

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Das Einführen axialer Liganden in Diazacyclooctannickel- und -zinkkomplexe**

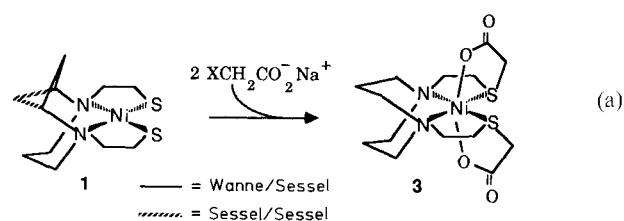
Von Dawn C. Goodman, Thawatchai Tuntulani,
Patrick J. Farmer, Marcetta Y. Darenbourg*
und Joseph H. Reibenspies

1,5-Diazacyclooctan (daco) ist eine nützliche Vorstufe beim Aufbau von Liganden mit unterschiedlichen Donoratomen – auch für solche mit N-, S- und O-Donoren, die für die biologisch orientierte Nickelchemie von Bedeutung sind^[1–5]. Daß Ni^{II} (daco)-Komplexe Koordinationszahl (CN) vier oder fünf^[1–3] sowie Co^{II} - und Co^{III} (daco)-Komplexe CN fünf haben^[4], kann mit der Konformation des daco-Liganden erklärt werden. Wird daco an ein Metallzentrum M koordiniert, so bilden sich formal zwei Diazametallacyclohexanringe mit gemeinsamer N-M-N-Einheit. Liegt einer der Cyclohexanringe in Wannen-, der andere in Sesselkonformation vor, so blockiert die $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppe des Rings in Wannenkonformation den axialen Angriff eines weiteren Liganden auf das Metallzentrum. Eine Vielzahl von Röntgenstrukturanalysen von daco-Komplexen belegt, daß die beiden Cyclohexanringe mit gemeinsamer N-M-N-Einheit meist in der Wanne/Sessel-Form vorliegen (siehe **1** in Gleichung (a)), da so die Wechselwirkungen zwischen den $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppen der Ringe vermieden werden, die in der Sessel/Sessel-Form auftreten könnten. MM2-Rechnungen, die wir^[6] und andere Arbeitsgruppen^[7] durchgeführt haben, weisen jedoch darauf hin, daß die Unterschiede zwischen den beiden in Struktur **1** dargestellten Konformere in Abwesenheit von agostischen C-H/Metall-Wechselwirkungen gering sind. So konnte auch gerade das energetisch günstigere der beiden Komplexkonformere, nämlich die Sessel/Sessel-Form, in den bisher berichteten Röntgenstrukturen nicht beobachtet werden^[2–6, 8–10]. Die Fehlordnung der Struktur des Komplexes 1,5-Diazacyclooctan-1,5-diylbis(ethylthiolato)nickel(II) **1**^[5] kann als das Vorliegen eines Gemisches aus Sessel/Sessel- und Wanne/Sessel-Form interpretiert werden. Beispiele für reine Sessel/Sessel-Konformere sind jedoch selten^[6].

Bei der Methylierung von **1** erhält man *N,N'*-Bis(3-thiabutyl)-1,5-diazacyclooctannickel(II)-iodid **2**^[5]. Diese Reaktion

deutet an, daß man die nucleophilen, an das Nickelzentrum gebundenen Schwefelatome nutzen kann, um die Zähligkeit des N_2S_2 -Liganden durch Einführen weiterer Donoratome, die axial an das Ni-Atom binden können, zu erhöhen. Wir berichten hier über die Strukturen eines Komplexes mit sechsfach koordiniertem Nickel und eines mit fünffach koordiniertem Zink, die deutlich zeigen, daß die durch den daco-Liganden verursachte sterische Abschirmung des Metallzentrums durch das Erreichen der bevorzugten Koordinationszahl des Metallatoms und durch Liganden mit starker Bindungstendenz überwunden werden kann.

