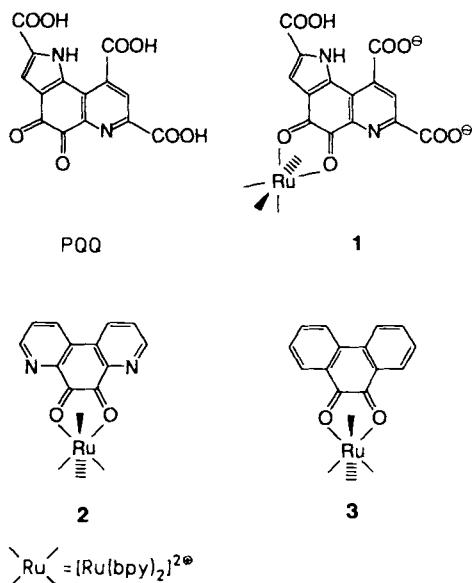
#### Ambidentes Verhalten des „neuen Vitamins“ Methoxatin (Cofaktor PQQ) gegenüber Metallen: Koordinative Stabilisierung der Pyrrolid- und der Semichinon-Form \*\*

Von Brigitte Schwederski, Volker Kasack, Wolfgang Kaim,\* Eberhard Roth und Jeanne Jordanov

Nach der Entdeckung und Charakterisierung des neuen Oxidoreduktase-Coenzyms Methoxatin (Cofaktor PQQ, 4,5-Dioxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrrolo[2,3-*f*]chinolin-2,7,9-tricarbonsäure) bei methanogenen und anderen Mikroorganismen<sup>[1]</sup> wurde dieses System kürzlich von mehreren Arbeitsgruppen als Aminooxidase-Cofaktor in Rinder-Serum etabliert<sup>[2]</sup> und sogar als potentielles „neues Vitamin“ bezeichnet<sup>[3]</sup>. Biochemische Studien haben Hinweise auf eine wichtige Funktion der  $1 \text{ e}^{\ominus}$ -reduzierten (= *o*-Semichinon-) Form von Methoxatin geliefert<sup>[4]</sup>; aus Untersuchungen in Gegenwart von Metall-Ionen wurde auch die Möglichkeit einer Beeinflussung des Redoxverhaltens durch Koordination abgeleitet<sup>[5]</sup>. Komplexe des Methoxatins<sup>[6]</sup> mit  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})]^{2+}$  oder  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{terpy})]^{2+}$ <sup>[6b]</sup> wurden aufgrund ESR-spektroskopisch nachweisbarer  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinstruktur als *N,O*-koordiniert beschrieben; wir berichten hier, daß mit dem  $\pi$ -rückbindenden Metallzentrum in  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ <sup>[7]</sup> eine  $O^4, O^5$ -Koordination<sup>[7a]</sup> mit resultierender Stabilisierung der *o*-Semichinon-Zwischenstufe<sup>[7]</sup> wie auch der durch Resonanz begünstigten Pyrrol-deprotonierten Form stattfindet.

[\*] Prof. Dr. W. Kaim, Dr. B. Schwederski, Dipl.-Chem. V. Kasack, Dipl.-Chem. E. Roth  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80  
 Dr. J. Jordanov  
 Département de Recherche Fondamentale, Service de Physique  
 Centre d'Etudes Nucléaires, 85X  
 F-38041 Grenoble Cédex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (Programm PROCOPE) gefördert. Wir danken ferner der Degussa AG und der Ciba AG für Chemikalien spenden.



Umsetzung von PQQ mit *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in Ethanol/Wasser (1:5) unter Rückfluß liefert nach 1 h den grünen *o*-Chinon-Komplex **1** mit intensiven Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Übergängen<sup>[17]</sup> von besetzten d-Niveaus von Ruthenium(II) (low spin d<sup>6</sup>) zu den  $\pi^*$ -Orbitalen des *o*-Chinons PQQ und der 2,2'-Bipyridin-Liganden (Tabelle 1). Die Vergleichbarkeit dieser Daten mit denen von *o*-Chinon-Modellkomplexen wie etwa des 4,7-Phenanthrolin-5,6-dions **2** oder des 9,10-Phenanthrenchinons **3**<sup>[17a]</sup> wie auch die fehlende Chinoncarbonyl-Streckschwingung bei 1700 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum belegen die O<sup>4</sup>,O<sup>5</sup>-Koordination<sup>[17]</sup>. Aus der Elementaranalyse und einer pH-Titration ergibt sich die Neutralform des isolierten Komplexes mit zweifacher Deprotonierung der sehr sauren<sup>[1c, 3a]</sup> COOH-Gruppen in 7- und 9-Stellung.

