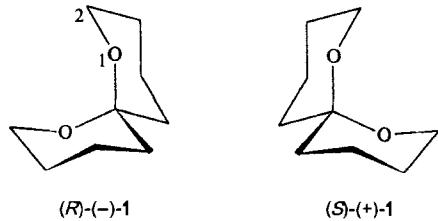


YBaMn₂O₅ ist ein ferrimagnetisches Manganoxid mit einer schichtartigen Perowskitstruktur. Der schichtförmige Aufbau resultiert aus Sauerstoff-Fehlstellen in der Yttriumebene (blau), wodurch die Koordinationszahl der Yttrium-Ionen auf 8 sinkt, während Ba (grün) eine typische, zwölffach koordinierte Perowskit-Gitterposition besetzt. Mehr über Struktur und magnetisches Verhalten dieser Verbindung auf S. 2634 ff.

**Chirale Erkennung von
(R)-(-)-1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan durch
Hexakis(2,3,6-tri-O-methyl)- α -cyclodextrin****

Konstantina Yannakopoulou, Dimitris Mentzasos,
Irene M. Mavridis* und Konstantina Dandika

In allen biologischen Systemen spielt die chirale Erkennung eine wichtige Rolle, und um ihre Funktionsweise zu verstehen, wurden bereits viele Wirt-Gast-Modellverbindungen untersucht. Cyclodextreine sind chirale Wirtmoleküle^[1], die Gastmoleküle in Abhängigkeit von deren Chiralität einlagern^[1b, c]. Diesen Effekt nutzt man in der Gas- und Flüssigkeitschromatographie, um Enantiomere zu trennen^[2]. Auch NMR-spektroskopisch kann man durch Zugabe von Cyclodextrinen zwischen Enantiomeren in Lösung unterscheiden, da sich durch die selektive Einlagerung Diastereomere bilden^[2e, 3]. Bei der Kristallisation von Cyclodextrin-Einlagerungskomplexen aus Lösungen von Racematen ist im Kristall Röntgenstrukturanalysen zufolge ein Enantiomer-Wirt-Komplex angereichert^[4]. Obwohl Cyclodextreine die Chiralität ihrer Gäste erkennen können, wurden bis jetzt keine verlässlichen Regeln zur Voraussage aufgestellt. Mit dem Modell von Armstrong et al.^[5] kann man zwar in einigen Fällen die beobachtete Enantioselektivität erklären^[6], in anderen jedoch nicht^[4c, 7]. Wir untersuchten die enantioselektive Komplexierung von 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan **1**, dem Hauptbestandteil des Geschlechts-



pheromons des weiblichen Olivenschädlings *Bactrocera oleae* (Oliven-Fliege) und anderer *Bactrocera*-Arten^[8], durch Cyclodextreine. Die natürliche Verbindung **1**, die aus den Drüsen der Insekten isoliert wurde, liegt als Racemat vor. Das synthetische (\pm)-**1**^[9] weist dieselbe biologische Aktivität wie der natürliche Extrakt auf. Entomologischen Studien zufolge beeinflusst jedoch jedes Enantiomer das Verhalten der männlichen und weiblichen Tiere auf eine andere Art^[10]. Die absolute Konfiguration der reinen Enantiomere wurde durch mehrstufige, enantioselektive Synthesen von (R)-(-)-**1** und (S)-(+)**1** ermittelt^[11]. Hier berichten wir nun, daß sich (R)-**1** durch einfaches Komplexieren mit Hexakis(2,3,6-tri-O-methyl)- α -cyclodextrin (TM α CD) vom (S)-Enantiomer trennen läßt, wie kristallstrukturanalytisch^[12] und NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte.

[*] Dr. I. M. Mavridis, Dr. K. Yannakopoulou, K. Dandika
Institute of Physical Chemistry

National Center for Scientific Research „Demokritos“
Aghia Paraskevi 15310, Athen (Griechenland)
Telefax: Int. + 1/651-1766
E-mail: mavridi@cyclades.nrcps.ariadne-t.gr

Prof. Dr. D. Mentzasos
Physics Laboratory
Agricultural University of Athens (Griechenland)

[**] K. Y., I. M. M. und K. D. danken der EU für Unterstützung (VALUE CTT 472).

