

- [15] Die Bildung von Siliciumdioxid-Hohlschalen mit Öl/Wasser-Mikroemulsionstemplaten wurde bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben. Die Kondensation der Kieselsäure erfolgt dabei allerdings stets unter stark sauren oder basischen Reaktionsbedingungen: a) S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, F. Schüth, *Science* **1996**, 273, 768–771; b) C. E. Fowler, D. Khushalani, S. Mann, *Chem. Commun.* **2001**, 2028–2029.
- [16] R. J. Davis, Z. Liu, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2311–2324.
- [17] T. Nielsen, M. Fricke, D. Hellweg, P. Andresen, *J. Microsc.* **2001**, 201, 368–376.
- [18] J. H. Fuhrhop, W. Helfrich, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1565–1582.
- [19] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712; b) G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366–368.
- [20] a) S. S. Kim, W. Z. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Science* **1998**, 282, 1302–1305; b) P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1996**, 271, 1267–1269.
- [21] a) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science* **1998**, 282, 1111–1114; b) B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 795–805.
- [22] a) C. Göltner, S. Henke, M. C. Weißenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 633–636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 613–616; b) J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, T. J. Deming, *Nature* **2000**, 403, 289–292; c) D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548–552; d) M. Templin, A. Franck, A. DuChesne, H. Leist, Y. M. Zhang, R. Ulrich, V. Schadler, U. Wiesner, *Science* **1997**, 278, 1795–1798.
- [23] a) S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, F. Schüth, *Science* **1996**, 273, 768–771; b) P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens Jr., P. Yang, D. I. Margolese, J. S. Lettow, J. Y. Ying, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 686–696.
- [24] Dynamische Umwandlungsprozesse, die zu komplexen Morphologien führen, sind bekannt, die genaue Funktion der organischen Template ist dabei weitgehend aber unbekannt. Ausgewählte Übersichtsartikel zu diesem Thema: a) S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, 382, 313–318; b) G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 17–27; c) S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2300–2310; d) S. Mann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3532–3548; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3392–3406; e) L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3227–3235.

Abstandsbestimmung durch EPR

Messung eines Cu-Cu-Abstands von 26 Å mit einer gepulsten EPR-Methode**

Irene M. C. van Amsterdam, Marcellus Ubbink, Gerard W. Canters und Martina Huber*

Methoden zur Bestimmung von Abständen in biologischen und chemischen Systeme werden zunehmend wichtig. Sie können auch dann Strukturinformationen liefern, wenn traditionelle Methoden der Strukturuntersuchung versagen, z. B. bei nicht kristallisierbaren Verbindungen. Insbesondere werden derzeit ergänzend solche Methoden benötigt, mit denen große Abstände gemessen werden können. Die elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie (EPR) ist hierbei von besonderem Interesse, da sie die Messung großer Abstände mit hoher Spezifität ermöglicht.^[1,2] Hier zeigen wir, dass mit einer gepulsten Elektronen-Elektronen-Doppelresonanz(DEER)-Methode^[3] große Abstände zwischen Kupferionen in biologischen Systemen gemessen werden können. Wir haben kovalent verknüpfte Dimere eines Elektronentransferproteins, des Kupferproteins Azurin, untersucht – diese Dimere sind Modellverbindungen für den Elektronentransfer (ET).^[4,5] Zur Verknüpfung der Dimere wurde durch selektive Mutagenese ein Cystein an Position N42 eingeführt (N42C-Mutant), wobei eines der Dimere (az-1) direkt durch eine Cystin-Bindung verknüpft ist (Abbildung 1) und das andere (az-2) über einen flexiblen Linker (1,1'-[Oxydi(methylen)]bis(maleimid)).^[4,5]

Die DEER-Pulssequenz besteht aus vier Mikrowellenpulsen (Abbildung 2), wobei drei Pulse bei der Beobachtungsfrequenz ν_{beob} und ein Puls bei der Pumpfrequenz ν_{pump} eingestrahlt werden. DEER-Experimente an biologischen Systemen wurden bisher mit Ausnahme eines (nicht erfolgreichen) Versuchs zur Bestimmung von Abständen zwischen zwei Metallzentren in einem Protein^[6] ausschließlich zur Abstandsbestimmung zwischen Nitroxid-Spin-Sonden als paramagnetische Zentren beschrieben. Hierbei wurden Abstände von etwa 30 Å gemessen.^[3]

Die Bedeutung von Metallzentren in biologischen Reaktionen unterstreicht die Notwendigkeit, auch paramagneti-

[*] Dr. M. Huber, I. M. C. van Amsterdam
Department of Molecular Physics
Leiden University
P.O. Box 9504, 2300 RA Leiden (Niederlande)
Fax: (+31) 71-527-5819
E-mail: mhuber@molphys.leidenuniv.nl
Dr. M. Ubbink, Prof. Dr. G. W. Canters
Leiden Institute of Chemistry
Gorlaeus Laboratories
Leiden University
P.O. Box 9504, 2300 RA Leiden (Niederlande)

[**] Wir danken E. J. J. Groenen und J. Schmidt für hilfreiche Diskussionen und die materielle Unterstützung dieser Arbeit. S. S. Eaton, G. R. Eaton und G. Jeschke wird ebenfalls herzlich für ihre Beiträge gedankt. Diese Arbeit wurde im Rahmen der BIOMAC Research School der Universitäten Leiden und Delft durchgeführt.

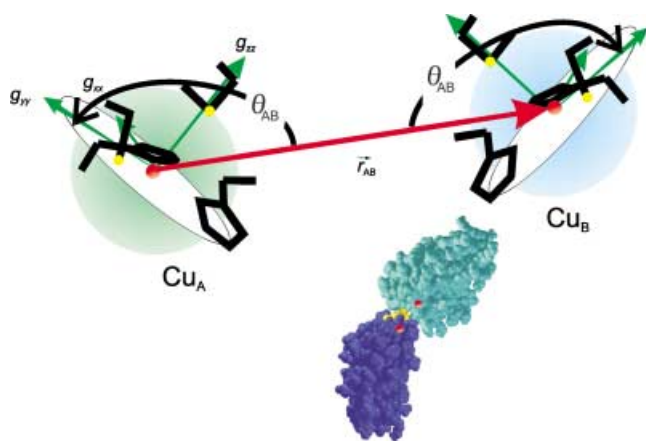


Abbildung 1. Struktur des az-1-Dimers. Schematisch: relative Orientierung der Kupferzentren Cu_A und Cu_B im Dimer sowie der Hauptachsen des g -Tensors relativ zu den Liganden. \vec{r}_{AB} : Verbindungsvektor zwischen Cu_A und Cu_B ; θ_{AB} : dipolarer Winkel für B_0 in der g_{xx} - g_{yy} -Ebene. Einschub: Struktur des Dimers gemäß der Röntgenstrukturanalyse.^[4]

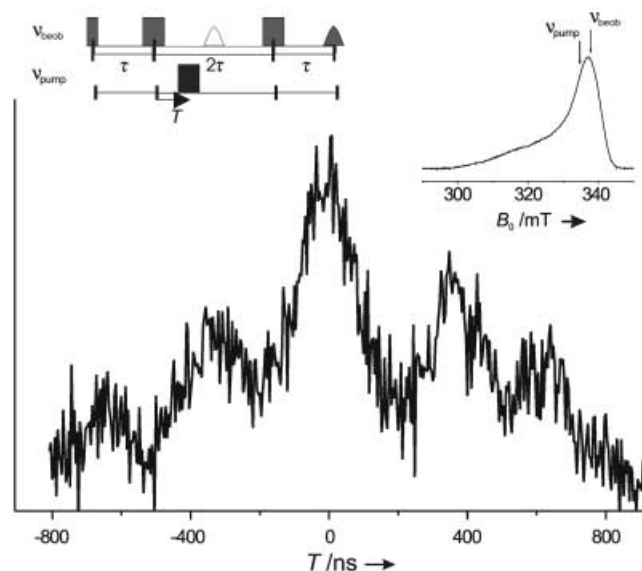


Abbildung 2. Ergebnis der DEER-Messung an az-1. Intensität des Elektron-Spin-Echosignals als Funktion der Zeit (T). Modulationsamplitude entspricht etwa 3 % der gesamten Echointensität. Temperatur: 10 K, Gesamtmesszeit: 75 min. Zeitschritte in T : 4 ns. Einschub: DEER-Pulssequenz (links); echodetektiertes EPR-Spektrum im Absorptionsmodus (rechts) mit den Hauptwerten des g -Tensors $g_{xx}=2.04$, $g_{yy}=2.06$ und $g_{zz}=2.27$.^[8] ν_{beob} : Magnetfeld B_0 der Messung, ν_{pump} : Feldposition, die dem Frequenzoffset $\nu_{\text{beob}} - \nu_{\text{pump}} = 75$ MHz entspricht.

sche Metallionen als Sonden für Abstandsmessungen mit DEER zu verwenden. Die Kupferzentren der hier beschriebenen Dimere sind Ausgangspunkt des ET, und somit ist der Cu-Cu-Abstand ein wichtiger Parameter zur Interpretation der durch NMR bestimmten ET-Geschwindigkeiten.^[4,5] Es ist nicht selbstverständlich, dass Cu^{II} -Ionen mit der DEER-Methode untersucht werden können, da die g - und die Hyperfein-Anisotropien dieser Ionen deutlich größer sind als die der Nitroxid-Spin-Sonden. Die resultierende größere spektrale Breite der EPR-Spektren hat zur Folge, dass nur

Moleküle mit einer bestimmten Orientierung zum äußeren Magnetfeld angeregt werden (Orientierungsselektion).

Wir zeigen hier, dass Cu-Cu-Wechselwirkungen mit der DEER-Methode gemessen werden können und stellen ein Modell für die Orientierungsselektion vor. Die Strukturen der untersuchten Dimere sind bereits durch röntgenographische Analysen bekannt. Im Hinblick auf die in Lösung durchgeführten Messungen der ET-Geschwindigkeiten waren potentielle Unterschiede zwischen der Konformation des Dimers im Kristall und derjenigen in (gefrorener) Lösung von besonderem Interesse. Daher wurden zusätzliche Daten über Abstände und Konformationen in Lösung benötigt.

Beide Dimere wurden mit der DEER-Methode untersucht. Die Elektron-Spin-Echointensität aufgetragen in Abhängigkeit von der Zeit T weist für az-1 deutliche Modulationen auf (Abbildung 2), die denen der Nitroxid-Spin-Sonden ähneln.^[3] Die Fourier-Transformation der Signale liefert ein Frequenzspektrum (Abbildung 3a) mit einem Maximum bei der dipolaren Frequenz $\nu_{\text{dip}} = 2.7$ MHz. Für das zweite Dimer az-2 wurden hingegen unter gleichen experimentellen Bedingungen keine Modulationen gefunden. Die in Abbildung 2 dargestellten Modulationen zeigen, dass DEER-Untersuchungen an Cu^{II} -Zentren erfolgreich durchgeführt werden können. Im Folgenden diskutieren wir das Frequenzspektrum und die Unterschiede zwischen den beiden Dimeren.

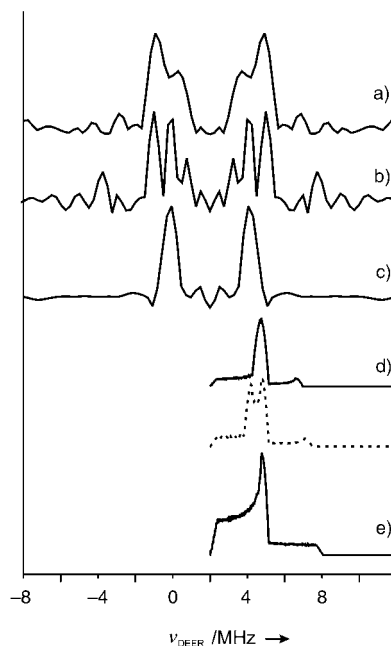


Abbildung 3. a) Fourier-Transformation der experimentellen Daten (Kurve aus Abbildung 2). b) Simulation des Pulverspektrums (e) nach inverser Fourier-Transformation zur Rekonstruktion der Daten in der Zeitdomäne. Diese wurden auf die Länge der experimentellen Daten reduziert (1.6 μs) und wie die experimentellen Daten (a) einer Fourier-Transformation unterzogen. c) Fourier-Transformierte der Summe der dipolaren Frequenzen von Cu_A und Cu_B (d), Datenmanipulation wie für (b) beschrieben. d) Simulation der dipolaren Frequenzen mit Orientierungsselektion; Cu_A (durchgezogen), Cu_B (unterbrochen); Berechnung von ν_{dip} in 1°-Schritten; Resonanzpositionen mit Gauß-Linien (Komponentenbreite 10.0 kHz) überlagert. e) Simulation des dipolaren Spektrums ohne Orientierungsselektion.

Die gemessenen Frequenzen sind durch die dipolare Wechselwirkung bestimmt, die in der Punkt-Dipol-Näherung durch Gleichung (1) gegeben ist.

$$\nu_{\text{dip}} = \frac{\mu_0 g_A g_B \beta_c^2}{4\pi\hbar} \frac{1}{r_{AB}^3} (3 \cos^2 \theta_{AB} - 1) \quad (1)$$

Sie enthält den Abstand der paramagnetischen Zentren A und B, r_{AB} , und den dipolaren Winkel θ_{AB} zwischen dem Magnetfeld B_0 und dem Verbindungsvektor der beiden paramagnetischen Zentren, \vec{r}_{AB} (Abbildung 1). Ferner gehen die g -Faktoren der Radikalfragmente (g_A und g_B) ein.

Die Fourier-Transformierte der DEER-Kurve von az-1 enthält Frequenzen zwischen 0.7 und 3.6 MHz (Abbildung 3a), wobei die Frequenzwerte (ν_{dip}) durch den Abstand r_{AB} der Cu^{II}-Zentren und den Winkel θ_{AB} bestimmt werden. Für vollständig ungeordnete Systeme kann das Frequenzspektrum von ν_{dip} berechnet werden (mit θ_{AB} zwischen 0 und 90°), was beispielsweise von Larsen et al.^[7] für Nitroxid-Systeme beschrieben wurde. Die Simulation des Frequenzspektrums für az-1 ohne Orientierungsselektion ist in Abbildung 3e gezeigt. Die Anregung des EPR-Spektrums an den in Abbildung 2 gezeigten Feldpositionen selektiert jedoch nur solche Dimere, die eine definierte Orientierung relativ zum Magnetfeld haben, wobei B_0 nahe der g_{xz} - g_{yz} -Ebene ist (Abbildung 1). Dadurch werden die zugänglichen Winkelbereiche von θ_{AB} eingeschränkt. Welche Werte θ_{AB} annehmen kann, hängt von der Orientierung der beiden g -Tensoren zu \vec{r}_{AB} ab. Da die Orientierung des g -Tensors relativ zur Ligandenumgebung des Kupferions durch Hochfeld-EPR an Einkristallen des Azurins bestimmt wurde^[8] und die Orientierung der beiden Kupferzentren zueinander aus der Röntgenstrukturanalyse von az-1 bekannt ist,^[4,5] kann die relative Orientierung der g -Tensoren von Cu_A und Cu_B und damit die Orientierungsselektion berechnet werden. Es wurden folgende Annahmen gemacht: Der g -Tensor wird als axial-symmetrisch angenommen, d. h., B_0 liegt auf einer Kegelfläche um die g_{zz} -Richtung. Da die Orientierung der Kupferzentren (Cu_A und Cu_B, Abbildung 1) zu \vec{r}_{AB} nicht äquivalent ist, unterscheiden sich die Frequenzverteilungen von ν_{dip} für Cu_A und Cu_B (Abbildung 3d), wobei zufällig für beide Komponenten das Maximum der Frequenzverteilung in der Nähe des Maximums des ungeordneten Systems liegt (Abbildung 3e). Das Modell vernachlässigt eine zusätzliche Orientierungsselektion, die sich daraus ergibt, dass nur dann Modulationen auftreten, wenn in einem Molekül Cu_A bei ν_{beob} und Cu_B bei ν_{pump} (oder umgekehrt) angeregt werden.^[7] Die wirkliche Frequenzverteilung muss also schmaler sein als die mithilfe des Modells ermittelte. Das beobachtete Spektrum (Abbildung 3a) ist aber breiter als das berechnete (Abbildung 3d). Um auszuschließen, dass dieser Unterschied ein Artefakt der begrenzten Messzeit T ist, wurde die simulierte Frequenzverteilung der gleichen Prozedur unterworfen wie die experimentellen Daten (siehe Legende in Abbildung 3). Dies bewirkt eine deutliche Änderung der Linienform (Abbildung 3c). Auch nach dieser Behandlung ist das experimentelle Spektrum (Abbildung 3a) breiter als das simulierte (Abbildung 3c), ohne jedoch die Breite der Verteilung des vollständig ungeordneten Systems zu erreichen (Abbil-

dung 3b). Wir schließen daraus, dass das Dimer in gefrorener Lösung eine größere Zahl an Konformationen einnehmen kann als im Kristall.

Die Abwesenheit der Modulation für das zweite Dimer az-2 ist auf den kleineren Abstand der Kupferionen zurückzuführen ($r_{AB} = 25.9 \text{ \AA}$ (az-1) und 14.6 \AA (az-2))^[4,5] sowie auf die daraus resultierende größere dipolare Wechselwirkung der Zentren (az-1: $\nu_{\text{dip}} = 3.0 \text{ MHz}$, az-2: $\nu_{\text{dip}} = 17.2 \text{ MHz}$ bei $\theta_{AB} = 90^\circ$, siehe [Gl. (1)]). Damit ist ν_{dip} für az-2 höher als die Anregungsbreite der Pulse (Experimentelles), weshalb die Modulation für das stärker gekoppelte System az-2 nicht beobachtet werden kann.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass DEER-Untersuchungen von Cu^{II}-Verbindungen möglich sind. az-1 kann in Lösung mehr Konformationen einnehmen als im Einkristall. Eine detaillierte Analyse dieser Verteilung von Konformationen ist in Vorbereitung. Zudem spielen Orientierungseffekte bei DEER-Experimenten an Cu^{II}-Ionen eine Rolle. Die Orientierungsselektion ist aber keine wesentliche Einschränkung der Anwendbarkeit der vorgestellten Methode, da normalerweise genügend Informationen über die relativen g -Tensor-Orientierungen vorhanden sind, um die Abstände mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können. Falls das nicht der Fall ist, kann sich die dipolare Frequenz ν_{dip} um einen Faktor 2 unterscheiden – je nachdem, ob die Orientierungen der g -Tensoren in den betreffenden Systemen eher bei $\theta_{AB} = 0^\circ$ oder 90° liegen. Daraus ergibt sich eine maximal zu erwartende Abstandunsicherheit durch Orientierungseffekte von 25 %. Die DEER-Methode kann auch zur Strukturbestimmung von Verbindungen eingesetzt werden, die paramagnetische Übergangsmetallionen enthalten, und steht somit als zusätzliche Methode zur Strukturuntersuchung biologischer Systeme zur Verfügung. Dies ist wegen der physiologischen Bedeutung von Metallionen von besonderer Wichtigkeit.

Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem Bruker-Elexsys-E680-Spektrometer durchgeführt, wobei die zusätzliche Frequenz ν_{pump} gemäß der Vorschrift von Pannier et al.^[3] eingeführt wurde. Die Pumpfrequenz wurde mit einem HP-Synthesizer HP 83752B und einem Mikrowellen-Verstärker generiert (Microwave Amplifiers AL 16-9–10-15). Bei der DEER-Sequenz^[3] wurden Pulslängen von 16 ns für $\pi/2$ - und 32 ns für π -Pulse sowie $\tau = 896 \text{ ns}$ mit gleichen Pulsamplituden für ν_{beob} und ν_{pump} verwendet. Die maximale Frequenzdifferenz zwischen ν_{beob} und ν_{pump} (Bandbreite des Mikrowellenresonators) wurde aus der Abnahme der Echointensität beim Verstimmen der Frequenz der Mikrowellenquelle gegenüber der Resonatorfrequenz geschätzt. Bei einem Frequenzoffset von $\pm 37.5 \text{ MHz}$ ist die Intensität des Echsignals noch mindestens halb so groß wie die des ursprünglichen Signals, weshalb $\nu_{\text{beob}} - \nu_{\text{pump}} = 75 \text{ MHz}$ gewählt wurde. Die Anregungsbreite der Pulse ist kleiner als die mit 25 MHz von Pannier et al. beschriebene.^[3] Bei der Fourier-Transformation (mit dem Programm Origin von MicroCal (TM), Northhampton, USA) der Modulation wurde von den experimentellen Daten ein Gauß-förmiger Hintergrund abgezogen, die resultierende Kurve mit einem Hamming-Fenster gefiltert und auf 1024 Punkte zu einer Gesamtzeit von 3.2 μs mit Nullen gefüllt.

Eingegangen am 20. Juni 2002 [Z19574]

- [1] *Distance Measurements in Biological Systems by EPR* (Hrsg.: L. J. Berliner, S. S. Eaton, G. R. Eaton), Kluwer Academic, New York, 2000.
- [2] P. P. Borbat, A. J. Costa-Filho, K. A. Earle, J. K. Moscicki, J. H. Freed, *Science* **2001**, 291, 266–269.
- [3] M. Pannier, S. Veit, A. Godt, G. Jeschke, H. W. Spiess, *J. Magn. Res.* **2000**, 142, 331–340.
- [4] I. M. C. van Amsterdam, M. Ubbink, O. Einsle, A. Messerschmidt, A. Merli, D. Cavazzini, G. L. Rossi, G. W. Canters, *Nat. Struct. Biol.* **2002**, 9, 48–52.
- [5] I. M. C. van Amsterdam, M. Ubbink, L. J. C. Jeuken, M. P. Verbeet, O. Einsle, A. Messerschmidt, G. W. Canters, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2398–2406.
- [6] R. Codd, A. V. Astashkin, A. Pacheco, A. M. Raitsimring, J. H. Enemark, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2002**, 7, 338–350.
- [7] R. G. Larsen, D. J. Singel, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5134–5146.
- [8] J. A. Coremans, O. G. Poluektov, E. J. Groenen, G. W. Canters, H. Nar, A. Messerschmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3097–3101.

Propylenoxid-Polymerisation

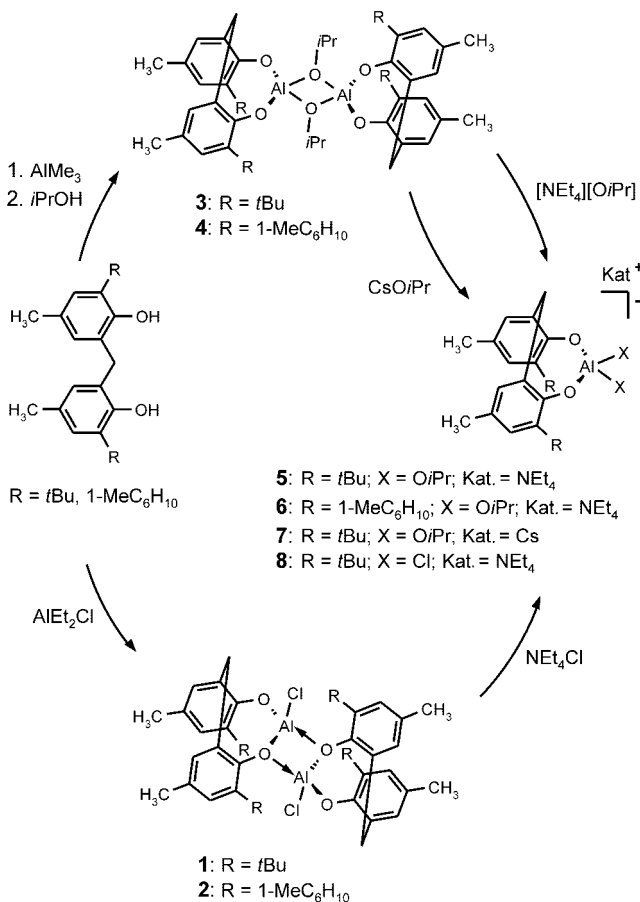
Eine effiziente Methode zur kontrollierten Propylenoxid-Polymerisation: die Bedeutung der Aktivierung durch zwei Metallzentren bei Lewis-Säuren**

Wigand Braune und Jun Okuda*

Propylenoxid (PO) ist mit einer weltweiten Produktion von 4.5 Millionen Tonnen ein bedeutsames Zwischenprodukt der petrochemischen Industrie. Zu zwei Dritteln wird es durch Ringöffnungspolymerisation in Polypropylenglycol und Propoxylierungsprodukte zur Polyurethan-Herstellung umgewandelt.^[1] Klassisch wird diese Reaktion durch KOH initiiert, das wegen seiner hohen Basizität zur Deprotonierung der Methylgruppe und damit zu Nebenreaktionen führt.^[2] Eine schnelle und kontrollierte PO-Polymerisation ermöglichen neuerdings so genannte Doppelmetallcyanidverbindungen (DMCs), deren Struktur und Wirkungsweise jedoch ungeklärt sind.^[3] Insgesamt sind bisher nur wenige strukturell charakterisierte Initiatoren für die lebende koordinative PO-Polymerisation bekannt: Aluminium-Komplexe mit drei- oder vierzähligen Liganden (Porphyrine, Phthalocyanine,

Tetraazaannulene, Liganden vom Salen-Typ, Diethylen-triamin) polymerisieren PO nach einem Mechanismus, der auf Kettenwachstum an einem einzigen Metallzentrum durch Reaktion des Monomers mit dem koordinierten Alkoxo-Liganden basiert (sowohl eine *cis*-Migration als auch ein Rückseitenangriff unter Beteiligung zweier Metallzentren werden vermutet).^[4] Dabei beschleunigen sterisch anspruchsvolle Lewis-saure Organoaluminium-Komplexe die koordinative Ringöffnungspolymerisation.^[5] Wir berichten hier über die gezielte Synthese von neuen Aluminat-Komplexen und deren Polymerisationseigenschaften in Verbindung mit ihren neutralen Lewis-Säure-Vorstufen. Unsere Ergebnisse belegen erstmals, dass ein einzelnes Lewis-acides Metallzentrum für die PO-Polymerisation nicht ausreicht und dass frühere Vermutungen von Price und Vandenberg über die Aktivierung durch zwei Metallzentren korrekt sind.^[6,7]

Die durch Reaktion von AlEt_2Cl mit 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (mbmpH_2) oder 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenol] (mmcpH_2) leicht zugänglichen Verbindungen [$\text{Al}(\text{L})\text{Cl}_2$] (**1**: $\text{L} = \text{mbmp}$, **2**: $\text{L} = \text{mmcp}$) sowie die in einer zweistufigen Synthese aus Trimethylaluminium herstellbaren Isopropoxide [$\text{Al}(\text{L})(\mu\text{-O}i\text{Pr})_2$] (**3**: $\text{L} = \text{mbmp}$, **4**: $\text{L} = \text{mmcp}$) schienen zunächst für die Ringöffnungspolymerisation von PO geeignet (Schema 1).^[8,9] Mit diesen Initiatoren konnten wir jedoch lediglich eine langsame (> 24 h) und regioirreguläre Oligomerisierung von PO beobachten.^[10,11] Wir vermuten, dass die Ringöffnung



Schema 1. Herstellung von 1–8.

[*] Prof. Dr. J. Okuda, Dipl.-Chem. W. Braune
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-25605
E-mail: okuda@mail.uni-mainz.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Bayer AG und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. J. Hofmann für hilfreiche Diskussionen, Dr. T. P. Spaniol für kristallographische Untersuchungen und Prof. Dr. M. Schmidt für MALDI-TOF-Massenspektren.