Tabelle 1. Elektrochemische, UV/VIS- und ESR-spektroskopische Daten von Ru<sup>II</sup>-Komplexen des Methoxatins und seiner Modellverbindungen.

	1	2	3
<i>Cyclovoltammetrie:</i>			
$E_1$ (Semichinon/Catechol)	0.26 V [a]	0.28 V [b]	0.30 V [b]
$E_2$ (Chinon/Semichinon)	0.82 V [a]	0.82 V (irr.) [b]	0.90 V (irr.) [b]
<i>UV/VIS:</i>			
Chinon-Komplex			
$\lambda_{\text{max}} (\text{d}_{\text{Ru}} \rightarrow \pi_{\text{oxy}}^*)$	375 nm [c]	386 nm [d, e]	417 nm [d, e]
$\lambda_{\text{max}} (\text{d}_{\text{Ru}} \rightarrow \pi_{\text{Chinon}}^*)$	722 nm [c]	748 nm [d, e]	752 nm [d, e]
Semichinon-Komplex			
$\lambda_{\text{max}} (\text{d}_{\text{Ru}} \rightarrow \pi_{\text{Oxy}}^*)$	475 nm [f]	497 nm [d]	509 nm [d]
<i>ESR</i> (Semichinon):			
$g_1$	2.0210 [g]	2.0212 [h]	2.0287 [h]
$g_2$	2.0032 [g]	1.9992 [h]	1.9985 [h]
$g_3$	1.9851 [g]	1.9847 [h]	1.9829 [h]
$\langle g \rangle_{\text{berechnet}}$	2.0032	2.0018	2.0035
$\langle g \rangle_{\text{Übung}}$	2.0048 [i]	2.0014 [d]	2.0034 [d]
$\langle g \rangle_{\text{Festaloff}}$	—	2.0034 [j]	2.0050 [j]

[a] In Acetonitril, 0.1 M  $(Bu_4N)PF_6$ , gegen SCE. [b] In 1,2-Dichlorethan, 0.1 M  $(Bu_4N)PF_6$ , gegen SCE. [c] In 0.1 N  $HClO_4$ . [d] In 1,2-Dichlorethan, 300 K. [e] Oxidiert mit  $AgBF_4$ . [f] In Acetonitril. [g] Adsorbiert auf  $Al_2O_3$ , 300 K. [h] In Aceton, 4 K. [i] In Acetonitril, 300 K;  $\alpha^{(99,101)Ru} = 0.5$  mT. [j] Im Festkörper, 300 K.

Die Reduktion zum braunen *o*-Semichinon-Komplex  $\mathbf{1}^{\ominus}$  findet in einem physiologisch gut zugänglichen Bereich bei stärker positivem Potential als bei freiem POO<sup>[3a]</sup> statt (Ta-

belle 1); das Radikal zeigt ein Tieftemperatur-ESR-Signal (Abb. 1 a), welches mit dem des reduzierten Modellkomplexes  $2^{\bullet\ominus}$  (Abb. 1 b) übereinstimmt und sich auch kaum von dem des *o*-Phenanthrensemichinon-Komplexes  $3^{\bullet\ominus}$ <sup>[7,8]</sup> unterscheidet (Tabelle 1). Das ESR-Spektrum von  $1^{\bullet\ominus}$  bei Raumtemperatur (Abb. 1 c) zeigt erwartungsgemäß<sup>[7,8]</sup> keine Auflösung der  $^1\text{H}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinaufspaltung<sup>[1c]</sup>. Daher konnte auch die besondere Linienform des Signals nicht reproduziert werden. Es treten jedoch deutlich die äußeren Linien der  $^{99,101}\text{Ru}$ -Isotopenkopplung (Sextett) von 0.5 mT hervor ( $I = 5/2$ , 30 % natürliche Häufigkeit)<sup>[8]</sup>, was durch Computersimulation reproduziert werden kann (Abb. 1 d): Satellitenlinien und Hauptlinie treten im Verhäl-