Der Komplex fiel aus einer wäßrigen Lösung äquimolarer Mengen TM α CD und (\pm)-**1** aus. Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und heftig mit *n*-Pentan gerührt (das TM α CD aus der wäßrigen Phase wurde wiedergewonnen). Die organische Phase war farblos, und ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren enthielten die Signale von **1**. Der Drehwert der Lösung betrug $[\alpha]_D^{21} = -115$ mit $c = 0.172$ in *n*-Pentan (vergleiche Literaturwert^[11b] von (R)-**1**: $[\alpha]_D^{21} = -121$ mit $c = 1.84$ in *n*-Pentan)^[13]. Den an einer mit chiralem Heptakis(2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin (TM β CD) beschichteten Kapillarsäure^[14] aufgenommenen Gaschromatogrammen zufolge war mit bemerkenswerter Selektivität nur ein Enantiomer eingelagert worden: Das Racemat ergab zwei Signale, das extrahierte Spiroacetal hingegen nur eins. Die Flüssigkeit wurde außerdem ¹³C-NMR-spektroskopisch in D₂O in Gegenwart von zwei Äquivalenten α -Cyclodextrin als chiralem, solvatisierendem Reagens untersucht^[15a]. Dabei fand man für C2 nur ein Signal, das vermutlich von (R)-**1** stammt, während im Spektrum des Racemats zwei enthalten waren (Abb. 1). Das ausgezeichnete Signal-

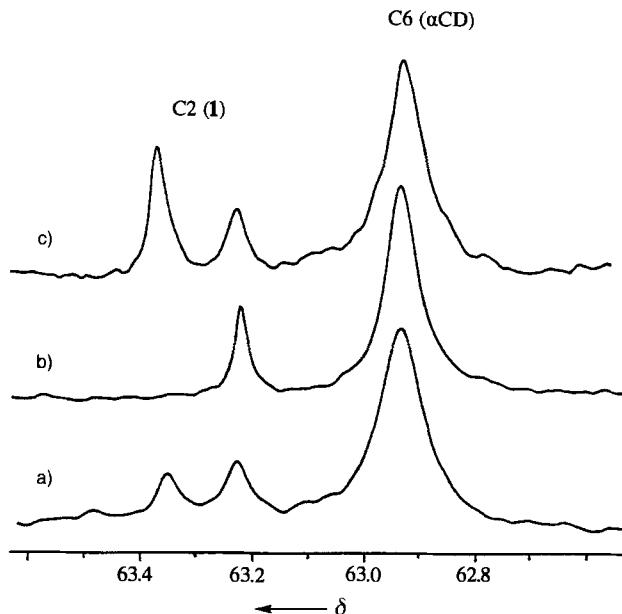


Abb. 1. Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan **1** in D₂O in Gegenwart eines zweifachen Überschusses von α -Cyclodextrin bei 298 K (Standardexperiment, Relaxationsverzögerung = 1 s): a) Racemat; b) reines (R)-**1**; c) angereichertes (S)-Enantiomer.

Rausch-Verhältnis wies auf eine hohenantioselektive Einlagerung hin. Wie eine ¹³C-NMR-Titrationstudie von (\pm)-**1** in wäßriger Lösung mit TM α CD zeigte, handelt es sich beim Übergang des Gastmoleküls vom freien in den komplexierten Zustand und umgekehrt um einen schnellen Prozeß auf der NMR-Zeitskala. In einem INVGATE-Entkopplungsexperiment^[16] lieferten die racemischen Gastmoleküle zwei gleich intensive ¹³C-NMR-Signale für C2. Unter den Bedingungen des schnellen Austauschs konnte also keine bevorzugte Einlagerung von (R)-**1** in TM α CD beobachtet werden. Das Enantiomerenverhältnis glich dem zu Beginn der Messung. Die C2-Signale des Racemats unterschieden sich in ihrer chemischen Verschiebung in Gegenwart von α -Cyclodextrin wesentlich stärker als bei Anwesenheit von TM α CD.

