

Asymmetrische Synthesen

Stereochemisch definierte Osmium-Zentren durch asymmetrische Diaminierung von Olefinen: Konsequenzen für den Mechanismus Osmium-vermittelter Acylester-Oxidationen**

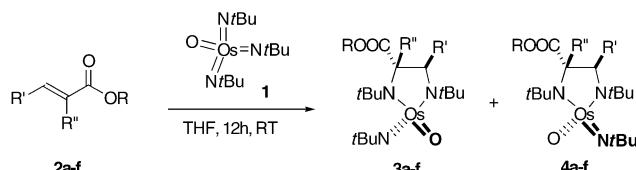
Kilian Muñiz,* Martin Nieger und Heidi Mansikkamäki

Professor Ryoji Noyori gewidmet

Experimentelle Untersuchungen zu stereogenen Übergangsmetallzentren gehen auf richtungsweisende Arbeiten des Jahres 1969 zurück, als Brunner die Racematspaltung eines Komplexes mit pseudo-tetraedrisch koordiniertem Manganzentrum gelang.^[1] Derartige Verbindungen, die bisweilen als „Chiral-at-Metal-Komplexe“ bezeichnet werden,^[2] haben in der organischen Synthese,^[3] bei enantioselektiven Erkennungsprozessen,^[4] in der Materialwissenschaft^[5] und der Grundlagenforschung^[6] bedeutende Anwendungen gefunden. Zum Beispiel beruht mit Noyoris asymmetrischer Transferhydrierung eines der herausragenden Konzepte der enantioselektiven Katalyse auf der kontinuierlichen Regenerierung eines stereogenen Rutheniumzentrums.^[7] Zumeist werden derartige Verbindungen entweder durch stereoselektive Modifikation von racemischen Chiral-at-Metal-Komplexen mit enantiomerenreinen Auxiliaren erzeugt, oder alternativ durch Komplexierung von prochiralen Metallzentren durch chirale, nichtracemische Liganden.^[2]

Wir berichten hier über einen konzeptionell neuartigen Zugang, der die Synthese von stereogenen, tetraedrisch koordinierten Osmiumatomen in einer asymmetrischen Diaminierung ermöglicht. Osmium(VIII)-Komplexe sind generell für oxidative C-C-Doppelbindungstransformationen interessant. Hierbei haben die von Sharpless entwickelten katalytischen Verfahren zur Dihydroxylierung und Amino-hydroxylierung große Aufmerksamkeit erfahren,^[8] während entsprechende Diaminierungen vergleichsweise unbekannt geblieben sind.^[9–11] Wir haben kürzlich stereoselektive Di-

aminierungen von Acryl- und Fumarsäureestern mit Bis(*N*-*tert*-butylimido)dioxoosmium(VIII) beschrieben,^[10] deren Produkte als stabile monomere Osmaimidazolidine isoliert wurden.^[11] Wird als Stickstoffquelle die analoge Trisimidoosmium-Verbindung **1** eingesetzt, so beobachtet man im Fall von unsymmetrisch substituierten Olefinen wie Zimtsäuremethylester (**2a**) die Bildung zweier neuer Produkte (Schema 1). Diese konnten als racemisches Diastereomeren-



Schema 1. Stereogene Osmiumatome durch Diaminierung von elektronenarmen Olefinen mit dem Trisimidoosmium-Reagens **1**.

paar zweier Metallaimidazolidine mit stereogenem Osmiumatom identifiziert werden.^[12] Die beiden Diastereomere, die laut NMR-Spektroskopie im Verhältnis 62:38 entstehen, ließen sich durch konventionelle Säulenchromatographie trennen. Die (2*R*,4*R*,5*S*)/(2*S*,4*S*,5*R*)-Konfiguration des Hauptdiastereomers wurde röntgenographisch abgesichert.^[13]

Ähnliche Diastereomerieverhältnisse wurden aus den Reaktionen mit weiteren Zimt- und Crotonsäureestern erhalten. Demgegenüber zeigen Reaktionen mit den Methyl- und *tert*-Butylestern von Acryl- und Methacrylsäure bedeutend höhere Diastereomerüberschüsse (Tabelle 1). Allem Anschein nach wirkt sich sterischer Einfluss in der 3-Position des Olefins nachteilig, in der Estergruppe jedoch vorteilhaft auf das Diastereomerieverhältnis aus. Eine Untersuchung zu elektronischen Einflüssen bei der Diaminierung von 4-substituierten Zimtsäureethylestern ergab in einer Hammett-Korrelation einen ρ -Wert von +0.28.^[14] Dies spiegelt eine Beschleunigung der Reaktion mit steigender Elektrophilie des Olefins in Gegenwart des stark nucleophilen Imidoosmium-Reagens **1** wider.^[15] Bei der Diaminierung dieser Zimtsäureester bleibt das Diastereomerieverhältnis im Rahmen der NMR-Genauigkeit im Bereich von 10 bis 95% Umsatz unverändert und zeigt keine Temperaturabhängigkeit zwischen –5 und 30°C. Darüber hinaus belegen NMR-Experimente in [D₈]Toluol, dass isolierte Produkte zwischen –80 bis 90°C nicht epimerisieren. Die beschriebenen Osmaimidazolidine sind somit konfigurationsstabile Chiral-at-Metal-Komplexe.

Der Mechanismus der verwandten Sharpless-AD-Reaktion ist in jüngerer Vergangenheit kontrovers diskutiert worden,^[8,16,17] wobei sowohl ein konzertierter [3+2]-^[18] als auch ein alternativer schrittweiser [2+2]-Mechanismus^[19] vorgeschlagen wurden. Die hier beschriebene Reaktion einer Diaminierung bietet sich als eine neue Untersuchungsmöglichkeit an, insofern gleichzeitig Produkte mit sowohl stereogenem Kohlenstoff- wie auch Osmiumatom gebildet werden. Für eine Mechanismusdiskussion kann die zusätzlich entstehende „Osmiumchiralität“ als entscheidende stereochemische Sonde dienen.

[*] Dr. K. Muñiz

Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-73-5813
E-mail: kilian.muniz@uni-bonn.de

Dr. M. Nieger, H. Mansikkamäki
Institut für Anorganische Chemie
X-ray Structure Analysis
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

[**] K.M. dankt Prof. Dr. K. H. Dötz für sein Interesse und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium (2000–2003). H.M. dankt der Finnischen Akademie für ein Stipendium. Die Autoren danken A. Schneider für die Durchführung von HPLC-Analysen und -Trennungen.

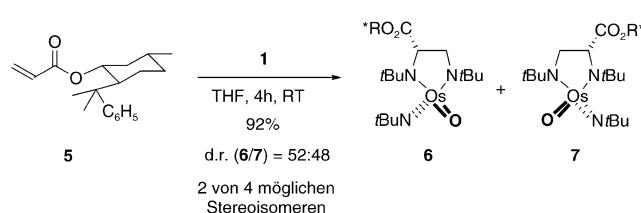
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 1: Diastereomerenverhältnisse für die Synthesen von Chiral-at-Metal-Osmaimidazolidinen.

Eintrag	Verbindung	R'	R''	R	Produkt	d.r. ^[a]	Ausbeute [%] ^[b]
1	2a	C ₆ H ₅	H	CH ₃	3a/4a	62:38	90
2	2b	CH ₃	H	CH ₃	3b/4b	60:40	91
3	2c	H	H	CH ₃	3c/4c	90:10	97
4	2d	H	H	C(CH ₃) ₃	3d/4d	93:7	95
5	2e	H	CH ₃	CH ₃	3e/4e	96:4	97
6	2f	H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	3f/4f	>98:2	99

[a] Diastereomerenverhältnis, ermittelt aus den ^1H -NMR-Spektren der Rohmischungen. [b] Ausbeute nach Isolierung beider Diastereomere durch Säulenchromatographie.

Die Osmium-Verbindung **1** wird nicht durch die gängigen Cinchona-Alkaloid-Liganden komplexiert,^[11] sodass die Synthese optisch aktiver Produkte unter Einsatz von chiralen, nichtracemischen Auxiliaren ausgeführt wurde. Wir haben kürzlich (–)-8-Phenylmenthol als Auxiliar in asymmetrischen Diaminierungen von Olefinen mit einem Bisimido-Komplex eingesetzt.^[10,11] Im vorliegenden Fall lieferte die Diaminierung von (–)-8-Phenylmenthylcrotonsäureester und -zimtsäureester vier unterschiedliche Stereoisomere im Verhältnis von etwa 7:3:1:1 bzw. 6:3:1:1. Demgegenüber wurden in den Reaktionen des von (–)-8-Phenylmenthol abgeleiteten Acryesters **5a** und seinem Methacrylanalogon bei schnellerer Umsetzung lediglich zwei diastereomere Produkte in nahezu äquimolaren Anteilen (Verhältnis 1:1:0:0) gebildet (Schema 2). Die Strukturen der beiden Diastereomere **6** und **7** im Kristall wurden durch Röntgenstrukturanalysen charak-



Schema 2. Enantiomerenreine Chiral-at-Metal-Osmaimidazolidine durch asymmetrische Diaminierung. Die Diastereomerenverhältnisse wurden durch HPLC-Analyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.
 $\text{R}'\text{OH} = (-)\text{-8-Phenylmenthol}.$

terisiert (Abbildung 1). Es sind die ersten Kristallstrukturen von Osmaimidazolidinen mit definierter Absolutkonfiguration am zentralen Osmiumatom.

Bei der Reaktion von **1** mit enantiomerenreinen α,β -ungesättigten Estern ist die Bildung von bis zu vier möglichen Stereoisomeren denkbar. Diese werden in der Tat für Croton- und Zimtsäureester beobachtet, wenn auch in relativ ungleichen Anteilen. Demgegenüber werden in der Reaktion von **1** mit Acrylaten und Methacrylaten lediglich zwei Produkte gebildet. Diese Abhängigkeit der Stereoselektivität von der Olefingeometrie ist bemerkenswert. Hinsichtlich der Bildung der beiden Diastereomere **6** und **7** aus dem chiralen Acrylsäureester **5** und **1** würde man für einen konzertierten [3+2]-Mechanismus die erforderliche Stereoselektion auf effiziente π -Wechselwirkungen zwischen der Phenylgruppe des Terpens und der *Si*-Seite des Olefins zurückführen, wie dies bereits bei den entsprechenden Diaminierungsreaktionen am zentralen Cinnamatomon.

nen mit dem verwandten Bisimido-Komplex beobachtet wurde.^[10,11] Aus einem solchen Selektionsschritt mit einer Annäherung des achiralen **1** an die freie *Re*-Seite des Substrats würden zwei Diastereomere **6** und **8** mit gegensätzlicher Absolutkonfiguration an den Os-Zentralatomen, jedoch gleicher Absolutkonfiguration im Rückgrat der Osmaimidazolidine resultieren (Abbildung 2).

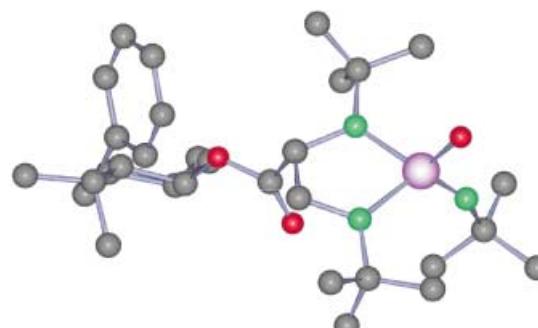
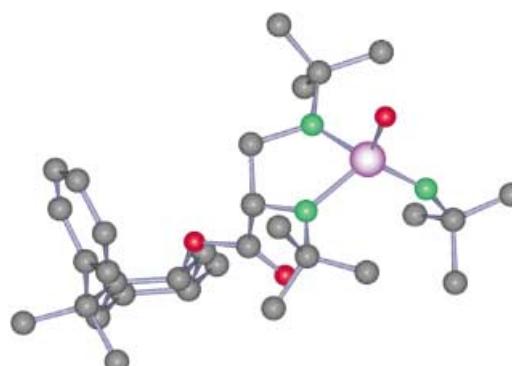


Abbildung 1. Strukturen von **6** (oben) und **7** (unten) im Kristall;^[20] grau C, grün N, rot O, rosa Os.

Die beiden isolierten Produkte **6** und **7** unterscheiden sich jedoch sowohl in der Absolutkonfiguration des jeweiligen Os-Stereozentrums wie auch im Metallaimidazolidin-Rückgrat und sind nicht mit einem konzertierten, *syn*-spezifischen [3+2]-Mechanismus einer C-C-Doppelbindungs-Seitendifferenzierung in Einklang zu bringen. Da eine alternative Stereoselektion über einen konzertierten Verlauf nicht möglich ist, muss die beobachtete Produktbildung im Fall der Acrylsäureester auf anderem Wege zustande kommen.

Unter Berücksichtigung der hohen Polarisierung von Acrylaten und des stark nucleophilen Charakters von **1** erscheint die Annahme eines stufenweisen Mechanismus naheliegend. Eine solche Sequenz wird durch Wechselwirkung zwischen einem nucleophilen Imidoliganden in **1** mit den elektrophilen, nichtstabilisierten 3-Positionen des Acrylesters

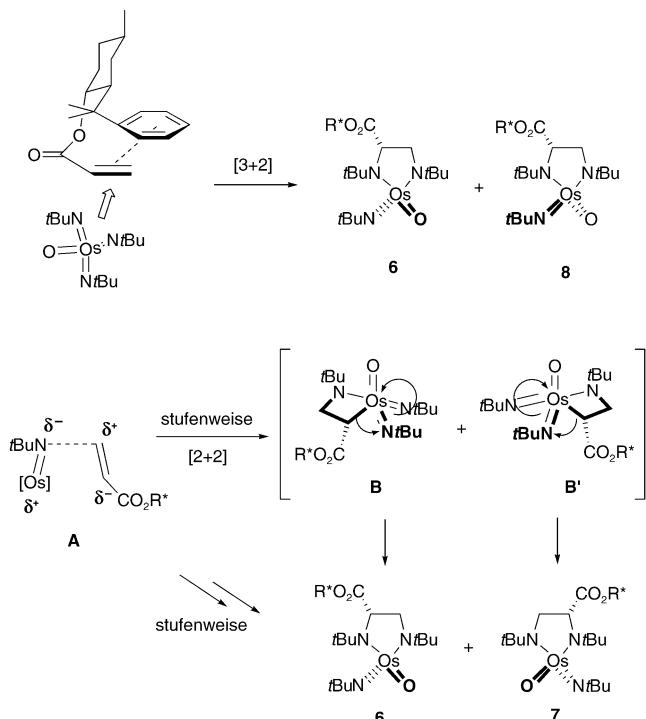


Abbildung 2. Inkompatibles π -Stacking-Modell für einen [3+2]-Übergangszustand und vorgeschlagener stufenweiser Ablauf für die äquimolare Bildung der Diastereomere **6** und **7**. $R^*\text{OH} = (-)\text{-8-Phenylmenthol}$.

initiiert (**A**). Dieser erste Schritt verläuft regioselektiv in einer 1,4-analogen Addition, auf die entweder direkt die abschließende zweite C-N-Kupplung (zu **6** oder **7**) erfolgt oder alternativ eine intermediäre Os-C-Bindung zu einem Osmaazetan (**B** oder **B'**) gebildet wird. In einem solchen Fall entsteht das formale Produkt einer [2+2]-Addition, aus dem das Produkt durch stereospezifische Umlagerung hervorgeht. In beiden Fällen findet notwendigerweise keine Stereodifferenzierung hinsichtlich des neu gebildeten Kohlenstoffstereozentrums statt. Eine Produktbildung über einen stufenweisen Prozess mit umgekehrter Regioselektivität kann aus stereo-elektronischen Gründen vollkommen ausgeschlossen werden. Abgesehen von rein sterischen Einflüssen übt das chirale Terpenauxiliar keinerlei Einfluss auf den Reaktionsverlauf aus, liefert jedoch die entscheidende stereochemische Information zur Unterscheidung von **6** und **7**. Der sterische Einfluss der 8-Phenylmethyl-Estergruppe auf den Reaktionsverlauf ist in Einklang mit dem Anstieg des Diastereomerieverhältnisses für die achiralen Substrate **2c-f** (Tabelle 1, Einträge 3–6). Der beschriebene stufenweise Ablauf erklärt das Auftreten von lediglich zwei diastereomeren Produkten, das beobachtete Diastereomerieverhältnis und die Absolutkonfiguration im Rückgrat der Osmaimidazolidine wesentlich besser als ein Verlauf über eine [3+2]-Addition.

Wir halten daher einen solchen stufenweisen Mechanismus für den wahrscheinlichsten Reaktionsablauf der Osmaimidazolidin-Bildung aus dem Trisimidoosmium-Komplex **1** und Acryl- oder Methacrylsäureestern. Aufgrund der un-

schiedlichen Produktzusammensetzung in Diaminierungen mit 3-substituierten Olefinen wie Croton- und Zimtsäureestern müssen an diesen Funktionalisierungsprozessen alternative oder zusätzliche Reaktionen beteiligt sein. Aufgrund der besonderen Reaktivität von **1** mit seinen speziellen sterischen und elektronischen Eigenschaften^[11,14] kann die vorliegende Diaminierung nicht mit den katalytischen Sharpless-Verfahren der AD- und AA-Reaktion, die auf OsO_4 bzw. davon abgeleiteten Monoimido-Komplexen beruhen, verglichen werden. Das hier beschriebene Beispiel belegt jedoch, dass Untersuchungen zu den mechanistischen Abläufen von Os-vermittelten Oleinfunktionalisierungen noch einige Überraschungen bereithalten können.

Wir haben die gezielte Synthese neuer Osmaimidazolidin-Komplexe mit stereogenen Metallatomen definierter Absolutkonfiguration beschrieben. Die Analyse der Absolutkonfiguration an den Osmiumatomen legt für die Oleinfunktionalisierung im Fall der Acrylsäureester das Vorliegen eines nichtkonzertierte Mechanismus nahe. Wir untersuchen gegenwärtig weitere Substrate und Olefinegeometrien, um zu einem vollständigen Verständnis der an Oxidationen mit **1** beteiligten Mechanismen zu gelangen.

Eingegangen am 27. Juni 2003,
veränderte Fassung am 29. Oktober 2003 [Z52244]

Stichwörter: Alkene · Asymmetrische Synthesen · Osmium · Oxidationen

- [1] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 395–396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 382–383.
- [2] a) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1248–1263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1194–1208; b) C. Ganter, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 130–138; c) H. Brunner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905–912.
- [3] Beispiel: a) S. G. Davies, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 13–20; b) S. G. Davies, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 31; c) J. W. Faller, M. R. Mazzieri, J. T. Nguyen, J. Parr, M. Tokunaga, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1463–1469.
- [4] J. A. Gladysz, B. J. Boone, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 566–602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 550–583.
- [5] R. Dembinski, T. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810–822.
- [6] P. Schwerdtfeger, J. Gierlich, T. Bollwein, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1331–1334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1293–1296.
- [7] a) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 297–300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 285–288; b) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931–7944.
- [8] a) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126–2135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024–2032; b) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547; c) C. Bolm, J. P. Hildebrand, K. Muñiz in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 299; d) H. C. Kolb, K. B. Sharpless in *Transition Metals for Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 219.
- [9] a) A. O. Chong, K. Oshima, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3420–3426; b) M. H. Schofield, T. P. Kee, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, K. H. Johnson, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3595–3604.
- [10] K. Muñiz, M. Nieger, *Synlett* **2003**, 211–214.

