

Schema 4. Die katalytische asymmetrische Protonierung einiger Silyl-Enolether unter den optimalen Bedingungen. Für **2e–g** sind in Klammern die unter Berücksichtigung der Regioisomerenreinheit der Silyl-Enolether errechneten Werte angegeben.

Selektive NMR-Signalverstärkung bei α -Cyclodextrin durch laserpolarisiertes Xenon **

Yi-Qiao Song, Boyd M. Goodson, Rebecca E. Taylor, David D. Laws, Gil Navon und Alexander Pines*

Xenon, hydrophob und chemisch inert, ist vielfach als NMR-Sonde für chemische Umgebungen in Lösung und im Festkörper verwendet worden.^[1] Durch optisches Pumpen^[2] kann eine hohe (> 10%) Kernspinpolarisation von ^{129}Xe erreicht werden, die genutzt wurde, um z. B. die Empfindlichkeit von NMR-Experimenten^[3, 4] und Magnetic Resonance Imaging (MRI)^[5] mit ^{129}Xe zu erhöhen und um die Polarisation des Xenonkerns auf benachbarte Kerne auf Oberflächen zu übertragen.^[6] Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß es auch möglich ist, die verstärkte Xenon-Polarisation über Kreuzrelaxation auf Moleküle in Lösung zu übertragen,^[7] ein Prozeß, der als „Spin-Polarization-Induced Nuclear Overhauser Effekt“ (SPINOE) bezeichnet wurde. Da der SPINOE von der räumlichen Nähe des ^{129}Xe -Kerns zu benachbarten Kernen und ihrer relativen Bewegung abhängt, kann ein rascherer Transfer der Polarisation erwartet werden, wenn das Xenonatom vorübergehend gebunden vorliegt, d. h., es ist eine selektive Verstärkung der Signale der Kernspins in der Nähe von Xenon-Bindungsstellen zu erwarten.

Hier berichten wir über den Polarisationstransfer von laserpolarisiertem ^{129}Xe auf ^1H -Kerne in zwei molekularen Systemen in Lösung: *p*-Nitrotoluol (*p*-NT), das im wesentlichen diffus an Xenon bindet, und α -Cyclodextrin (α -CD, Abb. 1), ein cyclisches Oligosaccharid mit einer hydrophoben Tasche, von der man weiß, daß sie Xenon^[8, 9] (Abb. 1 b) und andere Gast-

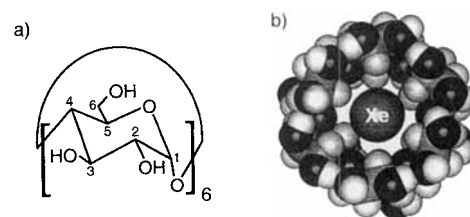


Abb. 1. a) Strukturformel von α -Cyclodextrin. b) Kalottenmodell von α -Cyclodextrin [16] mit einem Xenonatom in der hydrophoben Tasche, in die auch die Wasserstoffatome H3 und H5 weisen.

spezies zu binden vermag.^[10] Die Bindung von Xenon in α -CD führt zu Kreuzrelaxationsraten, die bis zu 150mal höher liegen als die zwischen Xenon und *p*-NT, woraus sich ein erheblich rascherer Polarisationstransfer ergibt. Darüber hinaus ist die Verstärkung der Signale der ^1H -Kerne, die sich in der Nähe

[*] Prof. A. Pines, Y.-Q. Song, B. M. Goodson, R. E. Taylor, D. D. Laws Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory and Department of Chemistry University of California Berkeley, CA 94720 (USA) Telefax: Int + 510/486-5744 E-mail: Pines@cchem.berkeley.edu

Prof. G. Navon School of Chemistry, Tel Aviv University Tel Aviv (Israel)

[**] Wir danken A. J. Shaka und M. Luhmer für nützliche Vorschläge und Kommentare. D. D. L. dankt dem Howard Hughes Medical Institute für ein Promotionsstipendium. G. N. ist Visiting Miller Research Professor an der University of California, Berkeley. Diese Arbeit wurde vom Office of Basic Sciences, Materials Sciences Division des US Department of Energy (Förder-Nr. DE AC03-76SF00098) unterstützt.

- [1] Neuerer Übersichtsartikel: C. Fehr, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2726–2748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2566–2587.
- [2] Über asymmetrische Protonierungen von Enolaten mit katalytischen Mengen chiraler Brønsted-Säuren siehe: a) A. Yanagisawa, T. Kikuchi, T. Watanabe, T. Kuribayashi, H. Yamamoto, *Synlett* **1995**, 372–374; b) C. Fehr, J. Galindo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1967–1968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1888–1889; c) C. Fehr, I. Stempf, J. Galindo, *ibid.* **1993**, *105*, 1093–1095 bzw. **1993**, *32*, 1044–1046; d) Y. Nakamura, S. Takeuchi, A. Ohira, Y. Ohgo, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2805–2808; e) K. Ishihara, S. Nakamura, M. Kaneeda, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12854–12855.
- [3] Zu anderen Arten der Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren bei der asymmetrischen Protonierung von Enolaten siehe: a) Palladiumkohl in Verbindung mit einer katalytischen Menge einer chiralen Brønsted-Säure: J. Muzart, H. Hénin, S. J. Aboulhoda, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 381–389; b) $[\text{Rh}(\text{binap})]^+$ -katalysierte Umsetzung eines Allylalkohols zum Keton: S. H. Bergens, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 958–967.
- [4] M. Sodeoka, K. Ohrai, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2648–2649, zit. Lit.
- [5] Zur Vermeidung einer Verunreinigung durch das Amin sollte **1a** säulenchromatographisch an einem neutralen Kieselgel (FL 100-D, Fuji Silica) gereinigt werden.
- [6] G. Jaousen, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4667–4672.
- [7] ^{31}P -NMR (109 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, H_3PO_4), zu Beginn auftretende Spezies: $\delta = 32.0$ – 34.0 , 27.5 – 29.5 , 27.3 (s); nach Zusatz von $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (0.4 Äquiv. bezogen auf Pd): $\delta = 27.5$ – 29.5 , 27.8 (s), 27.3 (s).
- [8] Hierfür wurde das 4Å-Molekularsieb-Pulver zunächst 8 h im Vakuum (< 0.05 Torr) bei 300 °C getrocknet, um eine Verunreinigung durch H_2O zu vermeiden; anderenfalls war der Deuterierungsgrad geringer (55%). Wir danken Dr. Masahiro Terada für diesen Vorschlag.
- [9] Die Nebenprodukte waren zu 70% α -deutrieretes α -(Trimethylsilylmethyl)tetralon (4%, 81% ee), α -Hydroxy- α -methyltetralon (6%, 0% ee) und β -Methyltetrahydro- α -naphthol (10%, 0% ee).
- [10] Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch HPLC an Chiralcel OD-H (für **2b–e**) bzw. durch Kapillargaschromatographie an CP-Chirasil-DEX CB (**2f, g**) ermittelt. Die Konfigurationen wurden durch Vergleich der optischen Drehwerte mit Literaturangaben bestimmt: **2b**: M. Murata, M. Nakajima, K. Koga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1657–1658; **2c**: T. Yasukata, K. Koga, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 35–38; **2e**: G. Berti, B. Macchia, F. Macchia, L. Menti, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3371–3375; **2g**: A. I. Meyers, D. R. Williams, G. W. Erickson, S. White, M. Druehlinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3081–3087. Die zuvor noch nicht ermittelten Konfigurationen von **2d** und **2f** wurden anhand der Ähnlichkeit der Werte zugeordnet.

der Xenon-Bindungsstelle in α -CD befinden, höher als die der Signale entfernterer Kerne.

Die durch das hochpolarisierte Xenon bedingte Änderung der ^1H -Magnetisierung wird recht gut durch Gleichung (1) mit den Bedingungen (2) angenähert.^[7] Dabei sind σ_n die partielle, milli-

$$\frac{\Delta M^{\text{H}}}{M_{\text{eq}}^{\text{H}}} = -\sigma_n n^{\text{Xe}} T_1^{\text{H}} \frac{\gamma^{\text{Xe}}}{\gamma^{\text{H}}} \frac{\Delta M^{\text{Xe}}}{M_{\text{eq}}^{\text{Xe}}} (1 - e^{-t/T_1^{\text{H}}}) \quad (1)$$

$$\sigma_n n^{\text{Xe}}, \quad \frac{1}{T_1^{\text{Xe}}} \ll \frac{1}{T_1^{\text{H}}} \quad (2)$$

molare Kreuzrelaxationsrate, n^{Xe} die Konzentration von ^{129}Xe in der Lösung, $\gamma^{\text{Xe}}/\gamma^{\text{H}}$ die gyromagnetischen Verhältnisse, $M^{\text{Xe}}/M^{\text{H}}$ und $M_{\text{eq}}^{\text{Xe}}/M_{\text{eq}}^{\text{H}}$ die verstärkten bzw. die Gleichgewichtsmagnetisierungen von ^{129}Xe und ^1H , $T_1^{\text{Xe}}/T_1^{\text{H}}$ die Spin-Gitter-Relaxationszeiten von ^{129}Xe und ^1H sowie $\Delta M = M - M_{\text{eq}}$. Ohne Laserpolarisation ist die ^{129}Xe - ^1H -NOE-Verstärkung wegen der geringen Xe-Konzentration und der schwachen ^{129}Xe - ^1H -Kopplung vernachlässigbar gering (ca. 10^{-5}). In früheren Arbeiten^[9,11] wurden daher die ^{129}Xe - ^1H -Wechselwirkungen indirekt nachgewiesen, indem Veränderungen des Xenonsignals unter Sättigung der Protonen gemessen wurden. Verwendet man dagegen laserpolarisiertes Xenon, so kann die ^{129}Xe - ^1H -NOE-Verstärkung (ca. 10^{-2})^[12] direkt im ^1H -NMR-Spektrum detektiert werden.

Das Verfahren zum optischen Pumpen von Xenon wurde an anderer Stelle beschrieben;^[4] die ^{129}Xe -Polarisation beträgt üblicherweise $\lesssim 0.1$. Um die SPINOE-Signale aufzeichnen zu können, verwenden wir eine heteronucleare Differenz-NOE-Pulssequenz (Abb. 2), mit der die ^1H -Gleichgewichtsmagneti-

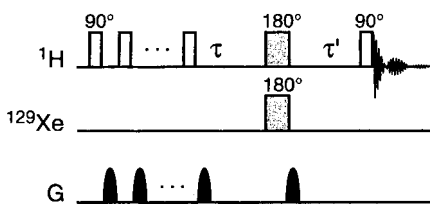


Abb. 2. Heteronucleare Differenz-NOE-Pulssequenz für die ^{129}Xe - ^1H -SPINOE-NMR-Spektroskopie auf der Grundlage von Pulssequenzen, die von Shaka entwickelt wurden^[13]. Das Gleichgewichts- ^1H -NMR-Signal wird durch 90° - und Gradientenpulse (G) gesättigt. Die Sättigung wird durch einen 180° -Puls und einen unmittelbar folgenden Gradientenpuls aufrechterhalten. Ein Xenon- 180° -Puls ermöglicht die Akkumulation der SPINOE-Signale während der Mischzeiten τ und τ' . Jedes Spektrum entspricht der Differenz zweier Scans.

sierung unterdrückt wird, so daß die Sequenz für den SPINOE direkt empfindlich ist. Die ^1H -SPINOE-NMR-Spektren von $0.1\text{ M } p\text{-NT}$ in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ in Gegenwart von laserpolarisiertem Xenon sind in Abbildung 3 gezeigt. Mit Gleichung (1) wurden die σ_n -Werte für $p\text{-NT}$ unter der Annahme bestimmt, daß eine lineare Abhängigkeit zwischen der Kreuzrelaxationsrate und der Konzentration an polarisiertem Xenon besteht (Tabelle 1). Die Werte sind denen des ^1H -Kerns von $[\text{D}_5]\text{Benzol}$ ähnlich, wie es auch eine grobe Abschätzung der Kreuzrelaxationsrate – anhand von dipolarer Kopplung, moduliert durch molekulare Diffusion – ergibt.^[7]

Der erste Hinweis auf eine stärkere Kopplung von laserpolarisiertem Xe mit α -CD ergibt sich aus der reduzierten ^{129}Xe -Relaxationszeit T_1 (ca. 20 s in $0.1\text{ M } \alpha\text{-CD}/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ gegenüber $>500\text{ s}$ in $0.1\text{ M } p\text{-NT}/[\text{D}_6]\text{Benzol}$). Das Gleichgewichts- ^1H -NMR-Spektrum von $\alpha\text{-CD}$ ist in Abbildung 4a gezeigt; die

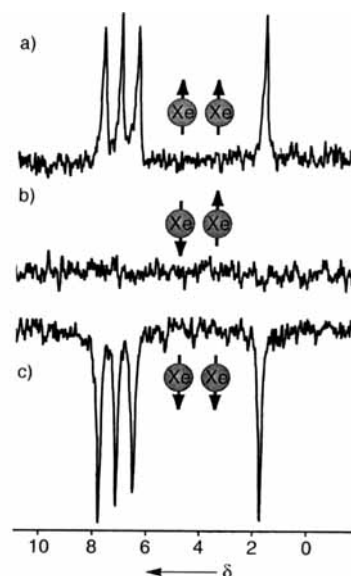


Abb. 3. ^1H -SPINOE-NMR-Spektren von $0.1\text{ M } p\text{-Nitrotoluol}$ in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $\tau = 4.5\text{ s}$ und $\tau' = 3.5\text{ s}$. Die chemischen Verschiebungen sind auf das Signal von $[\text{D}_5]\text{Benzol}$ ($\delta = 7.16$) bezogen. a) Spektrum, aufgenommen mit der in Abb. 2 gezeigten Pulssequenz nach Einleiten von negativ polarisiertem ^{129}Xe (Xenon-Spins „up“, $\gamma^{\text{Xe}} < 0$). b) Wie bei a), aber ohne einen Xenon- 180° -Puls. c) Spektrum, aufgenommen nach Einleiten von positiv polarisiertem ^{129}Xe (präpariert durch Inversion des Magnetfeldes, in dem das ^{129}Xe laserpolarisiert wird). Dadurch kehrt sich das Vorzeichen des Spektrums um.

Tabelle 1. ^{129}Xe - ^1H -Kreuzrelaxationsraten σ_n und ^1H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 .

Molekül	Proton	$\sigma_n [10^{-6}\text{ s}^{-1}\text{ mM}^{-1}]$	$T_1 [\text{s}]^{\text{[a]}}$
$p\text{-NT}$	CH_3	0.025 ± 0.007	6.8
	H3, H5	0.032 ± 0.006	35
	H2, H6	0.029 ± 0.005	23
$[\text{D}_5]\text{Benzol}^{\text{[b]}}$	H	0.028 ± 0.007	110
$\alpha\text{-CD}$	H1	0.44 ± 0.14	1.1
	H2	1.3 ± 0.5	1.1
	H3	4.1 ± 0.8	1.2
	H4	1.6 ± 0.3	1.1
	H5	4.9 ± 1.2	0.87
	H6	1.2 ± 0.4	0.78
	OH(2)	0.70 ± 0.22	1.2
	OH(3)	0.86 ± 0.18	1.0
	OH(6)	0.36 ± 0.14	1.1

[a] Fehlerbereich für T_1 -Messungen ca. $\pm 5\%$. [b] Daten des $[\text{D}_5]\text{Benzol}$ -Signals in den $p\text{-NT}$ -Spektren.

chemischen Verschiebungen wurden auf der Grundlage eines 2D-COSY-Spektrums zugeordnet. Nach dem Einleiten von laserpolarisiertem ^{129}Xe in die Lösung wurden mit der in Abbildung 2 gezeigten Pulssequenz SPINOE-NMR-Spektren (Abb. 4b–d) erhalten. Die σ_n -Werte der ^1H -Kerne wurden mit Hilfe von Gleichung (1) aus den Meßdaten erhalten (Tabelle 1). Die stärkeren Kopplungen zwischen Xenon und $\alpha\text{-CD}$, die durch die Bindung des Xenonatoms hervorgerufen werden,^[14] zeigen die Empfindlichkeit von σ_n für eine Bindung von Xenon an Moleküle in Lösung. Zudem wird eine unterschiedlich hohe Signalverstärkung im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet – die stärksten SPINOEs zeigen die Atome H3 und H5, die in die hydrophobe Tasche von $\alpha\text{-CD}$ weisen. Derartige Unterschiede in der Kopplung des Xenonkerns mit verschiedenen Protonen sind bei einer Bindung des Xenonatoms zu erwarten, hängt doch die dipolare Relaxation vom räumlichen Abstand zwischen den

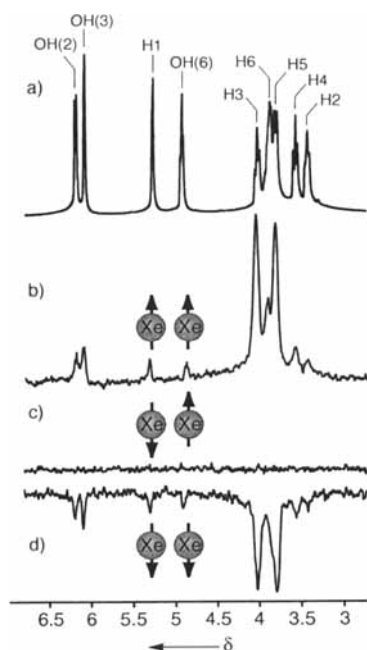


Abb. 4. a) ^1H -NMR-Spektrum von entwässertem α -Cyclodextrin in $[\text{D}_6]$ DMSO (0.05 M). b) ^1H -SPINOE-NMR-Spektrum von α -CD, aufgenommen mit der in Abb. 2 gezeigten Pulssequenz nach Einleiten von negativ polarisiertem ^{129}Xe . c) wie b), aber ohne den Xenon-180°-Puls. d) ^1H -SPINOE-NMR-Spektrum, aufgenommen nach Einleiten von positiv polarisiertem ^{129}Xe . b)–d) $\tau = 0.63$ s und $\tau' = 0.37$ s.

Kernen nach $\sigma_n \sim r^{-6}$ ab.^[15] So kann aus dieser Beziehung auf ein Verhältnis von 1:1.5 für die relativen Abstände Xe-H5 und Xe-H1 geschlossen werden, wenn man indirekte NOEs vernachlässigt.^[17] Geht man von der Struktur von α -CD im Kristall aus,^[16] so ist ein Verhältnis zwischen 1:1.2 und 1:2 – entsprechend Xe-H5-Abständen von ca. 3 bis 6 Å und Xe-H1-Abständen von ca. 6 bis 8 Å – konsistent mit einem gemittelten Aufenthaltsort von Xenon in der hydrophoben CD-Tasche.

Diese Ergebnisse verdeutlichen das Potential von ^{129}Xe - ^1H -SPINOE-Experimenten für die Untersuchung von Struktur und Dynamik gelöster Moleküle und könnten bei NMR-Untersuchungen hydrophober Potentiale in Systemen helfen, in denen es hydrophobe Wechselwirkungen gibt, z. B. Einschlußverbindungen, Membranen und Proteine.

Eingegangen am 16. Juni 1997 [Z 10560]

Stichwörter: Cyclodextrine • Laserpolarisation • NMR-Spektroskopie • Wirt-Gast-Chemie • Xenon

- [1] Übersichten: a) J. Fraissard, T. Ito, *Zeolites* **1988**, *8*, 350–361; b) P. J. Barrie, J. Klinowski, *Prog. NMR Spectrosc.* **1992**, *24*, 91–108; c) J. Jokisaari, *ibid.* **1994**, *26*, 1–25; d) D. Raftery, B. Chmelka, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1994**, *30*, 111–158; e) T. Pietraß, H. C. Gaede, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 826–838.
- [2] a) A. Kastler, *J. Phys. Radium* **1950**, *11*, 255–265; b) M. A. Bouchiat, T. R. Carver, C. M. Varnum, *Phys. Rev. Lett.* **1960**, *5*, 373–375; c) T. G. Walker, W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* **1997**, *69*, 629–642.
- [3] W. Happer, E. Miron, S. Schaefer, D. Schreiber, W. A. van Wijngaarden, X. Zeng, *Phys. Rev. A* **1984**, *29*, 3092–3110.
- [4] D. Raftery, H. Long, T. Meersmann, P. J. Grandinetti, L. Reven, A. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 584–587.
- [5] a) M. S. Albert, G. D. Cates, B. Driehuys, W. Happer, B. Saam, C. S. Springer, Jr., A. Wishnia, *Nature* **1994**, *370*, 199–201; b) Y.-Q. Song, H. C. Gaede, T. Pietraß, G. A. Barrall, G. C. Chingas, M. R. Ayers, A. Pines, *J. Magn. Reson. A* **1995**, *115*, 127–130; c) J. R. Brookeman, J. P. Mugler III, B. Driehuys, C. D. Phillips, G. D. Cates, W. Happer, *Proc. RSNA 82nd Annu. Meet.* **1996**; d) S. D. Swanson, M. S. Rosen, B. W. Agranoff, K. P. Coulter, R. C. Welch, T. E. Chupp, 38th Experimental NMR Conference, Orlando, FL, USA, **1997**.

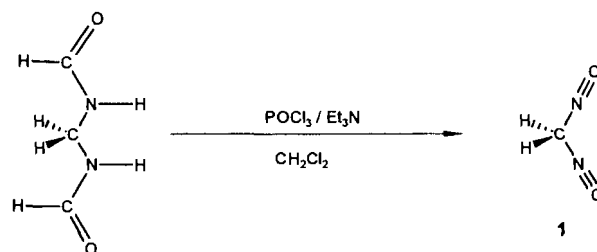
- [6] a) B. Driehuys, G. D. Cates, W. Happer, H. Mabuchi, B. Saam, M. S. Albert, A. Wishnia, *Phys. Lett. A* **1993**, *184*, 88–92; b) H. W. Long, H. C. Gaede, J. Shore, L. Reven, C. R. Bowers, J. Kritzenberger, T. Pietraß, A. Pines, P. Tang, J. A. Reimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8491–8492.
- [7] G. Navon, Y.-Q. Song, T. Rööm, S. Appelt, R. E. Taylor, A. Pines, *Science* **1996**, *271*, 1848–1851.
- [8] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3731–3745.
- [9] K. Bartik, M. Luhmer, S. J. Heyes, R. Ottinger, J. Reisse, *J. Magn. Reson. B* **1995**, *109*, 164–168.
- [10] a) J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*, Kluwer, Dordrecht, **1988**; b) F. C. Cramer, F. M. Henglein, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2561–2571, 2572–2575.
- [11] Y. Xu, P. Tang, *Biochim. Biophys. Acta* **1997**, *1323*, 154–162.
- [12] Eine starke Xenonpolarisation sollte die Detektion von intermolekularen, skalaren (J -)Kopplungen zwischen Xenon und gelösten Molekülen ermöglichen. Der SPINOE könnte für gelöste Moleküle außerdem bedeutend erhöht werden, indem man verflüssigtes oder überkritisches laserpolarisiertes Xenon als Lösungsmittel verwendet.
- [13] A. J. Shaka, Royal Society of Chemistry NMR Meeting, Manchester, **1995**.
- [14] Bei β -Cyclodextrin, dessen Hohlraumdurchmesser 37% größer ist, sind die Kreuzrelaxationsraten etwa 100mal kleiner.
- [15] I. Solomon, *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 559–565.
- [16] W. Saenger, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 552–553.
- [17] S. J. F. Vincent, C. Zwaalen, G. Bodenhausen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 340–343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 343–346.

Synthese, Struktur und Koordinationschemie von Diisocyanmethan**

Jürgen Buschmann, Thilo Bartolmäs, Dieter Lentz,* Peter Luger, Ingo Neubert und Matthias Röttger

Vor etwas mehr als 30 Jahren berichtete Neidlein über die Synthese von Diisocyanmethan **1**.^[1] Dessen Existenz in Lösung konnte er jedoch nur über Derivatisierung nachweisen. Die Isolierung dieser Verbindung, die zum seit langem bekannten Malonodinitril^[2] und zum erst kürzlich von uns in analysenreiner Form synthetisierten und kristallstrukturanalytisch untersuchten Isocyanacetoneitril^[3] isomer ist, gelang damals nicht.

Trotz der von Neidlein beschriebenen selbst in Lösung geringen Stabilität von **1** gelang es uns, dieses bisher einzige bekannte geminale Isocyanid durch fraktionierende Kondensation einer Dichlormethanolösung im Hochvakuum in der auf -55°C gekühlten Vorlage in Form farbloser Kristalle zu isolieren. **1** schmilzt bei -15°C unter Braunfärbung und zersetzt sich ab -10°C explosionsartig zu einem braunschwarzen, schwerlösli-



[*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, T. Bartolmäs, I. Neubert, M. Röttger
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424
E-mail: lentz@chemie.fu-berlin.de
Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.