Blaues, paramagnetisches 1,5-Diazaoctan-1,5-diylbis(3-thiapentanoato)nickel(II) **3** wurde analytisch rein als Trihydrat nach Gleichung (a) erhalten und kristallisiert in der



tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ (Nr. 96) oder $P4_12_12$ (Nr. 92)^[11]. Die Strukturverfeinerung zeigt, daß $P4_32_12$ die korrekte Raumgruppe ist^[11]. Jedes chirale Komplexmolekül in der asymmetrischen Elementarzelle hat eine C_2 -Achse und bildet Wasserstoffbrücken zwischen den distalen Sauerstoffatomen der Carboxygruppe und einem dreidimensionalen Netzwerk von Wassermolekülen. Diese Schlangenlinie aus Wasserstoffbrücken im Gitter hat keinen Einfluß auf die Konformation des Kohlenwasserstoffteils des sechszähnigen Liganden; ihr Richtungssinn ist jedoch durch die Chiralität der Raumgruppe von **3** bedingt. Wie in Abbildung 1 gezeigt, befindet sich das Ni^{II} -Ion in einem leicht verzerrten Okta-

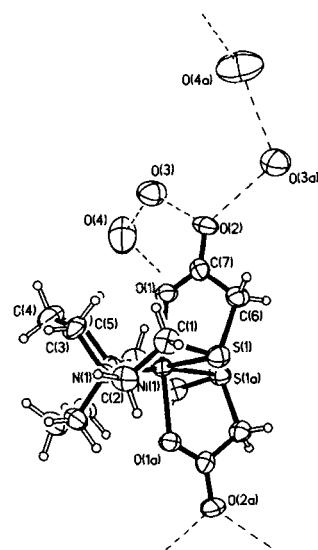


Abb. 1. Struktur von **3**· $3\text{H}_2\text{O}$ im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die mit \oplus markierten Atome sind zu den entsprechenden unmarkierten symmetriekäquivalent (C_2 -Achse). Wasserstoffatome der H_2O -Moleküle sind nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Ni}(1)\text{-S}(1)$ 2.435(2), $\text{Ni}(1)\text{-O}(1)$ 2.067(3), $\text{Ni}(1)\text{-N}(1)$ 2.094(4), $\text{O}(1)\text{-C}(7)$ 1.261(6), $\text{C}(7)\text{-O}(2)$ 1.254(6); $\text{S}(1)\text{-Ni}(1)\text{-S}(1)$ 98.5(1), $\text{N}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(1)$ 85.7(2), $\text{S}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(1)$ 88.6(1), $\text{O}(1)\text{-Ni}(1)\text{-O}(1)$ 170.6(2), $\text{O}(1)\text{-Ni}(1)\text{-S}(1)$ 80.9(1), $\text{O}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(1)$ 96.7(1), $\text{C}(3)\text{-C}(4)\text{-C}(5)$ 118.2(5), $\text{C}(3)\text{-N}(1)\text{-C}(5)$ 112.5(4), $\text{Ni}(1)\text{-S}(1)\text{-C}(6)$ 95.0(2).

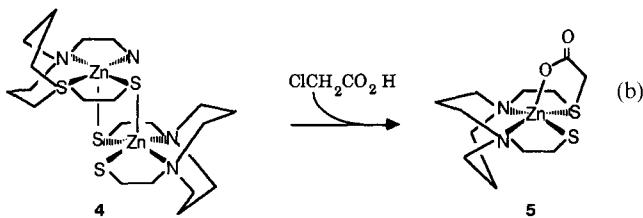
[*] Prof. Dr. M. Y. Darenbourg, D. C. Goodman, T. Tuntulani, P. J. Farmer, Dr. J. H. Reibenspies
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, TX 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (RO1 GM44865-01) und der National Science Foundation (CHE-8513273/ Röntgen-Diffraktometer und kristallographisches Rechnersystem sowie CHE-8912763/ESR-Spektrometer) gefördert. Wir danken Prof. Paul Lindahl für Ratschläge.

eder, dessen Grundfläche die N_2S_2 -Einheit und dessen Spitzen zwei O-Atome bilden. Der Ni-S-Abstand in **3** liegt mit 2.435(2) Å innerhalb des üblichen Bereichs für sechsfach koordinierte Ni^{II} -SR₂-Komplexe ($\bar{d} = 2.416$ Å^[12]), ist jedoch um mehr als 0.22 Å größer als der im vierzähnigen, quadratisch-planaren Komplex **2** (2.211(3) und 2.204(3) Å)^[51]. Die C-O-Bindungslängen in den Carboxygruppen sind nahezu gleich lang, unabhängig davon, ob das O-Atom an das Ni-Zentrum gebunden ist oder ob es von diesem fortweist und Wasserstoffbrücken zu Wassermolekülen ausbildet. Im Komplex liegen nahezu planare fünfgliedrige $NiSC_2O$ -Ringe vor, in denen die $-CH_2-C-O$ -Einheit ekliptisch zur Ni-S-Bindung steht. Der Diederwinkel der Ringe zueinander beträgt rund 100°, d. h. der S-Ni-S-Winkel ist in **3** etwa um 10° gegenüber Komplex **1** und **2** aufgeweitet, die 90°-Winkel in der planaren N_2S_2 -Ni-Ebene haben.