Der TM α CD-(R)-**1**-Komplex ist in wäßriger Lösung stabil, denn das ¹³C-NMR-Spektrum enthielt auch nach einigen Tagen keine zusätzlichen Signale, die auf eine Racemisierung hinge-

deutet hätten. Der Komplex läßt sich in hohen Ausbeuten erhalten, die den theoretisch möglichen Wert von 50 % übersteigen, da sich in Lösung das (*S*)- in das (*R*)-Enantiomer umwandelt (Deracemisierung). Die Konzentration der Reaktanten wurde allmählich von 20 mM auf 80 mM erhöht, um die Ausbeuten an (*R*)-**1** zu steigern. Das Maximum (77 %) erzielte man bei einer Konzentration von 80 mM nach 48 h bei Raumtemperatur. In der wässrigen Lösung stehen die beiden Enantiomere miteinander im Gleichgewicht, vermutlich über eine offene Form, während im Niederschlag einzige und allein (*R*)-**1** vorliegt. Um auszuschließen, daß die Enantioselektivität von TM α CD gegenüber (*R*)-**1** auf den unterschiedlichen Löslichkeiten der diastereomeren Komplexe TM α CD-(*R*)-**1** und TM α CD-(*S*)-**1** beruht, bestimmten wir die Bindungskonstanten $K_{(R)}$ und $K_{(S)}$. Es gelang uns, durch Reaktion von TM β CD mit (\pm)-**1** einen (*S*)-**1**-angereicherten Komplex herzustellen. Der Extrakt enthielt ^{13}C -NMR-Spektren zufolge mindestens 80 % des (*S*)-Enantiomers. Wenige Tage nach der Zugabe eines Äquivalents TM α CD in D₂O trat eine Racemisierung ein, ohne daß sich ein Niederschlag bildete, und das ^{13}C -NMR-Spektrum glich dem des racemischen **1**. Demzufolge ist das (*R*)-Enantiomer stabiler. Die Bindungskonstante^[15b] von (*R*)-**1** beträgt ungefähr 6800 M⁻¹ und ist größer als die des (*S*)-angereicherten **1** (ca. 4000 M⁻¹). Der zweite Wert kann jedoch nur als Anhaltspunkt dienen, da die Probe nicht enantiomerenrein war. Demnach ist (*R*)-**1** in Gegenwart von TM α CD sehr stabil, während sich (*S*)-**1** in sein Enantiomer umlagert, das einen viel stabileren Komplex bildet. Die Untersuchungen wurden mit klaren Lösungen durchgeführt, um Einflüsse durch Löslichkeitseffekte auszuschließen. Den Ergebnissen zufolge wird in wässriger Lösung mit außergewöhnlicher Enantioselektivität (*R*)-**1** eingelagert, so daß dieses als Komplex mit TM α CD ausgefällt werden kann.

Tatsächlich findet man im Komplex laut Kristallstrukturanalyse^[12] nur (*R*)-**1**. Versuche, die Struktur mit komplexiertem (*S*)-**1** oder einer Mischung aus komplexiertem (*R*)-**1** und (*S*)-**1** zu verfeinern, schlugen fehl. Der Komplex befindet sich auf einer zweizähligen Achse und (*R*)-**1** an der „sekundären Seite“ von TM α CD und ist dabei im Kristall statistisch fehlgeordnet. Nur zwei der primären Methoxygruppen von TM α CD (C63-O63 und das entsprechende symmetrische Gegenüber) weisen vom Hohlraum weg, die restlichen sind ins Innere gerichtet und versperren so den Zugang von der „primären Seite“ (Abb. 2). Geht man von van-der-Waals-Abständen aus, bleibt dadurch wenig Platz für das Gastmolekül, und nur ein Teil von (*R*)-**1** ragt in den Hohlraum hinein (Abb. 3). Die Temperaturfaktoren der Gastatome sind annähernd so groß wie die der Wirtatome, was bei Cyclodextrinen eher selten ist und für einen „guten Sitz“ (tight fit) des Gastmoleküls spricht. Tatsächlich ist die Geometrie von TM α CD im Komplex etwas verzerrt, so daß das Gastmolekül besser paßt^[17]. Die sechs Glucosidsauerstoffatome bilden ein verzerrtes Sechseck (Abb. 2). Die Neigung der Glucoseeinheiten relativ zur Molekülachse ist sehr ungleichmäßig. Dies und die Orientierung der Methoxygruppen führen zu vielen van-der-Waals-Kontakten zwischen den Gastatomen (ausgenommen C6) und den Atomen der Methoxygruppen des Wirtmoleküls und benachbarter Cyclodextrine. Die Abstände betragen zwischen 3.29 und 4.04 Å. Die kürzesten sind die zwischen O1 und O7 von (*R*)-**1** und der Methoxygruppe C83 und dem symmetriekäquivalenten Pendant (3.29 bzw. 3.31 Å). Es handelt sich dabei um C-H ··· O-Wechselwirkungen zu den Ethersauerstoffatomen. Bemerkenswert ist, daß den meisten anderen Kontakten ähnliche Wechselwirkungen zugrunde liegen; diese treten in vielen Kohlenhydratkristallen auf^[18]. Die chirale Erkennung von (*S*)-**1** durch ein modifiziertes β -Cyclodextrin wurde kürzlich der Asymmetrie des ungewöhnlich sub-

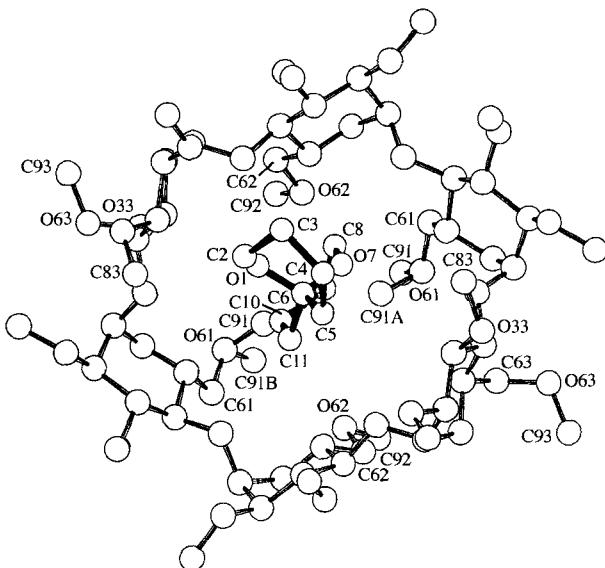


Abb. 2. Struktur des TM α CD-(*R*)-**1**-Komplexes im Kristall (ORTEP); Blick in Richtung der sekundären Hydroxygruppen von TM α CD. Die Methoxygruppen O61-C91 und O62-C92 verschließen den Hohlraum auf der primären Seite und O33-C83 wechselwirken zusammen mit seinem symmetriekäquivalenten Pendant im Hohlraum mit O1 und O7 der eingelagerten Verbindung.

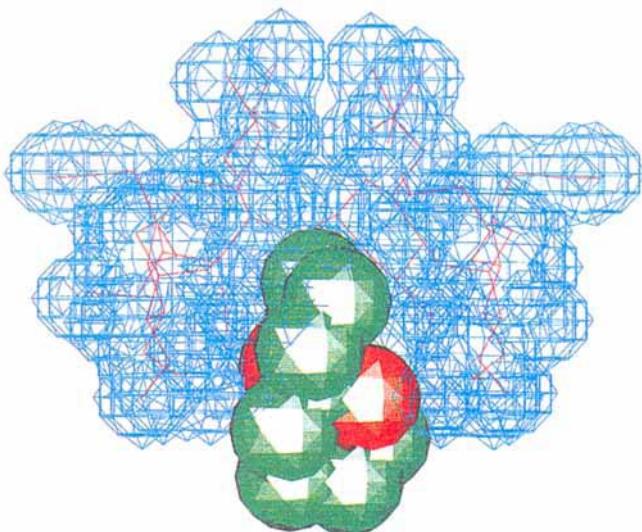


Abb. 3. Passung („Fitting“) des TM α CD-(*R*)-**1**-Komplexes. Die van-der-Waals-Dichten, die für das Wirtmolekül berechnet wurden, zeigen den freien Platz für das Gastmolekül (CPK-Modell, Radius 1.5 Å, O1, O7 in rot). Die vorderen Atome des Cyclodextrins wurden zur besseren Übersicht weggelassen [19].

stituierten Wirtmoleküls zugeschrieben^[4c]. Im vorliegenden Fall konnte gezeigt werden, daß ein symmetrisch substituiertes α -Cyclodextrin ausreichend flexibel ist, um seine Struktur an das Gastmolekül anzupassen. Die NMR-spektroskopisch ermittelte Struktur des TM α CD-**1**-Komplexes in Lösung^[15b] ähnelt der Kristallstruktur insofern, als nur ein Ring der Spiroverbindung eingeschlossen ist.

Die Einlagerung verläuft enantioselektiv, wie spektroskopisch an Lösungen und röntgenstrukturanalytisch an Kristallen gezeigt werden konnte. Die Kristallstruktur des Komplexes weist auf eine gute Passung zwischen Wirt und Gast hin, die nicht auf den üblichen Wasserstoffbrückenbindungen beruht und die die Enantioselektivität zu bedingen scheint. Außerdem konnten wir zeigen, daß (*R*)-**1** in großem Maßstab ganz einfach

vom Enantiomer getrennt werden kann, wobei sich das Ausgangsmaterial ($\text{TM}\alpha\text{CD}$) sogar wiedergewinnen lässt. Überdies eignet sich $\text{TM}\alpha\text{CD}$ zur Lagerung von (*R*)-1, da es dessen Racemisierung verhindert.

Eingegangen am 6. Mai 1996 [Z 9101]

Stichworte: Chirale Erkennung · Cyclodextrine · Enantiomerentrennung · Kristallisation

- [1] a) W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343–359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 344–362; b) F. Cramer, *ibid.* **1952**, *64*, 136; c) J. Knabe, N. S. Agarwal, *Dtsch. Apoth.-Ztg.* **1973**, *113*, 1449–1453.
- [2] a) V. Schurig, H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 939–956; b) S. Li, W. C. Purdy, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1457–1470; c) W. A. König in *New Trends in Cyclodextrins and Derivatives* (Hrsg.: D. Duchêne), Editions de Santé, **1991**, Kap. 16, S. 551–594; d) M. L. Hilton, D. W. Armstrong, *ibid.*, Kap. 15, S. 515–549; e) J. E. H. Köhler, M. Hohla, M. Richters, W. A. König, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 319–320.
- [3] a) A. F. Casey, A. D. Mercer, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 765–774; b) A. Botsi, K. Yannakopoulou, E. Hadjoudis, B. Perly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1085–1086; c) J. Klein, H. Hartenstein, D. Sicker, *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 727–731.
- [4] a) K. Harata, K. Uekama, M. Otagiri, F. Hirayama, *J. Incl. Phenom.* **1984**, *2*, 583–594; b) J. A. Hamilton, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5833–5841; c) N. Rysanek, G. Le Bas, F. Villain, G. Tsoucaris, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 1466–1471.
- [5] a) D. W. Armstrong, T. J. Ward, R. D. Armstrong, T. E. Beesley, *Science* **1986**, *232*, 1132–1135; b) J. I. Seeman, H. V. Secor, D. W. Armstrong, K. D. Timmons, T. J. Ward, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2120–2127.
- [6] a) K. B. Lipkowitz, S. Raghothama, J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1554–1562; b) M. V. Rekharsky, R. N. Goldberg, F. P. Schwarz, Y. B. Tewari, P. D. Ross, Y. Yamashoji, Y. Inoue, *ibid.* **1995**, *117*, 8830–8840.
- [7] a) K. Kano, K. Yoshiyasu, S. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1278–1279; b) K. Kano, M. Tashumi, S. Hashimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6579–6586.
- [8] a) B. E. Mazomenos, G. E. Haniotakis, *J. Chem. Ecol.* **1985**, *11*, 397–405; b) M. T. Fletcher, W. Kitching, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 789–828, zit. Lit.
- [9] F. Perron, K. F. Alibizati, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1617–1661.
- [10] G. Haniotakis, W. Francke, K. Mori, H. Redlich, V. Schurig, *J. Chem. Ecol.* **1986**, *12*, 1559–1568.
- [11] a) H. Redlich, W. Francke, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 519–520; b) K. Mori, H. Watanabe, K. Yanagi, M. Minobe, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3663–3672; c) M. Fletcher, M. F. Jacobs, W. Kitching, S. Krohn, R. A. I. Drew, G. E. Haniotakis, W. Francke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1457–1459.
- [12] Kristallographische Daten: $C_{27}H_{48}O_{15} \cdot 0.5C_6H_{16}O_2 \cdot 3H_2O$, $M_r = 728.82$, $C22_1$, $a = 24.0021(17)$, $b = 14.8120(13)$, $c = 21.7916(18)$ Å, $V = 7747$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.277$ g cm⁻³, $R = 0.0828$ für 1540 einzelne beobachtete Reflexe mit $F_o \geq 4.0\sigma(F)$. Die vollständigen Strukturdaten werden separat veröffentlicht (in Vorbereitung).
- [13] Die geringe Abweichung des Drehwertes vom Literaturwert ist auf Spuren von $\text{TM}\alpha\text{CD}$ ($[\alpha]^{D}_{25} = 140$) zurückzuführen, die (*R*)-1 anhaften und nicht vollständig entfernt werden konnten.
- [14] Säule: R1-βDEX_m (30 m, 0.32 ID, Restek Corporation); isotherm, 70 °C; Trägergas: Helium; Retentionszeiten: $Rt_{(s)} = 19.33$ s, $Rt_{(R)} = 19.74$ s, Auflösung 0.6; wir danken Herrn A. Ortiz, Dr. V. Roussis und Dr. V. Mazomenos für die GC-Analyse.
- [15] a) A. Botsi, Dissertation, Universität Athen, **1994**; b) A. Botsi, K. Yannakopoulou, B. Perly, E. Hadjoudis, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4017–4023.
- [16] Dieses quantitative ¹³C-NMR-Experiment (inverse gated decoupling, INVGATE) wurde auf einem Bruker-AC-250-Spektrometer bei 298 K gemessen (Delay: 10 s; T_1 -Messungen von (\pm)-1 in wässriger Lösung ergaben eine maximale Relaxationszeit von 1.45 s für die protonierten Kohlenstoffatome).
- [17] K. Harata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 799–804.
- [18] T. Steiner, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10146–10154.
- [19] Moleküllmodellierprogramm „O“ von T. A. Jones, M. Kjelgaard, Version 5.9, 1993.

Ein ferrimagnetisches Manganoxid mit einer Perowskit-Schichtstruktur: YBaMn_2O_5 **

Jon P. Chapman, J. Paul Attfield*, Michele Molgg,
Chris M. Friend und Tim P. Beales*

Das Interesse an perowskitartigen $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ -Phasen (Ln = dreiwertiges Lanthanoid; A = Ca, Sr oder Ba) ist wieder angestiegen, nachdem das Phänomen des abnorm großen negativen magnetischen Widerstands (giant negative magnetoresistance, GMR) entdeckt wurde, das am Umwandlungspunkt zwischen den leitenden ferromagnetischen und den isolierenden paramagnetischen Zuständen auftritt^[1]. GMR trat sowohl in dünnen Filmen^[2] als auch in gesinterten polykristallinen Proben^[3] mit $x \approx 0.3$ auf; kürzlich wurde über anisotrope GMR-Phänomene in Schichtperowskiten vom Ruddlesden-Popper-Typ, $(\text{Ln}, \text{A})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2$), berichtet^[4]. Ähnliche Effekte wurden auch bei dem sauerstoffdezitären kubischen Pyrochlor $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7-\delta$ beobachtet^[5].

Die diesen Materialien gemeinsamen chemischen Merkmale sind die hochverknüpften Mn-O-Mn-Netzwerke mit ihren dreidimensionalen Mehrschichtstrukturen und mit einer mittleren Oxidationsstufe des Mangans zwischen +3 und +4, was lochdotiertem Mn^{III} entspricht. Die Lochdotierung unterdrückt die langreichweite kooperative Jahn-Teller-Verzerrung, die man in den Basisstrukturen der Mn^{III} -Verbindungen findet; sie sorgt durch einen Doppelauftauschmechanismus für das Auftreten einer ferromagnetischen leitenden Phase bei niedrigen Temperaturen^[6]. Somit ergeben sich einige Ähnlichkeiten zur Lochdotierung bei oxidischen Cu^{II} -Schichtperowskiten, die dort die Supraleitung ermöglichen^[7]. Die strukturellen Gemeinsamkeiten dieser beiden Substanzklassen legen nahe, daß möglicherweise neuartige Mn-Analoga der Hochtemperatursupraleiter vom Kupferoxid-Typ hergestellt werden können. Es gibt aber auch chemische Ähnlichkeiten: So bildet Cu^{II} viele Oxocarbonate mit Ba und Sr wie $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ ^[8], und auch über das Mn^{III} -Oxocarbonat $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{O}_{10}\text{CO}_3$ wurde kürzlich berichtet^[9]. Wir haben versucht, ein Mn-Analogon von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ herzustellen, bei dem die regelmäßige Anordnung der Y^{III} - und der Ba^{II} -Ionen zu einem Ordnen der Sauerstoffleerstellen und so zu anisotropen elektronischen Eigenschaften führen sollte^[10]. So haben wir die neue Phase YBaMn_2O_5 entdeckt.

Versuche, den Dreifach-Perowskiten „ $\text{YBa}_2\text{Mn}_3\text{O}_{9-x}$ “ durch Sintern von Mischungen aus $\text{BaMnO}_{3-\delta}$ und YMnO_3 bei 900 bis 1100 °C in verschiedenen Atmosphären herzustellen, waren nicht erfolgreich. Eine neue perowskitverwandte Phase wurde aber in Proben entdeckt, die unter reduzierenden Bedingungen behandelt wurden, z.B. durch Erhitzen auf 1000 °C in Argon, das weniger als 1 ppm O_2 enthielt. Diese Phase wurde als YBaMn_2O_5 identifiziert. Es ist schwierig, diese Doppel-Perowskitphase in reiner Form herzustellen. Dazu werden Reak-

[*] Dr. J. P. Attfield, J. P. Chapman

IRC in Superconductivity, University of Cambridge
Madingley Road, GB-Cambridge CB3 0HE (Großbritannien)
und
Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +1223/336-362;
E-mail: jpa14@cam.ac.uk

Dr. T. P. Beales, Dr. C. M. Friend, Dr. M. Molgg
BICC Cables Ltd., Superconductivity Group
Hedgeley Road, Hebburn, Tyne & Wear NE31 1XR (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von BICC Cables Ltd. und von der Europäischen Union (BREZ-CT93-3035) gefördert. Wir danken A. Tyler (IRC), Dr. G. Witschek (IRC) und Dr. L. Le Lay (BICC) für Hilfe bei den Messungen. J.P.C. dankt der BICC Cables Ltd. und dem UK Engineering and Physical Sciences Research Council für ein CASE-Stipendium.