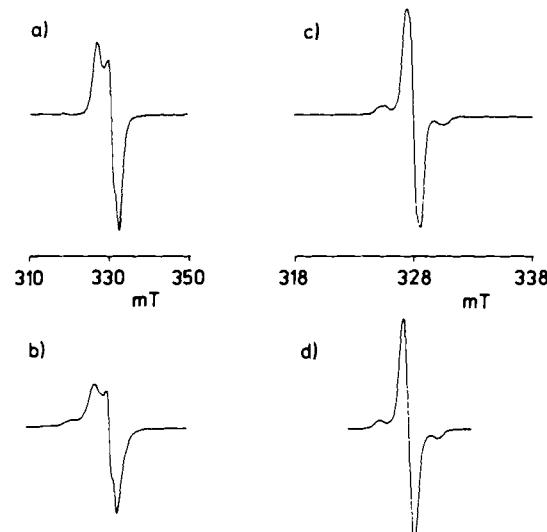


Abb. 1. ESR-Spektren (X-Band, Meßfrequenz  $\nu = 9.22$  GHz) von a) Komplex 1, adsorbiert an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 300 K; b) Komplex 2 in Aceton, 4 K; c) Komplex 1 in Acetonitril, 300 K; d) Simulation von c) mit  $\alpha^{(99,1^1\text{Ru})} = 0.5$  mT, Linienbreite = 0.5 mT, Gaußsche Linienform.

nis von  $(30\% \cdot 6)/70\% = 7.14\%$  auf. Aus dem Fehlen einer starken  $^{14}\text{N}$ -Superhyperfeinkopplung im ESR-Spektrum<sup>[16b]</sup> wird auf  $O^4, O^5$ -Koordination auch auf dieser Stufe geschlossen; die Basizität der *o*-Chinon-Sauerstoffzentren sollte durch Reduktion in besonders starkem Maße zunehmen, wie auch die Anhebung der  $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie zeigt<sup>[17]</sup> (Tabelle 1). Zweitreduktion zum diamagnetischen Catecholat-Komplex findet bei 0.26 V statt.

Der Chinon-Komplex lässt sich nicht nur an den Carbonsäuregruppen ( $pK_a \leq 2.7$ ), sondern mit  $pK_a = 8.5$ , also in einem physiologisch interessanten Bereich, am Pyrrol-Ring des Chromophors deprotonieren. Während die protonierte

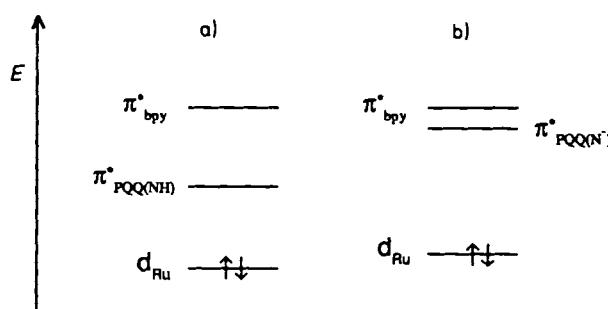
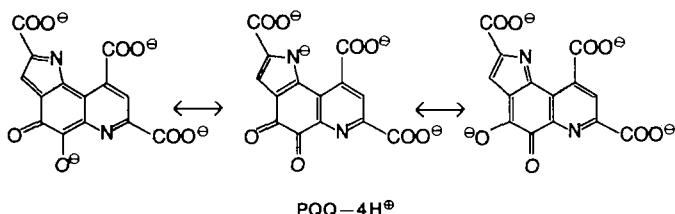


Abb. 2. Orbitalenergiadiagramme des Komplexes **1** in a) protonierter ( $\text{pH} < 7$ ) und b) deprotonierter Form ( $\text{pH} > 10$ ).

grüne Form des Komplexes **1** Absorptionsmaxima bei 722 nm ( $d_{\text{Ru}} \rightarrow \pi_{\text{Methoxatin}}^*$ ) und 375 nm ( $d_{\text{Ru}} \rightarrow \pi_{\text{bpy}}^*$ ) zeigt (Tabelle 1), verschieben sich diese Werte durch Deprotonierung auf 465 nm und 332 nm. Dies kann durch Destabilisierung der Ruthenium-d-Orbitale bei gleichzeitig stärkerer Destabilisierung der Methoxatin- $\pi^*$ -Orbitale gemäß Abbildung 2 interpretiert werden.

Die deutliche Erleichterung einer Pyrrolid-Bildung (freies PQQ hat  $pK_a \approx 10$ )<sup>[1c]</sup> lässt sich durch Elektronendelokalisation entsprechend den drei Resonanzformen des deprotonierten Chromophors PQQ – 4 H $^+$  verstehen, wodurch, wie auch in der Semichinon-Stufe<sup>[1c, 7b, 9]</sup>, ein erheblicher Teil der negativen Ladung zu den metallkoordinierten Sauerstoffzentren gelangt.



Bei PQQ handelte es sich somit um einen „isoambialterdents“<sup>[10]</sup> Komplexbildner, der nicht nur mit unterschiedlich „harten“ Metallzentren verschiedenartig koordinieren kann, sondern im Zusammenhang damit auch das Säure-Basen- und das Redox-Verhalten stark beeinflusst.

#### Arbeitsvorschrift

50 mg Methoxatin (0.15 mmol) und 80 mg *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O (0.15 mmol) werden in 30 mL Wasser/Ethanol (5:1) gelöst und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten werden 50 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zugegeben; der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol/Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether (4:1) liefert den Komplex **1** in 65 % Ausbeute (73 mg).

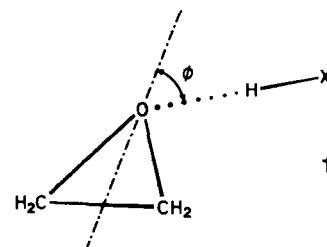
Eingegangen am 19. Juli 1989 [Z 3454]

- [1] a) J. A. Duine, J. Frank, *Trends Biochem. Sci. Pers. Ed.* 6 (1981) 278; b) S. A. Salisbury, H. S. Forrest, W. B. T. Cruse, O. Kennard, *Nature (London)* 280 (1979) 843; c) J. A. Duine, J. Frank, J. A. Jongejan, *Adv. Enzymol.* 59 (1987) 169; d) T. Ishida, M. Doi, K. Tomita, H. Hayashi, M. Inoue, T. Urakami, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6822.
- [2] a) C. L. Lobenstein-Verbeek, J. A. Jongejan, J. Frank, A. Duine, *FEBS Lett.* 170 (1984) 305; b) R. S. Moog, M. A. McGuirl, C. E. Cote, D. M. Dooley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 83 (1986) 8435; c) M. Ameyama, E. Shinagawa, K. Matsushita, K. Takimoto, K. Nakashima, O. Adachi, *Agric. Biol. Chem.* 49 (1985) 3623.
- [3] a) P. R. Sleath, J. B. Noar, G. A. Eberlein, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3328; b) J. A. Jongejan, R. A. van der Meer, J. A. Duine, *Trends Biochem. Sci. Pers. Ed.* 11 (1986) 511.
- [4] C. J. Suckling, *Angew. Chem.* 100 (1988) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 537.
- [5] J. B. Noar, E. J. Rodriguez, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1986) 7199.
- [6] a) J. A. Jongejan, R. A. van der Meer, G. A. van Zuylen, J. A. Duine, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 106 (1987) 365; b) S. Suzuki, T. Sakurai, S. Itoh, Y. Ohshiro, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 592; c) vgl. auch P. F. Knowles, R. W. Strange, N. J. Blackburn, S. S. Hasnain, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 102.
- [7] a) S. Ernst, V. Kasack, C. Bessenbacher, W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 425; b) S. Ernst, P. Hänel, J. Jordanov, W. Kaim, V. Kasack, E. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1733; c) M. Haga, E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 447.
- [8] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, P. Welkerling, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 431.
- [9] a) R. de Beer, D. van Ormondt, M. A. van Ast, R. Banen, A. Duine, J. Frank, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 4491; b) E. J. Rodriguez, T. C. Bruice, D. E. Edmondson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 532.
- [10] A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4448.

#### Mikrowellenspektroskopische Charakterisierung eines mit dem „Pulsed-Jet“-Verfahren erzeugten kurzlebigen Chlorwasserstoff-Oxiran-Komplexes\*\*

Von Anthony C. Legon\* und Christopher A. Rego

Über den Mechanismus der Halogenwasserstoff(HX)-induzierten Ringöffnung von Oxiran zu 2-Halogenethanol ist von experimenteller Seite bisher wenig bekannt. Für X = Cl wurde berichtet<sup>[11]</sup>, daß die Gasphasenreaktion bei Raumtemperatur auch bei Einsatz wasserfreier Komponenten und – zur Vermeidung von Oberflächeneffekten – Durchführung in Polypropylengefäßen augenblicklich zur Bildung von 2-Chlorethanol-Nebeln führt. Eine ab-initio-Untersuchung<sup>[2]</sup> des Reaktionswegs für X = F legt nahe, daß der erste Schritt die Bildung des Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexes **1**(X = F) ist, gefolgt von konzertierter H-F- und O-C-Bindungsspaltung und gleichzeitiger Neubildung von O-H- und C-F-Bindung. Die Wechselwirkung zwischen HF und dem Oxiran-Sauerstoffatom in **1**(X = F) führt nach



diesen Rechnungen zu einer deutlichen Verringerung der zum Bruch der H-F-Bindung erforderlichen Energie. Während ein derartiger Mechanismus in der relativ langsamen Reaktion zwischen Oxiran und HF nicht zu dominieren scheint (2-Fluorethanol entsteht nur als Nebenprodukt<sup>[11]</sup>), könnte er für X = Cl zutreffen, wenn die Reaktion in aprotischen, unpolaren Solventien stattfindet (hier gibt es keine Hinweise auf die Anwesenheit von Ionen<sup>[12]</sup> oder in der Gasphase durchgeführt wird und Oberflächeneffekte ausgeschlossen werden können).

Selbstverständlich wird bei der ab-initio-Rechnung<sup>[2]</sup> die Wechselwirkung eines Paares von Molekülen, die im übrigen isoliert sind, studiert. Es stellt sich daher die Frage, ob es möglich ist, die Wechselwirkung zwischen einem Oxiran- und einem Chlorwasserstoff-Molekül experimentell unter Bedingungen zu untersuchen, die denen der ab-initio-Rechnung entsprechen. Speziell lautet die Frage: Kann **1** (X = Cl) als stabile, aber reaktive Spezies vor einer sich schnell anschließenden Ringöffnung beobachtet und charakterisiert werden?

Wir beschreiben hier die erste Beobachtung und Charakterisierung des in der Gasphase isoliert vorliegenden Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexes **1**(X = Cl). Das Rotationsspektrum von **1**(X = Cl) wurde mit einem FT-Mikrowellenspektrometer<sup>[3]</sup> (Frequenzbereich 4–18 GHz) aufgenommen, das mit einer bereits von Gutowsky et al. beschriebenen Mischdüse<sup>[4]</sup> ausgestattet ist. Das wichtigste Merkmal

[\*] Prof. A. C. Legon<sup>[+]</sup>, Dr. C. A. Rego  
Department of Chemistry, University of Exeter  
Stocker Road, GB-Exeter EX4 4QD

[+] Neue Adresse:

Department of Chemistry, University College London  
20 Gordon Street, GB-London WC1H 0AJ

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Dr. Z. Kisiel für hilfreiche Diskussionen.