An Struktur **3** fällt besonders die ungewöhnliche Sessel/Sessel-Konformation der Diazametallacyclohexanringe auf. Daß sich die Wasserstoffatome der β -CH₂-Gruppe im zusammengeklappten daco-Ring ein wenig abstoßen, ist an der Abweichung vom Tetraederwinkel an C5 und C4 zu sehen; die Winkel N1a-C5-C4 und C3-C4-C5 betragen 118.0(4) bzw. 118.2(5)°.

Der Versuch, durch Addition von nur einem Äquivalent ICH_2CO_2Na an **1** einen Komplex mit fünfach koordiniertem Ni^{II} herzustellen, ergab ein grünes Produkt, das bei Addition eines weiteren Äquivalents ICH_2CO_2Na **3** lieferte. Die Elementaranalyse des grünen Stoffs weist das Natriumsalz des Komplex-Anions Iodo(5-Sulfidoethyl-1,5-diazacyclooctyl)-3-thiapentanoatnickelat(II) als Produkt aus. Dies zeigt, daß das axiale Donorsauerstoffatom die sechsfache Koordination des Ni-Zentrums fördert^[16]. Im Gegensatz dazu reagiert ICH_2CO_2Na nicht mit dem dimeren Zinkkomplex **4**^[10]. Verwendet man jedoch einen vierfachen Überschuß an $ClCH_2CO_2H$, so wird **5**·H₂O in geringer Ausbeute erhalten [Gl. (b)].



Die Strukturen^[11] von **5** (Abb. 2) und **3** haben unterschiedliche Strukturmerkmale. So liegen die beiden Diazametallacyclohexanringe mit gemeinsamer N-M-N-Einheit in **5** – im Gegensatz zu **3** – in der gewöhnlichen Sessel/Wanne-Konformation vor mit Tetraederwinkeln an den C-Atomen. Das Zink-Ion liegt 0.431 Å über der besten N_2S_2 -Ebene, und die Zn-S-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich: Der Abstand Zn-S_{Thioether} beträgt 2.584(2), der Zn-S_{Thiolat} 2.295(3) Å. Im Gegensatz zu **3** sind auch die beiden C-O-Bindungen unterschiedlich lang. Die zum Zn-Atom gerichtete C-O-Bindung ist rund 0.05 Å kürzer als diejenige, deren Sauerstoffatom mit dem Kristallwasser eine Wasserstoffbrückenbindung eingeht. Die NCH_2CH_2S -Brücken auf den gegenüberliegenden Seiten der MN_2S_2 -Fläche stehen in **5** ekliptisch, in **3** gestaffelt.

Im Gegensatz zu den Cyclovoltammogrammen von **1** und **2** (und anderen Sulfidoalkyl- oder Thioether/daco-Derivaten), bei denen das Ni^{II}/Ni^I -Paar elektrochemisch zugänglich ist^[51], weist das Cyclovoltammogramm von Komplex **3** in Acetonitril keinen Reduktionsschritt bis -2.0 V auf (gegen $Ag^0/AgCl$ gemessen). Die Oxidation bei $+0.99$ V ist

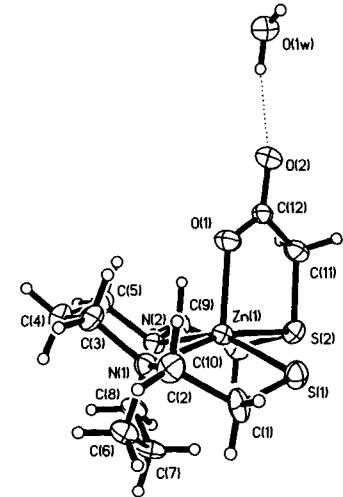


Abb. 2. Struktur von **5**·H₂O im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn(1)-S(1) 2.295(3), Zn(1)-S(2) 2.584(2), Zn(1)-N(1) 2.184(6), Zn(1)-N(2) 2.189(7), Zn(1)-O(1) 2.005(5), O(1)-C(12) 1.279(9), C(12)-O(2) 1.232(8), O(2)-O(1w) 2.85(1), S(1)-Zn(1)-S(2) 95.6(1), N(1)-Zn(1)-N(2) 83.8(2), S(1)-Zn(1)-N(1) 88.5(2), S(2)-Zn(1)-N(2) 84.3(2), S(1)-Zn(1)-N(2) 153.6(2), S(2)-Zn(1)-N(1) 161.0(2), O(1)-Zn(1)-S(2) 82.6(1), S(1)-Zn(1)-O(1) 112.1(2), C(3)-N(1)-C(6) 111.2(6), C(3)-C(4)-C(5) 115.8(7), Zn(1)-S(2)-C(11) 93.5(2).

jedoch reversibel (Abb. 3a) und findet am Metallzentrum statt, wie die folgenden ESR-Daten zeigen.

