

Schnelle Diffusion von Wasser in einem käfigartigen Kristallgitter: β -Cyclodextrin-dodecahydrat**

Thomas Steiner, Aida M. Moreira da Silva, José J. C. Teixeira-Dias, Jörn Müller und Wolfram Saenger*

Kristallines β -Cyclodextrin-dodecahydrat (β -CD \cdot 12H₂O) ist ein gutes Modellsystem zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken und von Wasserclustern^[1–6]. Die β -CD-Moleküle bilden molekulare Käfige, in denen sich sieben eingeschlossene Wassermoleküle mit Sprungraten von 10^{10} – 10^{11} s^{–1} über elf Positionen statistisch und dynamisch verteilen^[4–6]. Diese Käfige sind nicht miteinander verbunden, so daß man nur langsame (oder gar keine) Diffusion von Kristallwasser durch das ganze Gitter erwartet (weitere Strukturinformationen siehe Lit. [7]). Erst kürzlich wurde von uns beschrieben, daß sich der Wassergehalt von β -CD-Hydrat Feuchtigkeitsschwankungen in der Atmosphäre innerhalb weniger Minuten anpaßt^[8]. Dies erfordert Austausch von Wassermolekülen mit der Umgebung und Diffusion innerhalb der Kristalle mit einer Geschwindigkeit, die etwa ein Tausendstel von der in reinem Wasser beträgt^[9], obwohl die Kristallstruktur dicht gepackt ist (Abb. 1, siehe auch die Legende). Diese rasche Diffusion durch den ganzen Kristall muß mit Strukturfluktuationen der β -CD-Moleküle zusammenhängen, die geeignete Diffusionswege temporär öffnen. Diese bisher un-

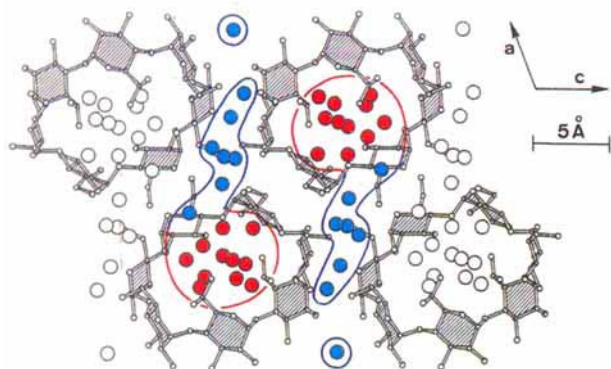


Abb. 1. Kristallstruktur von β -CD \cdot 12H₂O in einer Projektion entlang der monoklinen *b*-Achse (mit Koordinaten aus [3]). Die elf partiell besetzten Wasserlagen im molekularen Innenraum von β -CD sind rot gezeichnet und die acht Wasserlagen zwischen den β -CD-Molekülen blau. Rote und blaue Umhüllungskurven zeigen die „Oberfläche“ der Wasseranordnung. Die β -CD-Pyranoseringe sind schraffiert. Der Wassercluster im β -CD-Käfig ist mit einer Wasserkette zwischen den β -CD-Molekülen verbunden, aber weder diese Kette noch die Käfige sind zwischen benachbarten asymmetrischen Einheiten verbunden. Außerdem enthält jede asymmetrische Einheit ein von allen anderen isoliertes Wassermolekül, das nur mit C-OH-Gruppen Wasserstoffbrücken bildet.

[*] Prof. Dr. W. Saenger, Dr. T. Steiner
Institut für Kristallographie der Freien Universität
Takustraße 6, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-6702
A. M. Moreira da Silva, M. Sc.
Polytechnical Institute, School of Agriculture, Coimbra (Portugal)
Prof. Dr. J. J. C. Teixeira-Dias
Molecular Physical Chemistry, University of Coimbra (Portugal)
Prof. Dr. J. Müller
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sa 196/25-1), vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (322-inida-dr) und von der Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (Lisboa) gefördert. T. S. ist abgeordnet vom Max-Delbrück-Centrum für Molekulare Medizin, Forschungsgruppe Kristallographie, Robert-Rössle-Straße 10, D-13122 Berlin.

verstandenen Vorgänge untersuchten wir mit einer Kombination von H₂O/D₂O- und H₂¹⁶O/H₂¹⁸O-Austauschexperimenten.

