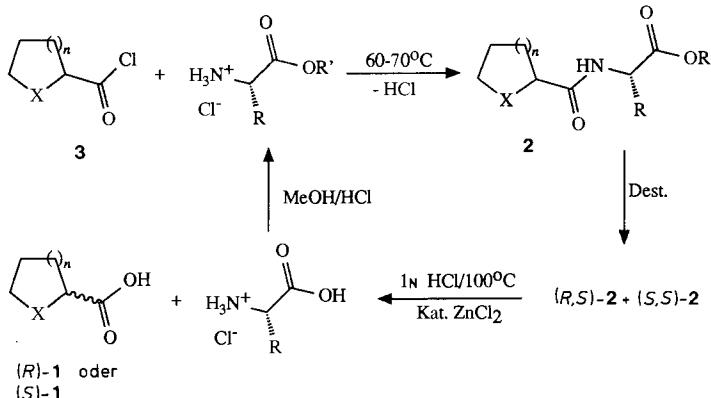


getrennt (Tabelle 1). Aus den beiden Fraktionen „(R,S)“ und „(S,S)“ wurden dann durch saure Hydrolyse die beiden Enantiomere von **1a** ohne Verlust an optischer Reinheit freigesetzt. (S)-Valin kann ebenfalls weitgehend racemisierungsfrei (*ee* > 96.6 %) zurückgewonnen werden. Die hier beschriebene Trennung ist einfach und liefert beide Enantiomere in hohen Ausbeuten und in hoher optischer Reinheit. Im Labor können in einem Ansatz bequem Mengen zwischen 0.5 und 1 kg hergestellt werden.



Schema 1.

Wie Tabelle 1 zeigt, können anstelle von (S)-Valin auch (S)-Alanin oder (S)-Leucin in Form ihrer Methyl- oder Ethylester verwendet werden. Außer den bereits in optisch aktiver Form bekannten heterocyclischen Carbonsäuren **1a–e** kann auch die bislang nicht in optisch aktiver Form zugängliche 2-Tetrahydrothiopyrancarbonsäure **1d** (X = S, n = 2) nach diesem Verfahren gewonnen werden. Natürlich läßt sich die optische Reinheit bei der destillativen Diastereomerentrennung durch Vergrößerung des Rücklaufverhältnisses oder Erhöhung der Bodenzahl noch weiter steigern. Eine grobe Abschätzung des jeweils erforderlichen Aufwands ist mit Hilfe der Unterschiede in den GC-Retentionszeiten möglich.

Im Gegensatz zu den voranstehend beschriebenen Amiden zeigen diastereomere Ester aus heterocyclischen Carbonsäuren und verschiedenen optisch aktiven Alkoholen^[9] nur geringfügige Siedepunktsunterschiede von weniger als 1 K. Dies verdeutlicht, daß man wie bei der Racematspaltung durch Kristallisation letztendlich ausprobieren muß, welche Derivate für eine destillative Trennung geeignet sind. Im Gegensatz zur Racemattrennung über Kristallisation läßt sich diese Entscheidung bei der hier vorgestellten Destillationsmethode jedoch sehr rasch und zuverlässig über eine einfache GC-Messung treffen, da die Unterschiede in den Retentionszeiten der Diastereomere ein brauchbares Maß für die Siedepunktsunterschiede sind.

Experimentelles

Heterocyclische Carbonsäureamide **2**: Zu einer Suspension von 0.98 mol (S)-2-Aminocarbonsäureesterhydrochlorid [10] in 350 mL Toluol werden bei 50–70 °C 0.89 mol heterocyclisches Carbonsäurechlorid **3** (aus den Carbonsäuren **1a**, **1b** [4a], **1c** [11] oder **1d** [12] durch Umsetzung mit Thionylchlorid erhalten) unter Rühren zugetropft. Man röhrt in diesem Temperaturbereich bis zum Ende der HCl-Entwicklung weiter (ca. 20 h). Anschließend wird mit wenig Wasser ausgeschüttelt und destilliert. Repräsentative Ausbeuten: **2a** 94 %, **2a**“ 87 %, **2b** 79 %, **2c** 80 %, **2d** 73 %. Die erhaltenen Diastereomerengruppen werden durch Destillation getrennt, siehe Tabelle 1.

