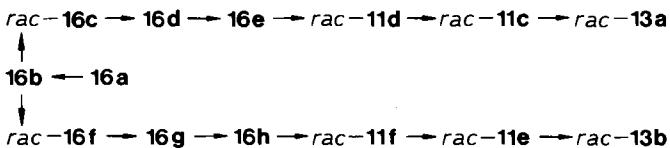


Schema 1.



Schema 2.

Schema 2 zeigt an, wie man **rac-13a**, **rac-13b**, letztlich aus **16a** und den entsprechenden ω -Bromalkanolen, erhält^[5].

Eingegangen am 20. Februar,
in veränderter Fassung am 26. April 1984 [Z 714/766]

[1] G. Quinkert in W. Bartmann, E. Winterfeldt: *Stereoselective Synthesis of Natural Products. Workshop Conferences Hoechst*, Vol. 7, Excerpta Medica, Amsterdam 1979, S. 151, dort weitere Literatur.

[2] Zur Verwendung von DABCO bei der Asymmetrie-induzierenden Esterbildung aus Ketenen und chiralen Alkoholen siehe J. Jähme, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 885.

[3] G. Fischer, Dissertation, Universität Frankfurt am Main 1983.

[4] 14: $F_p = 124-125^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan); UV (CH_3OH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 235 \text{ nm}$ (41366); IR (KBr): 1755 (Enolacetat), 1735 (Lacton), 1210 (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.48-1.70$ (m, 8 H, 9,10,20,21-H), 2.16 (s, 6 H, COCH_3), 2.37 (t, $J=7.6$ Hz, 4 H, 8,19-H), 3.14 (dd, $J_{\text{vic}}=7.8$ Hz, $J_{\text{alyl}}=1.4$ Hz, 4 H, 3,14-H), 4.13 (t, $J=6.1$ Hz, 4 H, 11,22-H), 5.59-5.63 (m, 2 H, 4,15-H), 6.02 (d, $J_{\text{vic}}=11.9$ Hz, 2 H, 6,17-H), 6.11-6.21 (m, 2 H, 5,16-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.95$ (q, CH_3), 23.51, 27.58, 29.18 (jeweils t, 8,9,10,19,20,21-C), 34.22 (t, 3,14-C), 64.00 (t, 11,22-C), 113.46, 122.78, 124.28 (jeweils d, 4,5,6,15,16,17-C), 152.55 (s, 7,18-C), 169.22 (s, C=O-Acetat), 170.88 (s, 2,13-C); MS: $m/z = 448$ (M^+); $M_r = 438$ (Dampfdruckosm.), ber. 448.5.

[5] U.-M. Billhardt, geplante Dissertation.

[6] **rac-13a:** $F_p = 73-74^\circ\text{C}$ (Pentan); UV (CH_3OH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 242$ nm (21970); IR (KBr): 1752 (Enolacetat), 1735 cm^{-1} (Lacton); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.09-1.66$ (m, 14 H, 9- bis 15-H), 1.23 (d, $J=6.8$ Hz, 3 H, 3-CH₃), 2.17 (s, 3 H, COCH_3), 2.35, 2.65 (jeweils m, 2 H, 8-H), 3.49 (m, 1 H, 3-H), 3.99, 4.20 (jeweils m, 2 H, 16-H), 5.32 (m, 1 H, 4-H), 6.20 (m, 2 H, 5,6-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.42$ (q, 3-CH₃), 20.99 (q, CH₃-Acetat),

24.76, 25.23, 25.76, 26.03, 26.71, 27.12, 28.20, 28.79 (jeweils t, 8- bis 15-C), 38.59 (d, 3-C), 64.94 (t, 16-C), 114.91, 123.79, 130.94 (jeweils d, 4- bis 6-C), 152.21 (s, 7-C), 169.42 (s, C=O-Acetat), 174.25 (s, 2-C); MS: $m/z = 308$ (M^+); $M_r = 302$ (Dampfdruckosm.), ber. 308.4.

