

Experimentelles

Reaktion von **2a–d** mit **1** (repräsentatives Verfahren): Eine Lösung von **1**, hergestellt aus Ameisensäure (18.9 µL, 0.50 mmol), und eine Lösung von EtMgBr in THF (1.0 M, 1.0 mL, 1.00 mmol) wurden bei RT mit einer Spritze tropfenweise zu einer Suspension von **2a** (34.7 mg, 0.10 mmol) in THF (0.3 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einem Kulturröhrchen mit Schraubdeckel und Teflon-Einsatzstück unter Argon 1 h auf 90 °C erhitzt. Dann wurde Wasser zugefügt und die Mischung dreimal mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und Einengen im Vakuum wurde eine 91:9-Mischung aus **3a** und **4a** erhalten (24.7 mg, 92%). Die Mischung wurde durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit einem sauerstofffreien Gemisch aus Hexan und Ethylacetat (1:1) weiter gereinigt (Ausb.: 16.6 mg, 62%).

Eingegangen am 22. Dezember 1997 [Z11281]

Stichwörter: Aldehyde · Biomimetische Synthesen · Coenzyme · Redoxchemie · Wasserstofftransfer

- [1] C.-I. Brändén, H. Eklund in *Dehydrogenases Requiring Nicotinamide Coenzymes* (Hrsg.: J. Jeffery), Birkhäuser, Basel, **1980**, S. 40–84.
- [2] Neuere Arbeiten: a) N. Kanomata, T. Nakata, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1263–1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1207–1211, zit. Lit.; b) S. Obika, T. Nishiyama, S. Tatematsu, K. Miyashita, C. Iwata, T. Imanishi, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 593–602; c) C. Leroy, V. Levacher, G. Dupas, G. Quéguiner, J. Bourguignon, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3309–3318.
- [3] V. A. Burgess, S. G. Davies, R. T. Skerlj, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 299–328.
- [4] a) E. Kimura, M. Shionoya, A. Hoshino, T. Ikeda, Y. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10134–10137; b) F. Yoneda, H. Yamato, M. Ono, *ibid.* **1981**, *103*, 5943–5945; F. Yoneda, K. Tanaka, H. Yamato, K. Moriyama, T. Nagamatsu, *ibid.* **1989**, *111*, 9199–9202; c) F. Yoneda, Y. Sakuma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 825–826; d) S. Shinkai, H. Era, T. Tsuno, O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1435–1436; e) S. Shinkai, H. Hamada, H. Kuroda, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1980**, 1235–1238; f) Y. Ohnishi, M. Kitami, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4035–4036.
- [5] Beschreibung der Oxidation von Alkoholen ohne Bestätigung der Bildung von 1,4-Dihydropyridinen: a) K. Wallenfels, W. Hanstein, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 861–862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 869–870; b) A. Shirra, C. J. Suckling, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3323–3324; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1977**, 759–765.
- [6] Y. Ohnishi, S. Tanimoto, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1909–1912.
- [7] A. Ohno, S. Ushida, S. Oka, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2487–2490; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1822–1825. Die Autoren versuchten, Modellreaktionen vom GAPDH-Typ an Glycerinaldehyd und seinen Analoga mit einer NAD⁺-Modellverbindung in wäßrigem Medium durchzuführen. Obwohl eine NADH-Modellverbindung in 8–45% Ausbeute erhalten wurde, konnte die entsprechende Carbonsäure, die oxidierte Form des Substrates, trotz größerer Anstrengungen der Autoren nicht detektiert werden. Es wurde bereits nachgewiesen, daß der Mechanismus der Reduktion von dem für die enzymatische Reaktion vorgeschlagenen Mechanismus abweicht.
- [8] J. H. Babler, B. J. Invergo, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 621–622.
- [9] P. J. Harrigan, D. R. Trentham, *Biochem. J.* **1973**, *135*, 695–703.
- [10] A. J. Kirby, D. R. Walwyn, *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, *117*, 667–680.
- [11] Die Reduktion von **2a–d** mit NaBH₄ in Ethanol lieferte auch eine signifikante Menge an 1,6-Dihydronicotinamiden, deren ¹H-NMR-Spektren mit denen von **4a–d** übereinstimmen. Alle Signale (5H) des Dihydronicotinoyrlings waren im Spektrum deutlich getrennt von denen der anderen Produkte wie **3a–d**.
- [12] U. Berg, N. Åström, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 599–608.
- [13] a) D. C. Dittmer, A. Lombardo, F. H. Batzold, C. S. Greene, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2976–2981; b) J. W. Bunting, V. S. F. Chew, G. Chu, *ibid.* **1982**, *47*, 2303–2307.
- [14] H. Minato, T. Ito, M. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1977**, 13–16.
- [15] P. van Eikeren, D. L. Grier, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8057–8060.

[16] W. S. Allison, H. B. White III, M. J. Connors, *Biochemistry* **1971**, *10*, 2290–2296.

[17] Bei der Reaktion von **2a** mit **1** sollte ein Äquiv. MgBr₂ entstehen.

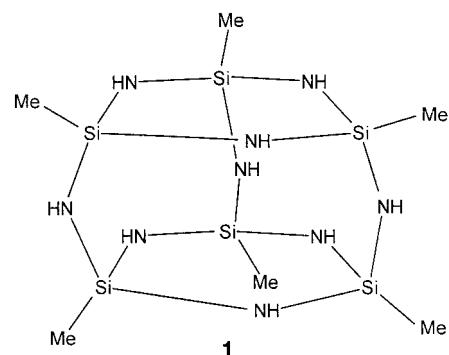
[18] In Abwesenheit von Magnesiumionen konnte die NADH-Modellverbindung **3a** das Substrat **5** nicht zu **6** reduzieren. Deshalb muß in der GAPDH-Modellreaktion ein Aktivator wie MgBr₂ für die folgende LDH-analoge Reaktion zur Verfügung gestellt werden.

Synthese und Struktur von (CH₃Si)₆(NH)₉: ein offener Si-N-Käfig aus Methyltrichlorsilan und Ammoniak

Bodo Räke, Herbert W. Roesky,* Isabel Usón und Peter Müller

Professor Hans Bock zum 70. Geburtstag gewidmet

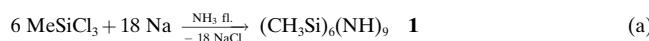
Silicium-Sickstoff-Verbindungen finden heutzutage immer größere industrielle Verwendung. Siliciumnitrid etwa ist wegen der hohen mechanischen Festigkeit Bestandteil vieler Werkstoffe.^[1] In den letzten Jahren widmete man sich unter anderem der Erforschung der Nitridosilicate. Diese bestehen aus einem dreidimensionalen, hochpolymeren Silicium-Stickstoff-Gerüst mit eingebauten Kationen.^[2] Wir berichteten kürzlich über käfigartige Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit kovalent gebundenen Heteroatomen.^[3, 4] Schon länger bekannt sind Cyclopolyalkylsilazane und Alkylsilsesquiazane,^[5] doch wurden diese Verbindungen nicht strukturell untersucht. Erstmals ist es jetzt gelungen, Einkristalle der Verbindung (CH₃Si)₆(NH)₉^[6] röntgenstrukturanalytisch zu untersuchen. Möglich wurde dies durch einen von uns entwickelten Syntheseweg. Dabei entsteht kein Ammoniumchlorid, das nach unseren Erfahrungen schlecht abzutrennen ist und die Züchtung von Einkristallen erschwert.



Ammoniak wird bei –78 °C auf elementares Natrium kondensiert. Beim Zugeben von Methyltrichlorsilan entsteht

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. B. Räke, Dr. I. Usón, Dipl.-Chem. P. Müller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

leicht abtrennbares NaCl und **1**, das NMR- und IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie elementaranalytisch charakterisiert wurde [Gl. (a)]. Für den Reaktionsverlauf



nehmen wir an, daß zunächst Natriumamid entsteht, das mit Methylchlorsilan unter Bildung von NaCl reagiert. Der Röntgenstrukturanalyse zufolge besteht **1** aus zwei alternierend Silicium- und Stickstoffzentren enthaltenden, sechsgliedrigen Si_3N_3 -Ringen in der Sesselkonformation, die über die Siliciumzentren mit jeweils einer NH-Gruppe verbrückt sind, so daß eine prismatische käfigartige Struktur entsteht (Abb. 1). An jedes der Siliciumzentren ist eine Methylgruppe

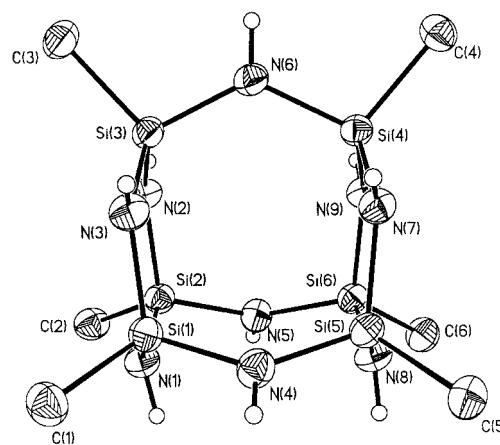


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si(1)-N(1) 1.729, Si(1)-N(3) 1.718, Si(1)-N(4) 1.733, Si(1)-C(1) 1.870; N(3)-Si(1)-N(1) 106, N(4)-Si(1)-N(1) 111, N(4)-Si(1)-N(3) 111, C(1)-Si(1)-N(1) 112, C(1)-Si(1)-N(4) 106.

gebunden. Man kann zwei Gruppen von Stickstoffzentren unterscheiden: sechs, die Teil der beiden sechsgliedrigen Ringe sind (mittlerer Si-N-Abstand: 1.720(3) Å), und drei, die diese Ringe miteinander verbrücken (mittlerer Si-N-Abstand: 1.736(3) Å). Die geringen Unterschiede in den Bindungslängen können mit den Ringspannungen erklärt werden, die in diesem offenen Käfig auftreten.

Die Siliciumzentren sind alle leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei man vier Gruppen von Winkeln unterscheiden kann: Die N-Si-N-Winkel innerhalb der sechsgliedrigen Ringe, die im Mittel 111.1(2)° betragen, die etwas kleineren Winkel zwischen einem Stickstoffzentrum eines der sechsgliedrigen Ringe und einem verbrückenden Stickstoffzentrum mit einem Mittelwert von 105.5(2)°, die N-Si-C-Winkel zwischen Kohlenstoffzentren und einem Stickstoffzentrum eines sechsgliedrigen Rings (im Mittel 111.8(2)°) und die wiederum etwas kleineren Winkel zwischen Kohlenstoff- und verbrückenden Stickstoffzentren, deren Mittelwert bei 105.7(2)° liegt. Die Stickstoffzentren in den sechsgliedrigen Ringen sind nahezu planar koordiniert, und die mittlere Winkelsumme beträgt 356.9(2)°, während die verbrückenden Stickstoffzentren im Rahmen der Meßgenauigkeit planar umgeben sind und mittlere Winkelsummen von 359.8(2)° aufweisen. Die mittlere Si-C-Bindungslänge liegt mit

1.864(3) Å im Bereich typischer Si-C-Einfachbindungslängen. Ein Vergleich dieser Struktur mit der der isoelektronischen Sauerstoffverbindung war nicht möglich, da die Struktur dieser Verbindung einer Literaturrecherche zufolge unbekannt ist.

Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man das Signal der Methylprotonen ($\delta = 0.04$) und ein sehr breites Singulett für die NH-Protonen ($\delta = 0.20 - 1.20$). Das ^{29}Si -NMR-Spektrum enthält wie erwartet nur ein Signal ($\delta = -28.98$). Im Massenspektrum ist das Signal des Molekülions ($m/z = 393$) deutlich zu erkennen. Auch sind Signale weiterer Fragmente enthalten, die durch Abspaltungen von Methylgruppen entstehen. Die elementaranalytischen Ergebnisse für Kohlenstoff und Silicium weichen etwas von den berechneten Werten ab, da beim Aufschluß der Substanz in geringen Mengen Siliciumcarbid entsteht. Im IR-Spektrum wurden die Banden der N-H-Schwingung (3393 cm^{-1}) und der Si-N-Schwingungen (949, 1166, 1196 cm^{-1}) versuchsweise zugeordnet.

Der Einsatz von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak ermöglicht einen einfachen Zugang zu käfigartigen Si-NH-Verbindungen ohne sperrige, an die Siliciumzentren gebundene Liganden, was sich anhand der problemlosen Aufarbeitung des Methylderivats zeigen ließ. Diese Syntheseroute sollte auch auf andere Elementhalogenide anwendbar sein.

Experimentelles

Zu Natrium (1.38 g, 60 mmol) wird bei -78°C Ammoniak im Überschub kondensiert. Eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung aus Methyltrichlorsilan (2.99 g, 2.35 mL, 20 mmol) und *n*-Hexan (60 mL) wird über 1 h vorsichtig tropfenweise zugegeben. Anschließend wird vom Feststoff abfiltriert, und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Den Rückstand nimmt man in Diethylether auf. Durch Aufbewahren dieser Lösung bei -25°C kristallisiert 0.3 g (23%) für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus.

Zersetzungspunkt 60°C ; ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 0.04$ (s, 18H; CH_3), 0.2–1.2 (s, 9H; NH); ^{29}Si -NMR (79 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = -21.98$ (s); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} = 3462, 3393, 3314, 2980, 1546, 1410, 1257, 1196, 1166, 1095, 1020, 949, 801, 723, 625 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 393 (42, M^+), 378 (100, $M^+ - \text{CH}_3$). Zufriedenstellende Elementaranalyse für $\text{C}_6\text{H}_{27}\text{N}_9\text{Si}_6$.

Strukturanalyse von **1**: $M_r = 393.91$, Kristallgröße $0.40 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 8.722(2)$, $b = 9.876(2)$, $c = 11.411(2)$ Å, $\alpha = 76.25(3)$, $\beta = 83.14(3)$, $\gamma = 87.50(3)$ °, $V = 947.8(3)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.380 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, Absorptionskoeffizient: $\mu = 0.448 \text{ mm}^{-1}$, max. Auflösung: $2\theta = 55^\circ$, Zahl der gemessenen Reflexe: 18769, davon unabhängig: 4330 ($R_{\text{int.}} = 0.0391$). Daten/Restraints/Parameter-Verhältnis: 4330/9/223, abschließende R -Werte: $R_1 = 0.0545$, $wR_2 = 0.1420$ für Daten mit $I > 2\sigma(I)$ und $R_1 = 0.0786$, $wR_2 = 0.1628$ für alle Daten, GOF = 1.163; ($R_1 = \sum ||F_o|| - |F_c|| / \sum |F_o||$, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (n - p)]^{1/2}$); Wichtungsschema: $w^{-1} = o^2(F_o)^2 + (0.085 P)^2 + 0.815 P$; $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$; max./min. Restelektronendichte 0.840/–0.550 e Å $^{-3}$.

Der Kristall wird unter Schutzgas dem Schlenk-Kolben entnommen, mit Perfluorpolyether auf einen Glasfaden montiert und schockgefroren.^[7] Die Datensammlung erfolgte bei 133 K auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer, verbunden mit einem Siemens-CCD-Flächenzähler, mit Graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) und φ -sowie ω -Scans. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97^[9] gelöst und mit dem Programm SHELXL-97^[8] nach dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in der Differenzfouriersynthese lokalisiert und unter Zuhilfenahme eines Abstandsrestraints frei verfeinert. Die Methylwasserstoffatome konnte man dem Modell auf geometri-

trisch berechneten Positionen hinzufügen und mit einem Reitermodell verfeinern. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100995“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 18. Dezember 1997 [Z11275]

Stichwörter: Imide · Käfigverbindungen · Silicium · Stickstoff · Strukturaufklärung

- [1] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
- [2] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1983.
- [3] C. Rennekamp, A. Gouzir, A. Klemp, H. W. Roesky, C. Bröneke, J. Kärcher, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 404.
- [4] H. Wessel, C. Rennekamp, S.-D. Waezsada, H. W. Roesky, M. L. Montero, I. Usón, *Organometallics* **1997**, *16*, 3243.
- [5] K. A. Andrianov, G. V. Kotrelev, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 217.
- [6] K. A. Andrianov, G. V. Kotrelev, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1966**, *3*, 472.
- [7] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Universität Göttingen, **1997**.

Selbstorganisation lamellarer und aufgeweiter lamellarer Koordinationsnetze**

George K. H. Shimizu,* Gary D. Enright, Chris I. Ratcliffe, John A. Ripmeester und Daniel D. M. Wayner

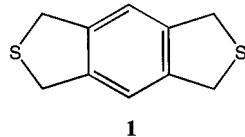
Die Konstruktion unendlich langer linearer Anordnungen im Festkörper über koordinative kovalente Bindungen und nach dem Prinzip der Selbstorganisation führte bisher zu zahlreichen Metall-Ligand-Netzen mit faszinierenden Topologien.^[1] Unter den grundlegenden Strukturtypen, die sich dabei ergaben, finden sich PtS-Analoga,^[1a] Wabenstrukturen,^[1b] α -Po-Analoga,^[1c] diamantartige Netze^[1f, j] und SrSi₂-Analoga.^[1g] Man hofft, mit diesen Netzen aus Metallen und organischen Verbindungen die ganze Fülle von Anwendun-

gen zu verwirklichen, die bisher ausschließlich anorganischen Strukturtypen vorbehalten waren und die von Trennmethoden^[2] über Katalysatoren^[3] bis zur Verwendung in Geräten^[4] reichen.

Beim größten Teil der unendlich langen, durch Metallkoordination entstandenen linearen Anordnungen chelatisierenden aromatischen N-Donor-Liganden^[1a, d, i, j, 5] oder Cyanderivate^[1b, e, 6] als Liganden das Metallzentrum. Thioether^[7] wurden dabei als Liganden kaum berücksichtigt, wahrscheinlich, weil nichtchelatisierende Thioether Metallionen weniger gut komplexieren können.^[8] Hier stellen wir eine Klasse koordinativer Schichtnetze vor, die bei der Selbstorganisation eines neuartigen Dithia-Liganden mit AgBF₄ entstehen und in ihrer Struktur an anionische Tone^[9] erinnern. Die Ergebnisse von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zweier lamellarer linearer Anordnungen lassen die Bildung und Aufweitung dieser Schichten erkennen. Dynamische Scanning-Kalorimetrie(DSC)-Messungen ergeben eine thermische Stabilität bis über 180 °C, die einem „Lamellar-Chelateffekt“ zugeschrieben wird.

Der Ligand **1** enthält zwei Schwefelatome, die über eine starre Areneinheit miteinander verknüpft sind, so daß sie bei der Chelatbildung nicht an dasselbe Metallzentrum binden. **1** wurde in ausgezeichneter Ausbeute bei der Reaktion von Tetrabromdurol mit Natriumsulfid erhalten. Durch Diffusion von Benzol in eine äquimolare Mischung aus **1** und AgBF₄ in MeCN, die zuvor 3 h gerührt worden war, wurden farblose, plättchenartige Kristalle von $[\{\text{Ag}(\mathbf{1})(\text{MeCN})_2\}_\infty][\text{BF}_4]_\infty$ **2** gezüchtet, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die kationischen $\{\text{Ag}(\mathbf{1})(\text{MeCN})_2\}$ -Struktureinheiten bilden eine zweidimensionale Schicht, und die BF₄-Ionen befinden sich zwischen den coplanaren Schichten (Abb. 1). Die Ag⁺-Ionen sind trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei drei Schwefel-Donoratome die äquatorialen und zwei MeCN-Moleküle die axialen Positionen einnehmen. Bemerkenswerterweise muß das hochsymmetrische **1** asymmetrisch an drei Ag⁺-Ionen koordinieren, damit eine derartige Struktur erreicht wird. In Abbildung 2 erkennt man, wie das eine Schwefel-Donoratom von **1** nur an ein Ag⁺-Zentrum koordiniert, während das Schwefelatom der gegenüberliegenden Thioethergruppe beide freien Elektronenpaare nutzt, um an verschiedene Ag⁺-Zentren zu koordinieren.

Die kationischen Schichten liegen senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse, und der Abstand zwischen zwei Schichten betrat 10.085(1) Å.^[10] Die axialen MeCN-Liganden sind linear angeordnet und ragen in den Bereich zwischen den Schichten hinein. Im Liganden **1** können wegen der Möglichkeit der Inversion der benzylischen C-Atome die beiden Schwefel-Donoratome grundsätzlich *syn* oder *anti* zueinander angeordnet sein, doch liegt **1** hier ausschließlich in der *syn*-Konformation vor. Die *syn*-Schwefelatome sind in der Struktur durchgängig alle in Richtung derselben Kristallfläche orientiert. Benachbarte Schichten sind um 3.672(2) Å entlang der *b*-Achse zueinander verschoben. Die berechneten Werte für die spezifische Oberfläche dieser Schichtstruktur ($S_t = 1160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und für die Oberflächenladungsdichte



[*] Dr. G. K. H. Shimizu, Dr. G. D. Enright, Dr. C. I. Ratcliffe, Dr. J. A. Ripmeester, Dr. D. D. M. Wayner
Steacie Institute for Molecular Sciences
National Research Council of Canada
100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario K1A 0R6 (Kanada)
Fax: (+1) 613-991-4278
E-mail: shimizu@ned1.sims.nrc.ca

[**] Wir danken dem NRC Institute for Biological Sciences für die Bereitstellung der Geräte für NMR-, MS- und EA-Messungen sowie Dr. Chris Tulk und Rudi Branderhorst für ihre Hilfe bei den DSC-Messungen.