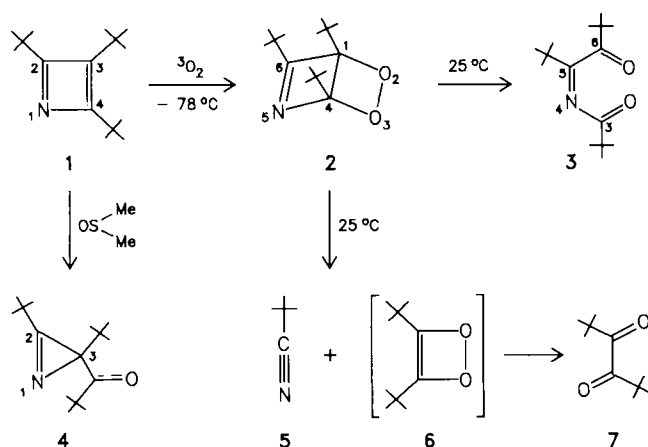


Reaktivität von Tri-*tert*-butylazet**

Von Uwe Josef Vogelbacher, Martin Ledermann, Thomas Schach, Gisbert Michels, Udo Hees und Manfred Regitz*

Von dem kürzlich synthetisierten Tri-*tert*-butylazet **1**, dem ersten kinetisch stabilisierten Azacyclobutadien, sind bisher nur spektroskopische Eigenschaften bekannt^[1]. Wir haben punktuell die Reaktivität untersucht und berichten über das Oxidations- und Hydrolyseverhalten sowie das Additionspotential des elektronisch unverfälschten Antiarens^[2].

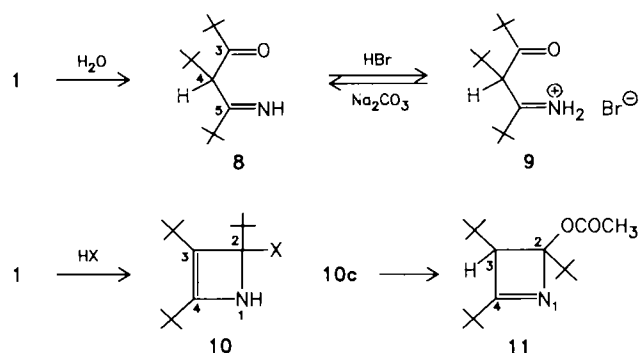
Triplet-Sauerstoff wird von **1** in *n*-Butan bei -78°C spezifisch an der CC-Doppelbindung zum Dioxetan **2** (95%) addiert. Sowohl im kristallinen Zustand als auch im gleichen Solvens (25°C , Halbwertszeit ≈ 4 h) öffnet sich der Bicyclus wie erwartet zur Dicarboxylverbindung **3** (40%), die isoliert wird.



Über diese Ringöffnung dominiert aber die Cycloreversion von **2** zum Nitril **5** und zum Dioxet **6**, das sofort zum α -Diketon **7** isomerisiert; beide Produkte werden im Hochvakuum abdestilliert und ^1H -NMR-spektroskopisch durch Peakerrhöhung mit authentischen Präparaten identifiziert. Daß **1** auch von Dimethylsulfoxid glatt bei 25°C unter Ringverengung zum Azirin **4**^[3] oxidiert wird, überrascht schon. Auf die Reaktion wurden wir aufmerksam, als sich eine Probe des Azetes bei NMR-Messungen im gleichen Solvens veränderte^[4].

Bei der Hydrolyse von **1** mit wassergesättigtem Tetrahydrofuran (25°C , katalytische Mengen Salzsäure) wird die Azomethin-Bindung glatt gespalten; es entsteht das β -Iminoketon **8** (68%). Mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure im gleichen Solvens bildet sich aus **8** das Iminiumbromid **9** (36%), das sich mit Natriumcarbonat zu **8** dehydrobromieren läßt.

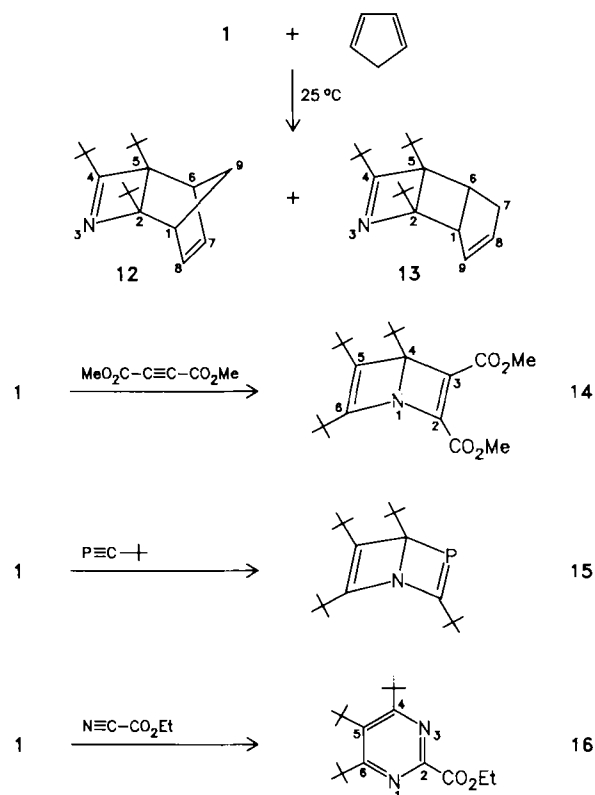
Protische Nucleophile wie Methanol, Malonsäuredimethylester und Essigsäure gehen ausschließlich 1,4-Addition an N-1 und C-4 von **1** (25°C , *n*-Pentan oder Chloroform) zu den 1,2-Dihydroazeten **10a-c** (81–100%) ein^[5]; vermutlich wird die Reaktion durch *N*-Protonierung eingeleitet.



10a: X = OMe; **b:** X = CH(CO₂Me)₂; **c:** X = O₂CCH₃

In Chloroform läßt sich **10c** Essigsäure-katalysiert in das thermodynamisch offenbar stabilere 2,3-Dihydroazet **11** umlagern. Man darf davon ausgehen, daß die *t*Bu-Gruppen in Position 2 und 3 in *trans*-Stellung stehen.

In der Reaktion mit Cyclopentadien (25°C , *n*-Pentan) kommt sowohl der 1,3-Dien- als auch der Olefincharakter von **1** zum Ausdruck. Sie spielt sich ausschließlich an zwei *t*Bu-substituierten Kohlenstoffatomen ab und liefert ein 4:1-Gemisch aus **12** und **13**, das durch Mitteldruckchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ether, 4:1) getrennt wird.



In den ^1H -NMR-Spektren weisen beide Tricyclen insofern grundsätzliche Unterschiede auf, als die Gerüstgebundenen Protonen von **12** ein AA'MM'XX'-, die von **13** aber ein ABMNXY-Spinsystem bilden (Tabelle 1)^[6].

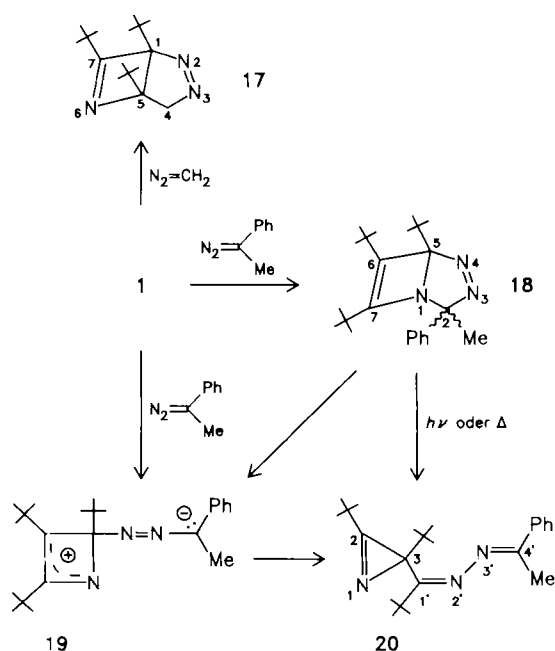
Im Gegensatz zur Umsetzung von **1** mit Cyclopentadien spielt sich die Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (Pentan, 25°C) ausschließlich am Stickstoff- und einem Nachbarkohlenstoffatom ab; sie liefert das 1-Dewar-Pyridin **14** (93%)^[7]. (2,2-Dimethylpropyl-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. U. J. Vogelbacher, Dipl.-Chem. M. Ledermann, Dipl.-Chem. T. Schach, Dr. G. Michels, Dipl.-Chem. U. Hees
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Synthesen mit Cyclobutadienen, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 20. Mitteilung: G. Michels, R. Mynott, M. Regitz, *Chem. Ber.*, im Druck.

lidin)phosphan^[8], eine Verbindung mit PC-Dreifachbindung, reagiert entsprechend mit **1** zum 1-Dewar-1,3-azaphosphinin **15** (92%). Die Orientierung des Phosphaalkins ergibt sich eindeutig aus einem ¹³C-NMR-Vergleich von **15** mit bekannten 2-Dewar-Phosphininen^[9]. Auch Verbindungen mit elektronenarmer CN-Dreifachbindung wie Cyanameisensäureethylester („Ethoxycarbonylnitril“) addieren sich bereitwillig an **1** (Dichlormethan, 25°C): Anstelle eines bicyclischen Primärproduktes gemäß **14** oder **15** erhält man aber in diesem Fall das durch nachfolgende electrocyclic Ringöffnung gebildete Pyrimidin **16** (83%).

Bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Diazoverbindungen wird je nach Größe der Substituenten die CC- oder die CN-Doppelbindung von **1** angegriffen: Diazomethan (Ether) liefert regiospezifisch das Dihydropyrazol **17** (81%)^[10], 1-Diazo-1-phenylethan die *endo/exo*-isomeren Dihydrotriazole **18** (57%, Verhältnis 2:3)^[11]; im *endo*-Phenyllderivat ist der *t*-Bu-Rest mit $\delta=0.53$ aufgrund eines Anisotropieeffektes markant hochfeldverschoben.



Neben beiden Cycloaddukten **18** entsteht noch das Azirin **20** (43%); es wird auch bei der Bestrahlung (Philips HPK 125 W) von *endo*- und *exo*-**18** in Chloroform oder bei deren Erwärmen auf 80°C (ohne Solvens) gebildet. Von **20** liegt eine Kristallstrukturanalyse vor^[12], die indirekt auch die Konstitution von **18** beweist. Sowohl für die Azirinbildung bei der Cycloaddition als auch für die Isomerisierung nehmen wir **19** als Zwischenstufe an.

Für alle Reaktionsprodukte liegen korrekte Elementaranalysen vor. Für die Festlegung der Reaktionszentren von **1** ist das Vorhandensein oder die Abwesenheit des C=C- bzw. C=N-Inkrementes vor allem in den ¹³C-NMR-Spektren von besonderer Bedeutung (Tabelle 1).

Zu einem Reaktivitätsvergleich von **1** mit anderen Antiarenen bieten sich in erster Linie Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäureester (**1**, C-CO₂R anstelle von N) an. Diese Ester gehen 1,4-Addition und Cycloaddition weitestgehend an benachbarten Kohlenstoffatomen mit Ester- und *t*Bu-Substituent ein^[13]. Entsprechend verhält sich das Azet **1** nur gegenüber protischen Nucleophilen (→ **10**). Cycloadditionen finden an C-2/C-3 statt (→ **2**, **12**, **13**, **17**), bis die sterische Hinderung unüberwindbar wird und eine Reaktion an N-1/C-2 (oder C-4) erzwingt (→ **14**, **15**, **16**, **18**).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **2–4**, **8**, **10a–c**, **11**, **12–18** und **20** [a].

