

Ein neuartiges Berylliumthiolat durch N-Si-Bindungsspaltung: Freisetzung von Ammoniak bei der Reaktion von $\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit HSPH**

Scott Chadwick, Ulrich Englich und Karin Ruhlandt-Senge*

Bei unseren Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Erdalkalimetallthiolaten haben wir die Bis(trimethylsilyl)amide von Beryllium, Magnesium und Calcium als in Kohlenwasserstoffen gut lösliche Metallierungsreagentien verwendet.^[1] Wir gingen davon aus, daß Metallamid und Arylthiol metathetisch glatt zum sekundären Amin $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ reagieren. Hier berichten wir über Ergebnisse, nach denen konkurrierende Säure-Base-Reaktionen zwischen Hexamethyldisilazan und nichtumgesetztem Arylthiol während der Reaktion von $[\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$ und HSPH in stöchiometrischen Mengen in Gegenwart von Lewis-Basen ablaufen.

Die Be-O-Bindung ist die am intensivsten untersuchte Bindung zwischen Beryllium und einem anderen Element.^[2] Über Berylliumthiolate und Be-S-Bindungen ist dagegen sehr wenig bekannt. Das einzige kristallographisch charakterisierte homoleptische Thiolat enthält den sterisch anspruchsvollen Liganden SMes^* ($\text{SMes}^* = \text{S}-2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$), der die Bildung des dreifach koordinierten Monomers $[\text{Be}(\text{thf})(\text{SMes}^*)_2]$ ermöglicht.^[3] Diese Koordination liegt auch beim gemischten Alkylberylliumthiolat $[\text{Be}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SMes}^*)(\text{Et}_2\text{O})]$ ($\text{Me} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) vor, in dem das Metallatom ebenfalls durch sterisch anspruchsvolle Liganden stabilisiert ist.^[4] Ein vierfach koordiniertes Berylliumatom ist in $[\text{Be}(\text{S}_2\text{CNiPr}_2)_2]$ vorhanden, in dem die Dithiocarbamatliganden das Kation über die Thiolatoatome chelatisieren.^[5] Es wurde auch über einige Alkylberylliumthiolate berichtet, die ¹H-NMR-spektroskopischen und kryoskopischen Untersuchungen zufolge in Abhängigkeit von der Kombination aus Liganden und zugesetztem Donor als monomere und oligomere Komplexe vorliegen. Detailliertere Strukturdaten liegen allerdings nicht vor.^[6] Wir berichten im folgenden über die Synthese und Charakterisierung des neuartigen, Kronenether-Ammoniak-Berylliumthiolats $[\{\text{Be}(\text{SPh})_2(\text{py})(\text{NH}_3)\}_2 \cdot ([18]\text{Krone-6})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ **1** ($\text{py} = \text{Pyridin}$), das durch eine Spaltung der Bindung zwischen Stickstoff und Silicium im Amin durch Säure (Protonolyse) und den Einbau des in situ freigesetzten Ammoniaks gebildet wird.

Die Metathese von $[\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$ ^[7] und HSPH (2 Äquiv.) in Toluol in Gegenwart von [18]Krone-6 führt zu

einer zähen, weißen Suspension; nach Zugabe von Pyridin (1 Äquiv.) wird eine klare Lösung erhalten,^[8] aus der sich **1** in Form farbloser Kristalle abscheidet. Die Kristalle wurden röntgenographisch untersucht. Die Identität von **1** wurde ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch belegt. Das IR-Spektrum zeigt eine NH-Schwingungsbande bei 3302 cm^{-1} , die damit eine ähnliche Wellenzahl aufweist, wie Banden, die in Spektren der ähnlichen Verbindung $[\text{Be}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_2(\text{NH}_3)_2]$ vorhanden sind.^[9] Die Verbindung **1** ist aus zwei Berylliumthiolateinheiten zusammengesetzt, die über zwei wasserstoffverbrückte Ammoniakmoleküle mit einem [18]Krone-6-Molekül verbunden sind (Abb. 1). Die beiden $\{\text{Be}(\text{SPh})_2(\text{py})(\text{NH}_3)\}$ -Einheiten sind auf gegenüberliegenden

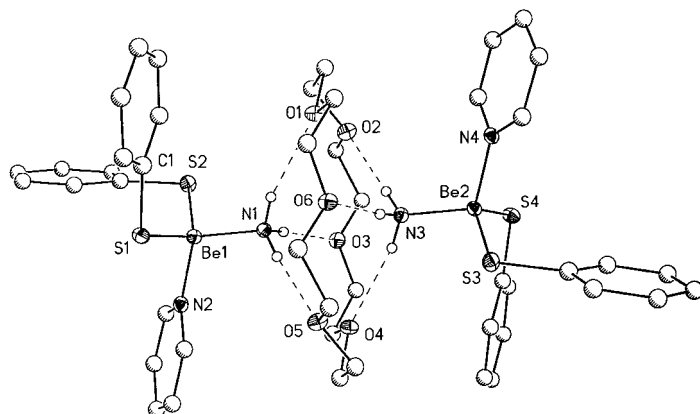


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome außer denen der beiden Ammoniakmoleküle weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1-S1 2.103(3), Be1-S2 2.095(3), Be1-N1 1.724(4), Be1-N2 1.779(4), Be2-S3 2.086(3), Be2-S4 2.100(3), Be2-N3 1.731(4), Be2-N4 1.778(4), S1-C1 1.770(2), S2-C7 1.771(3), S3-C18 1.764(3), S4-C24 1.768(2); S1-Be1-S2 124.6(2), N1-Be1-N2 108.8(2), S3-Be2-S4 125.2(2), N3-Be2-N4 107.9(2).

Seiten der Krone angeordnet, und jede ist über je drei N-H...O-Brücken so an Sauerstoffatome des Kronenethers gebunden, daß die Sauerstoffatome abwechselnd an die eine und die andere $\{\text{Be}(\text{SPh})_2(\text{py})(\text{NH}_3)\}$ -Einheit geknüpft sind. Die H...O-Brücken sind mit Werten von 2.20(1) bis 2.31(1) Å ähnlich lang, wie die in kürzlich beschriebenen ähnlichen Übergangsmetallverbindungen.^[10] Die Berylliumatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben, und die Bindungswinkel liegen zwischen 99.7(2) und 125.2(3)°. Die Be-S-Abstände betragen zwischen 2.086(3) und 2.103(3) Å. Sie sind damit etwas länger als in $[\text{Be}(\text{thf})(\text{SMes}^*)_2]$ mit dreifach koordiniertem Be-Zentrum (1.987(8) und 1.991(7) Å), was an der größeren Koordinationszahl der Be-Zentren in **1** liegt. Betrachtet man die Metall-Stickstoff-Abstände, so sind die zum Ammoniakstickstoffatom mit 1.724(4) und 1.731(4) Å geringfügig kleiner als die zum Pyridinstickstoffatom (1.779(4) und 1.778(4) Å).

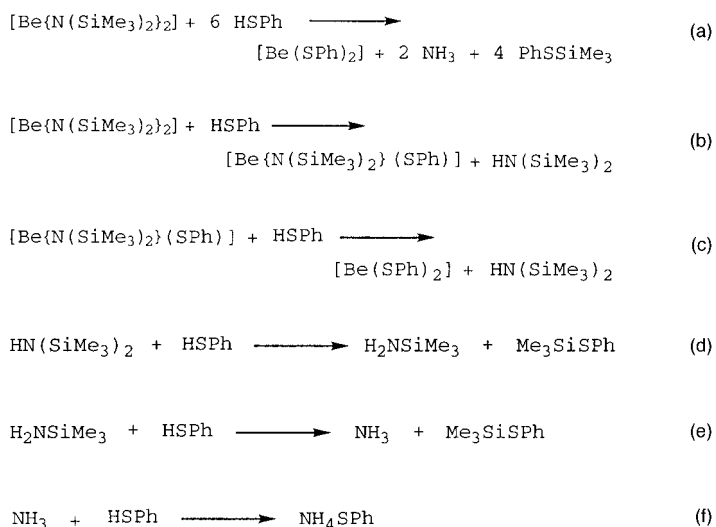
Völlig unerwartet wurde bei der Reaktion von $[\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$ mit HSPH (2 Äquiv.) ein Molekül Ammoniak gebildet und dieses direkt in die Struktur eingebaut. Die Koordination von neugebildeten Donoren wurde bereits z. B. bei den Verbindungen $[\text{Zn}\{\mu\text{-}2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\}\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2]$, $[\text{Sr}(\mu\text{-SCEt}_3)(\text{NH}_3)(\text{py})]_\infty$ und $[\text{Li}_6(\text{HNMe}_2)_6]\text{Sb-}$

[*] Prof. K. Ruhlandt-Senge, Dr. S. Chadwick, Dr. U. Englich
Department of Chemistry, 1-014 Center for Science and Technology
Syracuse University
Syracuse, NY 13244-4100 (USA)
Fax: (+1) 315-443-4070
E-mail: kruhland@syr.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9409446 und CHE-9702246) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Postdoktorandenstipendium für U.E.) gefördert. Die Anschaffung des Diffraktometers wurde durch die Förderung der NSF (CHE-95-27898), der W.M.-Keck-Stiftung und der Syracuse University ermöglicht.

(PCy)₃]₂ · 2 C₇H₈ (Cy = Cyclohexyl) nachgewiesen.^[11–13] Bemerkenswert ist die Koordination von in situ gebildeten gasförmigen Komponenten im Strontiumthiolat (Ammoniak) und im Lithiumkomplex (Dimethylamin).

Protonolyseprodukte wie von Ammoniak koordinierte Lanthanoidkomplexe des Typs [M{OCH(CF₃)₂}(NH₃)₂]^[14] (M = Sc, Pr) sind zwar bei Metathesen von Bis(trimethylsilyl)amidolanthanoid-Verbindungen mit Säuren im Überschuß identifiziert worden,^[14] verwendete man die Reagentien dagegen in stöchiometrischen Mengen, so kam es gewöhnlich nicht zur Protonierung und zur Bildung von NH₃. Vielfach wurden mit Ammoniak koordinierte Derivate als zufällig gebildete Hydrolyseprodukte aufgefaßt.^[15] Wir können nun belegen, daß die Metathese mit einer Protonolyse des Amins konkurriert, die abläuft, wenn Säure und Base in stöchiometrischen Mengen miteinander reagieren und das anfangs gebildete HN(SiMe₃)₂ in einer Konkurrenzreaktion mit weiterem Thiol reagiert (Schema 1).



Schema 1. Umsetzung von [Be{N(SiMe₃)₂}]₂ mit HSPH [Gl. (a)]. Die Einzelreaktionen (b)–(f) verdeutlichen die säureinitiierte Spaltung der N-Si-Bindung von HN(SiMe₃)₂.

Im ersten Protonierungsschritt wird das gemischte Berylliumamidthiolat [Be{N(SiMe₃)₂}(SPh)] aus [Be{N(SiMe₃)₂}]₂ und HSPH gebildet. Dieses Intermediat kann entweder mit einem weiteren Äquivalent Thiol oder unter Disproportionierung zum Dithiolat [Be(SPh)₂] reagieren. In nachfolgenden Protonierungen, die vermutlich schrittweise erfolgen, wird aus dem zunächst entstehenden Hexamethyldisilazan und nichtumgesetztem Thiol das primäre Amin H₂NSiMe₃, NH₃ und das Ammoniumsalz NH₄SPh gebildet. Ein Beleg für diese Abfolge ist die Bildung von [Be(SC₆F₅)₂(NH₃)(NH₂SiMe₃)] bei der Reaktion von [Be{N(SiMe₃)₂}]₂ mit HSC₆F₅ (2 Äquiv.) in Toluol. Es ist bemerkenswert, daß die beiden Protonolyseprodukte H₂NSiMe₃ und NH₃ gleichzeitig an das Berylliumatom gebunden sind.^[16] Verwendet man dagegen Säure im Überschuß, so wird quantitativ [(NH₄)(SC₆F₅)py]_∞ isoliert.^[1c] Wir nehmen daher an, daß die Protonolyse mit der erwünschten Metathese von Berylliumbis(trimethylsilyl)amid und Thiophenol konkurriert. Es ist auch bemerkenswert, daß

aus der komplexen Mischung aus [Be{N(SiMe₃)₂}]₂, [Be{N(SiMe₃)₂}(SPh)], [Be(SPh)₂], PhSSiMe₃, HN(SiMe₃)₂, H₂NSiMe₃, NH₃ und NH₄SPh reproduzierbar **1** auskristallisiert.^[17] Das Vorhandensein von **1** belegt, daß die N-Si-Bindung bei der Reaktion von [Be{N(SiMe₃)₂}]₂ mit HSPH gespalten wird. In Anbetracht des weit verbreiteten Gebrauchs von Bis(trimethylsilyl)amiden ist die Protonolyse von allgemeiner Bedeutung. Wir haben bereits Hinweise dafür, daß dieselbe Protonolyse der N-Si-Bindung auch bei Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)amiden der schwereren Erdalkalimetalle mit Arylthiolaten auftritt. Derzeit untersuchen wir, ob sich die N-Si-Bindungen anderer Trimethylsilyl-substituierter Amine durch Säure spalten lassen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit gereinigtem Stickstoff unter Verwendung modifizierter Schlenk-Techniken sowie eines Handschuhkastens (Braun-Labmaster-150) durchgeführt. Toluol wurde direkt vor der Verwendung über Na/K-Legierung destilliert und durch zwei Cyclen aus Einfrieren, Abpumpen und Auftauen entgast. [Be{N(SiMe₃)₂}]₂ wurde nach Lit. [7] hergestellt. **Vorsicht:** [Be{N(SiMe₃)₂}]₂ ist krebserregend. Es sollte nur in gut ziehenden Abzügen und unter Einhaltung der notwendigen Schutzvorkehrungen gehandhabt werden. Thiophenol wurde über 4-Å-Molsieb getrocknet. [18]Krone-6 wurde in Hexan gelöst, mit frisch geschnittenem Kalium versetzt, kurz unter Rückfluß erhitzt und nach Abfiltrieren des Kaliums aus Hexan kristallisiert.

1: In einem 100 mL Schlenk-Gefäß wurden 0.33 g (1.0 mmol) Be{N(SiMe₃)₂}]₂ und 0.26 g (1.0 mmol) [18]Krone-6 in 20 mL Toluol aufgelöst. Unter Rühren wurden tropfenweise 0.21 mL (2.0 mmol) Thiophenol hinzugefügt. Nach einigen Minuten bildete sich ein zäher, weißer Niederschlag. Nach langsamer Zugabe von 0.1 mL (1.2 mmol) Pyridin wurde die Lösung schwach gelb und homogen. Die Mischung wurde weitere 30 min gerührt, durch Celite filtriert und auf 0 °C abgekühlt. In einigen Tagen bildeten sich farblose Kristalle. Aus der ersten Kristallisation wurden 0.20 g (55 %) **1** isoliert. Das weiße Pulver schrumpfte oberhalb 80 °C etwas zusammen und schmolz zwischen 145 und 153 °C irreversibel zu einem gelben Öl. ¹H-NMR (300 MHz, +25 °C, [D₈]THF): δ = 8.54–6.71 (breite, überlappende Signale, 40 H), 3.52 (s, 24 H), 2.31 (s, 6 H); IR (Nujol): ν̄ = 3302 m, 3197 m, 3043 w, 2926 s, 1643 m, 1610 m, 1576 s, 1463 s, 1377 m, 1352 m, 1317 s, 1286 m, 1216 m, 1137 m, 1105 s, 1070 m, 1050 m, 956 s, 837 m, 785 m, 743 s, 696 s, 648 w, 580 m, 478 cm⁻¹ m.

Kristallstrukturdaten von **1** (C₆₀H₇₆Be₂N₄O₆S₄, M_r = 1095.51): triklin, Raumgruppe Pī̄ a = 10.432(2), b = 13.5950(3), c = 22.0275(4) Å, α = 79.374(1), β = 77.760(1), γ = 87.160°, V = 3000.5(1) Å³, T = 150 K, Z = 2, μ(MoKα) = 0.210 mm⁻¹. Farbloses Plättchen, 0.42 × 0.20 × 0.20 mm³. 12 886 unabhängige Reflexe im Bereich von 2.56 ≤ 2θ ≤ 56.00° wurden auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit 3-Kreis-Goniometer und CCD-Detektor (T = -54 °C) gesammelt. Es wurden 8176 Reflexe mit I > 2σ(I) aufgenommen. Ausgewählte Reflexe wurden vor und nach der Messung aufgenommen. Ein etwaiger Intensitätsverlust wurde nicht beobachtet. Lorentz- und Polarisationskorrektur (SAINT) sowie eine halbempirische Absorptionskorrektur (SADABS)^[18] wurden durchgeführt. Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL 5.0) und das Strukturmodell in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt. Man verfeinerte nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode (SHELXL-93) gegen F².^[19] Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Wasserstoffatome, mit Ausnahme derer des Ammoniaks, wurden nach dem Reitermodell verfeinert (U_{iso} = 1.2 U_{aq}(C)). Die Positionen der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden in den Differenzkarten bestimmt und unter Verwendung von Abstands-Restraints verfeinert. Ein Inversionszentrum in der Mitte des Kronenethers konnte nach sorgfältiger Überprüfung mit verschiedenen Programmen sowie Verschieben des Moleküls auf ein Symmetriezentrum nicht bestätigt werden. Auch das Nichtvorhandensein etwaiger größerer Korrelationen belegt die Wahl der korrekten Symmetrie. R₁ = 0.0575 für I > 2σ(I) und wR₂ = 0.1234 für alle Daten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung

beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101292“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 31. März 1998 [Z11664]

Stichwörter: Amide • Erdalkalimetalle • Protonierungen • Thiole • Wasserstoffbrücken

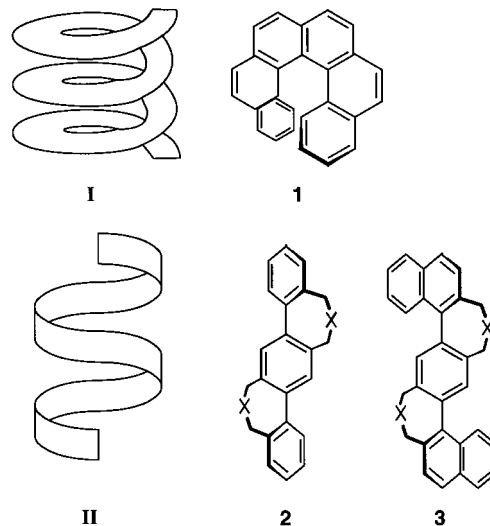
- [1] a) K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3499; b) K. Ruhlandt-Senge, *Comm. Inorg. Chem.* **1997**, 19, 351; c) S. Chadwick, U. Englisch, B. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4718.
- [2] N. A. Bell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 35 ff.
- [3] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1724.
- [4] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4688.
- [5] H. Nöth, D. Schlosser, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1711.
- [6] a) G. E. Coates, A. H. Fishwick, *J. Chem. Soc.* **1968**, 635; b) G. E. Coates, A. H. Fishwick, *J. Chem. Soc.* **1968**, 640.
- [7] Zur Herstellung und Struktur von $[\text{Be}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ siehe: a) H. Bürger, C. Forker, J. Goubeau, *Monatsh. Chem.* **1965**, 69, 597; b) A. H. Clark, A. Haaland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 912.
- [8] Pyridin wurde zur Herstellung einiger Magnesiumthiolate verwendet: S. Chadwick, U. Englisch, M. O. Senge, B. C. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **1998**, 17, 3077.
- [9] R. A. Anderson, G. E. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1244.
- [10] A. J. Amoroso, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1997**, 16, 6032, zit. Lit.
- [11] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 41.
- [12] A. P. Purdy, A. D. Berry, C. F. George, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3370.
- [13] M. A. Beswick, J. M. Goodman, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 1879.
- [14] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, W. Ruowen, *Polyhedron* **1992**, 11, 375.
- [15] C. Burns, persönliche Mitteilung.
- [16] $[\text{Be}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{NSiMe}_3)]$ wurde aus der Reaktion von $[\text{Be}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ mit HSC_6F_5 (2 Äquiv.) in Toluol erhalten. Die gebildeten farblosen Kristalle wurden röntgenographisch untersucht. Da die Probe sich sehr schnell zersetzte, waren weitere spektroskopische Charakterisierungen jedoch nicht möglich. Trotz wiederholter Versuche waren wir nicht in der Lage, diese Zwischenstufe zu isolieren und spektroskopisch zu charakterisieren. S. Chadwick, K. Ruhlandt-Senge, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Die maximale theoretische Ausbeute der Reaktion würde (unter Berücksichtigung des Stoffmengenverhältnisses von $[\text{Be}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2]$ und NH_3 im Produkt von 1:1) 66% betragen. Daraus folgt eine experimentelle Ausbeute von 55%. Da das limitierende Reagens in der Reaktion das Thiol ist, haben wir die Reaktion Schema 1 folgend mit sechs Äquivalenten HSC_6H_5 wiederholt. Dabei erhielten wir keine höhere Ausbeute an **1**, sondern erhielten ausschließlich $[(\text{NH}_4)(\text{py})(\text{SC}_6\text{H}_5)]_\infty$ als kristallinen Feststoff.
- [18] G. M. Sheldrick, SADABS, Programm zur Absorptionskorrektur von Flächendetektormessungen, Universität Göttingen, **1996**.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, **1994**.

Geländerhelicale Moleküle**

Bernd Kiupel, Christoph Niederaht, Martin Nieger, Stefan Grimme* und Fritz Vögtle*

Mit Biphenyl- und Binaphthylverbindungen als chiralen Liganden werden in der asymmetrischen Katalyse^[1] hohe Enantiomerenüberschüsse erzielt.^[2] Wir berichten hier über verlängerte atropisomere Verbindungen, die als Grundlage neuer chiraler Induktoren dienen können.

Die zweifach verbrückten *p*-Terphenylophane **2–4** bieten einen bisher nicht zugänglichen, länglichen Typ schraubenförmiger Moleküle: Anders als die Helicene, deren Form dem Stufenverlauf einer Wendeltreppe gleicht (**I**),^[3] ähneln die



ortho-verbrückten Terphenyle eher dem senkrecht dazu stehenden Geländer einer solchen Treppe (**II**). Wegen der in die Länge gezogenen Schraubenform erwartet man für **2–4** wie bei den Helicen hohen Chiralität.^[4] Dabei stellt sich die Frage, ob die Verlängerung der Schraube (von Biphenyl- zu Terphenylophanen) zu einer Erhöhung der optischen Drehwerte führt wie bei den Helicen^[3] oder doppelhelicalen Oligoestern.^[5] Die Verklammerung der Terphenyle mit geeigneten Brückenelementen sollte zu bei Raumtemperatur stabilen Konformeren führen, deren Stabilität sich durch Substituenten in *meta*-Stellung zu den Brücken infolge sterischer Hinderung erhöhen läßt.^[6] Racemisierungsbarrieren und der Einfluß von Substituenten und Verbrückungen

[*] Dr. S. Grimme, Dipl.-Chem. C. Niederaht
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Wegeler Straße 12, D-53115 Bonn
E-mail: grimme@rs3.thch.uni-bonn.de
Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. B. Kiupel
Kekulé-Institut für Organische Chemie
und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49) 228-73-56-62
E-mail: voegt@uni-bonn.de

Dr. M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) gefördert.