[7] **rac-13b:** $F_p = 43-44^\circ\text{C}$ (Pentan); UV (CH_3OH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 241$ nm (23493); IR (KBr): 1755, 1730 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.11-1.62$ (m, 18 H, 9- bis 17-H), 1.23 (d, $J=6.9$ Hz, 3 H, 3-CH₃), 2.16 (s, 3 H, COCH_3), 2.29, 2.61 (jeweils m, 2 H, 8-H), 3.49 (m, 1 H, 3-H), 4.04, 4.19 (jeweils m, 2 H, 18-H), 5.40 (m, 1 H, 4-H), 6.15 (m, 2 H, 5- 6-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.29$ (q, 3-CH₃), 21.01 (q, CH₃-Acetat), 24.42, 25.48, 26.35, 26.57, 27.55, 27.80, 27.95, 28.20, 28.46 (jeweils t, 8- bis 17-C), 38.78 (d, 3-C), 64.41 (t, 18-C), 114.57, 123.16, 130.57 (jeweils d, 4- bis 6-C), 152.36 (s, 7-C), 169.45 (s, C=O-Acetat), 174.50 (s, 2-C); MS: $m/z = 336$ (M^+); $M_r = 335$ (Dampfdruckosm.), ber. 336.5.

[8] 14: $a = 8.383(2)$, $b = 9.096(3)$, $c = 9.489(1)$ Å, $\alpha = 111.53(1)$, $\beta = 111.85(2)$, $\gamma = 93.44(3)^\circ$; $V = 608.3$ Å³; triklin, $\overline{P} \overline{1}$, $Z = 1$; $C_{24}\text{H}_{32}\text{O}_6$: $\rho_{\text{ber}} = 1.225$ g/cm³, 22°C; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo_{Kα}-Strahlung; Kugel bis 2.9-47°; 1731 unabhängige Reflexe mit $I > 0.2\sigma$; $R(F) = 0.048$; $R_w = 0.052$; SDP-Programm-System.

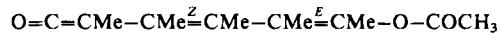
[9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50829, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] **rac-13a:** $a = 5.412(1)$, $b = 17.300(4)$, $c = 18.693(2)$ Å, $\beta = 92.02(1)^\circ$; $V = 1749.1$ Å³ (-100°C); monoklin; $P2_1/n$; $Z = 4$; $C_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.171$ (-100°C), $\rho_{\text{exp}} = 1.14$ (20°C) g/cm³; R3-Diffraktometer (Nicolet); 2.9/9-Scan; Mo_{Kα}; -100°C; 3163 [$F > \sigma(F)$] von 4230 unabhängigen Reflexen ($\theta_{\max} = 28^\circ$); $R_w = 0.051$ [$W = 1/\sigma^2(F)$]; G. M. Sheldrick: *SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Universität Göttingen 1983.

Addukte aus dem Keten (1E,3Z)-1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-oxo-1,3,5-hexatrienylacetat

Von Gerhard Quinkert*, Uta-Maria Billhardt, Erich F. Paulus, Jan W. Bats und Hartmut Fuess

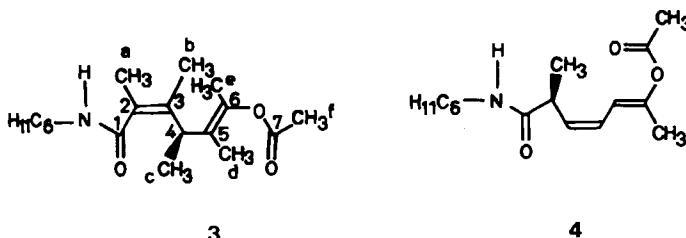
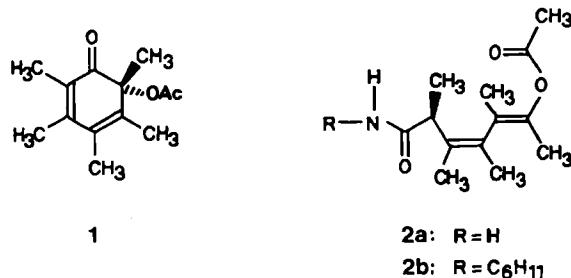
Die Struktur von Addukten aus Dienylketenen und protonischen Nucleophilen ist in Einzelfällen zweifelsfrei bestimmt worden: durch chemische Umwandlung in bekannte Verbindungen^[1], durch gezielte Synthese^[2] oder durch Röntgen-Strukturanalyse^[3]. Sonst wurde die Struktur aus den spektroskopischen Daten, welche für definierte Teilstrukturen anerkannt sind, abgeleitet. Wenn das lineare Addukt stark verzweigt ist, sind derartige spektroskopische Zuordnungen nur mit Vorsicht zu verwenden: so z. B. bei den Addukten aus der unter normalen Bedingungen kinetisch instabilen Titelverbindung



Nach Einwirkung von UV-Licht (> 340 nm) auf cyclohexylaminhaltige Etherlösungen von **rac-14**^[4] isoliert man die beiden kristallinen Addukte **rac-2b**^[5] und **rac-3**^[6,7]. Mit den üblichen Daten verschiedener spektroskopischer Methoden läßt sich nicht einmal entscheiden, ob es sich bei den beiden Isomeren um 1,2-, 1,4- oder 1,6-Addukte handelt. **rac-2b** besteht in Lösung nach den NMR-Spektren aus zwei Rotameren^[8]. Aus den Ozonolyseprodukten^[9] geht hervor, daß es durch 1,2-Addition an die Titelverbindung entstanden ist. Die Einkristall-Strukturanalyse^[10,11] bestätigt diese Aussage und legt darüber hinaus die Ligandenorientierung an den CC-Doppelbindungen fest (siehe Abb. 1).

Welchen Einfluß die Methylgruppen auf die Konformationen haben, geht aus dem Vergleich der Kristallstruktur-

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dipl.-Chem. U.-M. Billhardt
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Dr. E. F. Paulus, Hoechst AG, Frankfurt am Main
Prof. Dr. H. Fuess, Dr. J. W. Bats
Institut für Kristallographie, Universität Frankfurt



ren von *rac*-4^[11, 12] (siehe Abb. 2) und *rac*-2b hervor: Eine intramolekulare H-Brücke zwischen dem Amidstickstoff und dem Estercarbonylsauerstoff erklärt die gegenüber *rac*-4^[11a] anomalen Eigenschaften^[13] von *rac*-2b.

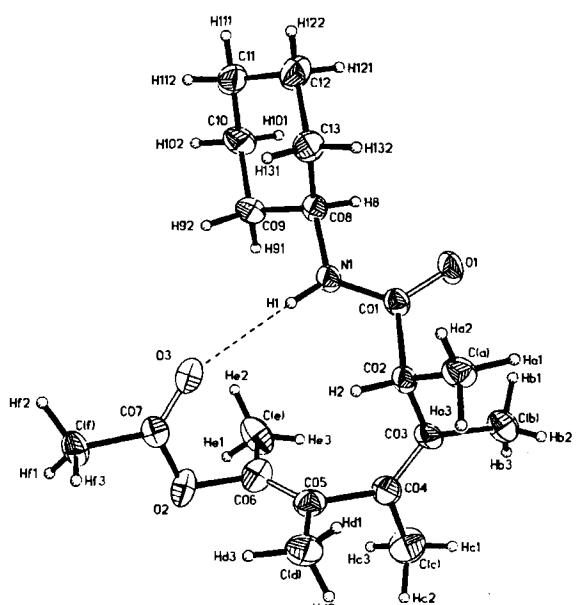


Abb. 1. Struktur von *rac*-2b im Kristall [10, 11].