- [11] K. Muñiz, A. Iesato, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5581–5596.
- [12] Neuere Arbeiten zur Synthese von pseudo-tetraedrischen Chiral-at-Metal-Osmiumverbindungen: a) H. Brunner, M. Weber, M. Zabel, T. Zwack, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1903–1907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1859–1862; b) H. Brunner, T. Zwack, M. Zabel, W. Beck, A. Bohm, *Organometallics* **2003**, *22*, 1741–1750; c) J. W. Faller, J. Parr, *Organometallics* **2001**, *20*, 697–699; d) J. W. Faller, A. R. Lavoie, *Organometallics* **2002**, *21*, 3493–3495; e) siehe auch Lit. [1,2].
- [13] Vollständige Daten zu dieser Kristallstrukturanalyse werden anderweitig publiziert werden.
- [14] a) K. Muñiz, unveröffentlichte Ergebnisse; b) der beobachtete Fall eines positiven ρ -Wertes wurde von Sharpless als ein elektronischer Sonderfall in Dihydroxylierungen mit OsO_4 diskutiert: siehe [8d] und D. W. Nelson, A. Gypser, P. T. Ho, H. C. Kolb, T. Kondo, H.-L. Kwong, D. V. McGrath, A. E. Rubin, P.-O. Norrby, K. P. Gable, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1840–1858.
- [15] Der nucleophile Charakter ist die Folge der elektronischen Eigenschaften der drei Alkylimidoliganden und ihrer basischen freien Elektronenpaare.^[11] Verbindung **1** muss daher als elektronenreicher Komplex mit formal 18 Elektronen und einer alternierenden Os-N-Dreifachbindung aufgefasst werden. Für eine Diskussion zu Osmiumkomplexen mit 18 oder mehr Elektronen, siehe: E. J. Corey, S. Sarshar, M. D. Azimioara, R. C. Newbold, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7851–7852.
- [16] Ausgewählte Arbeiten: a) T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1417–1418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1329–1331; b) P.-O. Norrby, H. Becker, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 35–42; c) H. C. Kolb, P. G. Andersson, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1278–1291; d) E. J. Corey, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 319–329; e) E. J. Corey, S. Sarshar, M. D. Azimioara, R. C. Newbold, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7851–7852; f) E. J. Corey, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11038–11053; g) eine ausführliche Diskussion wird in Lit. [8c] präsentiert.
- [17] Ausgewählte theoretische Untersuchungen: a) A. J. DelMonte, J. Haller, K. N. Houk, K. B. Sharpless, D. A. Singleton, T. Strassner, A. A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9907–9908; b) D. V. Deubel, G. Frenking, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 645–651; c) N. Moitessier, C. Henry, C. Len, Y. Chapleur, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7275–7282.
- [18] a) J. Böseken, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1922**, *41*, 199–207; b) R. Criegee, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1936**, *522*, 75–96.
- [19] K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J. E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3120–3128.
- [20] Kristallstrukturanalyse von **6**: $C_{31}H_{53}N_3O_3Os$, rote Kristalle, Kristalldimensionen $0.10 \times 0.15 \times 0.20 \text{ mm}^3$; $M_r = 705.96$, trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 143), $a = 29.0798(7)$, $c = 10.1329(2) \text{ \AA}$, $V = 7420.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 3.899 \text{ mm}^{-1}$, $T = 123(2) \text{ K}$, $F(000) = 3240$. Auf einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer mit $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung wurden 67901 Reflexe bis zu $2\theta_{\max.} = 50^\circ$ aufgenommen. 17327 unabhängige Reflexe wurden für die Rechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop (Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 , 1027 Parameter, 1 Restraint), die Wasserstoffatome mit einem Reiter-Modell verfeinert ($wR2 = 0.0796$, $R1 = 0.0445$ für $I > 2\sigma(I)$). Die absolute Konfiguration wurde durch Verfeinertung des Flack-Parameters x verifiziert ($x = 0.003(6)$). Kristallstrukturanalyse von **7**: $C_{31}H_{53}N_3O_3Os$, rote Kristalle, Kristalldimensionen $0.10 \times 0.20 \times 0.45 \text{ mm}^3$; $M_r = 705.96$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4), $a = 13.2337(1)$, $b = 10.2559(1)$, $c = 25.1757(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.008(1)^\circ$, $V = 3329.25(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 3.862 \text{ mm}^{-1}$, $T = 123(2) \text{ K}$, $F(000) = 1440$. Auf einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer mit $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung