

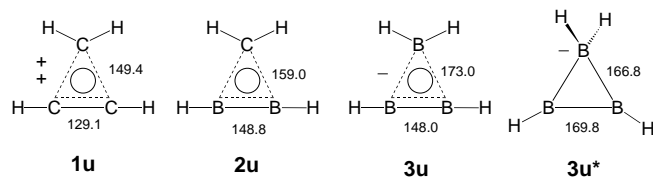
- [5] S. Hobe, S. Prytulla, W. Kühlbrandt, H. Paulsen, *EMBO J.* **1994**, *13*, 3423–3429.
- [6] a) H. Rogl, K. Kosemund, W. Kühlbrandt, I. Collinson, *FEBS Lett.* **1998**, *432*, 21–26; b) K. Kosemund, I. Geiger, H. Paulsen, *Eur. J. Biochem.* **2000**, *267*, 1138–1145; c) H. Paulsen, B. Finkenzeller, N. Kühlein, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *215*, 809–816.
- [7] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219–225.
- [8] A. Kuttkat, R. Grimm, H. Paulsen, *Plant Physiol.* **1995**, *109*, 1267–1276.
- [9] a) H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 810–812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 772–774; b) T. Miyatake, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 797–810.
- [10] a) V. S. Y. Lin, S. G. Dimagno, M. J. Therien, *Science* **1994**, *264*, 1105–1111; b) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759–9760; c) G. Kodis, P. A. Liddell, L. de la Garza, P. C. Clausen, J. S. Lindsey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2036–2048.
- [11] H. Dilly-Hartwig, J. F. Allen, H. Paulsen, H. L. Race, *FEBS Lett.* **1998**, *435*, 101–104.

Triboracyclopropanate: Zweielektronen-Doppelaromaten mit sehr kurzen B-B-Abständen**

Carsten Präsang, Anna Młodzianowska, Yüksel Sahin, Matthias Hofmann, Gertraud Geiseler, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Walter Siebert zum 65. Geburtstag gewidmet

Die isoelektronischen Zweielektronen-Doppelaromaten **1u–3u**^[1–4] (Schema 1) haben Rechnungen zufolge im Ring eine extrem kurze und zwei relativ lange Bindungen. Dies ist die Folge der Verknüpfung aller Ringatome durch je eine Dreizentren-Zweielektronen(3c2e)- π - und eine 3c2e- σ -Bindung sowie zweier Ringatome durch eine zusätzliche 2c2e- σ -Bindung. Das planare **3u** ist gegenüber dem klassischen **3u***



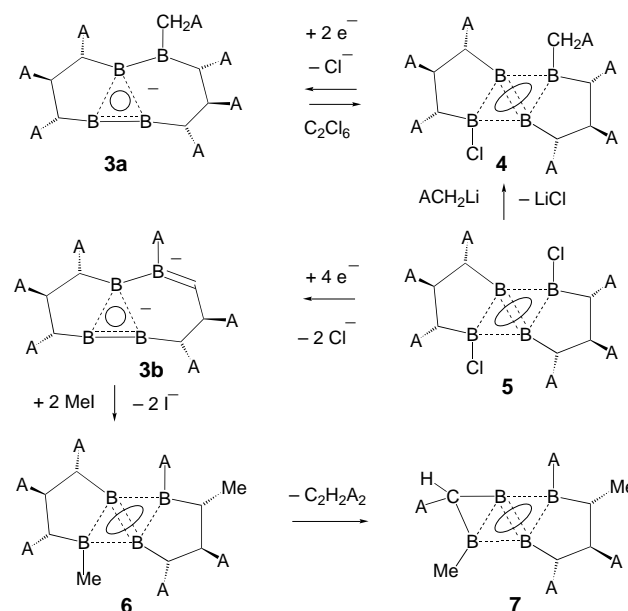
Schema 1. Zweielektronenaromaten mit je einer 3c2e- π - (Kreise) und 3c2e- σ -Bindung (gestrichelte Dreiecke). Durchgezogene Striche symbolisieren 2c2e-Bindungen. Die Zahlen bezeichnen Abstände in pm, berechnet auf dem MP2/6-31G*-Niveau.^[1–3]

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. C. Präsang, A. Młodzianowska, Dr. Y. Sahin, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie, Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49)6421-282-8917
E-mail: berndt@chemie.uni-marburg.de
Dr. M. Hofmann
Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

um 54.9 kcal mol⁻¹ stabilisiert.^[3b] Wir stellen hier Synthesen der ersten Derivate **3a** und **3b** (siehe Schema 2) des Triboracyclopropanats **3u**, ihre Strukturen im Kristall und DFT-Rechnungen^[5] für die Modellmoleküle **3c–f** (siehe Abbildung 2) vor.

Das Monoanion **3a** ist durch Reaktion von zwei Äquivalenten Lithiumnaphthalenid in THF mit **4** zugänglich, das bei der Umsetzung von **5**^[6] mit (CH₃)₃SiCH₂Li erhalten wird (Schema 2). Das Dianion **3b** entsteht, wenn man **5** in Et₂O bei



Schema 2. Synthese und Reaktionen der Triboracyclopropanate **3a** und **3b**. Alle Reaktionen verlaufen unter Erhaltung der Zweielektronen-Aromatizität. A = SiMe₃.

–80°C mit Lithium umgesetzt.^[7] **3a** und **3b** reagieren mit Elektrophilen unter Bildung von Tetraboranen(6). Bei der Umsetzung von **3a** mit Hexachlorethan wird **4** regeneriert, bei der von **3b** mit Methyljodid^[8] entsteht **6**, das sich in Lösung unter Eliminierung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen spontan in **7** umwandelt. Die Konstitutionen der neuen Verbindungen sind in Einklang mit ihren NMR-Daten (Tabelle 1), die von **3a**, **3b** und **6** sind durch die Strukturen im Kristall^[9] gesichert.

Das Anion **3a** bildet ein Kontaktionenpaar mit einem Lithiumion, das an die B2-B3-Bindung und zusätzlich mit zwei THF-Molekülen koordiniert ist (Abbildung 1). Im Kontaktionentripel **3b**·Li₂(THF,THP) (THP = Tetrahydropyran) sind die beiden Lithiumionen oberhalb und unterhalb des Sechsrings und zusätzlich an ein THP- bzw. ein THF-Molekül koordiniert. Die B2-B3-Abstände in **3a** und **3b** sind mit 148.3 bzw. 148.0 pm die kürzesten, die bisher zwischen zwei Boratomen beobachtet wurden.^[10] Diese und die anderen B-B-Abstände stimmen gut mit denjenigen überein, die für **3u** und die Modellmoleküle ohne Silyl-Substituenten **3c** und **3d** berechnet werden (Abbildung 2, Tabelle 2). Das Charakteristikum für dreigliedrige Zweielektronen-Doppelaromaten, ein sehr kurzer und zwei relativ lange Abstände, ist in **3a** und **3b** also experimentell realisiert. Der bekannte Bishomo-Doppelaromat **8**^[11] (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) und der zugehörige Doppelaromat **9**^[3a] haben dagegen eine lange B-B-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **3a**, **3b**, **4**, **6** und **7**.

3a: Gelber Feststoff, Schmp. 129°C (Zers.), Ausbeute 80 % (NMR-spektroskop.); ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 3.49, 1.37 (je m, je 8 H, THF), 2.78, 1.98 (je pseudo-t, je 1 H, C₂CHSi), 2.64, 2.10, 1.56, 1.12 (je d, je 1 H, BCHSi), 1.70, 1.22 (je d, je 1 H, BCH₂Si), 0.47, 0.43, 0.37, 0.34, 0.24 ppm (je s, insges. 63 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 68.8, 25.3 (THF), 40.2, 26.9 (je d, C₂CHSi), 38.1, 36.3, 28.8, 19.7 (je br. d, BCHSi), 23.7 (br. pseudo-t, BCH₂Si), 3.2, 2.7, 2.1, 1.2, 0.8, 0.3, –0.9 ppm (SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 59, 46, 27 ppm (2 B).

3b: Gelber Feststoff, Schmp. 114°C (Zers.), Ausbeute 60%; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 5.35, (d, 1 H, BCHC), 3.26 (q, 8 H, Et₂O), 2.44 (dd, 1 H, C₂CHSi), 2.76, 1.61, 1.11 (je d, je 1 H, BCHSi), 1.23 (d, 1 H, C₂CHSi), 0.97 (t, 12 H, Et₂O), 0.45, 0.40, 0.26, 0.25, 0.22 ppm (je s, gesamt 54 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 121.9 (br. d, J = 141 Hz, B=CHC), 65.6, 14.5 (Et₂O), 36.8, 26.9, 15.0 (je br. d, BCHSi), 35.6, 24.6 (je d, C₂CHSi), 5.2, 2.1, 1.6, 1.0, –0.3, –2.0 ppm (SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 69, 59, 36 ppm (2 B).

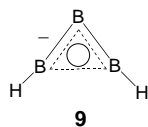
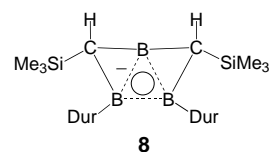
4: Hellgelbe Kristalle, Schmp. 148°C, Ausbeute 87 %; ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 2.55, 2.49, 2.33, 2.09 (je d, je 1 H, BCHSi), 1.91, 1.67 (je pseudo-t, je 1 H, C₂CHSi), 1.83, 1.56 (je d, je 1 H, BCH₂Si), 0.34, 0.29, 0.28, 0.26, 0.22, 0.21 ppm (je s, gesamt 63 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 51.2, 46.4, 31, 30 (je br. d, BCHSi), 30.1, 23.6 (je d, C₂CHSi), 25.4 (br. pseudo-t, BCH₂Si), 2.4, 1.9, 1.8, 1.3, 0.7, 0.0, –1.6 ppm (SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 68, 65, 34, 27 ppm.

6: Farbloser Feststoff, Schmp. 99°C (Zers.), Ausbeute 89%; ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 3.15 (q, 1 H, BCHMe), 2.38 (d, 1 H, MeBCHSi), 2.28 (d, 1 H, B₃BCHSi), 1.82 (dd, 1 H, C₂CHSi), 1.74 (s, 1 H, B₃BCHSi), 1.68 (s, 1 H, C₂CHSi), 1.31 (d, 3 H, BCHMe), 1.24 (s, 3 H, BMe), 0.38, 0.27, 0.25, 0.21, 0.21, 0.14 ppm (je s, je 9 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 50.9 (br. d, MeBCHSi), 45.8 (br. d, BCHMe), 44.2 (d, C₂CHSi), 31.4 (br. d, B₃BCHSi), 29.2 (d, C₂CHSi), 27.5 (br. d, B₃BCHSi), 24.0 (q, BCHMe), 17.7 (br. q, BMe), 4.0, 2.8, 1.0, –0.2, –0.6, –2.4 ppm (je q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 65, 62, 43, 30 ppm.

7: Gelbes Öl, Ausbeute 90 % (NMR-spektroskop.); ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 2.87 (q, 1 H, BCHMe), 1.75 (s, 1 H, C₂CHSi), 1.61 (d, 1 H, BCHSi), 1.35 (s, 3 H, MeB), 1.32, (d, 3 H, BCHMe), 1.06 (s, 1 H, B₂CHSi), 0.39, 0.30, 0.18, 0.16 ppm (je s, je 9 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 46.8 (d, C₂CHSi), 38.9 (br., BCHMe), 24.6 (br., B₂CHSi und BCHSi), 24.0 (BCHMe), 7 (br., MeB), 1.6, 1.4, 1.1, 0.1 ppm (SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 27°C): δ = 57, 45 (2 B), 17 ppm.

Tabelle 2. Ausgewählte Strukturdaten von **3a**, **3b** (exp.), **3c–3f** und **3u** (ber. B3LYP/6-31G*).

	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3u
B1–B2	173.2(4)	179.4(8)	175.8	177.1	178.1	167.6	172.9
B1–B3	172.5(4)	173.3(8)	171.8	174.2	172.8	166.6	172.9
B2–B3	148.3(4)	148.0(10)	148.7	147.3	147.2	149.9	146.8
B1–B4	172.1(4)	176.0(9)	166.1	174.1	177.9	167.4	–



Bindung (168.8 bzw. 183 pm), weil die für Doppelaromaten des Typs **1–3** charakteristische 2c2e-σ-Bindung zwischen den basalen Boratomen fehlt: **9** ist die Dehydroform von **3u**.

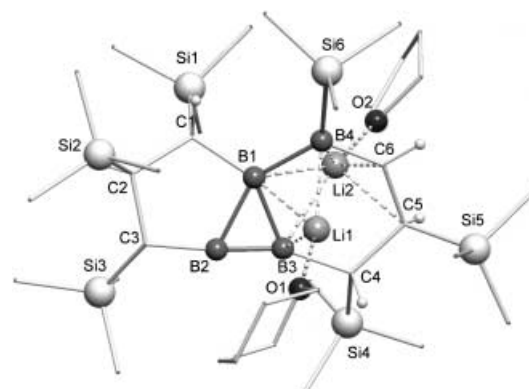
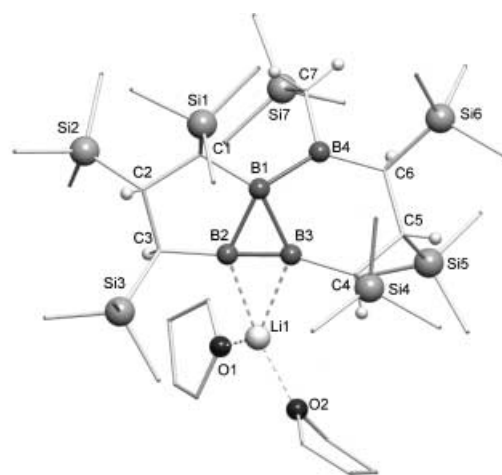


Abbildung 1. Strukturen von **3a**-Li(THF)₂ (oben) und **3b**-Li(THF)-Li(THP) (unten) im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°], ergänzend zu Tabelle 2: **3a**-Li(THF)₂: B2–Li1 234.9(6), B3–Li1 240.0(6); C1–B1–B4 119.7(2), C3–B2–B1 112.5(2), C4–B3–B1 130.2(2), B3–B1–B4 93.2(2). **3b**-Li(THF)-Li(THP): B1–Li1 248.0(13), B3–Li1 231.2(11) B1–Li2 245.3(12), B4–Li1 230.6(12), B3–Li2 250.1(13), B4–Li2 225.4(10); C1–B1–B4 117.1(4), C3–B2–B1 112.0(4), C4–B3–B1 130.7(2), B3–B1–B4 100.3(5).

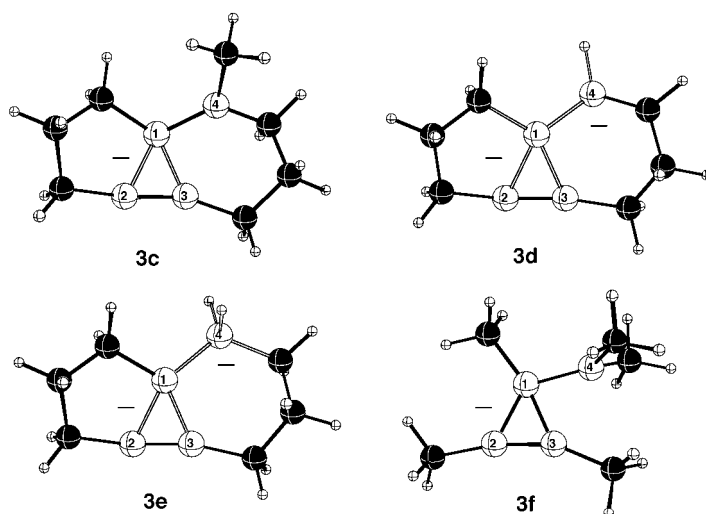


Abbildung 2. Auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau berechnete Modellmoleküle für **3a** und **3b** ohne Silyl-Substituenten (**3c** bzw. **3d**) und verwandte Moleküle **3e** und **3f** mit planar-tetrakoordinierten Boratomen.

Das Boratom an der Spitze von **3u** ist von seinen vier Nachbarn planar umgeben. In **3a**, **3b**, **3c** und **3d** bildet die Ebene des B₃-Dreiecks mit der Ebene C,B1,B4 an der Spitze des Dreiecks Winkel von 22, 26, 14,6 bzw. 2,1°, die Boratome B1 sind also z. T. nahezu planar-tetrakoordiniert. Vollständige Planarität wird in **3a** und **3c** durch den Elektronenmangel des Boratoms im Sechsring^[12] verhindert: Im Modell **3e** mit tetraedisch-koordiniertem B4 beträgt der genannte Interplanarwinkel nur 3,2°, in **3d** mit doppelt gebundenem, trikoordiniertem B4 nur 2,1°. Die um 24° stärkere Abweichung von der Planarität in **3b** gegenüber der in **3d** ist auf sterische Hinderung durch die Trimethylsilylgruppe an B4 zurückzuführen. Im Modell **3f** ohne Methylenbrücken ist B1 exakt planar-tetrakoordiniert. Die ersten Triboracyclopropate zeigen also im Wesentlichen die vorhergesagten Strukturen.

Eingegangen am 11. April 2002 [Z19072]

- [1] T. Clark, R. Weiss, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1790; M. W. Wong, L. Radom, *J. Mol. Struct.* **1989**, *198*, 391; K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7935.
- [2] K. Sorger, P. von R. Schleyer, *THEOCHEM* **1995**, *338*, 317 zit. Lit.; S. Fau, G. Frenking, *THEOCHEM* **1995**, *338*, 117.
- [3] a) M. Krempf, R. Damrauer, C. H. DePuy, Y. Keheyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3629; b) A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961.
- [4] A. Berndt, D. Steiner, D. Schweikart, C. Balzareit, M. Menzel, H.-J. Winkler, S. Mehle, M. Unverzagt, T. Happel, P. von R. Schleyer, G. Subramanian, M. Hofmann, *Adv. Boron Chem.* **1997**, 61.
- [5] Alle Geometrien wurden mit dem B3LYP-Hybridfunktional unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes optimiert und durch Frequenzrechnungen charakterisiert. a) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [6] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1526.
- [7] Der weitgehend gesicherte Mechanismus der Bildung von **3b** aus **5** wird gesondert beschrieben.
- [8] Beim Versuch, ein Monomethylierungsprodukt herzustellen, wurde eine Mischung aus **6** und unverändertem **3b** erhalten: Die zweite Methylierung verläuft also schneller als die erste.
- [9] Kristallstrukturuntersuchungen: **3a**-Li(THF)₂: Ein gelblicher Kristall (0,40 × 0,35 × 0,25 mm) wurde bei 193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit MoK α -Strahlung vermessen. C₃₀H₈₇B₄LiO₂Si₆, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Z = 4, a = 1274,9(1), b = 1956,8(1), c = 2135,1(1) pm, β = 96,08(1)°, V = 5296,5(6) × 10⁻³⁰ m³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1,002 Mg m⁻³. 41 406 Reflexe bis θ = 25,94°, 10 047 unabhängige (R_{int} = 0,0993), 5787 mit $I > 2\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen alle F²-Daten mit voller Matrix verfeinert. H-Atome der SiMe₃-Gruppen und THF-Moleküle wurden auf berechneten Lagen „reitend“, die übrigen frei mit isotropen Auslenkungsfaktoren verfeinert. Eines der beiden THF-Moleküle zeigt Fehlordnung; wR_2 = 0,1361 für alle Reflexe, R = 0,0489 für die beobachteten. **3b**-Li(THF)₂-Li(THP): Unter ähnlichen Bedingungen wurde ein gelblicher Kristall (0,25 × 0,15 × 0,05 mm) vermessen.

C₃₃H₇₇B₄Li₂O₂Si₆, orthorhombisch, Raumgruppe Pca2₁, Z = 4, a = 2021,4(1), b = 1226,0(1), c = 1979,3(2) pm, V = 4905,2(7) × 10⁻³⁰ m³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 0,991 Mg m⁻³. 19940 Reflexe bis θ = 25,96°, 6927 unabhängige (R_{int} = 0,0981), 3491 mit $I > 2\sigma(I)$. Die Struktur wurde analog zu **3a**-Li(THF)₂ behandelt. Da nur recht dünne Kristallblättchen erhalten werden konnten, ist die Genauigkeit der Verfeinerungsergebnisse angesichts einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe deutlich geringer als bei **3a**-Li(THF)₂. Trotzdem konnten auch hier die H-Atome H1–H6 frei verfeinert werden, wobei wR_2 = 0,1028 für alle Reflexe und R = 0,0519 für die beobachteten resultierte. Die Strukturbestimmung von **6** ist wegen eines sehr schwachen Datensatzes noch nicht von ausreichender Qualität, belegt aber zweifelsfrei die Konstitution von **6**. CCDC-183545 (**3a**-Li(THF)₂) und -183544 (**3b**-Li(THF)₂-Li(THP)) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [10] B-B-Abstände von 152,4(3) und 151,1(3) pm wurden kürzlich in Derivaten von **5** beobachtet.^[6]
- [11] M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1469.
- [12] Eine NBO-Analyse für **3c** ergibt folgende Besetzung der p-Orbitale: B1 0,67, B2 0,53, B3 0,68, B4 0,26. Konjugation mit B4 vermindert die π -Bindungsordnung zwischen B1 und B2 und zwischen B1 und B3. Das erleichtert eine Verdrillung der C-B1-B4- gegen die B1-B2-B3-Ebene, da diese die 3c2e- σ -Bindung nicht beeinflusst.

Fluorbalhimycin – Ein neues Kapitel in der Glycopeptid-Antibiotika-Forschung**

Stefan Weist, Bojan Bister, Oliver Puk, Daniel Bischoff, Stefan Pelzer, Graeme J. Nicholson, Wolfgang Wohlleben, Günther Jung und Roderich D. Süssmuth*

Professor Anton Rieker zum 70. Geburtstag gewidmet

Das Glycopeptid-Antibiotikum Vancomycin (Schema 1) wird seit mehr als 30 Jahren bei Enterokokken- und Staphylokokken-Infektionen eingesetzt und hat den Status eines

[*] Dr. R. D. Süssmuth, S. Weist, B. Bister, D. Bischoff, G. J. Nicholson, Prof. Dr. G. Jung
Institut für Organische Chemie
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-29-5560
E-mail: roderich.suessmuth@uni-tuebingen.de
O. Puk, Dr. S. Pelzer, Prof. Dr. W. Wohlleben
Institut für Mikrobiologie/Biotechnologie
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 28, 72076 Tübingen (Deutschland)

[**] Die Arbeiten von R. D. Süssmuth werden durch das Emmy-Noether-Programm für Nachwuchswissenschaftler von der DFG (SU-239/2-1) gefördert. Weitere finanzielle Förderung erfolgt durch die EU (MEGA-TOP, QLK3-CT-1990-00650) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG; WO 485/3-1 und JU 103/12-1). D. Bischoff ist Stipendiat des DFG-Graduiertenkollegs „Analytische Chemie“. Wir danken S. Berger (Leipzig) für zweidimensionale NMR-Messungen und A. Ehm/H. Mayer (Tübingen) für ¹⁹F-NMR-Messungen. Diese Arbeit wurde unterstützt durch eine Chemikalienspende der Firma ORPEGEN (Heidelberg).