

Abb. 2. Eine Projektion der Elementarzelle von **1** entlang $[100]$ zeigt die Schichtung „anorganischer“ und „organischer“ Baublöcke und die Verteilung der Wassermoleküle (kleine schwarze Kreise); die Kalium-Ionen sind hell-gestrichelt dargestellt; b_p und c_p bezeichnen die Projektionen von b bzw. c auf (100) .

Chemie als Bausteine mit hohem Informationsgehalt dar, die den gezielten Aufbau von Assoziaten durch paßgenaue Verknüpfung von Bindungsstellenmustern ermöglichen.^[14]

Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 1.32 g α -Cyclodextrin in 10 mL Wasser, 1.83 g $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und 4 mL 3 M KOH läßt man Ethanolämpfe eindiffundieren. Nach einigen Tagen bilden sich farblose Plättchen von **1**. Besser ausgebildete Kristallplatten werden erhalten, wenn die Lösung vor der Fällung mit Ethanol für 1 d auf 140°C erhitzt wird.

Eingegangen am 7. Oktober 1996 [Z 9628]

Stichworte: Biomineralisation • Cyclodextrine • Silicium • Supramolekulare Chemie

Weitreichende elektrostatische Effekte in der Synthese: dipolkontrollierte nucleophile Addition an ein Naphthochinonacetal – Modelluntersuchungen zur Darstellung von Diepoxin σ^{**}

Peter Wipf* und Jae-Kyu Jung

Die faciale Selektivität nucleophiler Additionen an Carbonylgruppen voraussagen und erklären zu können demonstriert die Stärke der mechanistischen Organischen Chemie. Grundlegend waren hier die Entwicklung der Cram-,^[1] Prelog-,^[2] und Cornforth-Regeln^[3] sowie der Felkin-Anh-^[4] und Cieplak-Modelle.^[5, 6] Zahlreiche damit verbundene theoretische Analysen wurden durch Computerstudien sterischer und hyperkonjugativer elektronischer Effekte ergänzt.^[7] In auffälligem Gegensatz dazu betonten andere Modelle, die elektrostatische Effekte berücksichtigen, zunehmend den Einfluß von Coulomb-Wechselwirkungen bei der π -facialen Stereoselektion.^[8] Wir haben vor kurzem das erste quantitative Modell zur Voraussage des Verhältnisses von α - zu β -facialem 1,2-Angriff auf Dienone **1** (Abb. 1) vorgestellt.^[9] Zwischen der Größe der mit schnellen

* Prof. Dr. P. Wipf, J.-K. Jung
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA, 15260 (USA)
Telefax: Int. + 412/624-0787

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert. Finanzielle Unterstützung wurde ferner von der A. P. Sloan Foundation und der Camille and Henry Dreyfus Foundation gewährt.

- [1] A. Dyer in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, 1994, S. 4364–4391; der Grundgedanke wird durch neuere Arbeiten modifiziert, in denen ein gemeinsames von Silicat, Wasser und Kationen aufgebautes Netzwerk gesehen wird [9].
- [2] a) S. Mann, C. C. Perry, *Ciba Found. Symp.* **1986**, 121, 40–58; b) A. G. Sangster, M. J. Hodson, *ibid.* **1986**, 121, 90–107; c) C. C. Perry in *Biomineralization, Chemical and Biochemical Perspectives* (Hrsg.: S. Mann, J. Webb, R. J. P. Williams), VCH, Weinheim, 1989, S. 223–256.
- [3] R. B. Frankel in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, 1994, S. 269–279.
- [4] L. Addadi, S. Weiner in *Biomineralization, Chemical and Biochemical Perspectives* (Hrsg.: S. Mann, J. Webb, R. J. P. Williams), VCH, Weinheim, 1989, S. 133–156.
- [5] $\text{K}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{30} \cdot 2\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{30} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 3880.446$, Kristallgröße $0.34 \times 0.23 \times 0.06$ mm, triklin, $P1$, $a = 14.779(2)$, $b = 21.620(3)$, $c = 25.680(4)$ Å, $\alpha = 98.413(12)$, $\beta = 91.097(12)$, $\gamma = 107.278(10)^\circ$, $V = 7734.1(18)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.6663(4)$ g cm⁻³, $T = 200$ K, Stoe-IPDS-Flächendetektor, MoK_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å), $\mu = 0.537$ mm⁻¹, 67835 hkl gemessen, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 45650 hkl unabh., Lp-Korrektur, $R_{\text{int}} = 0.0632$, keine Absorptionskorrektur, $\sigma(I)/I$ im Mittel 0.1130, 29953 hkl mit $I > 2\sigma(I)$, Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 (SHELXL), $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.1287 P)^2$, $3P = \max(F_o^2; 0 + 2F_c^2)$, abs. Strukturparameter nach H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876–881: $-0.04(4)$, H-Atome an C in berechneter Lage mit gemeinsamem U, 1910 Parameter, 3 geometrische Einschränkungen, $R1(2\sigma) = 0.0764$, $wR2 = 0.2159$, $S = 0.991$,

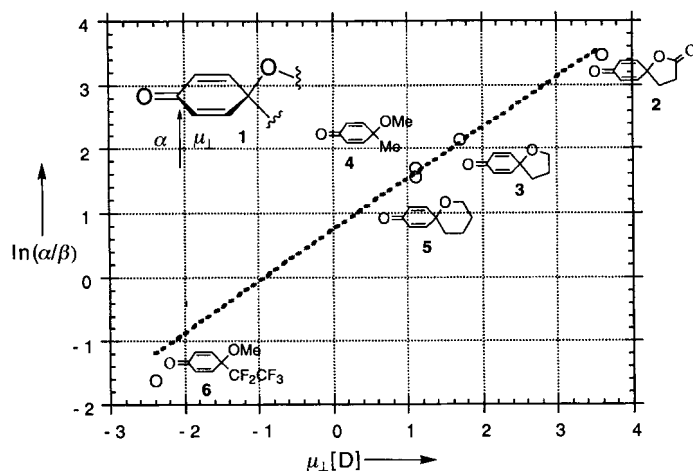
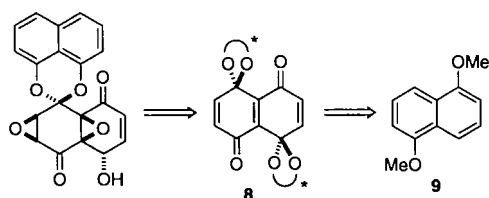


Abb. 1. Lineare Beziehung zwischen berechnetem Dipolmoment μ_1 und facialem Selektivitätsverhältnis in Dienonen [9]. Die Einheit Debye (D) entspricht der SI-Einheit $3.33564 \times 10^{-30} \text{ Cm}$.

halbempirischen MO-Verfahren berechneten, in der π -Ebene liegenden Komponente des Moleküldipolmoments μ_1 und dem Logarithmus des experimentell gefundenen Verhältnisses von α - und β -Angriff metallorganischer Reagentien besteht eine direkte lineare Beziehung. Dieser Zusammenhang ermöglicht die quantitative Voraussage experimenteller 1,4-Diastereoselektivitäten. Wir berichten nun über die Verwendung dieses Modells für die Entwicklung einer neuen Klasse chiraler Auxiliare und deren Anwendung bei der 1,6-asymmetrischen Induktion.

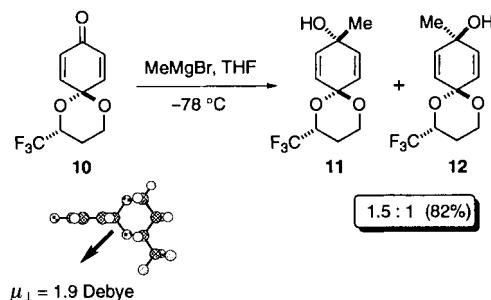
Das fungizide Cytostatikum Diepoxin **7** wurde in unabhängigen Arbeiten aus mehreren Pilzkulturen isoliert.^[10] Seine absolute Konfiguration wurde vor kurzem durch Circular dichroismus nach der Methode gekoppelter Excitonen bestimmt.^[11] Die Verwendung chiraler Acetale **8** sollte bei einer asymmetrischen Synthese des Naturstoffs zur Unterscheidung der prochiralen Flächen des Naphthalinderivats **9** dienen (Retrosynthese siehe Schema 1).



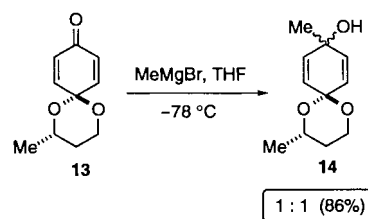
Diepoxin **7**

Schema 1. Retrosynthese von Diepoxin **7**.

Die Berechnung des Moleküldipolmoments des Trifluormethylacetals **10** führte auf der Grundlage der in Abbildung 1 gezeigten Beziehung für die Carbonyladdition eines Grignard- oder lithiumorganischen Reagens zur Voraussage einer 2:1-Stereoselektivität (Schema 2). Experimentell beobachteten wir für Methylmagnesiumbromid eine Stereoselektivität von 1.5:1. Die Konfiguration des Hauptisomers wurde durch Röntgenstrukturanalyse von **11** bestimmt.^[12] Ein Kontrollversuch mit dem Methylacetal **13** ($\mu_1 \approx 0$) führte zu einem 1:1-Gemisch der Additionsprodukte **14**. Die für das Acetal **10** beobachtete mäßige, aber äußerst bedeutsame Diastereoselektivität muß eine Folge des weitreichenden elektrostatischen Felds sein, das durch die entfernt liegende Trifluormethylgruppe verursacht wird, und nicht einfach das Ergebnis sterischer Hinderung. Chelateffekte



Solvens	MeMgBr	MeLi
THF/Hexan (1:2)	1.3 : 1	-
THF/PhMe (1:2)	1.4 : 1	-
Et ₂ O	1.2 : 1	1.3 : 1
THF	1.5 : 1	1.4 : 1
THF/HMPA (10%)	2.1 : 1	1.6 : 1



Schema 2. 1,6-Diastereoselektivität und Lösungsmittelleffekte bei Cyclohexadienon-Additionen.

durch die fernen Sauerstoffatome wurden bereits früher ausgeschlossen.^[9] In Anbetracht des Abstands von 5.1 Å zwischen der Carbonylgruppe und dem asymmetrischen Kohlenstoffatom ist die 1,6-Diastereoselektion bei **10** bemerkenswert. Interessant ist außerdem die Erhöhung der Diastereoselektivität in Lösungsmitteln mit höherer Dielektrizitätskonstante. In einem 9:1-Gemisch von Tetrahydrofuran (THF) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) führt die Methyl-Grignard-Verbindung zu einem 2.1:1-Verhältnis von **11** und **12**, wohingegen die Selektivität in Diethylether 1.2:1 beträgt. Da eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante des Mediums zu einer Vergrößerung der induzierten Dipolmoments des gelösten Stoffes führt,^[13] ist dieser Lösungsmittelleffekt mit einer elektrostatischen Reaktionskontrolle qualitativ gut vereinbar. Unzureichende Daten zum Lösungsmittelleffekt wurde als mögliche Schwachstelle des Modells für elektrostatische Effekte angeführt.^[17p] Unsere in Schema 2 gezeigten experimentellen Befunde können als Grundlage für weitere Diskussionen dieser wichtigen Frage dienen.

Trotz der mäßigen Diastereoselektivität der nucleophilen Addition an das Trifluormethylacetal **10** zeigt diese Modellreaktion, daß sich elektrostatische Effekte bei der asymmetrischen Synthese von Diepoxin **7** nutzen lassen sollten. Die AM1-Berechnung des Naphthochinon-Acetals **15** ergab für dieses Zwischenprodukt ein starkes kumulatives Dipolmoment von 3.7 D, was bei der Carbonyladdition zu einer 12:1-Selektivität führen sollte (Abb. 2).

Das erwünschte Acetal **15** ließ sich leicht in sieben Schritten herstellen. Formylierung von 1,5-Dimethoxynaphthalin **9** zu **16**, dessen Demethylierung zu **17** und Mitsunobu-Veretherung von **17** mit dem enantiomerenreinen Diol **18**^[14] ergaben mit einer Ausbeute von 55% das Diol **19** (Schema 3). Nach oxidativer Entfernung der Formylgruppen führte die Oxidation mit hyper-

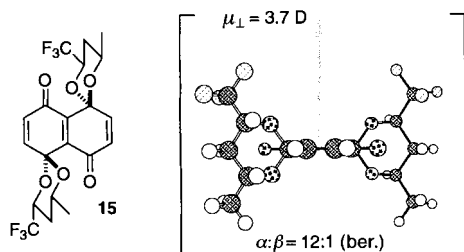
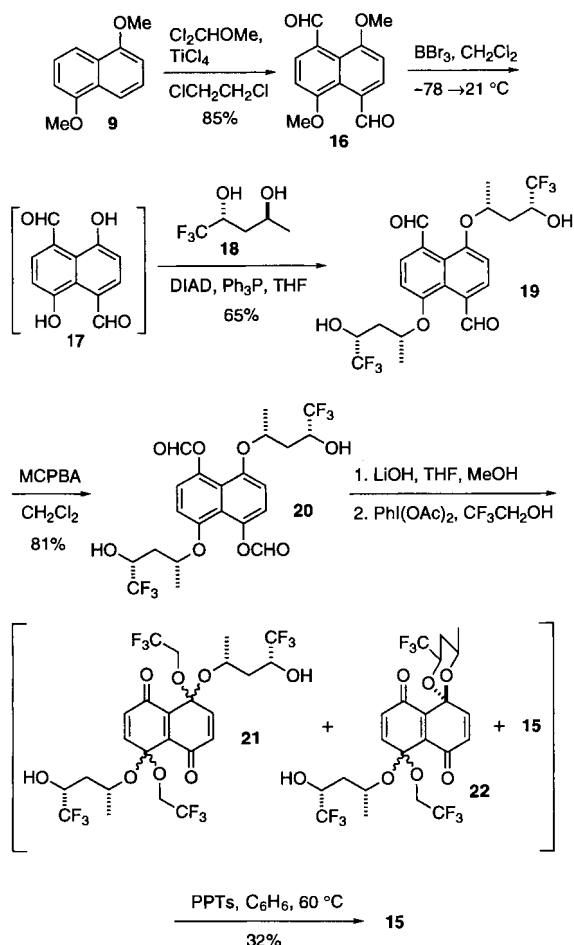


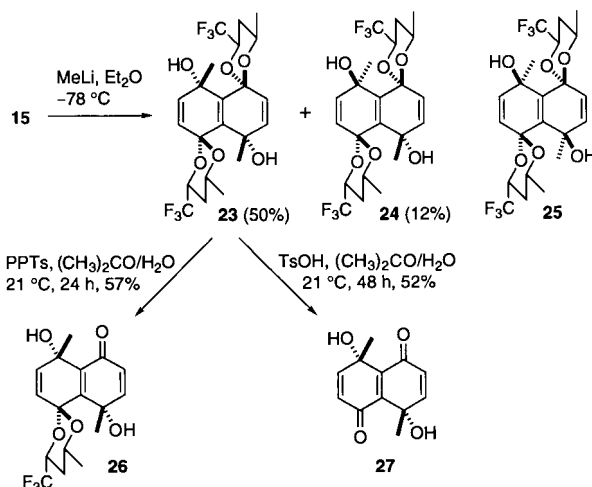
Abb. 2. Strukturmodell und berechnetes Dipolmoment für das Naphthochinonbisacetal **15**.

valentem Iod^[15] in Trifluorethanol zu einem Gemisch aus **21**, **22** und **15**, das durch Umsetzen mit Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTs) in Benzol in **15** umgewandelt wurde (Gesamtausbeute 32%, ausgehend von **20**). Als Folge der 1,3-diaxialen und transannularen Ringspannung ist für **15** nur eine Acetalringkonformation und relative Konfiguration möglich. Zweidimensionale Nuclear-Overhauser-NMR(2D-NOESY)-Spektren bestätigten, daß **15** in den gezeigten Ringkonformationen vorliegt, die auch in Molekülmechanik-Rechnungen als globale Energieminima erhalten wurden.



Schema 3. Synthese des Bisacetals **15**. DIAD = Diisopropyl diazodicarboxylat, MCPBA = *meta*-Chlorperbenzoesäure.

Wie aufgrund der Dipol-Berechnungen zu erwarten war, lieferte die 1,2-Addition von Methylolithium an **15** neben 12% des *syn/anti*-Produkts **24** als Hauptisomer das erwünschte Diol **23** mit einer Ausbeute von 50% (Schema 4). Die Massenbilanz wird durch andere aromatische Verbindungen vervollständigt;



Schema 4. Dipolkontrollierte diastereoselektive 1,2-Addition an **15** und Abspaltung der chiralen Auxiliare.

das dritte mögliche 1,2-Additionsprodukt, das *syn/syn*-Isomer **25**, wurde bei der HPLC-Analyse des Reaktionsgemisches nicht gefunden. Nach Korrektur um das statistische Gewicht entspricht das Verhältnis von **23:24** einer facialen Präferenz von 9:1 für den Angriff in *anti*-Stellung zu den Trifluormethylsubstituenten, was sehr nahe am berechneten Verhältnis liegt. Die partielle Acetalhydrolyse mit PPTs ergab mit 57% Ausbeute das Dienon **26**; die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung bestätigte den beabsichtigten doppelten Angriff des Nucleophils in *anti*-Stellung zu den fernen Trifluormethylsubstituenten (Abb. 3).^[12] In Abbildung 3 ist auch die bisäquatoriale Orien-

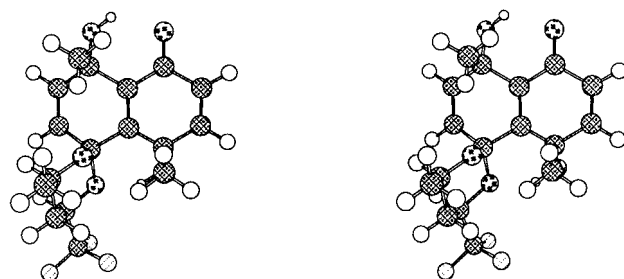


Abb. 3. Stereoansicht der Struktur des Monoacetals **26** im Kristall [12].

tierung der beiden Acetalsubstituenten und die daraus resultierende Ähnlichkeit der sterischen Hinderung der beiden Naphthochinonflächen zu erkennen. Die vollständige Abspaltung beider chiraler Auxiliare zum optisch reinen Naphthochinol **27** gelang mit TsOH in wäßrigem Aceton (Schema 4).

Unsere Modellstudien zur Synthese von Diepoxin σ demonstrieren, daß elektrostatische Effekte die faciale Selektivität nucleophiler Additionen an sterisch nicht gehinderte Cyclohexadienone und Naphthochinone bestimmen. Quantitative Voraussagen der Diastereomerenverhältnisse sind für diese eng verwandten Substrate möglich. Erstmals wurden die Lösungsmittelleffekte bei elektrostatischer Kontrolle experimentell untersucht, und der beträchtliche Anstieg der facialen Selektivität als Funktion der Polarität des organischen Lösungsmittels ist mit der Beteiligung induzierter Dipolmomente in Einklang. In Kenntnis der elektrostatischen Effekte, die über eine große Entfernung wirksam sind, können neue chirale Auxiliare entworfen

werden, die deaktivierende sterische Wechselwirkungen vermeiden und durch Ausrichtung von Dipolen Reagentien dirigieren. Die bei der Addition an das Bisacetal **15** beobachtete Diastereoselektivität illustriert die dirigierende Kraft starker Dipolmomente. Weitere Anwendungen dieses Prinzips in der organischen Synthese, insbesondere für die Totalsynthese des Diepoxins **σ**, sind das nächste Ziel.

Eingegangen am 3. September,
veränderte Fassung am 25. November 1996 [Z 9522]

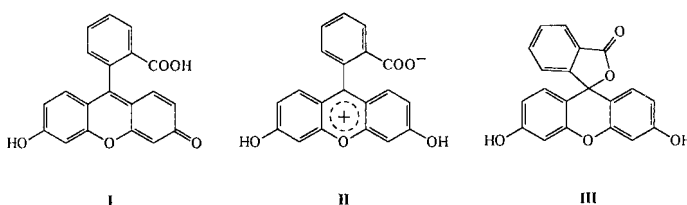
Stichworte: Asymmetrische Synthese • Chirale Auxiliare • Elektrostatische Effekte • Nucleophile Additionen • Solvenseffekte

- [1] D. J. Cram, D. J., F. A. A. Elhagef, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5828–5835.
- [2] V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 308–319.
- [3] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.* **1959**, 112–127.
- [4] a) M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2199–2204; b) N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 61–70.
- [5] A. S. Cieplak, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4540–4552.
- [6] Neuerer Überblick: B. W. Gung, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5263–5301.
- [7] a) W. G. Dauben, G. J. Fonken, D. S. Noyce, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2579–2582; b) J.-C. Richer, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 324–325; c) G. J. Karabatsos, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1367–1371; d) J. Klein, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3349–3353; e) M. R. Giddings, J. Hudec, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 459–467; f) E. M. Burgess, C. L. Liotta, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1703–1708; g) L. A. Paquette, L.-H. Hsu, J. C. Gallucci, J. D. Korp, I. Bernal, T. M. Kravetz, S. J. Hatheway, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5743–5744; h) S. S. Wong, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 456–458; i) H. Li, W. J. le Noble, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 199–210; j) Y.-D. Wu, K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1087–1089; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1019–1021; k) B. Ganguly, J. Chandrasekhar, F. A. Khan, G. Mehta, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1734–1739; l) X. L. Huang, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6017–6024; m) G. Frenking, K. F. Kohler, M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1167–1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1146–1149; n) J. M. Coxon, K. N. Houk, R. T. Luibrand, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 418–427; o) N. T. Anh, F. Maurel, J.-M. Lefour, *New. J. Chem.* **1995**, *19*, 353–364; p) M. Kaselj, J. L. Adcock, H. Luo, H. Zhang, H. Li, W. J. le Noble, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7088–91; q) E. M. Gonikberg, W. J. le Noble, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7751–7755; r) T. Sato, M. Kido, J. Otera, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2459–2461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2254–2256.
- [8] a) S. S. Wong, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 327–330; b) S. S. Wong, M. N. Paddon-Row, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 765–770; c) Y.-D. Wu, J. A. Tucker, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5018–5027; d) M. N. Paddon-Row, Y.-D. Wu, K. N. Houk, *ibid.* **1992**, *114*, 10638–10639; e) Y.-D. Wu, Y. Li, J. Na, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4625–4628; f) W. Adcock, J. Cotton, N. A. Trout, *ibid.* **1994**, *59*, 1867–1876; g) D. K. Jones, D. C. Liotta, W.-B. Choi, R. P. Volante, P. J. Reider, I. Shinkai, H. R. O. Churchill, J. E. Lynch, *ibid.* **1994**, *59*, 3749–3751; h) R. K. Boeckman, B. T. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12368–12369; i) A. Ohno, A. Tsutsumi, N. Yamazaki, M. Okamura, Y. Mikata, M. Fujii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1679–1685.
- [9] P. Wipf, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11678–11688.
- [10] a) G. Schlingmann, R. R. West, L. Milne, C. J. Pearce, G. T. Carter, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7225–7228; b) M. Chu, I. Truumees, M. G. Patel, V. P. Gullo, M. S. Puar, A. T. McPhail, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1222–1223; c) R. Thiergardt, G. Rihs, P. Hug, H. H. Peter, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 733–742.
- [11] G. Schlingmann, S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, G. T. Carter, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 435–446.
- [12] Wir danken Dr. Steven Geib, Universität Pittsburgh, für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **11** und **26**. Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen werden separat publiziert: P. Wipf, J.-K. Jung, S. J. Geib, unveröffentlicht.
- [13] J. Gao, X. Xia, *Science* **1992**, *258*, 631–635, zit. Lit.
- [14] (2*R*,4*S*)-**19** wurde aus Ethyltrifluoroacetat durch Reduktion mit NaBH₄, Verseifung, Wiederauflösen nach Seebach et al., Monomethylierung mit MeLi, syn-selektive DIBAL-H-Reduktion und C4-selektive Mitsunobu-Inversion hergestellt. M. Acs, C. von dem Bussche, D. Seebach, *Chimia* **1990**, *44*, 90–92.
- [15] P. Wipf, Y. Kim, P. C. Fritch, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7195–7203, zit. Lit.

Pulver-Röntgenstrukturanalyse von rotem Fluorescein, einer relativ komplexen organischen Verbindung; Strukturlösung mit einer allgemein anwendbaren Monte-Carlo-Methode**

Maryjane Tremayne, Benson M. Kariuki und
Kenneth D. M. Harris*

Fluorescein findet seit seiner ersten Darstellung vor mehr als 100 Jahren^[1] breite Anwendung, unter anderem in den Biowissenschaften und der Augenheilkunde. Es gibt mehrere feste Formen von Fluorescein, die sich in ihren Eigenschaften, vor allem in ihrer Farbe, unterscheiden. Ein besseres Verständnis der Eigenschaften von Fluorescein im besonderen und von kristallinen Substanzen im allgemeinen hängt maßgeblich von der Kenntnis ihrer Kristallstrukturen ab. Die verschiedenen Formen des festen Fluoresceins sind nur als mikrokristalline Pulver erhältlich, was eine konventionelle Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unmöglich macht. Anhand von Infrarot-^[2] und Festkörper-¹³C-NMR-spektroskopischen Daten^[3] lassen sich drei Fluoresceinformen unterscheiden (Schema 1): 1) rotes Fluorescein mit Chinoidstruktur **I**, 2) gelbes Fluorescein mit zwitterionischer Struktur **II** und 3) farbloses Fluorescein mit Lactonstruktur **III**. Wir berichten hier über eine Kristallstruktur-



bestimmung des roten Fluoresceins durch Pulver-Röntgenbeugungsanalyse. Es ist bekannt,^[2,4] daß auf unterschiedliche Art und Weise hergestellte Proben von rotem Fluorescein verschiedene Pulver-Röntgenbeugungsdaten ergeben, und es wurde viel über die Anordnung der Fluoresceinmoleküle in diesen unterschiedlichen Materialien spekuliert.^[3]

Neben Fluorescein gibt es viele andere wichtige organische Verbindungen, von denen keine Einkristalle ausreichender Größe und Qualität für Röntgenstrukturanalysen erhältlich sind und über deren Struktur nur Pulver-Röntgenbeugungsdaten Aufschluß geben können.^[5] Kristallstrukturbestimmung durch Pulver-Röntgenbeugungsanalyse bringt jedoch intrinsische Probleme mit sich, die vor allem auf starke Signalüberlappungen in den Pulver-Beugungsdiagrammen zurückzuführen sind. Diese Signalüberlappungen beeinträchtigen die Zuverlässigkeit der dem Pulver-Beugungsdiagramm direkt entnehmbaren Intensitätsinformation. Da die traditionellen

[*] Prof. K. D. M. Harris, Dr. B. M. Kariuki
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham, B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. +121/414-7473

Dr. M. Tremayne
Department of Chemistry, University College London
20 Gordon Street, London, WC1H 0AJ (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Engineering and Physical Sciences Research Council (Postdoktoranden-Stipendium an M. T.), die Firma Ciba-Geigy (Postdoktoranden-Stipendium an B. M. K.) und die Nuffield Foundation (Forschungsstipendium an K. D. M. H.) gefördert. Wir danken dem Daresbury Laboratory für Meßzeit am Synchrotron und dem ULIRS für die Erlaubnis zur Nutzung eines Festkörper-NMR-Spektrometers.