(R)-**1a**: 100 g (0.437 mol) (R,S)-**2a** mit einem Diastereomerengruppenverhältnis (R,S):(S,S) = 98.7:1.3 werden in 400 mL 1 N HCl bei 100 °C unter Zusatz von ca. 3 g (22 mmol) ZnCl₂ ca. 4 d gerührt. Die Reaktionslösung wird eingedampft und der Rückstand mit Methyl-*tert*-butylether (MTBE) digeriert. Die filtrierte MTBE-Phase wird fraktionierend destilliert. Man erhält 36 g (78%) (R)-**1a** mit

K_p = 83 °C/0.3 Torr (Lit. [10] K_p = 97–100 °C/1.05 Torr); [α]_D²⁷ = +33.3 (c = 1.23, CHCl₃; Lit. [1]: –30.1 (c = 1.21, CHCl₃) für das (S)-Enantiomer), [α]_D²³ = +33.5, [α]_D²⁷ = +35.1 (c = 1.07, CHCl₃; Lit. [1]: +30.4 (c = 1.01, CHCl₃)). Zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses wird die Substanz mit LiAlH₄ zum Tetrahydrosulfurylalkohol reduziert und dieser gaschromatographisch [13] untersucht. Es ergibt sich R:S = 98.7:1.3. Der Filterrückstand der MTBE-Phase, der aus (S)-Valinhydrochlorid besteht, wird im Vakuum getrocknet und wiegt dann 43 g (70%). Die optische Reinheit des zurückgewonnenen Valins wird nach Umsetzung mit Methanol/HCl und mit Trifluoresigsäureanhydrid gaschromatographisch auf Chiral-XE-60-S-Val bestimmt. Es ergibt sich S:R = 98.3:1.7.

Eingegangen am 12. Dezember 1992 [Z 5750]

- [1] P. C. Bélanger, H. W. R. Williams, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1383–1386.
- [2] O. Červinka, O. Bajanzulyn, A. Fábryová, A. Šačkus, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 404–407.
- [3] H. Nodaira, O. Osada, M. Kondo, A. Takebayashi, JP-P01 216962, **1989**, *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 158 037h.
- [4] a) G. Claeson, H.-G. Jonsson, *Ark. Kemi* **1967**, *26*, 247–257; b) G. Stork, A. F. Kreft III, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3851–3853.
- [5] a) H. Merz, K. Stockhaus, H. Wick, *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 844–846; b) V. Valenta, J. Holubek, E. Svátek, V. Müller, M. Vlková, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1987**, *52*, 2534–2544.
- [6] Übersichtsartikel: a) D. Descours, D. Festal, J. M. Leger, A. Carpy, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1757–1763; b) Z. L. Chang, J. F. Bauer, *Anal. Profiles Drug Subst.* **1991**, *20*, 693–727; c) S. Titmarsh, J. P. Monk, *Drugs* **1987**, *33*, 461–477.
- [7] W. Hemmerling, H.-R. Dübel, C. Escher, G. Illian, Y. Inoguchi, I. Müller, M. Murakami, D. Ohlendorf, R. Wingen (Hoechst AG) DE-A 3827 600, **1990**, *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, P 106 578m.
- [8] Es wurde (S)-Valin der Fa. Degussa verwendet. Die optische Reinheit des Methylesters wurde nach Überführung in das Trifluoracetat gaschromatographisch [13] bestimmt.
- [9] Untersucht wurden 2-Tetrahydrofurancarbonsäuremethylester, -bornylester, -fenchylester, 2-butylester und mehrere (S)-Milchsäureester.
- [10] a) K. Freudenberg, W. Kuhn, I. Burmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 2380–2390; b) R. Schwyzer, B. Iselin, H. Kappeler, B. Riniker, W. Rittel, H. Zuber, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 1272.
- [11] D. J. Pasto, M. P. Serve, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1515–1521.
- [12] a) D. M. Roush, E. M. Prie, L. K. Templeton, D. H. Templeton, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2971–2981; b) G. B. Brown, C. W. H. Partridge, *ibid.* **1944**, *66*, 839; c) H. T. Clarke, E. R. Taylor, *Organic Syntheses. Collective Volume I*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1941**, S. 115–116.
- [13] Chiral-XE-60-S-Val, 50 m Quarzkapillare (Fa. Chrompak, München).

Hypothetische Kohlenstoffmodifikationen mit Zeolith-analogen Strukturen**

Von Reinhard Nesper*, Karlheinz Vogel und Peter E. Blöchl*

Professor Hartmut Bärnighausen
zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine große Zahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten ist durch die Entdeckung der Fullerene, insbesondere von C₆₀, in den letzten Jahren stimuliert worden^[1, 2]. Zunehmende Aufmerksamkeit fand dabei die Möglichkeit, auf diesem Weg exotische Kohlenstoffmodifikationen mit ungewöhnlichen und zum Teil überraschenden Eigenschaften erzeugen zu können. Neueste Studien haben sich weitgehend auf Graphit-ähnliche Materialien wie Fullerene, graphitische mikrotubuläre Systeme und Netze mit negativer

[*] Prof. Dr. R. Nesper, Dr. K. Vogel
Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/252-8935

Dr. P. Blöchl
IBM Research Division, Forschungslaboratorium Zürich
Säumerstrasse 4, CH-8803 Rüschlikon (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Gaußscher Krümmung, d. h. auf Strukturen aus sp^2 -C-Atomen, konzentriert^[3–8].

Überraschend ist, daß trotz des enorm gestiegenen Interesses an Kohlenstoffformen nur wenige neue Arbeiten zu Modifikationen mit sp^3 -C-Atomen erschienen sind^[9], obwohl bei diesen die strukturelle Vielfalt ähnlich groß sein sollte wie bei denen mit sp^2 -C-Atomen. Die Stabilität der C-C-Einfachbindung wird eindrucksvoll durch den Diamant bestätigt, in dem die Bindungsenergie nur 0.02 eV pro Atom über der von Graphit liegt. Auch ist hinreichend bekannt, welch komplexe Strukturchemie Substanzen mit tetraedrischen Baueinheiten wie die Elemente der Gruppe 14 (C, Si, Ge, Sn, Pb) sowie die Verbindungen H_2O und SiO_2 aufweisen. Die Existenz von amorphem Kohlenstoff und amorphem Silicium sowie von kristallinen und glasartigen Silikaten sei ein Hinweis auf die enorme strukturelle Variabilität und kinetische Stabilität der Arrangements solcher Baugruppen.

Wir haben deshalb mögliche geordnete Kohlenstoffmodifikationen mit sp^3 -C-Atomen untersucht, für die es bereits strukturelle Vorbilder in der Natur gibt, nämlich bei den Zeolithen^[10]. Diese Verbindungen haben Gerüststrukturen, die aus vierfach gebundenen $MO_{4/2}$ -Einheiten gebildet werden ($M = Si, Al$ etc.). Ersetzt man formal jede $MO_{4/2}$ -Gruppe durch ein Kohlenstoffatom und skaliert die Abstände in geeigneter Weise neu, so erhält man die gewünschten Modellstrukturen. Ausgehend von allen bekannten Zeolithstrukturen^[10] haben wir diejenigen ausgeschlossen, bei denen die Ersetzung zu Drei- und Vierringen führt. Es verblieben sechs Modellstrukturen für die weiteren Untersuchungen.

Die energetische Stabilität dieser sechs hypothetischen Kohlenstoffallotrope wurde anhand berechneter Elektronenstrukturen untersucht. Wir verwendeten die ab-initio-Moleküldynamikmethode nach Car und Parrinello^[11], welche auf der Näherung der lokalen Dichte (LDA^[12]) basiert, kombiniert mit der Projector-Augmented-(Plane-)Wave(PAW)-Methode, die kürzlich von einem von uns (P. E. B.) entwickelt wurde^[20]. Die PAW-Methode überwindet die wohlbekannten Probleme bei der Anwendung der Pseudopotentialmethode auf Elemente der ersten Periode und auf Übergangselemente durch Verwendung eines Basissatzes aus ebenen Wellen, welche innerhalb der Atomkugeln mit Hilfe atomarer Partialwellen verändert werden. Sie wurde auf einige Systeme wie kleine und große Moleküle, Oberflächen^[13] und hier nun Feststoffsysteme angewendet. Die Genauigkeit der PAW-Methode ist vergleichbar mit der bester Pseudopotentialrechnungen und mit der der Linear-Augmented-Plane-Wave-Methode. Das Car-Parrinello-Versfahren ermöglicht eine freie Strukturoptimierung ohne Symmetrie- oder anderweitige Einschränkungen.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen haben wir augmentierte ebene Wellen bis zu einer kinetischen Energie von 25 Ry (1 Ry = 13.605804 eV) verwendet. Eine Erweiterung auf 35 Ry lieferte die gleichen Resultate. Unseren Berechnungen liegen Superzellen zugrunde, für die das Produkt

aus der Zahl der Atome und der Zahl der reziproken Gitterpunkte k etwa 100 ergibt ($92 \leq N(\text{Atome}) \times N(k\text{-Punkte}) \leq 136$). Tabelle 1 enthält berechnete Energien für die von Zeolithstrukturen abgeleiteten Kohlenstoffmodifikationen.

Die Energie-Volumen-Abhängigkeit ist in Abbildung 1 dargestellt. Außer einer (C_{FER}) sind alle untersuchten Strukturen – zum Teil sogar deutlich – stabiler als C_{60} , das nach LDA^[6] und experimentellen Untersuchungen^[14] um 0.42 bzw. 0.38 eV weniger stabil ist als Diamant. C_{MEP} und C_{MTN} haben sogar die niedrigsten Energien, die bisher für irgendeine Kohlenstoffmodifikation außer Graphit und Diamant berechnet wurden^[3–7]. In der folgenden Diskussion werden wir uns auf diese beiden Formen konzentrieren.

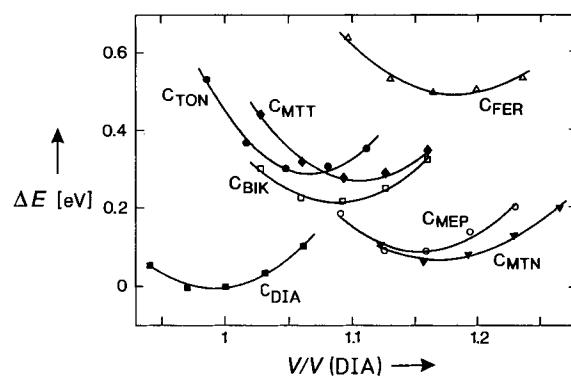


Abb. 1. Energie-Volumen-Diagramm hypothetischer Kohlenstoffmodifikationen. Energiedifferenzen und Volumina sind jeweils auf ein C-Atom bezogen; $V(DIA)$ ist das Volumen von Diamant.

C_{MEP} und C_{MTN} haben die lange bekannte Clathrat-I- bzw. Clathrat-II-Struktur (Abb. 2 bzw. 3), die auch bei anderen isoelektronischen Verbindungen wie $[As_8Ge_{38}]I_8$ ^[15], $[Ge_{46-x}I_x]I_8$ mit $x = 8/3$ ^[16] und $Na_x[Si_{136}]$ ^[17] mit $3 \leq x \leq 11$ auftreten^[*].



Abb. 2. Struktur von C_{MEP} , die aus der Clathrat-I-Struktur abgeleitet ist (violett: C_{20} -Pentagondodekaeder, orange: C_{24} -Käfige).

Tabelle 1. Hypothetische Kohlenstoffmodifikationen. Die Kolumnen enthalten die Kurzbezeichnung, den Strukturtyp, die Energiedifferenz ΔE [eV] an Kohäsionsenergie pro Atom relativ zu Diamant und den LDA-Bandabstand E_G [eV].

Modifikation	Strukturtyp	ΔE	E_G
C_{DIA}	Diamant	0.00	4.21
C_{MTN}	Zeolith ZSM-39	0.07	3.26
C_{MEP}	Melanophlogit	0.09	3.96
C_{BIK}	Bikitait	0.21	3.14
C_{MTT}	Zeolith ZSM-23	0.27	3.68
C_{TON}	Zeolith Theta-1	0.34	3.28
C_{FER}	Ferrierit	0.49	2.50

Beide Strukturen entstehen durch raumfüllende Flächenverknüpfung von Fullerene-analogen Käfigen mit zwölf Fünf- und keinem, zwei oder vier Sechsringen. Es ist interessant, daß trotz der unterschiedlichen chemischen Bindungen (sp^2 -/ sp^3 -Hybridisierung) in Fullereren bzw. C_{MEP} und C_{MTN} ähnliche

[*] Gerüstatome in eckigen Klammern; die Gegenionen I^- und Na^+ besetzen die Hohlräume der Strukturen.

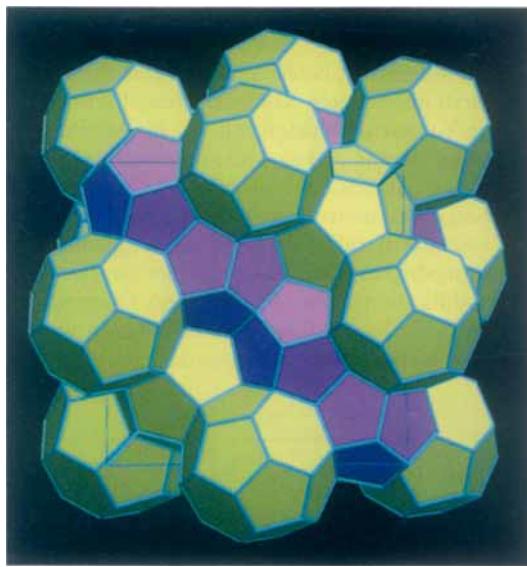


Abb. 3. Struktur von C_{MTN} , die aus der Clathrat-II-Struktur abgeleitet ist. Die großen C_{28} -Käfige bilden eine Super-Diamantstruktur (gelbgrün) und die C_{20} -Pentagondodekaeder bilden Super-Tetraeder (violett).

che strukturelle Muster auftreten. In den letzteren polymeren Formen wirkt der geringe Unterschied der Bindungswinkel von Fünfring und Tetraeder (108 bzw. 109.47°) stabilisierend. Eine ideale Struktur aus sp^3 -C-Atomen könnte also ausschließlich aus flächenverknüpften Pentagondodekaedern bestehen, mit denen man jedoch keine unendlich ausgedehnte Kristallstruktur aufbauen kann. Deshalb sind Sechsringe nötig, obwohl diese eine größere Ringspannung aufweisen. Mit diesem Bauprinzip, nämlich flächenverknüpften Fülle- ren-ähnlichen Käfigen, ist es möglich, eine große Klasse polymorpher Festkörper aufzubauen. Wir erwarten für diese eine ähnliche energetische Stabilität wie für die von uns untersuchten Strukturen. Strukturen aus flächenverknüpften Pentagondodekaedern wurden erst kürzlich von Guo et al. für Übergangsmetall-Kohlenstoff-Cluster vorgeschlagen^[18]. C_{MEP} und C_{MTN} können folgerichtig als mögliche Kristallstrukturen für solche Cluster verstanden werden (vgl. Abb. 2 und 3).

Sowohl für C_{MEP} als auch C_{MTN} berechnet man eine große elektronische Bandlücke, welche aber um 6 bzw. 23% kleiner ist als die von Diamant. (Da die Lokale-Dichte-Näherung im Prinzip keine Vorhersage von Anregungsenergien macht, sollte man diese Zahlen *cum grano salis* betrachten. Trends jedoch werden üblicherweise korrekt wiedergegeben.) Die hypothetischen neuen Kohlenstoffmodifikationen haben eine Reihe interessanter Charakteristika. So könnten die relativ großen Käfige mit Fremdatomen dotiert werden, um die elektronischen und optischen Eigenschaften selektiv zu verändern. Die kürzesten Abstände, ausgehend von den Käfigzentren, sind 207 und 255 pm für C_{MTN} sowie 215 und 233 pm für C_{MEP} – die erste Angabe bezieht sich jeweils auf das Pentagondodekaeder –, aber nur 153 pm für die Lücke in Diamant. Die mittleren Atomvolumina sind etwa 15% größer als bei C_{DIA} , aber noch wesentlich kleiner als bei Graphit (153%) und festem C_{60} (205%).

Wir erwarten eine relativ große mechanische Stabilität für C_{MEP} und C_{MTN} wegen des geringen Energieunterschieds zu Diamant, der großen Aktivierungsenergie für das Brechen der C-C-Bindungen und der dreidimensionalen Verknüpfung der Atome. Zur Zeit wird untersucht, ob solche Kohlenstoffformen z.B. beim Krätschmer-Prozeß^[21] entstehen können. Auch erste Hochdruckexperimente sind bereits durchgeführt worden^[19]. Eine alternative Synthesemethode könnte ein

epitaktisches Aufwachsen auf Carbidprodukte sein, die nach Guo et al.^[18] hergestellt wurden.

Eingegangen am 19. Mai 1992,
veränderte Fassung am 1. Februar 1993 [Z 5361]

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. F. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [3] T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter, V. Elser, *Nature* **1992**, *355*, 333.
- [4] V. Vanderbilt, J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 511.
- [5] M. O'Keeffe, G. B. Adams, O. F. Sankey, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 2325.
- [6] G. B. Adams, O. F. Sankey, J. B. Page, M. O'Keeffe, D. A. Drabold, *Science* **1992**, *256*, 1792.
- [7] S. J. Townsend, T. J. Lenosky, D. A. Muller, C. S. Nichols, V. Elser, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 921.
- [8] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579.
- [9] R. L. Johnston, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 810; R. Biswas, R. M. Martin, R. J. Needs, O. H. Nielsen, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 9559; *ibid.* **1984**, *30*, 3210; M. T. Yin, *ibid.* **1984**, *30*, 1773.
- [10] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths, London, 1987. Wir verwenden für die Kohlenstoffmodifikationen die Kurzbezeichnungen C_{ABC} , wobei ABC die zugrundeliegende Zeolithstruktur angibt.
- [11] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- [12] Wir haben die Ergebnisse von D. M. Ceperley und B. J. Alder (*Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566) für das homogene Elektronengas nach J. P. Perdew und A. Zunger (*Phys. Rev. B* **1981**, *10*, 5048) parametrisiert.
- [13] A. J. Fisher, P. E. Blöchl, *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht.
- [14] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63.
- [15] H. Menke, H. G. von Schnerring, *Naturwissenschaften* **1972**, *59*, 420.
- [16] R. Nesper, J. Curda, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 350.
- [17] C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1965**, *260*, 4764; *J. Solid State Chem.* **1970**, *2*, 570.
- [18] B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Castleman, *Science* **1992**, *255*, 1411; B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzzia, A. W. Castleman, *ibid.* **1992**, *256*, 515; S. Wei, B. C. Guo, J. Purnell, S. Buzzia, A. W. Castleman, *ibid.* **1992**, *256*, 818.
- [19] M. Wörle, K. Syassen, R. Nesper, unveröffentlicht.
- [20] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, eingereicht.

Synthese und ab-initio-Strukturbestimmung von $Zn_4O(BO_3)_2$, einem mikroporösen Zinkoborat aus „kondensierten“ Dreiring- und Fünfring-Baueinheiten**

Von William T. A. Harrison*, Thurman E. Gier und Galen D. Stucky

Zeolith-Molekularsieben mit Bor anstelle von Aluminium und/oder Silicium gilt schon seit längerer Zeit beträchtliches Interesse^[1–3]. Ein vollständiger Ersatz beider Elemente gelang nur in wenigen Fällen, beispielsweise in „Boralith“ $Zn_4O(BO_3)_2$ ^[4], einem direkten topologischen Analogon zu einem Alumosilikat mit einem Sodalith-Gitter wie $Na_4OH(AlSiO_4)_3$ ^[5]. In der Regel jedoch war es bisher nur möglich, geringe Mengen an Boratomen, die üblicherweise Aluminiumatome ersetzen, in Alumosilikat-Molekularsiebe einzubauen, obwohl die damit verbundenen Auswirkungen

[*] Dr. W. T. A. Harrison
Department of Chemistry
University of Houston, Houston, TX 77204-5641 (USA)
Telefax: Int. +713/743-2787

Dr. T. E. Gier, Prof. Dr. G. D. Stucky
Department of Chemistry
University of California, Santa Barbara, CA 93106-9510 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Office of Naval Research und von der National Science Foundation gefördert (Grant Nr. DMR 9208511). Dr. V. I. Srdanov (University of California, Santa Barbara) führte die Messungen zur nichtlinearen optischen Aktivität durch.