rac-3 ist durch eine neue zweidimensionale NMR-Technik zur Konnektivitätsbestimmung^[14] als 1,4-Addukt erkannt worden^[15]. Bei dieser Methode werden zugleich sämtliche Signale der C-Atome 1 bis 7 und der Protonen der Methylgruppen a bis f zugeordnet. Messungen bei 500 MHz haben Kern-Overhauser-Effekte (NOE) nur zwischen a und b (in beiden Richtungen 2.5%) oder dem Methinproton an C-4 und e (von e: 4%) erbracht: daraus folgt die 2Z,5E-Konfiguration. Die 3Z,5E-Konfiguration von *rac*-2b und die 2Z,5E-Konfiguration von *rac*-3 entsprechen den Vorstellungen über die Entstehung dieser Addukte aus der Titelverbindung^[16].

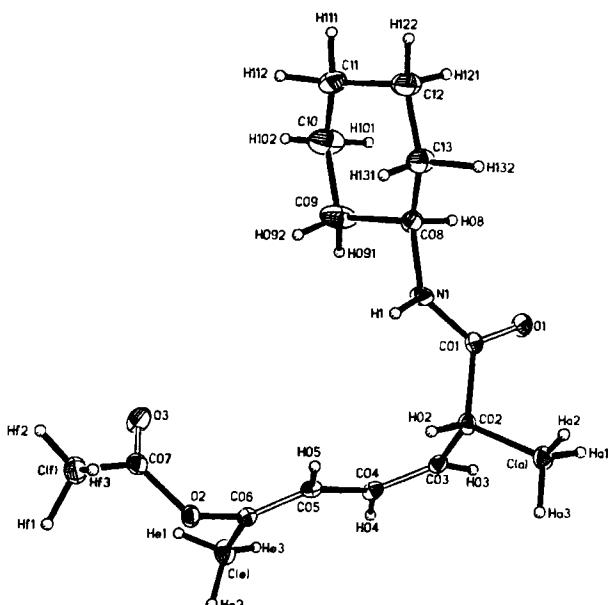


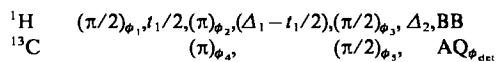
Abb. 2. Struktur von *rac*-4 im Kristall [11, 12].

Eingegangen am 24. Februar 1984 [Z 721]

- [1] a) D. H. R. Barton, G. Quinkert, *J. Chem. Soc.* 1960, 1; b) G. Quinkert, B. Bronstert, D. Egert, P. Michaelis, P. Jürges, G. Prescher, A. Syldatk, H.-H. Perkampus, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1332.
- [2] G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis, P. Jürges, H. Appelt, U. Krüger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 748 (1971) 38.
- [3] W. Dannenberg, H. Perst, W. J. Seifert, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3481.
- [4] A. J. Waring, M. R. Morris, M. M. Islam, *J. Chem. Soc. C* 1971, 3274.
- [5] *rac*-2b: Fp = 75–76 °C (Ether/Pentan); UV (CH₃OH): keine Absorption > 220 nm; IR (KBr): 3365 (Amid-NH), 1730 (Enolacetat), 1665 cm⁻¹ (Amid-CO); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.33, 1.37 (2d, J = 7.0 Hz, 3H, 2-CH₃), 1.50 (d, J = 1.5 Hz, 3H, 5-CH₃), 1.59, 1.60 (2d, J = 1.0 Hz, 3H, 4-CH₃), 1.66, 1.69 (2s, 3H, COCH₃), 1.75 (d, J = 1.5 Hz, 3H, 6-CH₃), 1.88, 1.95 (2d, J = 1.0 Hz, 3H, 3-CH₃), 1.00–2.10 (m, 10H, Cyclohexyl-CH₂), 3.38, 3.82 (2q, J = 7.0 Hz, 1H, 2-H), 4.02 (m, 1H, Cyclohexyl-CH), 6.08, 6.62 (2m, 1H, NH); die Signalverdopplung entspricht einem Rotamerenverhältnis von ca. 3:1. ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 11.79, 12.69, 14.02, 14.57, 15.60, 15.96, 16.35, 16.39, 16.68 (jeweils q, CH₃), 19.80, 19.89 (2q, Acetamethyl-C), 24.34, 24.70, 24.72, 24.92, 25.15, 32.35, 32.43, 32.49, 32.66 (jeweils t, Cyclohexylmethylen-C), 42.90, 43.89, 46.98, 47.47 (jeweils d, 2-C, Cyclohexylmethin-C), 124.80, 126.22 (2s, 5-C), 128.60, 129.65 (2s, 4-C), 131.13, 131.76 (2s, 3-C), 139.37, 139.66 (2s, 6-C), 168.81, 169.69 (2s, Acetacarbonyl-C), 171.63, 171.97 (2s, Amidcarbonyl-C).
- [6] *rac*-3: Fp = 141–142 °C (Ether/Pentan); UV (CH₃OH): keine Absorption > 220 nm; IR (KBr): 3250 (Amid-NH), 1758 (Enolacetat), 1616 cm⁻¹ (Amidcarbonyl); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.10 (d, J = 7.2 Hz, 3H, 4-CH₃), 1.55 (d, J = 1.0 Hz, 3H, 3-CH₃), 1.61 (d, J = 1.4 Hz, 3H, 5-CH₃), 1.69 (d, J = 1.0 Hz, 3H, 2-CH₃), 1.70 (s, 3H, CO-CH₃), 2.06 (d, J = 1.4 Hz, 3H, 6-CH₃), 0.88–1.88 (m, 10H, Cyclohexyl-CH₂), 3.94 (m, 2H, 4-H und Cyclohexyl-CH), 4.88 (m, 1H, NH); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.56, 14.63, 17.03, 17.41, 18.44 (jeweils q, CH₃), 21.45 (q, Acetamethyl-C), 25.68, 26.27, 33.62, 33.81 (jeweils t, Cyclohexylmethylen-C), 39.12, 48.97 (jeweils d, 4-C und Cyclohexylmethin-C), 124.99 (s, 5-C), 128.41 (s, 2-C), 138.10 (s, 3-C), 142.18 (s, 6-C), 169.64 (s, Acetacarbonyl-C), 172.18 (s, Amidcarbonyl-C).
- [7] In einer früheren Arbeit wurde nur ein Addukt isoliert, das zu Recht als 1,2-Addukt angesehen wurde; siehe [4].
- [8] Da dies auch für *rac*-2a zutrifft, wird die hier feststellbare Torsionsisomerie durch eine erhöhte Rotationsbarriere um die C-4/C-5-Bindung und nicht um die C-N-Bindung der Amidgruppierung verursacht. Das unter normalen Bedingungen dominierende Rotamer entspricht laut Tieftemperatur-NMR-Spektrum der im Kristall auftretenden Konformation, siehe [14].
- [9] Biacetyl (zu 2,3-Dimethylchinoxalin umgesetzt) und (R,S)-2-Methyl-3-oxobuttersäure-N-cyclohexylamid.
- [10] *rac*-2b: *a* = 11.7429(7), *b* = 12.708(1), *c* = 13.244(2) Å, β = 91.44(1)°; *V* = 1975.7(7) Å³; monoklin; P2₁/c, Z = 4; C₁₉H₃₁NO₃; ρ_{ber} = 1.081 g/cm³; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; MoKα; 22°C; Halbkugel bis 2θ = 44°; 2192 unabhängige Reflexe mit *I* > 10.3σ; *R* = 0.070; *R*_w = 0.050; SDP-Programm-System.
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggen-

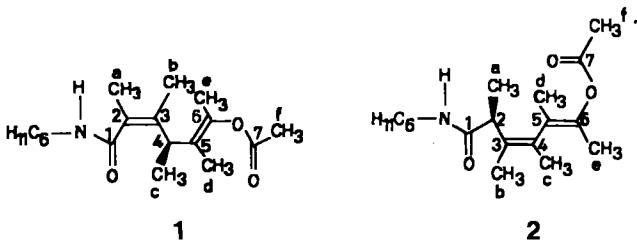
- stein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50864, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] *rac*-4: $a = 18.397(3)$, $b = 18.397(3)$, $c = 9.712(2)$ Å; $V = 3287.0$ Å³ (-100°C); tetragonal, P42₁c; $Z = 8$; $C_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_3$; $\rho_{\text{ber}} = 1.129$ (-100°C), $\rho_{\text{exp}} = 1.10$ (20°C) g/cm³; R3-Diffraktometer (Nicolet); 2.9- β -Scan; MoK_α, -100°C ; 2058 [$F > \sigma(F)$] von 2246 unabhängigen Reflexen ($\theta_{\text{max}} = 28^\circ$), $R_w = 0.038$ [$w = 1/\sigma^2(F)$]; G. M. Sheldrick: *SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Universität Göttingen 1983.
- [13] Extrem gute Löslichkeit in und leichte Eluierbarkeit von Kieselgel durch unpolare Solventien; bathochrome Verschiebung der IR-Absorptionsbande für die Enolacetatgruppierung.
- [14] H. Kessler, C. Griesinger, J. Lautz, *Angew. Chem. 96* (1984) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984) Nr. 6.
- [15] Bestätigt durch das *N*-Cyclohexylamid von Brenztraubensäure im Ozonolyseprodukt sowie durch leichte Überführbarkeit des Enolacetats *rac*-3 unter milden Umesterungsbedingungen in die beiden diastereomeren racemischen Gemische der zugehörigen Ketone.
- [16] G. Quinkert in W. Bartmann, E. Winterfeldt: *Stereoselective Synthesis of Natural Products, Workshop Conferences Hoechst, Vol. 7*, Excerpta Medica, Amsterdam 1979, S. 151, dort weitere Literatur.

LOC^[5] vor, in der die Evolution in die Entwicklungszeit der H,C-Kopplungen gelegt wird:



Sie hat gegenüber der konventionellen H,C-COSY-Sequenz den Vorteil einer leichten Optimierbarkeit der Δ_1 - und Δ_2 -Delays auf die Entwicklung kleiner Kopplungen durch INEPT-Messungen^[6]. Die so bestimmten Parameter gelten wegen der konstanten Pulslänge auch für das 2D-Experiment. Ein verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis resultiert zudem durch die um t_1 verkürzte Pulssequenz und die homonucleare Breitbandentkopplung in t_1 ^[5].

Zwei Beispiele sollen die Anwendung der neuen Technik demonstrieren. Bei der Bestrahlung von *rac*-(1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-oxo-2,4-cyclohexadienyl)acetat (*rac*-6-Acetoxy-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4-cyclohexadien-1-on) in Anwesenheit von Cyclohexylamin als protischem Nucleophil entstehen die beiden Addukte *rac*-1^[7] und *rac*-2^[7,8]. Die



1

2

NMR-spektroskopische Charakterisierung der beiden Isomere durch 2D-INADEQUATE war wegen der notwendigen großen Substanzmenge und des großen spektralen Bereiches der ¹³C-NMR-Signale (ca. 150 ppm) bei unterschiedlichen ¹J_{CC}-Kopplungskonstanten unattraktiv. Techniken, die auf Protonen-Kohlenstoff-Kopplungen über eine Bindung angewiesen sind, können wegen fehlender Protonen an den olefinischen Kohlenstoffen nicht angewendet werden. Im COLOC-Spektrum des Isomers *rac*-1 wird die Konstitutionsaufklärung über die Bestimmung der Konnektivitäten deutlich (Abb. 2). Kreuzsignale werden überall dort sichtbar, wo die Kohlenstoffatome über mehrere Bindungen mit Protonen koppeln.

Zur Interpretation beginnt man am besten mit den zu tiefem Feld verschobenen Carbonylsignalen. Das Signal 7 zeigt nur ein Kreuzsignal mit dem Signal der Protonen der Methylgruppe f. Letztere koppeln mit keinem anderen olefinischen C-Atom; f ist also dem Acetylrest zuzuordnen. Der Carbonylkohlenstoff 1 koppelt mit den Protonen der Methylgruppe a, die ihrerseits Kopplungen mit den olefinischen C-Atomen 3 und 2 aufweisen. Von diesen koppelt lediglich C3 mit den Protonen der Methylgruppe c, die im ¹H-NMR-Spektrum leicht als Dublett zu identifizieren sind. Mit c koppelt auch C5. Kreuzsignale bilden die Signale 5 und 6 mit d und e. Aus den (hier nicht abgebildeten) Querschnitten an C5 und C6 geht hervor, daß die Kreuzsignale von C5 mit d und von C6 mit e am intensivsten sind. C,H-Kopplungen über zwei und drei Bindungen sind zwar von der gleichen Größenordnung, jedoch erkennt man an der höheren Intensität von 2-a und 3-b im Vergleich zu 2-b und 3-a, daß bei den hier gewählten Parametern die geminale Kopplung stärker entwickelt ist als die vicinale Kopplung. Unter dieser Annahme lassen sich auch die Protonen der Methylgruppen d und e zuordnen. Das Experiment ermöglicht somit die Sequenzierung und Signalzuordnung aller olefinischen Kohlenstoffatome und der Methylprotonen. Damit wurde die Voraussetzung für die Konfigurationsbestimmung an den beiden Doppelbin-

Bestimmung von Konnektivitäten über kleine Protonen-Kohlenstoff-Kopplungen mit einer neuen zweidimensionalen NMR-Technik**

Von Horst Kessler*, Christian Griesinger und Jörg Lautz

In den NMR-Spektren zu beobachtende skalare Spin-Spin-Kopplungen werden über Bindungen vermittelt und geben daher Auskunft über Verknüpfungen von Atomen. Bisher wurden lediglich Kohlenstoff-Kohlenstoff- (INADEQUATE)^[1] oder Protonen-Protonen-Kopplungen (H,H-COSY)^[2] benutzt, um die Verknüpfungen von Kohlenstoffatomen in organischen Verbindungen zu ermitteln (Abb. 1). Nutzt man die Protonenkopplungen, wird diese

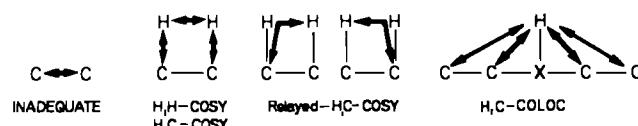


Abb. 1. NMR-spektroskopische Methoden zur Festlegung von Kohlenstoff-Verknüpfungen.

Information auf dem indirekten Wege über ein zusätzliches H,C-COSY-Spektrum^[3] gewonnen. Bei Überlagerung relevanter Signale ermöglicht die Relayed-H,C-COSY-Technik^[4] oft eine eindeutige Zuordnung. Wir beschreiben hier die Anwendung der zweidimensionalen heteronuclearen Verschiebungskorrelation mittels kleiner Kopplungen (H,C-COLOC = „COrelation spectroscopy via LOng range Couplings“). Die konventionelle H,C-COSY-Pulssequenz^[3] hat den Nachteil, daß in die Intensität der Kreuzsignale nicht nur die verschiedenen großen ²J_{CH}- und ³J_{CH}-Kopplungen eingehen, sondern auch die Kopplungen der Protonen untereinander und die direkte CH-Kopplung (¹J_{CH}). Eine Optimierung der Parameter ist vor Durchführung des zweidimensionalen Experiments nicht möglich. Wir schlagen daher die folgende Pulssequenz H,C-CO-

[*] Prof. Dr. H. Kessler, C. Griesinger, J. Lautz
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. C. G. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes.