

Abb. 4. Schmelzkurven von **3** und einer äquimolaren Mischung aus **3** und *ent-3* (260 nm, 0.1 M NaCl, 0.01 M Na₂HPO₄/H₃PO₄, pH = 7).

nen Trimere, von der Temperatur unabhängig (nicht abgebildet). Drei G-C-Paarungen reichen demnach nicht für die Bildung eines Paarungskomplexes aus.

Für G-C-Hexamere können drei Paarungsmodi realisiert werden: der Watson-Crick-Modus für die Paarung enantiomerer Oligomere ($T_m = 58^\circ\text{C}$), der Reverse-Watson-Crick-Modus im Fall der Selbstpaarung ($T_m = 40^\circ\text{C}$) und der Hoogsteen-Modus bei pH 4.5 ($T_m = 23^\circ\text{C}$). Die beobachteten Selektivitäten, wie auch der Vergleich mit den Paarungsstabilitäten einer A-A- und A-T-Paarung ($T_m = 31$ bzw. 25°C),^[6] stützen unsere Modellvorstellungen von einem linearen Doppelstrang einer Alanyl-PNA. Obwohl die Basenpaarebenen vermutlich orthogonal zu den Strängen orientiert sind, weisen die Befunde auf einen Zusammenhang zwischen Strangorientierung, Konfiguration der zu einem Basenpaar gehörenden Nucleoaminsäuren und Paarungsmodus hin. Angesichts der experimentellen Hinweise auf eine Organisation von G/C-alternierenden Oligomeren unter Bildung von Bandstrukturen untersuchen wir derzeit G/C-alternierende Alanyl-PNA-Oligomere für die templatgesteuerte Oligomerisierung.

Eingegangen am 4. Februar 1997 [Z10074]

Stichworte: Bandstrukturen • Basenpaarung • Peptidnucleinsäuren • Selbstorganisation

- [9] MS: **1**: m/z : 674.0 ($(\text{MH}_2)^{2+}$); *ent-1*: m/z : 674.1 ($(\text{MH}_2)^{2+}$); **2**: m/z : 1368.4 ($(\text{MH})^+$), 674.2 ($(\text{MH}_2)^{2+}$); *ent-2*: m/z : 674.0 ($(\text{MH}_2)^{2+}$); **3**: m/z : 946.3 ($(\text{MH})^+$), 474.0 ($(\text{MH}_2)^{2+}$); *ent-3*: m/z : 946.2 ($(\text{MH})^+$), 474.0 ($(\text{MH}_2)^{2+}$); **4**: m/z : 766.3 ($(\text{MH})^+$); **5**: m/z : 726.3 ($(\text{MH})^+$); *ent-5*: m/z : 726.3 ($(\text{MH})^+$). Die CD-Spektren der enantiomeren Oligomere sind zueinander spiegelsymmetrisch.
- [10] U. Diederichsen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Bei pH 4.5 ist Cytosin an N3 protoniert und kann in dieser Form mit Guanin eine Hoogsteen-Paarung eingehen. Die Schmelzkurven von **1** wie auch die der Mischung aus **1** und *ent-1* haben bei pH 4.5 einen Schmelzpunkt von $T_m = 23^\circ\text{C}$ (4% Hyperchromie), was die Bedeutungslosigkeit des Hoogsteen-Modus für die GC-Paarung in der Alanyl-PNA-Reihe bei pH 7 unterstreicht. Die höhere Stabilität der Selbstpaarung gegenüber der Paarung der enantiomeren Oligomere ist im Einklang mit den Selektivitätsregeln (Schema 2).

Auf der Suche nach molekularen Sperrädern**

T. Ross Kelly,* Imanol Tellitu und José Pérez Sestelo

Bewegung auszulösen und zu kontrollieren sind fundamentale Aspekte der Dynamik, sowohl im makroskopischen als auch im mikroskopischen Bereich. Ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung ist der Aufbau molekularer Analoga von makroskopischen Werkzeugen, zum Teil wegen der intellektuellen Herausforderung, zum Teil aber auch wegen der potentiellen Anwendung dieser Analoga in der Nanotechnologie.^[1] Wir berichten hier über die Ergebnisse unserer Bemühungen, das erste „molekulare Sperrad“ zu synthetisieren. Das Projekt entsprang unserem Interesse an molekularen Maschinen,^[1a] demonstriert aber auch, daß sich makromechanische Prinzipien nicht immer auf den molekularen Bereich übertragen lassen.

