

- [10] Koordinationspolymere mit beträchtlichen Leitfähigkeiten (größer 1 Scm^{-1}) sind aus Tetrathiafulvalentetrathiolat- und -tetrathioaxalat synthetisiert worden. N. M. Rivera, E. M. Engler, R. R. Schumaker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 184; J. Ribas, P. Cassoux, *C. R. Acad. Sc. Paris C. R.* **1981**, 293, 665; J. R. Reynolds, C. A. Jolly, S. Krichene, P. Cassoux, C. Faulmann, *Synth. Met.* **1986**, 13, 265; J. R. Reynolds, C. P. Lillya, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **1987**, 20, 1184.
- [11] a) Kristalldaten von $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Ru}_2\text{S}_6$: rote Plättchen, monoklin, $P2_1/c$, $a = 14.089(6)$, $b = 8.219(3)$, $c = 12.090(4) \text{ \AA}$, $\beta = 92.27(3)^\circ$, $V = 1398.9(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T = 292 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 17.33 \text{ cm}^{-1}$, $R(F) = 0.0406$, $R(wF) = 0.0441$. Die Fehlordnung des Brückenliganden täuscht ein lokales Inversionszentrum im Schwerpunkt dieses Liganden vor (end-to-end-disorder). Die anisotropen Auslenkungsparameter deuten auf eine zweite, nicht aufgelöste Position für die Schwefelatome hin. Die Position von C(14) wurde erhalten nach Verfeinerung, indem der C(1)-C(2)-Abstand auf dem Wert fixiert wurde, der bei $\text{C}_4\text{S}_6^{2-}$ gefunden wurde. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

Synthese und Struktur eines freien Germacyclopentadienid-Ions im Kristall: $[\text{Li}(\text{[12]krone-4})_2][\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3]^{**}$

William P. Freeman, T. Don Tilley*, Frederick P. Arnold, Arnold L. Rheingold und Peter K. Gantzel

Zahlreiche Untersuchungen haben sich mit der Charakterisierung der elektronischen Struktur von Sila- und Germacyclopentadieniden befaßt^[1–6]. Im allgemeinen wurde aus theoretischen Studien für das Silacyclopentadienid-Ion (HSiC_4H_4)[–] ein gewisses Maß an Delokalisierung gefolgert^[2]. Kürzlich veröffentlichte ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau deuten an, daß seine aromatische Stabilisierungsenergie etwa halb so groß wie die von C_5H_5^- ist, obwohl Pyramidalisierung am Siliciumatom vorliegt^[3]. Die NMR-Parameter der Li- und Na-Derivate von $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{Si}^-\text{tBu})^-$ in THF deuten eine Delokalisierung negativer Ladung im Ring an^[4]. Auch Germacyclopentadienid-Ionen wurden in Lösung erzeugt^[5]; hier ist eine Analyse der NMR-Parameter von $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{GePh})^-$ in Einklang mit einer beträchtlichen Lokalisierung der negativen Ladung am Germaniumatom^[6]. Wegen des Interesses am möglichen aromatischen Charakter dieser Anionen haben wir versucht, die Strukturen nichtkomplexierter Sila- und Germacyclopentadienid-Ionen zu bestimmen, und berichten nun über die Synthese des Germacyclopentadienid-Ions $[\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ als Alkalimetallsalz und seine Struktur im Kristall.

Die Molekülstruktur von $\text{C}_4\text{Me}_4\text{Ge}(\text{H})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ **1** wurde zu Vergleichszwecken bestimmt (Abb. 1)^[7]. Die C-C-Abstände im planaren C_4Ge -Ring sind nicht äquivalent; sie entsprechen vielmehr isolierten Einfach- (1.504(4) Å) und Doppelbindungen (1.342(3), 1.343(3) Å). Der Ge-Si-Abstand ist mit 2.387(1) Å nur unwesentlich länger als der vergleichbare Abstand in

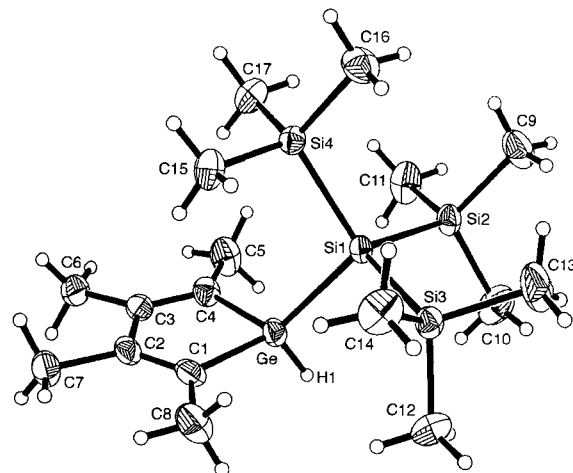
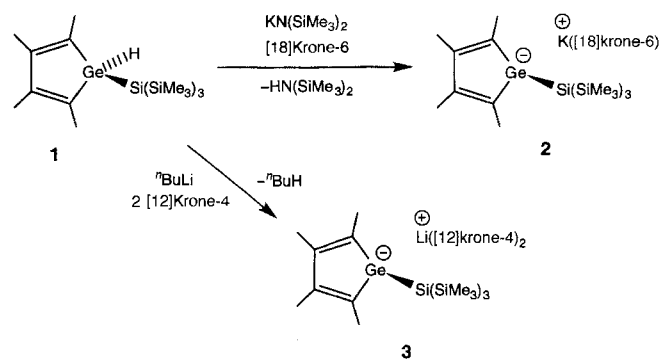


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°]: Ge-Si1 2.387(1), Ge-C1 1.944(3), Ge-C4 1.948(3), Ge-H1 1.43(2), C1-C2 1.342(3), C2-C3 1.504(4), C3-C4 1.343(3), C4-C5 1.502(4), C1-C8 1.510(4), C2-C7 1.510(4), C3-C6 1.513(3); Si1-Ge-C1 116.3(1), Si1-Ge-C4 119.6(1), Si1-Ge-H1 110(1), C1-Ge-C4 89.7(1), Ge-C1-C2 107.6(2), Ge-C1-C8 125.9(2), Ge-C4-C3 107.6(2), Ge-C4-C5 126.3(2).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\{\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (2.357(2) Å)^[8], und der Winkel zwischen der C_4Ge -Ebene und der Ge-Si-Bindung beträgt 131.0° . Deprotonierung von **1** in Gegenwart eines Kronenethers lieferte die Alkalimetallgermacyclopentadienide **2** und **3**, die als kristalline Feststoffe isoliert wurden. Die NMR-

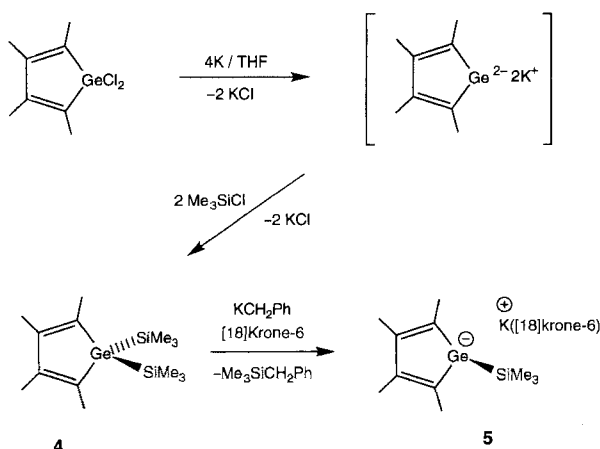


[*] Prof. Dr. T. D. Tilley, W. P. Freeman
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Telefax: Int. + 510/642-8940
E-mail: tdttilley@violet.berkeley.edu
F. P. Arnold, Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)
Dr. P. K. Gantzel
Department of Chemistry, 0314
University of California, San Diego
9500 Gilman Drive
La Jolla, CA 92093-0314 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

Parameter dieser Verbindungen deuten darauf hin, daß die Anionen identische Strukturen haben. Die Signale der Ringkohlenstoffatome ($\delta(\text{C}_\alpha) = 137$, $\delta(\text{C}_\beta) = 157$) sind gegenüber den meisten analogen Signalen von **1** (132.89 bzw. 146.45)^[8] und $\text{Li}(\text{Me}_4\text{C}_4\text{GePh})$ (138.7 bzw. 151.5)^[6] leicht tieffeldverschoben.

Das Germacyclopentadienid **5** wurde auf einem anderen Weg erhalten (Schema 1): durch Silylierung des Dianions $(\text{Me}_4\text{C}_4\text{Ge})^{2-}$ zu **4** und heterolytische Spaltung der Ge-Si-Bindung von **4** mit Benzylkalium. Verbindung **5** scheint eine zu den Strukturen von **2** und **3** analoge Struktur mit „freien“ Germacyclopentadienid-Ionen aufzuweisen, die keine starke Wechselwir-



Schema 1. Synthese des Germacyclopentadienids 5.

kung mit den Kationen zeigen ($\delta(^{13}\text{C})$ der Ringkohlenstoffatome: C_α : 136.72, C_β : 158.56).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 3 wurden durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung der Verbindung in Diethylether erhalten. Im Kristall liegen gut getrennte Kationen und Anionen vor, und Abbildung 2 zeigt eine Ansicht des Anions^[9]. Am Germaniumzen-

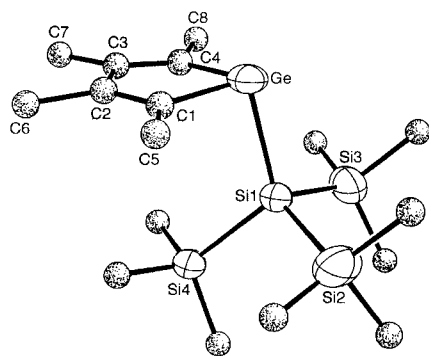


Abb. 2. Molekülstruktur des Anions in 3 im Kristall: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°]: Ge-Si1 2.446(9), Ge-C1 2.01(3), Ge-C4 1.96(3), C1-C2 1.36(6), C2-C3 1.46(6), C3-C4 1.35(5), C4-C8 1.49(4), C1-C5 1.33(5), C2-C6 1.51(4), C3-C7 1.52(6); Si1-Ge-C1 98.0(9), Si1-Ge-C4 96.7(8), C1-Ge-C4 86(2), Ge-C1-C2 107(3), Ge-C1-C5 132(3), Ge-C4-C3 111(2), Ge-C4-C8 125(2).

trum ist eindeutig eine Pyramidalisierung zu erkennen: Der Winkel zwischen der C_4Ge -Ebene und der Ge-Si-Bindung beträgt nur 100.1° . Weiterhin weist der Kohlenstoffteil des Rings beträchtlichen Dien-Charakter auf, wie die C1-C2-, C2-C3- und C3-C4-Bindungslängen von 1.36(6), 1.46(6) bzw. 1.35(5) Å anzeigen. Der Ge-Si1-Abstand ist mit 2.446(9) Å etwa 0.06 Å länger als der Ge-Si-Abstand in 1. Diese Befunde sprechen dafür, daß $[\text{Me}_4\text{C}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ durch π -Elektronen-Delokalisierung nur eine sehr geringe Stabilisierung der negativen Ladung erlangt.

Wir haben auch Rechnungen an $(\text{C}_4\text{H}_4\text{ESiH}_3)^-$ -Ionen auf dem RHF-Niveau durchgeführt^[10], um strukturelle Trends für Derivate mit Elementen der Gruppe 14 zu untersuchen. Die Ergebnisse für drei Strukturparameter sind in Tabelle 1 angegeben: für den Winkel an E zwischen der C-E-C-Ebene und der E-Si-Bindung (α) und für die beiden unabhängigen C-C-Abstände (C_s -Symmetrie) im Ring. Wie erwartet ist das Cyclopentadienid-Ion ($\text{C} = \text{E}$) eben ($\alpha = 177.3^\circ$), und der Winkel wird deut-

Tabelle 1. Ausgewählte berechnete Strukturparameter von $(\text{H}_4\text{C}_4\text{ESiH}_3)^-$ -Ionen.

E	C	Si	Ge [a]	Sn
α [°]	177.3	104.5	99.7 (100.1)	94.7
$d(\text{EC}_1\text{-C}_2) = d(\text{C}_3\text{-C}_4\text{E})$ [Å]	1.408	1.367	1.361 (1.36)	1.358
$d(\text{C}_2\text{-C}_3)$ [Å]	1.428	1.477	1.484 (1.46)	1.493

[a] Experimentelle Werte in Klammern.

lich kleiner, wenn man zu den schweren Homologen übergeht, d. h. wenn der p-Charakter der Bindungorbitale von E zunimmt. Damit geht eine wachsende Lokalisierung des π -Elektronensystems im Ring einher. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Werten für $\text{E} = \text{Ge}$ ist ausgezeichnet. Anzumerken ist, daß man auch für das Silacyclopentadienid-Ion eine pyramidalisierte, nichtaromatische Struktur erwartet. Die Löwdin-Ladungen der Ringatome sind in Tabelle 2 angegeben. Der Trend in den Ladungen an E spiegelt

Tabelle 2. Löwdin-Ladungen für die Ringatome in $(\text{H}_4\text{C}_4\text{ESiH}_3)^-$ -Ionen.

Atom	C	Si	E	Sn
E	-0.50	0.06	-0.03	0.14
C1 = C4	-0.36	-0.51	-0.48	-0.52
C2 = C3	-0.37	-0.33	-0.33	-0.33
Elektronegativität [a]	2.55	1.90	2.01	1.96

[a] Die Elektronegativitäten sind modifizierte Pauling-Werte aus W. L. Jolly, *Modern Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1984.

annähernd die Elektronegativitäten nach Pauling und die erwarteten Polaritäten der E-C-Bindungen wider. Ladungsunterschiede als Funktion von E sind bei C1 deutlich geringer und bei C2 fast verschwunden. Für $(\text{C}_4\text{H}_4\text{GeSiH}_3)^-$ zeigen die homodermotische aromatische Stabilisierungsenergie (ASE, $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) und der Julg-Parameter^[13] (A , 0.532) eine geringere Aromatizität an, als nach den ab-initio-Rechnungen von Schleyer et al.^[3, 14] für $(\text{C}_4\text{H}_4\text{SiH})^-$ erwartet wird (ASE = $13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$; $A = 0.926$).

Die hier beschriebenen Ergebnisse charakterisieren das Germacyclopentadienid-Ion der Titelverbindung zweifelsfrei als nichtaromatischen Ring mit Pyramidalisierung am Germaniumzentrum. Es ist interessant, diese Struktur mit der von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\{\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]^{[8]}$, die den gleichen Germacyclopentadienid-Ring an Ruthenium gebunden enthält, zu vergleichen. In diesem Komplex scheinen die π -Elektronen im Ring stark delokalisiert zu sein, wie es (beispielsweise) durch die Summe der Bindungswinkel an Ge (358.1°) und die äquivalenten C-C-Abstände von 1.42 Å angezeigt wird. Das bedeutet, daß die Koordination eines Übergangsmetallfragmentes eine beträchtliche π -Elektronen-Delokalisierung und einen aromatischen Charakter des Germacyclopentadienid-Rings bewirkt. Die Koordinierung des analogen Silacyclopentadienid-Rings $[\text{Me}_4\text{C}_4\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]$ führt ebenfalls zu einem delokalisierten π -Elektronensystem^[15] und interessanterweise haben Goldfuss und Schleyer kürzlich vorhergesagt, daß die Koordinierung von Li^+ eine beträchtliche π -Elektronen-Delokalisierung in $(\text{C}_4\text{H}_4\text{SiH})^-$ bewirken sollte^[13b].

Experimentelles

2: Toluol (50 mL) wurde in einen Schlenk-Kolben mit 1[8] (0.20 g, 0.47 mmol), [18]Krone-6 (0.12 g, 0.47 mmol) und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.094 g, 0.47 mmol) gegeben. Nach 30 min Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur wurde die Lö-

sung auf ein Volumen von etwa 10 mL eingengt und dann auf -40°C gekühlt. Dabei bildeten sich gelbe Kristalle von **2** in 45% Ausbeute. Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{63}\text{GeK}_2\text{O}_6\text{Si}_4$: ber.: C 47.59, H 8.68; gef.: C 47.44, H 8.57. ^1H -NMR (300 MHz): $\delta = 0.59$ (s, 27H, SiMe_3), 2.22, 2.62 (s, 6H, CMe), 3.09 (s, 24H, [18]Krone-6). ^{13}C (^1H)-NMR (75.5 MHz): $\delta = 3.98$ (SiMe_3), 15.96, 20.46 (CMe), 69.91 ([18]Krone-6), 137.13, 157.06 (CMe). ^{29}Si (^1H)-NMR (59.63 MHz, DEPT): $\delta = -125.03$ (s, SiSiMe_3), -8.22 (s, SiMe_3).

3: Zu einer Mischung von **1** (0.26 g, 0.61 mmol) und [12]Krone-4 (0.22 g, 1.20 mmol) in Diethylether (25 mL) wurde $n\text{BuLi}$ (0.632 mmol, 0.395 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) tropfenweise innerhalb 1 min gegeben, und die entstehende gelbe Lösung wurde 30 min gerührt. Langsames Eindiffundieren von Pentan in diese Lösung über die Gasphase lieferte für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in 42% Ausbeute. Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{71}\text{GeLiO}_8\text{Si}_4$: ber.: C 50.30, H 9.10; gef.: C 50.22, H 9.10. ^1H -NMR (300 MHz): $\delta = 0.62$ (s, 27H, SiMe_3), 2.26, 2.69 (s, 6H, CMe), 3.18 (s, 32H, [12]Krone-4). ^{13}C (^1H)-NMR (100.6 MHz, $\text{THF}/[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 3.77$ (SiMe_3), 15.59, 20.30 (CMe), 69.19 ([12]Krone-4), 136.95, 157.03 (CMe). ^{29}Si (^1H)-NMR (59.63 MHz, INEPT): $\delta = -125.57$ (s, SiSiMe_3), -8.43 (s, SiMe_3).

4: THF (250 mL) wurde bei Raumtemperatur in einen Kolben mit $\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeCl}_2$ [16] (2.28 g, 9.06 mmol) und zerkleinertem Kalium (1.45 g, 37.14 mmol) gegeben, und die Reaktionsmischung wurde 4 d gerührt. Zu der entstandenen tiefroten Lösung wurde tropfenweise Me_3SiCl (4.71 mL, 37.14 mmol) gegeben. Nach 5 min Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der entstandene Rückstand mit Pentan (3×40 mL) extrahiert. Die Pentan-Extrakte wurden konzentriert und gekühlt (-40°C) und lieferten das Produkt bei Raumtemperatur als Öl in 60% Ausbeute. Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{GeSi}_2$: ber.: C 51.39, H 9.26; gef.: C 50.40, H 8.98. ^1H -NMR (300 MHz): $\delta = 0.22$ (s, 18H, SiMe_3), 1.86, 2.11 (s, 6H, CMe). ^{13}C (^1H)-NMR (100.6 MHz): $\delta = 0.51$ (SiMe_3), 14.71, 17.53 (CMe), 134.86, 145.67 (CMe). ^{29}Si (^1H)-NMR (59.63 MHz, INEPT): $\delta = -7.55$ (s, SiMe_3).

5: Zu KCH_3Ph (0.138 g, 1.01 mmol) und [18]Krone-6 (0.247 g, 0.935 mmol) wurde **4** (0.329 g, 1.01 mmol) in Toluol (100 mL) gegeben, und die entstandene Lösung wurde 30 min gerührt. Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Zugabe von Diethylether (25 mL) ergaben eine rote Lösung. Langsames Eindiffundieren von Pentan in diese Lösung über die Gasphase innerhalb von 3 Tagen lieferte das Produkt in 45% Ausbeute. Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{GeK}_2\text{O}_6\text{Si}_4$: ber.: C 49.55, H 8.15; gef.: C 49.55, H 8.01. ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 0.54$ (s, 9H, SiMe_3), 2.26, 2.67 (s, 6H, CMe), 3.19 (s, 24H, [18]Krone-6). ^{13}C (^1H)-NMR (100.6 MHz): $\delta = 2.49$ (SiMe_3), 15.86, 20.06 (CMe), 70.07 ([18]Krone-6), 136.72, 158.56 (CMe). ^{29}Si (^1H)-NMR (59.63 MHz, INEPT): $\delta = -3.86$ (s, SiMe_3).

Eingegangen am 18. April 1995 [Z 7897]

Stichworte: Aromatizität · Germacyclopentadienid · Heterocyclen · Silacyclopentadienid

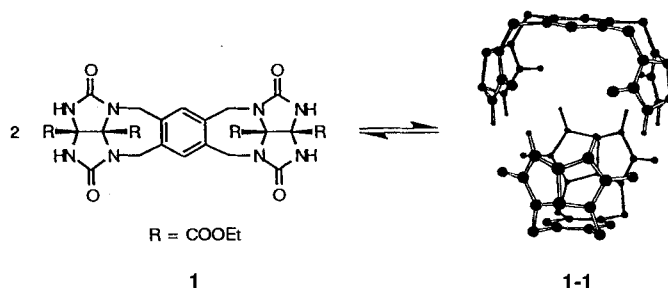
schärfer oder intensiver waren. Diese diffuse Beugung resultiert wahrscheinlich aus der erheblichen Fehlordnung im kationischen Komplex $[\text{Li}(\text{[12]krone-4})_2]^+$, der hohen thermischen Aktivität der Tris(trimethyl)silylgruppen und der niedrigen Gitterenergie, die von der extremen Isolierung der kationischen Ladung herrührt. Beugungsmeßwerte wurden nur bis $2\theta = 35^{\circ}$ erhalten. Eine Sammlung aller Profildaten wurde bei $2^{\circ}/\text{min}$ durchgeführt, und „erlernte“ Profile wurden eingesetzt, um die Genauigkeit der Vermessung schwacher Reflexe zu verbessern. Die C-Si-Abstände wurden auf einen Wert von 1.82 \AA fixiert [7b].

- [10] GAMESS-Paket [11] auf einem SGI-Indigo-2-Computer, RHF-Niveau mit dem SBKJ-CEP-31-Basisatz, ergänzt durch Polarisationsfunktionen für die d-Orbitale und diffuse Funktionen mit gemeinsamen Exponenten ($s = p$) für alle Schweratome. C_s -Symmetrie wurde angenommen und Strukturen als Minimumstrukturen durch Schwingungsanalyse bestätigt. Es sei erwähnt, daß Mopac-6-Rechnungen unter Verwendung der AM1- oder PM3-Parameter von Steward [12] bei der Vorhersage einer Pyramidalisierung an Ge versagten sowie daß unsere Rechnungen für E = Si, Ge und Sn eine leichte Abweichung der C_2E -Ringe von der Planarität anzeigen, und zwar ist das E-Atom durch Faltung entlang des $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Vektors in entgegengesetzter Richtung zur SiH_3 -Gruppe (Faltungswinkel: Si 6.3° , Ge 6.0° , Sn 4.5°) versetzt. Deshalb ist α als der Winkel zwischen der $\text{C}_1\text{-E-C}_4$ -Ebene und der E-Si-Bindung definiert.
- [11] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- [12] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1990**, *4*, 1. zit. Lit.
- [13] A. Julg, P. Francois, *Theor. Chim. Acta* **1967**, *7*, 249.
- [14] Unsere Methoden lieferten einen ASE-Wert für C_4H_5^+ , der um $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (13%) niedriger ist als der von Schleyer et al. berechnete [3a]. Unsere Rechnungen enthielten keine Nullpunktsenergiekorrekturen, wurden aber mit einem vollständigeren Basisatz auf dem RHF-Niveau durchgeführt.
- [15] W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8428.
- [16] P. J. Fragan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.

Pseudokugelförmige Wirtmoleküle: Synthese, Dimerisierung und „Keimbildungseffekte“**

Carlos Valdés, Urs P. Spitz, Stefan W. Kubik und Julius Rebek, Jr.*

1993 gelang uns die Synthese von **1**, und wir konnten Belege für dessen Selbstorganisation zu **1-1**, einem pseudokugelförmigen Dimer, präsentieren^[1]. Der innere Hohlraum des Dimers dient als Wirt für kleine Gäste mit komplementärer Form und Größe^[2]. Ersetzt man in **1** den Benzolring als Abstandhalter



[*] Prof. J. Rebek, Jr., Dr. C. Valdés, Dr. U. P. Spitz, Dr. S. W. Kubik
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/253-7929

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert. C.V. dankt dem spanischen Ministerio de Educación y Ciencia für ein MEC-Fulbright-Postdoc-Stipendium, U.P.S. dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für ein Postdoc-Stipendium und S.W.K. dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein NATO-Postdoc-Stipendium.