Bei der chemischen Oxidation von **3** mit Cerammoniumnitrat bildet sich eine lufempfindliche, ziegelrote, paramagnetische Verbindung, die sogar noch bei 22 °C beständig ist. Die ESR-Untersuchung einer in Lösung gefrorenen Probe ergab ein einfaches Spektrum, das mit einer einzigen nahezu axialsymmetrischen ESR-aktiven Spezies in Einklang ist (Abb. 3b). Eine Simulation des Spektrums (Abb. 3b) zeigte,

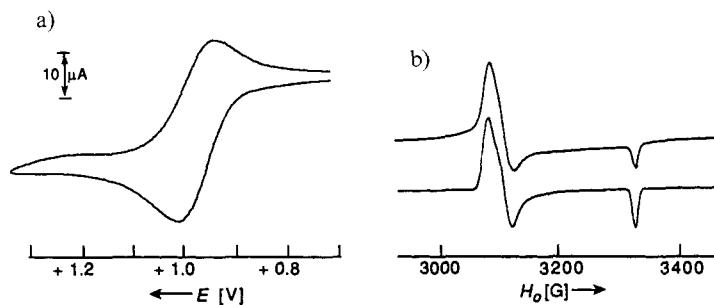


Abb. 3. a) Cyclovoltammogramm von **3** (2 mM) in CH_3CN , 0.1 M Bu_4NPF_6 , $E_{1/2} = 989$ mV (Bezugselktrode $Ag/AgCl$) mit $\Delta E_{o/c} = 65$ mV, $i_{pa}/i_{pc} = 0.91$. b) Gemessenes (obere Kurve) und berechnetes (untere Kurve) X-Band-ESR-Spektrum von oxidiertem **3** (4 mM) in CH_3OH bei 10 K ($\nu = 9.419$ GHz). Berechnete g -Werte: 2.190, 2.170, 2.024.

daß g_{\perp} schwach anisotrop ist; die beste Anpassung ergibt sich mit den Werten $g_{xx} = 2.190$, $g_{yy} = 2.170$ und $g_{zz} = 2.026$ ^[13, 14]. Hieraus läßt sich ableiten, daß sich das ungepaarte Elektron im Metall-d_{z²}-Orbital eines gestreckten oktaedrischen d⁷-Metallkomplexes befindet^[15, 16]. Da aber keine Hyperfeinwechselwirkung mit den Donoratomen zu erkennen ist, kann die Zuordnung der z-Achse nicht eindeutig getroffen werden.

Experimentelles

Synthese von **3**: Werden 2 Äquiv. ICH_2CO_2Na , gelöst in CH_3OH , zu einer violetten Lösung von **1** in CH_3CN unter Rühren bei 60 °C zugegeben, beobach-

tet man über einen Zeitraum von 4 h eine Farbveränderung, zuerst nach braun, dann allmählich nach waldgrün und schließlich nach aquamarin. Die Lösung wird filtriert und zum langsamen Verdunsten des Lösungsmittels offen stehen gelassen. Man erhält blaue, paramagnetische Kristalle von **3** · 3 H₂O; Ausbeute > 90 %. (Das Wasser stammt vom hygroskopischen Na-Aacetat und der Luft.) Korrekte Elementaranalyse; UV/VIS: λ_{max} [nm] (ε) = 600(49), 364(31); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1593, 1385 (C=O).

Synthese von **5**: Eine Lösung von CICH₂CO₂H (70 mg, 0.67 mmol) in 5 mL wasserfreiem CH₃OH wurde in der Hitze zu 100 mg (0.17 mmol) **4** in einer 1:1-Mischung aus CH₃OH/CH₃CN gegeben und eine Stunde lang unter Rückfluß gehalten. Beim Abkühlen unter Rühren (ca. 15 h) fiel eine geringe Menge eines weißen Stoffes aus. Nach Umkristallisieren aus Pyridin/Ether wurden farblose Kristalle erhalten; Ausbeute 15 %. Korrekte Elementaranalyse; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1633, 1344 (C=O).

Oxidation von **3** für die ESR-Probe: 42 mg (91 mmol) **3** wurden in 20 mL wasserfreiem, entgastem CH₃OH gelöst und unter N₂ gerührt. Zu dieser blauen Lösung wurde ein Äquivalent Cerammoniumnitrat, gelöst in MeOH, hinzugegeben. Von der ziegelroten Lösung wurden 500 μ L entnommen und sofort bei -70 °C eingefroren. In gefrorenem Zustand bleibt die Probe unbegrenzt rot, bei 22 °C wird die Reaktionsmischung innerhalb von 30 min wieder blau. Die ESR-Daten gefrorener Lösungen wurden bei 77 K mit einem Bruker-ESP-300-Spektrometer aufgenommen, der mit einem Oxford-Instruments-ER910A-Kryostaten ausgerüstet war. Ein NMR-Gaußmeter (Bruker ERO35M) und ein Hewlett-Packard-Frequenzzähler (HP5352B) wurden zur Kalibrierung des Feldes bzw. der Mikrowellenfrequenz benutzt.

Eingegangen am 27. Juli 1992 [Z 5482]

- [1] W. K. Musker, M. S. Hussain, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1416.
- [2] J. C. A. Boeyens, C. C. Fox, R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *87*, 1; D. J. Royer, V. H. Schievelbein, A. R. Kalyanaraman, J. A. Bertrand, *ibid.* **1972**, *6*, 307.
- [3] D. O. Nielson, M. L. Larsen, R. D. Willett, J. I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5079; D. F. Averill, J. I. Legg, D. L. Smith, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2344.
- [4] W. E. Broderick, K. Kanamori, R. D. Willett, J. I. Legg, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3875; K. Kanamori, W. E. Broderick, R. F. Jordan, R. D. Willett, J. I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7122.
- [5] D. K. Mills, J. H. Reibenspies, M. Y. Daresbourg, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4364.
- [6] **3** ist der erste Komplex mit Diazametallacyclohexanringen mit gemeinsamer N-M-N-Einheit, die ausschließlich in der Sessel/Sessel-Konformation vorliegen. Ein zweites Beispiel ist ein sechsfach koordinierter Nickelkomplex, der durch Alkylierung von **1** mit ICH₂CH₂OCH₂CH₂I kürzlich hergestellt wurde: M. Y. Daresbourg, I. Font, D. K. Mills, M. Pala, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4965.
- [7] R. D. Hancock, M. P. Ngwenya, A. Evers, P. W. Wade, J. C. A. Boeyens, S. M. Dobson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 264.
- [8] P. J. Farmer, T. Solouki, D. K. Mills, T. Soma, D. H. Russell, J. H. Reibenspies, M. Y. Daresbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4601.
- [9] D. K. Mills, Y.-M. Hsiao, P. J. Farmer, E. V. Atmip, J. H. Reibenspies, M. Y. Daresbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1421.
- [10] T. Tuntulani, J. H. Reibenspies, P. J. Farmer, M. Y. Daresbourg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3497.
- [11] Kristallstrukturdaten (bei 296 K) für **3** · 3 H₂O: C₁₄H₃₀N₂O₇S₂Ni, *M* = 461.2, rote tetragonale Kristalle, Raumgruppe *P4*₃2₁2, *a* = *b* = 8.0290(10), *c* = 30.209(12) Å, *V* = 1948 Å³, *Z* = 4, ρ = 1.573 g cm⁻³, μ = 1.242 mm⁻¹; 1450 Reflexe mit *F* > 4*σ*(*F*), *R* = 0.043, *R*_w = 0.044. - **4** · H₂O (193 K): C₁₂H₂₄N₂O₃S₂Zn, *M* = 373.8, monokline Kristalle, Raumgruppe *P2*₁*c*, *a* = 12.479(4), *b* = 9.322(3), *c* = 13.702(5) Å, β = 106.35(3) $^\circ$, *V* = 1530 Å³, *Z* = 4, ρ = 1.623 g cm⁻³, μ = 1.913 mm⁻¹; 1941 Reflexe mit *F* > 4*σ*(*F*), *R* = 0.043, *R*_w = 0.063. Bei beiden Strukturen wurden die Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome idealisiert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden mit der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und nicht verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB3-03 Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [13] Die Spektrensimulation wurde mit dem Programm XPOW für paramagnetische Verbindungen mit *S* = 1/2 durchgeführt [14a]. Die neueste Version ist in [14b] angegeben.
- [14] a) R. L. Belford, M. J. Nilges, *Computer Simulation of Powder Spectra EPR Symposium*, 21st Rocky Mountain Conference, Denver, CO, August 1979; b) E. P. Duliba, Ph.D. Thesis, University of Illinois, **1983**.
- [15] S. A. Jacobs, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1195.
- [16] F. V. Lovecchio, E. S. Gore, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3109.

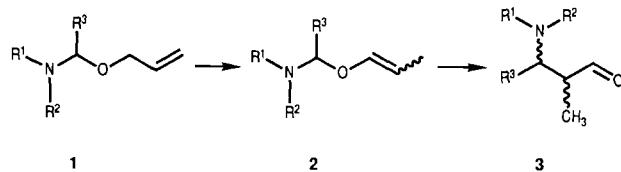
Eine diastereoselektive Synthese von β -(*N*-Acylamino)aldehyden durch Umlagerung von *N*,*O*-Vinylacetalen**

Von *Herbert Frauenrath**, *Thomas Arenz*, *Gerhard Raabe* und *Martin Zorn*

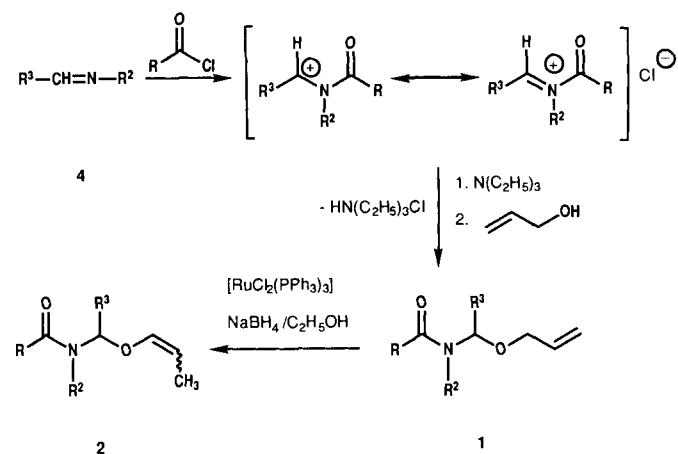
Professor Hermann Stetter zum 75. Geburtstag gewidmet

Chirale Carbonylverbindungen mit einem Stickstoffsubstituenten in β -Stellung sind wichtige Bausteine oder Zwischenstufen für Synthesen von Wirkstoffen wie β -Lactamen. Der in der Regel notwendige stereoselektive Aufbau gelingt durch Mannich-Reaktion, konjugierte Addition von Aminen an α , β -ungesättigte Carbonylverbindungen sowie durch Addition von Enolaten oder Allylmetallverbindungen an Imine^[1-6]. Allerdings ist es mit diesen Methoden nicht möglich, sämtliche Zielstrukturen zu erreichen. Wir berichten nun über eine neue Synthese, die mit hoher *syn*-Selektivität und in wenigen Schritten zu chiralen β -(*N*-Acylamino)aldehyden führt.

Bei der säurekatalysierten Umlagerung von *N*,*O*-Acetalen **2** bilden *N,N*-dialkylierte *N*,*O*-Allylacetale **1** (*R*¹, *R*² = Alkyl) bereits unter den Bedingungen der Isomerisierung zu **2** Aminomethylbutadiene, wobei vermutlich Mannich-Produkte **3** als Zwischenstufe entstehen^[7]. Dagegen erweisen sich *N,N*-diacylierte *N*,*O*-Acetalen **2** (*R*¹, *R*² = RCO) gegenüber einer säurekatalysierten Umlagerung als stabil^[8]. So mit sollten monoacylierte Verbindungen **2** (*R*¹ = RCO, *R*² = Alkyl) als Edukte mittlerer Reaktivität zur stereoselektiven Synthese von β -(*N*-Acylamino)aldehyden geeignet sein.



Die Verbindungen **1a-e** (Tabelle 1) sind nach Böhme et al.^[9] durch Acylierung von Schiff-Basen **4** und anschließende Alkoholyse mit Allylalkohol in einer Eintopfsynthese in guten Ausbeuten zugänglich. Die Isomerisierung zu **2a-e**



[*] Prof. Dr. H. Frauenrath, Dipl.-Chem. T. Arenz, Dr. G. Raabe, Dipl.-Chem. M. Zorn

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.