In ihrer einfachsten Form bestehen Sperräder aus drei Elementen (Abb. 1): a) einem Zahnrad, b) einer Sperrklinke, die eine unbeabsichtigte Drehung des Zahnrads verhindert, und c) einer Feder, die die Klinke in Position hält. Sowohl die Spannung der Feder als auch die Konturen des Zahnrads und der Klinke bestimmen die Leichtigkeit (und die Richtung) der Drehung.

Im vorliegenden Fall wurden aus einem Triptychen^[2] als Zahnrad und einem Helicen^[3] als Klinke und als Feder die beiden molekularen Sperräder **1**^[4] und **2** aufgebaut. Kraftfeldrechnun-

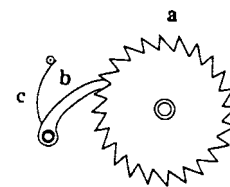
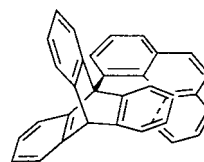
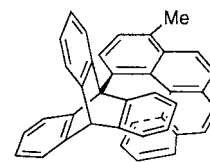


Abb. 1. Ein einfaches Sperrrad: a) Zahnrad, b) Sperrklinke, c) Feder.



1



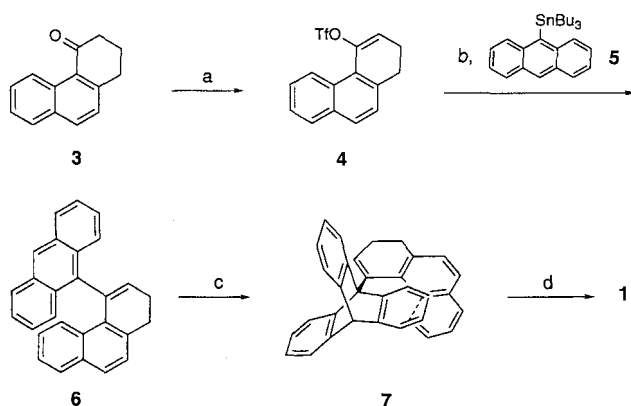
2

[*] Prof. T. R. Kelly, Dr. I. Tellitu, Dr. J. P. Sestelo
E. F. Merkert Chemistry Center, Boston College
Chestnut Hill, MA 02167 (USA)
Telefax: Int. + 617/552-2705
E-mail: ross.kelly@bc.edu

[**] J. P. S. dankt der Xunta de Galicia und der Universität von Santiago de Compostela (Spanien) für ein Postdoktoranden-Stipendium. Wir danken Dr. Chun Zhou für ihre Hilfe bei den Spinpolarisationstransfer-Messungen, Dr. Matthew Bratcher und Prof. W. H. Laarhoven für wertvolle Diskussionen sowie einem der Gutachter für hilfreiche Anmerkungen.

gen^[5] ergaben – zumindest für uns – überraschend, daß die [3]Helicen-Feder und -Klinke in **1** eine größere Rotationsbarriere ist als die [4]Helicengruppe in **2** (berechnete Barrieren $\Delta H = 27$ bzw. 22 kcal mol^{-1}).

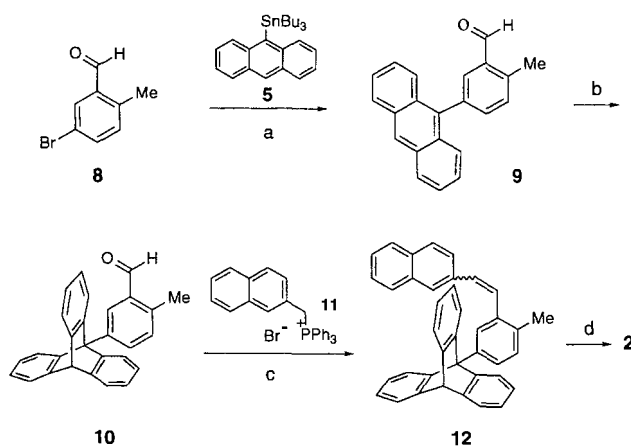
Verbindung **1** wurde aus dem bekannten Keton **3** synthetisiert (Schema 1).^[6] Dieses wurde zum Enoltriflat **4** umgesetzt, dessen



Schema 1. a) $(\text{F}_3\text{CSO}_3)_2\text{O}$, 2,6-Lutidin, CH_2Cl_2 , 0°C , 77%; b) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, LiCl, Dioxan, 120°C (abgeschmolzene Ampulle), 3 d, 55%; c) 1,2-Didehydrobenzol, Dioxan, Rückfluß; d) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ), C_6H_6 , Rückfluß, 53% (Gesamtausbeute für c und d).

palladiumkatalysierte Kupplung mit Anthracenylstannan **5**^[1a] die Verbindung **6**^[7] lieferte. Durch Addition von 1,2-Didehydrobenzol^[8] an die Anthraceneinheit in **6** in den Positionen 9 und 10 wurde die Triptyceneinheit aufgebaut; mit der Dehydrierung^[9] von **7** wurde die Synthese abgeschlossen.^[10]

Die Synthese von **2** ist in Schema 2 dargestellt. Die palladiumkatalysierte Kupplung des Bromaldehyds **8**^[11] mit dem Stannan



Schema 2. a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$, Dioxan, 130°C (abgeschmolzene Ampulle), 60 h, 60%; b) 1,2-Didehydrobenzol, Dioxan, Rückfluß, 68%; c) $n\text{BuLi}$, THF, -78°C , 84%; d) $h\nu$, 54%.

5 lieferte **9**, das durch Addition von 1,2-Didehydrobenzol zum Triptycen **10** umgesetzt wurde.^[8] Durch Wittig-Reaktion von **10** mit dem Ylid von **11**^[12] wurde eine *E/Z*-Mischung des Stilbens **12** erhalten. Die Bestrahlung^[3, 13, 14] einer Lösung von **12** in Benzol (Pyrex-Glasgefäß, Mitteldruck-100-W-Hg-Lampe, Argon-Atmosphäre) in Gegenwart von I_2 (1 Äqu.) und Propylenoxid im Überschuß führte zur Bildung von **2**^[15] in 54% Ausbeute. Die Methylgruppe verhindert dabei eine Photocyclisierung in die unerwünschte, aber weniger gehinderte Position.

Die ^1H -NMR-Spektren von **1** und **2** beweisen, daß in beiden Verbindungen die Drehung um die Triptycen/Helicen-Bindung bei Raumtemperatur eingefroren ist und daß sich **1** und **2** topologisch deutlich unterscheiden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** deutet auf eine Symmetrieebene im Molekül hin: Zwei der drei Ringe der Triptyceneinheit sind äquivalent. Die Phenanthrengruppe von **1** ist daher entweder planar, oder **1** liegt in Form einer schnell racemisierenden Mischung aus den Phenanthren-Helix-Enantiomeren vor.^[4] In ^1H -NMR-Spinpolarisationstransfer-Experimenten^[16] läßt sich bei zwei Sekunden Polarisation selbst bei 160°C keine Drehung nachweisen, was einer Rotationsbarriere ΔG^\ddagger von über 27 kcal mol^{-1} entspricht. Im ^1H -NMR-Spektrum von **2** bei Raumtemperatur finden sich keine Hinweise auf eine Symmetrieebene; die drei Ringe der Triptycengruppe sind nicht äquivalent. Bei 160°C sind die Triptycensignale (aber nicht die Helicensignale) verbreitert, was auf eine langsame Drehung hinweist. Die Extrapolation der Daten auf der Grundlage unserer früheren Arbeiten^[1a] ergab eine Koaleszenztemperatur von etwa 220°C , was einer Rotationsbarriere $\Delta G^\ddagger \approx 25 \text{ kcal mol}^{-1}$ entspricht. Dieser Wert wird von den unten beschriebenen Untersuchungen gestützt und stimmt gut mit dem berechneten Wert für ΔH^\ddagger (nicht ΔG^\ddagger) von 22 kcal mol^{-1} überein. Wir vermuten, daß die Rotationsbarriere in **2** niedriger ist als in **1**, weil **2** wegen der Wechselwirkung zwischen dem um einen Ring längeren Helicen und dem Flügel des Triptycens keine so stabile Grundzustandskonformation (relativ zum Energiemaximum) einnehmen kann wie **1**.

Bleibt die Frage zu klären, ob **2** tatsächlich als Sperrad funktioniert, d.h. ob sich die Triptyceneinheit nur in eine oder in beide Richtungen dreht. Angesichts der Helicität des [4]Helicens in **2** ist es nicht überraschend, daß das für die Drehung um die Triptycen/[4]Helicen-Bindung in **2** berechnete^[5] Energiediagramm (Abb. 2) ausgesprochen asymmetrisch ist, wobei die Drehung im Uhrzeigersinn ($\alpha = 0 \rightarrow 120^\circ$) mit dem allmählichen Energieanstieg verbunden ist.

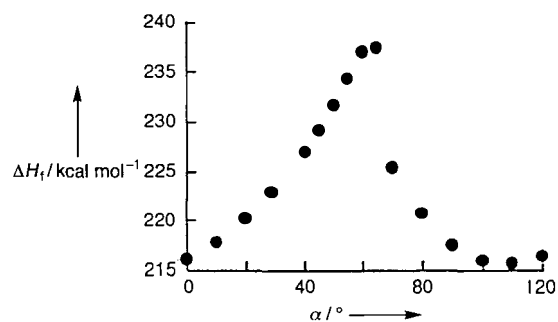


Abb. 2. Berechnetes Energiediagramm (AM1[5]) für die Rotation um die Triptycen/[4]Helicen-Bindung. Der Drehung der Triptyceneinheit in **2** im Uhrzeigersinn entsprechen Drehwinkel α von $0 \rightarrow 120^\circ$.

Die Drehrichtung der Triptyceneinheit in **2** sollte sich mit isotopenmarkierten Rotameren von **2** bestimmen lassen; deren Bereitstellung würde allerdings erhebliche Anstrengungen hinsichtlich Synthese, Rotamerentrennung und Strukturbestimmung erfordern. Glücklicherweise liefert die Spinpolarisationstransfer-NMR-Technik^[16] die gleiche Information bei wesentlich geringerem Aufwand.

Unter den Voraussetzungen, daß ein gegebenes System konformativ beweglich ist und daß die Konformationsänderung auf der NMR-Zeitskala langsam ist, läßt sich der Spin eines sich konformativ langsam bewegendes Atoms polarisieren und nach einer angemessenen Wartezeit feststellen, ob und wohin sich das polarisierte Atom bewegt hat. Im vorliegenden Fall, in dem eines der Rotamere bei 160°C eine experimentell bestimmte

Halbwertszeit von etwa 0.17 s hat, beträgt die Rotationsbarriere ΔG^\ddagger etwa 24.5 kcalmol⁻¹. Wird eines der drei Protonen H_a, H_b oder H_c (siehe 13 in Abb. 3) selektiv polarisiert und nach einer angemessenen Wartezeit der Ort der Polarisation bestimmt, so läßt sich daran eindeutig zwischen einer Drehung überwiegend in eine Richtung und einer in beide Richtungen unterscheiden. Im ersten Fall sollte eine unverhältnismäßig großer Anteil der bewegten Polarisation auf nur eines der beiden anderen Protonen übertragen werden. Im zweiten Fall ist zu erwarten, daß der Polarisationstransfer gleichmäßig auf die anderen beiden erfolgt. Die Spinpolarisation von einem der drei H_c-Protonen in 2 (siehe 13) gelang mit der folgenden Sequenz: selektiver 180°-Puls – Evolution – Messung. Wie Abbildung 3

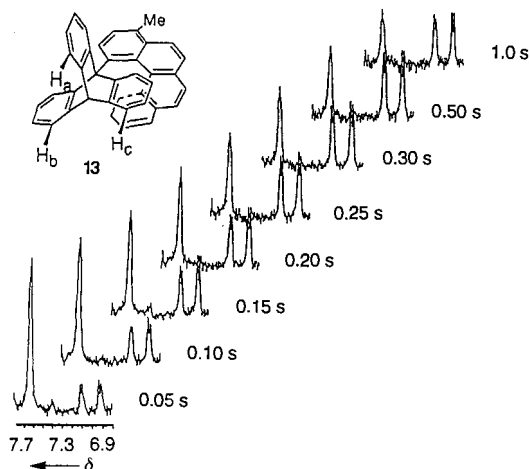


Abb. 3. Die Ergebnisse eines Spinpolarisationstransfer-Experiments in [D₆]DMSO bei 160 °C (geeichte Temperatur). Die Signale von H_a, H_b und H_c (siehe 13) liegen bei $\delta = 7.6$, 7.1 und 6.9 (nicht zwangsläufig in dieser Reihenfolge). Der Spin des Protons, dessen Signal bei $\delta = 7.6$ auftritt, wurde polarisiert und der zeitliche Verlauf des Polarisationstransfers verfolgt.

zu entnehmen ist, liegt der zweite Fall vor: Die Triptyceneinheit dreht sich gleich weit im Uhrzeigersinn wie gegen den Uhrzeigersinn. Kontrollexperimente, in denen jeweils der Spin eines der beiden anderen H_c-Protonen polarisiert wurde, lieferten äquivalente Ergebnisse.^[17] Die Asymmetrie der Rotationsenergiekurve in Abbildung 2 täuscht also: Anders als beim Bergsteigen zählt hier nur die Höhe des Gipfels und nicht wie steil der Anstieg ist. Das chemische Prinzip der mikroskopischen Reversibilität setzt sich durch.

Diese Ergebnisse bestätigen experimentell die von dem Physiker Richard Feynman durchgeführte theoretische thermodynamische Analyse eines Sperrads und einer Sperrklinke.^[18]

Mit der Synthese von Triptycen[4]helicen 2 konnten die wesentlichen Bauelemente eines einfachen Sperrads in einem Molekül vereint werden: die asymmetrische Anordnung eines Zahnrad, einer Sperrklinke und einer Feder. So verführerisch Sperrad-Modelle von 2 sind, so zeigt doch das Experiment, daß sich die Einheiten in 2 gegeneinander gleichermaßen in beide Richtungen drehen; dies verdeutlicht die Risiken, die eine Extrapolation vom makroskopischen Maßstab auf die molekulare Ebene in sich birgt. Molekulare Einheiten wie 2 sind also nicht geeignet, unter isothermen Bedingungen eine Drehung auf nur eine Richtung zu beschränken. Trotzdem könnten sie sich – dank ihrer Fähigkeit, die Energiebarriere für eine freie Rotation zu modulieren – als nützliche Elemente in komplexeren Systemen, wie molekularen Motoren und Maschinen, erweisen.

Eingegangen am 23. Dezember 1996,
veränderte Fassung am 5. Mai 1997 [Z9932, Z9933]

Stichworte: Helicale Strukturen • Molekulare Maschinen
Nanostrukturen • Triptycene

- a) Zur Beschreibung einer „molekularen Bremse“ siehe: T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657–3658. Weitere Beispiele: b) T. C. Bedard, J. S. Moore, *ibid.* **1995**, *117*, 10662–10671; c) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 258–264; d) K. Mislow, *Chemtracts: Org. Chem.* **1989**, *2*, 151–174; e) H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 175–182; f) D. H. Evans, A. Fitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3039–3041; g) R. Ballardini, V. Balzini, A. Credi, M. T. Ganfolli, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1056–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 978–981; h) K. V. Kilway, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2332–2333; i) N. P. M. Huck, W. F. Jager, B. de Lange, B. L. Feringa, *Science* **1996**, *273*, 1686–1688; j) M. Jorgenson, K. Lerstrup, P. Frederiksen, T. Bjørnholm, P. Sommer-Larsen, K. Schaumburg, K. Brunfeldt, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2785–2790; k) R. M. Metzger, C. A. Panetta, *New. J. Chem.* **1991**, *15*, 209–221; l) A. C. Benniston, A. Harriman, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1553–1555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1459–1461.
- Übersichtsartikel: V. R. Skvarchenko, V. K. Shalaev, E. I. Klabunovskii, *Russ. Chem. Rev.* **1974**, *43*, 951–966.
- Übersichten über die Chemie der Helicene: a) R. H. Martin, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 627–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 649–660; b) W. H. Laarhoven, W. J. C. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *125*, 63–130; c) K. P. Meurer, F. Vögtle, *ibid.* **1985**, *127*, 1–76. Neuere Arbeiten: d) N. D. Willmore, L. Liu, T. J. Katz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1082–1083; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1093–1094; e) R. H. Janke, G. Haufe, E. Würthwein, J. H. Borkent, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6031–6035.
- Zwar ist Phenanthren an sich planar, doch weisen Rechnungen^[5] darauf hin, daß die Phenanthreneinheit in 1 helical ist. Zur Diskussion anderer helicaler Phenanthrene siehe: E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 1163.
- Die Rechnungen (AM1) wurden mit dem Spartan-Molecular-modeling-Programm (coordinate drive feature; Wavefunction, Inc., Irvine, CA), Version 4.0, auf einem Silicon-Graphics-Rechner durchgeführt.
- S. Huggenberg, M. Hesse, *Helv. Chem. Acta* **1980**, *63*, 2295–2301.
- J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524.
- F. M. Logullo, A. H. Seitz, L. Friedman, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1973**, *54*–59.
- M. Tashiro, T. Yamato, K. Kobayashi, T. Arimura, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3196–3199.
- 1: Schmp. 316–317 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.38 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.87–7.80 (m, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.56–7.54 (m, 1H), 7.50 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.35–7.33 (m, 1H), 7.21 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.17 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.00–6.96 (m, 2H), 6.89–6.86 (m, 2H), 6.79 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.59–6.55 (m, 2H), 6.38–6.34 (m, 1H), 5.46 (s, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 150.2, 148.7, 145.3, 144.1, 134.6, 134.0, 133.7, 132.2, 131.7, 131.6, 131.5, 130.6, 128.9, 127.5, 127.1, 126.9, 125.9, 125.3, 124.9, 124.7, 124.6, 124.1, 123.5, 123.3, 122.0, 63.5, 55.2 (zwei Signale überlagert); LR-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 431 (45, [M+H]⁺), 430 (100, M⁺), 253 (21), 252 (30); HR-MS (EI): ber. für C₃₄H₂₂: 430.1721, gef.: 430.1721.
- I. Stoilov, D. S. Watt, J. P. Goodman, J. S. Pyrek, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 1645–1651.
- J. P. Geerts, R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1960**, *60*, 563–569.
- F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React.* **1984**, *30*, 1–456.
- L. Lui, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769–3775.
- 2: Schmp. 310 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.43 (m, 1H), 8.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.23 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.96 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.87 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.57 (m, 1H), 7.35 (m, 3H), 7.05 (dd, *J* = 7.2, 1.5 Hz, 1H), 6.88 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 6.82 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.61 (dq, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 2H), 6.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.38 (dt, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 1H), 5.92 (dt, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 5.87 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 5.79 (dt, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 5.10 (s, 1H), 3.00 (s, 3H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 151.9, 150.4, 147.0, 145.2, 143.8, 143.6, 137.3, 134.9, 134.4, 133.2, 131.5, 130.9, 130.8, 130.4, 129.9, 129.7, 127.9, 127.6, 126.4, 126.2, 126.1, 126.0, 125.9, 125.6, 125.5, 124.6, 124.2, 124.0, 123.9, 123.9, 123.7, 123.5, 123.1, 122.7, 122.2, 65.8, 55.8, 20.6; LR-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 496 (87, M⁺), 252 (100, M⁺ – Triptyceny); HR-MS (EI): ber. für C₃₀H₂₆: 494.2030, gef.: 494.2034; Elementaranalyse: ber. für C₃₀H₂₆: C 94.70, H 5.30; gef.: 94.80, 5.13.
- Wichtige Arbeiten zur Spinpolarisationstransfer-Methode: F. W. Dahlquist, K. J. Longmur, R. B. Du Vernet, *J. Magn. Reson.* **1975**, *17*, 406–410; R. Frim, G. Zilber, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1202–1203; A. H. Abdourazak, A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3010–3011. Eine allgemeinere Übersicht über die Anwendung der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie bei Untersuchungen zur Kinetik von Austauschprozessen: C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 935–967.