Wenn β -CD \cdot 12H₂O-Kristalle einer Atmosphäre ausgesetzt werden, die D₂O oder H₂¹⁸O enthält, dann diffundieren diese „Marker“ in die Probe hinein, was Raman-spektroskopisch und massenspektrometrisch verfolgt werden kann. Im ersten Experiment wurde mikrokristallines β -CD-Hydrat^[10] bei Raumtemperatur der Atmosphäre über D₂O ausgesetzt, ohne Kontakt mit der Flüssigkeit zu haben. Nach definierten Zeiten wurden Proben entnommen, schnell in Glaskapillaren versiegelt und die Raman-Spektren aufgenommen^[11]. Für O-H und O-D sind die Banden der Streckfrequenzen zwar breit, sie liegen aber getrennt vom übrigen Spektrum^[12], ν_{OH} bei 3400 cm^{–1} und ν_{OD} bei 2500 cm^{–1}. Aus den relativen Intensitäten von ν_{OH} und ν_{OD} kann das O-H/O-D-Verhältnis in der Probe ermittelt werden. Eine typische Serie von Spektren ist in Abbildung 2 gezeigt: die

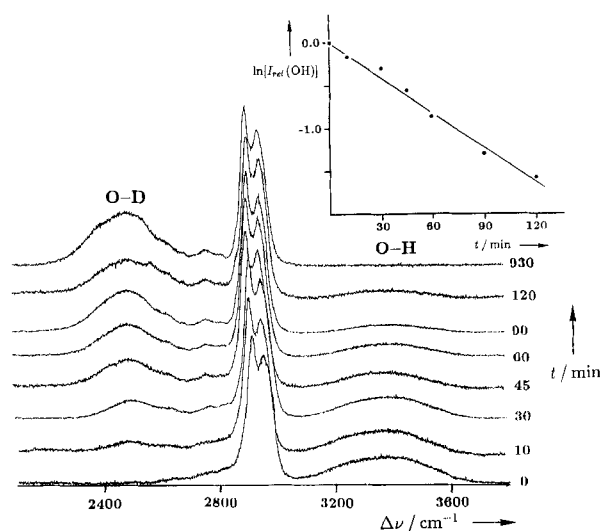


Abb. 2. H(O) → D(O)-Austausch. β -CD \cdot 12H₂O wurde für definierte Zeiten der Atmosphäre über D₂O ausgesetzt, dann wurde das Raman-Spektrum aufgenommen. Typische Spektrenserie von käuflichem hydratisiertem β -CD [10]. Probenmenge \approx 20 mg, nur der relevante Spektralbereich 2300–3700 cm^{–1} ist gezeigt (zentrales Maximum: ν_{CH}). Die relative Intensität der ν_{OH} -Bande nimmt auf einer halblogarithmischen Skala linear ab.

H(O)-Konzentration fällt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung exponentiell ab mit $c_{\text{H}} = c_{\text{H},0} e^{-kt}$, wie aus dem linearen Verhalten in der halblogarithmischen Auftragung in Abbildung 2 (Einschub) ersichtlich ist. Nach wenigen Stunden ist kein^[13] H(O) mehr in der Probe enthalten. Diese Kinetik ist bei Proben verschiedenen Ursprungs und bei verschiedenem Versuchsaufbau immer gleich. Dabei ist die makroskopische Reaktionskonstante k keine absolute Größe: Wegen kürzerer Diffusionswege ist der Austausch in kleinen Proben schneller als in großen (in Abb. 2: $k = 1.4 \times 10^{-2}$ min^{–1}, d. h. 50% Austausch innerhalb 50 min). Wenn D₂O-Cyclodextrin der Atmosphäre über H₂O ausgesetzt wird, ist der Rückaustausch ebenso schnell und vollständig.

Dieses Experiment zeigt, daß D-Atome in die Probe hineinwandern (und H hinaus), nicht aber, wie dies geschieht: Der Transport könnte durch Diffusion intakter Wassermoleküle, aber auch durch Ketten von Protonenübertragungen geschehen. Dies wurde in einem komplementären Experiment geklärt, in dem kristallines β -CD \cdot 12H₂¹⁶O der Atmosphäre über H₂¹⁸O^[14] ausgesetzt wurde. Nach definierten Zeiten wurden kleine Proben in ein Massenspektrometer^[15] gebracht und lang-

sam auf 110 °C geheizt, um das Kristallwasser auszutreiben. Die Intensitäten der Massensignale m/z 18 für H_2^{16}O und m/z 20 für H_2^{18}O wurden registriert, bis alles Wasser aus der Probe entfernt war. Nach Subtraktion des Untergrunds sind die integrierten Intensitäten dieser Signale ein Maß für den H_2^{16}O - und H_2^{18}O -Gehalt des ausgetriebenen Kristallwassers. Die Größe $I_{18}/(I_{18} + I_{20})$, die den prozentualen Anteil H_2^{18}O beschreibt, fällt exponentiell mit zunehmender Expositionszeit (Abb. 3).

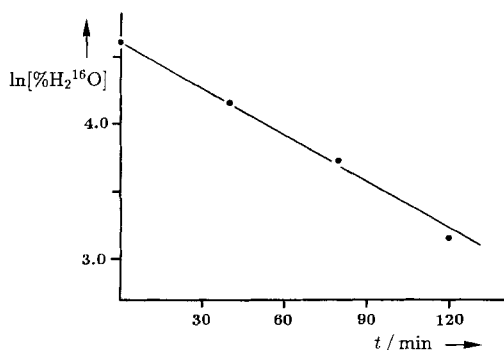


Abb. 3. $\text{H}_2^{16}\text{O} \rightarrow \text{H}_2^{18}\text{O}$ -Austausch. β -CD \cdot $12\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Proben wurden der Atmosphäre über H_2^{18}O ausgesetzt, und nach bestimmten Zeiten wurde der prozentuale Anteil von H_2^{18}O im Kristallwasser massenspektrometrisch bestimmt. Um den exponentiellen Abfall zu zeigen, wird der Anteil H_2^{18}O auf einer halblogarithmischen Skala aufgetragen.

Dies bedeutet, daß H_2^{16}O tatsächlich durch H_2^{18}O aus der Atmosphäre ersetzt wird. Für Proben vergleichbarer Dimensionen ist der Austausch ähnlich schnell wie im H/D-Austauschexperiment (Abb. 3: $k = 1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, also 50% Austausch innerhalb von 60 min). Dabei ist der Austausch ebenfalls (beinahe^[16]) vollständig, betrifft also *alle* Wasserlagen im Kristall.

Aus den ähnlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von D- und ^{18}O -Markern folgt, daß intakte Wassermoleküle durch das Kristallgitter wandern. Obwohl keine durchgehenden Kanäle zur Verfügung stehen, werden dabei makroskopische Wege von $\approx 0.1 \text{ mm}$ in Minuten zurückgelegt. Dies stünde im Widerspruch zur Kristallstruktur, wenn man die β -CD-Moleküle als starr betrachtet. Tatsächlich ist aber aus den kristallographischen Temperaturfaktoren^[2] und aus einer Moleküldynamiksimulation^[4] bekannt, daß die C- und vor allem die O-Atome in β -CD-Hydrat mit Amplituden von 0.4 \AA schwingen. Diese Fluktuationen reichen offensichtlich aus, um kurzzeitig Diffusionspfade zu öffnen, so daß sich Wassermoleküle schnell zwischen den benachbarten Kristalleinheiten bewegen können.

Im H/D-Austauschexperiment wird also D von kompletten Wassermolekülen über „lange“^[17] Strecken transportiert. Im lokalen Maßstab wird D in Transferprozessen auch an Hydroxygruppen abgegeben. Die Beobachtung, daß der H/D-Austausch vollständig ist, hat zwei wichtige Konsequenzen: 1) Kein H(O)-Atom im Kristall ist in einer „permanenten“ O-H \cdots O-Wasserstoffbrücke fixiert, und 2) da auch alle für Wassermoleküle nicht zugänglichen C-OH-Gruppen betroffen sind, muß es lokale Ketten von H/D-Übertragungen zwischen Hydroxygruppen geben. In diese sind *alle* 21 O-H-Gruppen des β -CD-Moleküls eingebunden, auch diejenigen, die in der Neutronenbeugungsuntersuchung^[2] geordnet erschienen. Dies bedeutet, daß in kristallinem β -CD \cdot $12\text{H}_2\text{O}$ ständig ein interner Transfer von Wassermolekülen und Protonen stattfindet.

Die beschriebenen dynamischen Prozesse sind zweifellos mit der strukturellen Fehlordnung von Hydroxygruppen und Was-

sermolekülen^[2] verbunden. In kristallinem α -CD \cdot $6\text{H}_2\text{O}$, in dem H_2O und C-OH wohlgeordnet sind^[18], ist der H/D-Austausch um mehrere Größenordnungen langsamer.

Eingegangen am 27. Februar 1995 [Z 7741]

Stichworte: Cyclodextrine · Diffusion · H/D-Austausch · Festkörperstrukturen · Raman-Spektroskopie

- [1] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991.
- [2] C. Betzel, W. Saenger, B. E. Hingerty, G. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7545–7557.
- [3] T. Steiner, G. Koellner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5122–5128.
- [4] J. E. H. Koehler, W. Saenger, W. F. van Gunsteren, *Eur. Biophys. J.* **1987**, *15*, 211–222; *ibid.* **1988**, *16*, 153–168.
- [5] T. Steiner, W. Saenger, R. E. Lechner, *Mol. Phys.* **1991**, *72*, 1211–1232.
- [6] M. G. Usha, R. J. Wittebort, *J. Mol. Biol.* **1989**, *208*, 669–678; M. G. Usha, R. J. Wittebort, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1541–1548.
- [7] β -CD ist ein makrocyclisches Oligosaccharid aus sieben α (1–4) verknüpften D-Glucopyranose-Einheiten. Aus wäßriger Lösung kristallisiert es als β -CD \cdot $12\text{H}_2\text{O}$, Raumgruppe $P2_1$. Röntgen- [3] und Neutronenbeugungsuntersuchungen [2] zeigen, daß alle zwölf H_2O -Moleküle mehr oder weniger fehlgeordnet sind. Etwa sieben H_2O -Moleküle sind im β -CD-Innenraum auf elf teilweise besetzte Lagen verteilt; die restlichen fünf H_2O -Moleküle füllen, auf acht Lagen verteilt, Zwischenräume aus. Die β -CD-Moleküle sind in einem Fischgrätmuster gepackt, wodurch die H_2O -Moleküle in benachbarten Kristalleinheiten voneinander getrennt sind [3]. Das β -CD-Molekül trägt 21 O-H-Gruppen, von denen nur fünf geordnete H-Positionen haben, während 16 dynamische Orientierungsfehlordnung aufweisen („Flip-flop“-Unordnung [2]). Von diesen 16 fehlgeordneten O-H-Gruppen bilden vier nur mit anderen O-H-Gruppen Wasserstoffbrücken und sind daher für Wassermoleküle nicht direkt zugänglich.
- [8] Der Wassergehalt variiert kontinuierlich von $12.3\text{H}_2\text{O}$ pro β -CD bei 100% Luftfeuchtigkeit (und für Kristalle unter Mutterlauge). $\approx 11.6\text{H}_2\text{O}$ pro β -CD bei $\approx 60\%$ und $\approx 9.4\text{H}_2\text{O}$ pro β -CD bei 15% Luftfeuchtigkeit. Dies betrifft die H_2O -Moleküle im β -CD-Käfig stärker als die in den Zwischengitterplätzen. Käufliches β -CD-Hydrat hat ähnliche Wassergehalte. Völlige Entwässerung (etwa über Trocknungsmitteln) führt zum Zusammenbruch der Kristallstruktur; die erhaltene Substanz nimmt aber an feuchter Atmosphäre wieder etwa $12\text{H}_2\text{O}$ pro β -CD auf und zeigt im Röntgenstrahl diffuse Beugungsmuster, hat also noch Reste kristalliner Ordnung (Y. Nakai, K. Yamamoto, K. Terada, A. Kajiyama, I. Sasaki, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 2178–2182).
- [9] Der Wasserverlust an Atmosphäre wurde für einen β -CD \cdot $12\text{H}_2\text{O}$ -Kristall von $0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ röntgenographisch beobachtet. Er folgte e^{-kt} mit $k = 0.33 \text{ min}^{-1}$, und war nach $\approx 15 \text{ min}$ abgeschlossen [3]. Daraus kann grob vereinfachend eine isotrope Diffusionskonstante abgeschätzt werden: Bei isotroper Diffusion ist der in der Zeit t zurückgelegte mittlere quadratische Weg $\langle r^2 \rangle = 6Dt$. Im obigen Experiment müssen die meisten Wassermoleküle Wege von $\approx 0.1 \text{ mm}$ innerhalb $t < 10 \text{ min}$ zurückgelegt haben, was eine Diffusionskonstante $D \approx 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erfordert (D in reinem Wasser: $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [19]).
- [10] Proben für Raman-Spektroskopie: a) käufliches β -CD (Wacker-Chemie, München), durch Kontakt mit feuchter Atmosphäre voll hydratisiert. b) Gemahlene β -CD \cdot $12\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle, aus wäßriger Lösung gewachsen.
- [11] Jobin-Yvon-T64000-Raman-Spektrometer (mit Software zur Bestimmung von integrierten relativen Intensitäten der Banden), Coherent-Innova 300-05-Ar⁺-Laser, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$, 100 mW an der Probe, Standardfehler der gemessenen Wellenzahlen $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$. Proben in Kapillaren mit 0.8 mm Innendurchmesser versiegelt.
- [12] O. Egyed, *Vib. Spectrosc.* **1990**, *1*, 225–227.
- [13] In Abbildung 2 entspricht die ν_{OH} -Bande bei $t = 0 \text{ min}$ etwa 45 H(O)-Atomen pro β -CD (21 C-OH, $12\text{H}_2\text{O}$). Die integrierte Intensität der ν_{OH} -Bande bei 120 min entspricht noch 9.0 ± 1.0 H(O)-Atomen pro β -CD (= 80% Austausch), und das bei 3400 cm^{-1} flache Spektrum bei 930 min ist mit höchstens 1.0H(O) pro β -CD vereinbar.
- [14] H_2^{18}O von Isotec Inc., Miamisburg (Ohio), Reinheit mit 97 Atom-% angegeben.
- [15] Varian-MAT-311A-Massenspektrometer, modifiziert von AMD Intectra, Kratos DS90 Datensystem, EI (70 eV), Ionenbeschleunigungsspannung 5 kV ; Direkteinlaß, Heizgeschwindigkeit $\approx 5^\circ \text{ min}^{-1}$. Während des Probentransfers in das Spektrometer (1–2 min) ist geringer Rückaustausch mit atmosphärischem H_2^{16}O unvermeidbar. Untergrundintensität durch Kontamination von Probenbehälter und Spektrometer mit H_2^{16}O kann ebenfalls nicht vollständig vermieden werden.

- [16] Die Probe mit der längsten Expositionszeit (8 d) enthält immer noch etwa $\approx 10\%$ H_2^{16}O (also nur 90% H_2^{18}O). Für das Wasserreservoir unter der Probe wurde ein H_2^{16}O -Gehalt von $\approx 8\%$ bestimmt. Da sich die $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verhältnisse von Wasserreservoir und Probe kaum unterschieden, ist der tatsächliche Austausch in der Probe höher als 90% .
- [17] Dies bedeutet, daß ein Wassermolekül zwischen zwei H-(oder D-)Transferprozessen eine große Anzahl von Diffusionsprüngen durchführt. Die dabei zurückgelegte Wegstrecke ist groß gegen die Sprungweite, muß aber noch nicht „makroskopisch“ sein. Es ist vielmehr anzunehmen, daß ein Wassermolekül auf seiner Reise von der Kristalloberfläche ins Innere viele H-(oder D-)Transferprozesse erfährt.
- [18] P. C. Manor, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3630–3639.
- [19] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Clarendon, Oxford, 1969.

Kristallographischer Nachweis der Cyclohexatrien-Struktur von Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol: Bindungslängenalternanz nach Widerlegung der Mills-Nixon-Theorie**

Hans-Beat Bürgi*, Kim K. Baldrige, Kenneth Hardcastle, Natia L. Frank, Peter Gantzel, Jay S. Siegel* und Joseph Ziller

Seit mehr als 60 Jahren schreiben Chemiker Bindungslängenalternanz in benzoiden Verbindungen dem Mills-Nixon-Effekt zu^[1]. Ursprünglich war diese Theorie ein Versuch, die beobachtete Regioselektivität der elektrophilen Substitution an Tetralin und Indan strukturell zu erklären. Mills und Nixon gründeten ihren Vorschlag auf das inkorrekte Oszillationsmodell für Benzol von Kekulé, wonach zwei Cyclohexatriene mit D_{3h} -Symmetrie im Gleichgewicht vorliegen, das durch geeignete Substituenten auf eine Seite gezogen werden kann. Da die Bindungslängen und -winkel in diesem Modell durch van't Hoff-Tetraeder vorgegeben sind und die Ringspannung durch die Theorie von Baeyer beschrieben wird^[2], ergeben sich aus dem Mills-Nixon-Postulat starke Implikationen für die Struktur. Besonders für Indan und verwandte anellierte Benzolderivate wurden cyclohexatrienartige Strukturen vorhergesagt, in denen Doppelbindungen an den zum Fünfring exocyclischen Positionen vorliegen; allerdings gab es damals keine experimentellen Strukturdaten zur Stützung dieser Spekulationen.

[*] Prof. Dr. H.-B. Bürgi
Laboratorium für Chemische und Mineralogische Kristallographie
der Universität
CH-3012 Bern (Schweiz)

Prof. J. S. Siegel, N. L. Frank, P. Gantzel
Department of Chemistry, University of California-San Diego
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)
Telefax: Int. + 619/534-5383

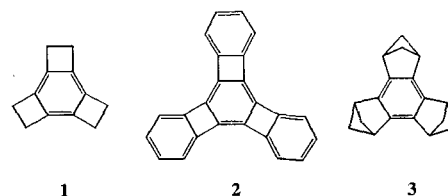
K. K. Baldrige
San Diego Supercomputer Center, San Diego, CA (USA)

Dr. K. Hardcastle
Department of Chemistry, California State University-Northridge
Northridge, CA (USA)

Prof. Dr. J. Ziller
Department of Chemistry, University of California-Irvine
Irvine, CA (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (CHE9307582; ASC-8902827), die Alfred P. Sloan Foundation (J. S. S.) und den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (H. B. B.) sowie das San Diego Supercomputer Center (Rechenzeit am Supercomputer) unterstützt.

Wegen der falschen Voraussetzungen des Postulats ist es nicht richtig, Bindungsalternanzen in benzoiden Verbindungen im Sinne der Theorie von Mills und Nixon zu interpretieren. Trotzdem hat die Vorstellung von Bindungslängenänderungen in Benzol, die durch Winkelspannungen verursacht werden, auch ohne experimentelle Befunde nach wie vor Bestand^[3]. Semiempirische Studien^[4] und Rechnungen mit minimalen Basissätzen^[5] ergaben, daß Bindungslängenalternanzen bei trisaniellierten Benzolen verbreitet sind, wobei die exocyclischen Bindungswinkel signifikant und für Tris(cyclobuteno)benzol **1** sogar extrem von 120° abweichen. Die experimentellen Strukturbestimmungen von gespannten monocyclisch anellierten Benzolen wie **1**^[6] lieferten allerdings keinen Beweis für diesen Effekt. Tatsächlich ist eine signifikante Bindungslängenalternanz in benzoiden Verbindungen bislang nicht experimentell dokumentiert^[9], wenn man von Verbindungen wie Starphenylen **2**^[7] absieht, wo starke π -Effekte eine Rolle spielen^[8]. Ab-initio-Rechnungen auf dem Hartree-Fock-6-31G(D)- oder einem höheren Niveau ergaben für Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol **3** eine einzigartig star-



ke Bindungslängenalternanz^[10]. Die vorliegende Kristallstrukturuntersuchung von **3** ist mit diesen Rechnungen in Einklang und deutet auf einen „Bicyclen-Spannungseffekt“ hin, der eindeutig nicht auf den Mills-Nixon-Effekt zurückgeführt werden kann.

Die Wittig-Trimerisierung von 2-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en lieferte **3** in schlechter Ausbeute, aber isolierbarer Menge. Einkristalle von **3** wurden durch langsame Verdunstung bei Raumtemperatur aus Benzol gezüchtet^[11]. Das Kristallgitter ist aus translationssymmetrischen Molekülschichten aufgebaut. Die Stapelung der Schichten führt allerdings zu Abweichungen von der Translationssymmetrie und somit zu einer Ordnungs/Fehlordnung-Kristallstruktur (OD-Struktur)^[12]. Daher können zwar die Molekülstruktur von **3** und die Beziehungen zwischen nächsten Nachbarn aus den Beugungsdaten bestimmt werden, nicht aber die Kristallpackung als Ganzes.

3 ist der erste einkernige, benzoide Kohlenwasserstoff mit echter Cyclohexatrienstruktur. Der innere Ring ist planar, und alle inneren Winkel betragen 120° (Abb. 1); dennoch unterscheiden sich die beiden nichtäquivalenten Bindungen im Benzolring um 0.089 \AA ($1.438(5) - 1.349(6) \text{ \AA}$). Diese Längen entsprechen Pauling-Bindungsordnungen von 1.86 und

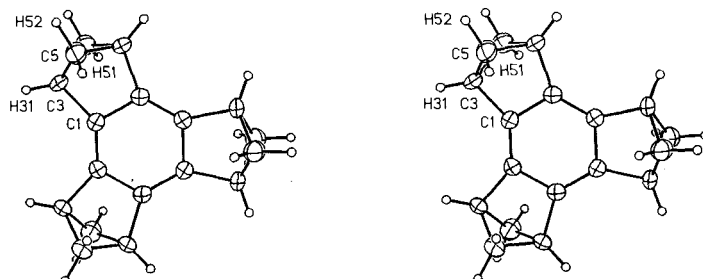


Abb. 1. Stereoansicht von **3** entlang der dreizähligen Symmetrieachse.