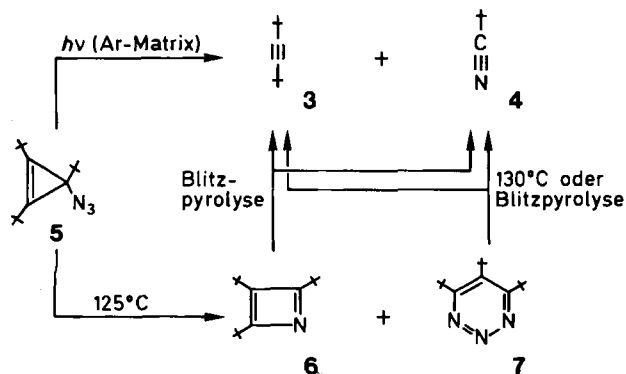


mische Zersetzung von Dewar-Pyridazinen^[7] oder auch für die Photolyse von Trimethylcyclopropenylazid^[8,9]. Selbst das Azid **5**, das die sterischen Voraussetzungen für die Erzeugung des kinetisch stabilisierten Azets **6** mitbringt, liefert unter Matrix-Bedingungen neben N₂ nur die Fragmente **3** und **4**^[5,9]. Trotz dieser entmutigenden Ergebnisse haben wir – auf Erfahrungen in der Cyclobutadienchemie gestützt^[10] – die Thermolyse von **5** als Einstieg in die Azetchemie genutzt (Schema 1).



Schema 1.

Erhitzt man das Azid **5**^[11] ohne Lösungsmittel auf 125°C und destilliert anschließend im Vakuum, so erhält man als Hauptprodukt das Azet **6** als rotbraune, oxidationsempfindliche Nadeln (Fp=37°C). Der Destillationsrückstand liefert bei chromatographischer Aufarbeitung als Nebenprodukt noch das Triazin **7**^[11] (Fp=130°C). Die „Azet-Bruchstücke“ **3** und **4** sind im Rohprodukt NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar, entstehen aber quantitativ, wenn man **5** bei 20°C in Pentan photolytisch ($\lambda \geq 280$ nm) zersetzt. Da **6** unter diesen Bedingungen stabil ist, muß die Fragmentbildung vom Tri-*tert*-butylcyclopropenylnitren (vermutlich Triplett) ausgehen. Somit ist verständlich, daß selbst die Matrix-Photolyse von **5**^[5] nicht zum Ziel führen kann. Die Thermolyse **5** → **6** ist deshalb als Synchronreaktion zu interpretieren.

Das Azet **6** ist auch thermisch ungemein stabil; nach mehreren Tagen in [D₈]Toluol bei 100°C ist NMR-spektroskopisch keine Veränderung festzustellen. Unter Blitzpyrolysebedingungen (700°C/5 · 10⁻⁶ mbar) findet dagegen – wie auch in der Cyclobutadienchemie bekannt^[12] – die Cycloreversion **6** → **3** + **4** statt (100%, 1:1). Das gleiche Ergebnis liefert die Thermolyse des Triazins **7** bei 130°C oder auch dessen Blitzpyrolyse.



Die Konstitution des Azets **6** ist elementaranalytisch, massenspektrometrisch und durch Kernresonanzspektroskopie abgesichert^[13]. Im ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur werden nur zwei *t*Bu-Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 beobachtet. Diese Beobachtung läßt, einen rechteckigen Grundzustand vorausgesetzt, auf eine schnelle Valenzisomerie gemäß **6A** ⇌ **6B** schließen, die durch temperaturabhängige ¹³C-NMR-Spektroskopie bewiesen wurde^[14]. Die Resonanz von C-3 bei δ =134.4 bleibt im Temperaturbereich von –110°C bis +100°C scharf; die beiden anderen Ringkohlenstoffatome C-2 und C-4 liefern jedoch bei Raumtemperatur ein sehr breites Si-

gnal bei $\delta \approx 181$, das bei +100°C scharf wird und beim Abkühlen auf –110°C in zwei gleich intensive Linien bei δ =158.8 bzw. 203.7 (C-4 bzw. C-2 in **6A**) aufspaltet. Die Lage der letzteren Linie ist mit der des Iminokohlenstoffatoms von Dewar-Pyridinen vergleichbar^[15].

Arbeitsvorschrift

6: 1.25 g (5 mmol) **5** [11] werden unter Argon 90 min auf 125°C (Ölbadtemperatur) erhitzt, wobei das Thermolysat dunkelbraun wird (IR-Kontrolle, Verschwinden der Azidabsorption bei 2090 cm⁻¹). Kugelrohrdestillation bei 60°C (Ofentemperatur)/0.05 mbar liefert 0.61–0.72 g (55–65%) dunkelbraunes Öl, das augenblicklich in der Vorlage erstarrt; aus wenig Pentan kristallisieren rotbraune Nadeln vom Fp=37°C.

7: Durch Mitteldruckchromatographie des Destillationsrückstandes mit Petrolether (30–75°C)/Ether (4:1) erhält man 40–60 mg (3–5%) farblose Kristalle vom Fp=130°C (aus Pentan).

Eingegangen am 6. Juni 1986 [Z 1804]

- [1] Siehe z. B. H. Kimling, A. Krebs, *Angew. Chem.* **84** (1972) 952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 932; S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8481; G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **90** (1978) 532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 520.
- [2] G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, *Angew. Chem.* **85** (1973) 918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 847.
- [3] B. M. Adger, M. Keating, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 19; B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 45.
- [4] G. Maier, U. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1053.
- [5] G. Maier, U. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 798.
- [6] T. O. Glasbey, P. W. Manley, R. C. Storr, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 162.
- [7] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 445.
- [8] G. L. Closs, A. M. Harrison, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1051.
- [9] Die Vermutung liegt nahe, daß die Fragmentierungsprodukte zumindest teilweise aus Cyclopropenylnitrenen gebildet werden; analoge Reaktion von Cyclopropenylcarbenen: P. Eisenbarth, M. Regitz, *Angew. Chem.* **94** (1982) 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 2016.
- [10] Synthese von Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäure-*tert*-butylester durch Thermolyse von Tri-*tert*-butylcyclopropenyl-diazoessigsäure-*tert*-butylester: H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 244.
- [11] Die Isomerisierung wird in der Literatur ausdrücklich verneint: R. Curci, V. Lucchini, G. Modena, P. J. Kocienski, J. Ciabattini, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3149.
- [12] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3796.
- [13] **6:** IR (NaCl): 2960 (CH), 1569 cm⁻¹ (C=N/C=C); MS (70 eV): *m/z* 221 (*M*⁺, 0.7%), 57 [(H₃C)₃C⁺, 100]; ¹H-NMR (200 MHz, 40°C, CDCl₃): δ =1.10 (s, 9 H, 3-*t*Bu), 1.15 (s, 18 H, 2,4-*t*Bu); ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]Toluol, –110°C): δ =203.7 (s, 1 C, C-2), 158.8 (s, 1 C, C-4), 134.1 (s, 1 C, C-3), 37.3, 34.9 [s, jeweils 1 C, 2,4-C(CH₃)₃], 30.5 [s, 1 C, 3-C(CH₃)₃], 26.5 (br., 6 C, C-Methyl), 30.5 (3 C, C-Methyl); ¹³C-NMR (50.3 MHz, [D₈]Toluol, +100°C): δ =180.9 (s, 2 C, C-2,4), 134.4 (s, 1 C, C-3), 35.7 [s, 2 C, 2,4-C(CH₃)₃], 30.4 [s, 1 C, 3-C(CH₃)₃], 27.1 (6 C, C-Methyl), 30.9 (3 C, C-Methyl); UV (Hexan): λ =320 nm (breit, ϵ =145).
- [14] An Tri-*tert*-butylcyclobutadien gelang dies nur mit der Isotopen-Störungsmethode nach Saunders: G. Maier, H.-O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 693.
- [15] J. Fink, M. Regitz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 239.

Herstellung chiraler Synthesebausteine aus Aminosäuren und Peptiden durch oxidative elektrolytische Decarboxylierung und TiCl₄-induzierte Umsetzung mit Nucleophilen**

Von Philippe Renaud und Dieter Seebach*

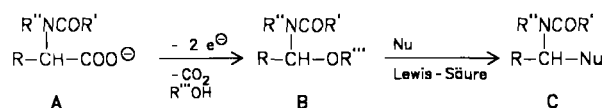
Professor Vladimir Prelog zum 80. Geburtstag gewidmet

Bei der anodischen Oxidation von *N*-acylierten Aminosäuren **A** in protischem Medium bilden sich *N,O*-Acetal-

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. P. Renaud
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

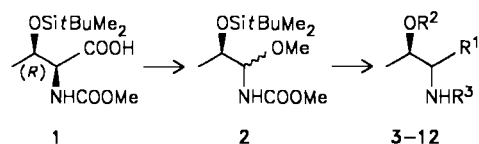
[**] Teil der geplanten Dissertation von P. R., ETH Zürich.

Derivate **B**^[1], die ihrerseits als elektrophile Amidoalkylierungsmittel^[2] verwendet werden können^[3,4] (Schema 1). Bei chiralen Gruppen *R*, *R'* und/oder *R''* könnte diese nucleophile Substitution zu **C** stereoselektiv verlaufen – ein Aspekt, der bisher nur bei Cyclisierungen^[4,5] sowie an cyclischen Acetalen^[6] studiert wurde^[7], welche unter Inversion der Konfiguration am Acetalzentrum (*S_N2*-artig) von Nucleophilen geöffnet werden^[8]. Wir haben jetzt an geeigneten Aminosäure-Derivaten gezeigt, daß man mit chiralen Substituenten in allen drei Positionen von **A** – *R*, *R'* und *R''* (Schema 1) –, diastereoselektive Substitutionen durchführen und interessante, teilweise neuartige enantiomerenreine Synthesebausteine herstellen kann.



Schema 1.

Im ersten Fall (*R* in **A** chiral) verwendeten wir das Threonin-Derivat **1**^[9], das bei Elektrolyse in Methanol zu einem ca. 1:1-Gemisch der *N,O*-Acetale **2** (75% Ausbeute) abgebaut und durch anschließende Umsetzung mit den in Tabelle 1 angegebenen nucleophilen Reagentien in die Aminoalkohol-Derivate **3–12** umgewandelt wurde (siehe Schema 2). Hervorzuheben sind Phosphonothreonin und -allothreonin **7**. Die Diastereoselektivitäten liegen zwischen 55 und 85% *ds*; in einigen Fällen wurden die Hauptprodukte durch Kristallisation rein erhalten (siehe Tabelle 1).

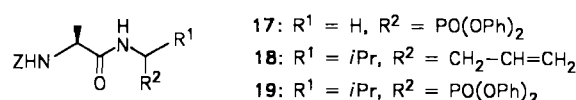
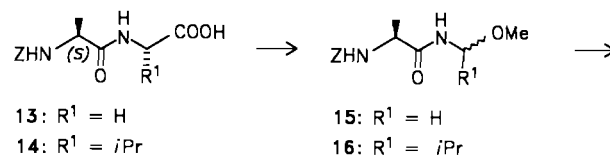


a: (*R,R*); b: (*R,S*)

	$R^2 = t\text{BuMe}_2\text{Si}$ R^1	R^1		$R^2, R^3 = \text{H}$ R^1
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	COOMe	4	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$
5	CN	COOMe		
6	$\text{PO}(\text{OPh})_2$	COOMe	7	$\text{PO}(\text{OH})_2$
8	$\text{PO}(\text{OMe})_2$	COOMe		
9	Me	COMe	10	Me
11	C_6H_{13}	$\text{COC}_6\text{H}_{13}$	12	C_6H_{13}

Schema 2.

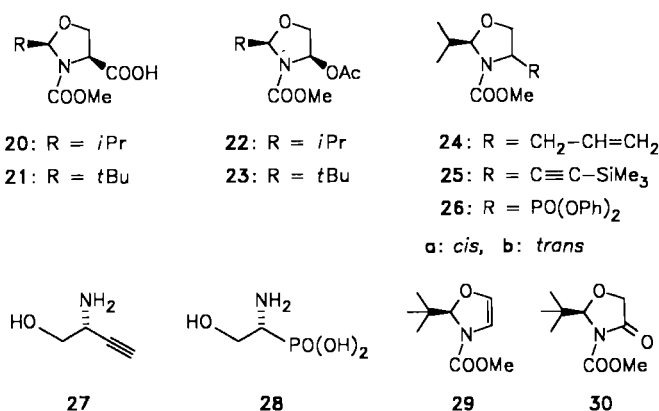
Als Beispiel für den zweiten Fall (*R'* in **A** chiral) wählen wir die am Amino-Ende geschützten Dipeptide **13** und **14** aus (*S*)-Alanin und Glycin bzw. (*S*)-Valin^[10]. Elektrolyse des Glycin-Derivates **13** lieferte das Acetal **15** in 95% Ausbeute. Wiederum bildete sich bei der anodischen Oxidation des Ala-Val-Derivates **14** in Methanol ein Gemisch von zwei Diastereomeren **16** (95% Ausbeute, 1,2:1), das bei der Allylierung und Phosphonylierung die beiden Diastereomere der Produkte **18** bzw. **19** ergab (siehe Schema 3 und Tabelle 1)^[11]. Phosphonopeptide (siehe **17** (aus **15**) und **19**) sind wegen ihrer biologischen Aktivität besonders interessante Verbindungen^[12].



Z = PhCH_2OCO ; a: (*S,S*), b: (*S,R*)

Schema 3.

Schließlich gingen wir für den dritten Fall (*R''* in **A** chiral) von Serinmethylester aus, der mit Isobutyr- und Pivalaldehyd/Chlorkohlensäureester analog einer früher publizierten Vorschrift^[13] in die *cis-N,O*-Acetale **20** bzw. **21** überführt wurde. Diese ergaben bei der Elektrolyse in Es-



Schema 4.

Tabelle 1. Ausbeuten und Selektivitäten der Umsetzungen von *N,O*-Acetalen mit Nucleophilen. Bei den Grignard-Reaktionen wird zusätzlich zur Substitution am Acetalzentrum die *NCOOMe*-Gruppe in eine *N*-Acetyl- (**2** → **9** → **10**) oder *N*-Heptanoylgruppe (**2** → **11** → **12**) umgewandelt. Hydrolyseprodukte sind ebenfalls angegeben. Physikalische Daten siehe Tabelle 2. – Angaben über die Elektrolysetechnik siehe [16], allgemeine Arbeitsvorschriften siehe [8].

Edukt	Reagentien	Produkt	Ausb. [%]	a : b [a]	Hydrolyseprodukt	Meth. [b]	Ausb. [%]
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$, TiCl_4	3	85	4:1	4	A	80 [c]
2	Me_3SiCN , TiCl_4	5	93	2:1	L-Threonin	B [c]	
2	$\text{P}(\text{OPh})_3$, TiCl_4	6	90	2:1 [c]	7	B	92
2	$\text{P}(\text{OMe})_3$, TiCl_4	8	90	1:1.2	7	B	90
2	CH_3MgCl	9	70	1:4 [c]	10	B	
2	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$	11	70	1:4	12	B	
15	$\text{P}(\text{OPh})_3$, TiCl_4	17	60	—			
16	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$, TiCl_4	18	60	1:1.1 oder 1:1.1 [c]			
16	$\text{P}(\text{OPh})_3$, TiCl_4	19	60	1:1.4			
22	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$, $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2$	24	80	4:1 [d]			
22	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$	25	80	9:1 [d]	27	B	75
22	$\text{P}(\text{OPh})_3$, TiCl_4	26	95	4:1 [d]	28	B	80

[a] Spezifikation siehe Formelbilder. [b] Methode A: KOH , NH_2NH_2 , Ethylenglycol; B: 6*N* HCl . [c] Diastereomerenreines Produkt durch Umkristallisation. [d] Diastereomerenreines Produkt durch Säulenchromatographie.

sigsäure unter retentiver oxidativer Substitution die Acetoxy-Derivate **22** bzw. **23** (85 bzw. 87% Ausbeute und 90 bzw. >97% *ds*). Nur mit **22** gelangen diastereoselektive (80–90% *ds*) Substitutionen, wiederum bevorzugt unter Retention, zu den Allyl-, Alkynyl- und Diphenylphosphono-Derivaten **24–26** (siehe Schema 4 und Tabelle 1); die Konfiguration von **26** wurde dabei durch Hydrolyse und Korrelation^[14] mit Phosphonoserin **28**, die von **25** durch NMR-Differenz-NOE-Messung bestimmt. Das Alkin **25** läßt sich zum Aminoalkin **27** hydrolysieren. Aus **23** kann man durch Elimination von Essigsäure das chirale Derivat **29** von Glyoxal und durch alkalische Verseifung von **23** und Oxidation (Pyridiniumdichromat) zu **30** dasjenige von Glycolsäure herstellen – beides Ausgangsmaterialien für zahlreiche enantiomerenreine Produkte^[15].

Der Befund, daß aus Diastereomergemischen der durch Elektrolyse erhaltenen *N,O*-Acetale teilweise Produkte hoher Diastereomerenreinheit entstehen, deutet darauf hin, daß α -Acylamino-Carbokationen als Zwischenprodukte auftreten. – Einige charakteristische physikalische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Einige charakteristische physikalische Angaben über die hier beschriebenen Verbindungen. In den meisten Fällen liegen IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-, MS- sowie $[\alpha]_D$ -Daten und korrekte Elementaranalysen vor. Alle $[\alpha]_D$ -Werte aus Messungen in CHCl₃ bei *c* = 1. ³¹P-NMR: δ -Werte bezogen auf PO(OPh)₃ (= 0).

4:	als Acetonacetal-Hydrochlorid, Fp = 129–130°C
7a:	¹ H-NMR (D ₂ O): 1.28 (d), 2.91 (dd), 3.96–4.09 (m), Fp = 234–236°C
7b:	¹ H-NMR (D ₂ O): 1.25 (d), 3.14 (dd), 4.12–4.24 (m), Fp = 220–221°C
9b:	Fp = 68.5–69.5°C, $[\alpha]_D^{25} = -46.1^\circ$
10b:	¹³ C-NMR (CDCl ₃): 17.31, 17.67, 51.42, 70.38 (vgl. [17])
12b:	¹³ C-NMR (CDCl ₃): 14.06, 16.99, 22.65, 26.67, 29.53, 31.86, 32.91, 56.31, 69.67 (12a vgl. [18])
17:	Fp = 107.5–108.5°C, $[\alpha]_D^{25} = -12.6^\circ$
18:	Fp = 99.5–101.0°C
19:	Fp = 113.5–114.5°C, ³¹ P-NMR (DMSO): 21.06 (20.96 Nebendiastereomer)
20:	Fp = 69.0–70.5°C, $[\alpha]_D^{25} = -38.7^\circ$
22:	¹ H-NMR (CDCl ₃): 2.06 (s), 3.73 (s), 5.03 (d), 6.47 (t)
23:	$[\alpha]_D^{25} = +25.4^\circ$, ¹³ C-NMR (CDCl ₃): 97.78, 83.24, 72.70 [a]
24:	$[\alpha]_D^{25} = +3.0^\circ$, ¹³ C-NMR (CDCl ₃): 94.38, 69.36, 56.73 [a]
25:	$[\alpha]_D^{25} = +73.4^\circ$, ¹³ C-NMR (CDCl ₃): 94.53, 71.69, 48.54 [a]
26:	$[\alpha]_D^{25} = -20.4^\circ$, ³¹ P-NMR (CDCl ₃): 12.60
29:	Kp (Kugelrohr) = 120°C/12 Torr, $[\alpha]_D^{25} = +434^\circ$
30:	$[\alpha]_D^{25} = +121.7^\circ$

[a] Signale der drei Kohlenstoffatome im Ring.

Eingegangen am 16. Juni 1986 [Z 1820]

- [1] R. P. Linstead, B. R. Shepard, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 1951, 2854; T. Iwasaki, H. Horikawa, K. Matsumoto, M. Miyoshi, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1552; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 826; H. Hofer, M. Moest, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 323 (1902) 285.
- [2] H. Hellmann, *Angew. Chem.* 69 (1957) 463; H. E. Zaugg, *Synthesis* 1984, 85, 181, zit. Lit.
- [3] T. Shono: *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1984.
- [4] W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* 41 (1985) 4367.
- [5] W. S. Johnson, C. A. Harbert, B. E. Ratcliffe, R. D. Stipanovic, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6188.
- [6] J. D. Elliott, J. Steele, W. S. Johnson, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2535, zit. Lit.
- [7] Ausnahmen: K. Irie, K. Aoe, T. Tanaka, S. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 633; R. Imwinkelried, D. Seebach, *Angew. Chem.* 97 (1985) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 765; M. M. Campbell, N. I. Carruthers, *Tetrahedron* 38 (1982) 2513.
- [8] Siehe die ausführliche Diskussion in der Übersicht: D. Seebach, R. Imwinkelried, T. Weber in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods* 1986, Vol. 4, Springer, Berlin 1986, S. 125–260.

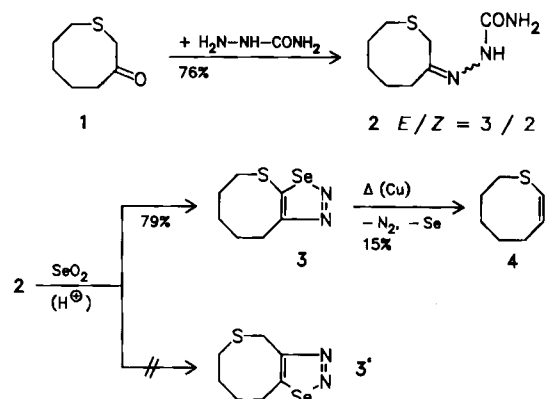
- [9] Durch Methoxycarbonylierung (ClCOOCH₃) und anschließende Silylierung (*t*BuMe₂SiCl) von L-Threonin.
- [10] Kommerzielle Produkte wurden direkt eingesetzt.
- [11] Vgl. die reduktive Decarboxylierung von Dipeptiden: D. H. R. Barton, Y. Hervé, P. Potier, J. Thierry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1298.
- [12] J. W. Huber, W. F. Gilmore, L. W. Robertson, *J. Med. Chem.* 18 (1975) 106; J. Rachon, *Chimia* 37 (1983) 299, zit. Lit.
- [13] D. Seebach, J. D. Aebi, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2545.
- [14] R. Huber, A. Knieringer, J.-P. Obrecht, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1730.
- [15] M. Gander-Coquoz, G. Stucky, ETH Zürich, unveröffentlichte Versuche 1985/1986.
- [16] D. Seebach, P. Renaud, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 2342; P. Renaud, D. Seebach, *Synthesis* 1986, 424.
- [17] H. J. Schneider, M. Lonsdorfer, *Org. Magn. Reson.* 16 (1981) 133.
- [18] M. Bessades, E. Abushanab, K. Antonal, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5899.

1-Thia-2-cyclooctin – ein gespanntes Cycloalkin mit polarisierter Dreifachbindung**

Von Herbert Meier*, Evangelia Stavridou und Christiane Storek

Professor Leopold Horner zum 75. Geburtstag gewidmet

Bisher sind nur sehr wenige gespannte heterocyclische Alkine bekannt^[1–3]. Mit 1-Thia-2-cyclooctin **4** konnten wir das erste derartige Molekül synthetisieren, dessen Dreifachbindung durch die unmittelbare Nachbarschaft des Heteroatoms polarisiert ist. Dazu wird der Heterocycclus **3**, der in guten Ausbeuten aus dem Keton **1**^[4] über das Semicarbazon **2** gewonnen wird, thermisch fragmentiert. Obwohl das *E*-Isomer von **2** dominiert, führt die Ringschlußreaktion mit Seleniger Säure regiospezifisch zum 1,2,3-Selenadiazol **3** (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **4**.

4 ist eine ölige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, kaum weniger haltbar als Cyclooctin **5**. Der gravierende Unterschied zwischen **4** und **5** besteht in der Polarität der Dreifachbindung. Neben dem –I-Effekt des Schwefelatoms sind zwei gegenläufige mesomere Effekte denkbar (Schema 2).

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. E. Stavridou, Dipl.-Chem. C. Storek Institut für Organische Chemie der Universität J. J. Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.