2 : Farblose Kristalle [b]; IR (CCl ₄): $\tilde{\nu}=1570\text{ cm}^{-1}$ (C=N); ¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , –55°C): $\delta=109.7, 113.2$ (C-1/C-4), 200.8 (C-6)
3 : Farblose Kristalle, Fp=52°C; IR: $\tilde{\nu}=1675\text{ cm}^{-1}$ (breit, C=O/C=N); ¹³ C-NMR: $\delta=174.9$ (C-5), 190.7 (C-3), 214.5 (C-6)
4 : Farblose Flüssigkeit, Kp=60°C/0.01 mbar; IR (Film): $\tilde{\nu}=1750$ (C=N), 1690 cm^{-1} (C=O); ¹³ C-NMR: $\delta=33.7$ (C-3), 44.1 [(H ₃ C) ₃ CCO], 178.3 (C-2), 214.1 (CO)
8 : Farblose Kristalle, Fp=67°C; IR: $\tilde{\nu}=3270$ (NH), 1690 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=N); ¹³ C-NMR: $\delta=55.4$ (d, ¹ J _{H,C} =131 Hz, C-4), 185.3 (C-5), 215.0 (C-3)
10a : Farbloses Öl, Kp=60°C/5·10 ^{–2} mbar; IR (Film): $\tilde{\nu}=1620\text{ cm}^{-1}$ (C=C); ¹ H-NMR: $\delta=1.07, 1.19, 1.22$ (3 s, 9 H, <i>t</i> Bu), 2.7 (s, 1 H, NH), 3.28 (s, 3 H, OMe); ¹³ C-NMR: $\delta=98.9$ (C-2), 125.6 (C-3), 156.0 (C-4)
10b : Farblose Kristalle, Fp=61°C; IR: $\tilde{\nu}=3310$ (NH), 1760, 1730 cm^{-1} (C=O); ¹³ C-NMR: $\delta=51.8, 52.2$ (q, ¹ J _{C,H} =150 Hz, OCH ₃), 55.0 (d, ¹ J _{C,H} =134 Hz, CH-Malonester), 75.2 (C-2), 130.9 (C-3), 159.8 (C-4), 167.6, 168.8 (CO)
10c : Zähes Öl (nicht destilliert); IR: $\tilde{\nu}=1750\text{ cm}^{-1}$ (CO); ¹³ C-NMR: $\delta=22.8$ (q, ¹ J _{C,H} =127 Hz, COCH ₃), 97.7 (C-2), 128.2 (C-3), 154.4 (C-4), 169.5 (CO)
11 : Farblose Kristalle, Fp=48°C; IR: $\tilde{\nu}=1760$ (C=O), 1590 cm^{-1} (C=N); ¹³ C-NMR: $\delta=22.4$ (q, ¹ J _{C,H} =127 Hz, COCH ₃), 62.2 (d, ¹ J _{C,H} =131 Hz, C-3), 101.3 (C-2), 200.4 (C-4)
12 : Farbloses Öl, Kp=100°C/0.01 mbar; IR (Film): $\tilde{\nu}=1590\text{ cm}^{-1}$ (C=N); ¹ H-NMR: $\delta=1.14, 1.20, 1.25$ (3 s, 9 H, <i>t</i> Bu), 1.6–1.7 (m, 1 H, H-9 _{endo}), 1.9–2.0 (m, 1 H, H-9 _{exo}), 2.7–2.8 (m, 2 H, H-1/H-6), 6.1–6.2 (m, 2 H, H-7/H-8); ¹³ C-NMR: $\delta=47.3, 49.0$ (C-1/C-6), 57.0 (C-9), 82.0 (C-5), 86.6 (C-2), 138.6, 139.1 (C-7/C-8), 197.6 (C-4)
13 : Farbloses Öl, Kp=80°C/0.01 mbar; IR (Film): $\tilde{\nu}=1585\text{ cm}^{-1}$ (C=N); ¹ H-NMR: $\delta=1.02, 1.08, 1.16$ (3 s, 9 H, <i>t</i> Bu), 2.1–2.4 (m, 2 H, H-7), 2.9–3.1, 3.2–3.4 (m, 1 H, H-1/H-6), 5.4–5.8 (m, 2 H, H-8/H-9); ¹³ C-NMR: $\delta=32.9, 35.9$ (C-1/C-6), 47.8 (C-7), 74.5, 80.4 (C-2/C-5), 131.1, 136.4 (C-8/C-9), 197.2 (C-4)
14 : Farblose Kristalle, Fp=83°C; IR: $\tilde{\nu}=1710\text{ cm}^{-1}$ (CO); ¹³ C-NMR: $\delta=85.5$ (C-4), 132.5, 138.9 (C-2/C-3), 160.7, 163.1 (C-5/C-6)
15 : Farblose Kristalle, Fp=76°C; ¹³ C-NMR: $\delta=82.6$ (d, ¹ J _{P,C} =19.5 Hz, C-4), 139.5 (C-5), 161.10 (d, ³ J _{P,C} =19.6 Hz, C-6), 242.8 (d, ¹ J _{P,C} =38.3 Hz, C-2); ³¹ P-NMR (CDCl ₃): $\delta=202.2$
16 : Farblose Kristalle, Fp=52°C; ¹³ C-NMR: $\delta=139.6$ (C-5), 146.1 (C-2), 174.8 (C-4/C-6)
17 : Farbloses Öl, Kp=75°C/0.01 mbar; IR (Film): $\tilde{\nu}=1597, 1559\text{ cm}^{-1}$ (C=N/N=N); ¹ H-NMR: $\delta=1.10$ (s, 9 H, <i>t</i> Bu), 1.25 (s, 18 H, <i>t</i> Bu), 4.38, 4.49 (AB-System, ² J _{H,H} =19.4 Hz, CH ₂); ¹³ C-NMR: $\delta=77.5$ (C-4), 79.1 (C-5), 115.0 (C-1), 199.7 (C-7)
18 (<i>exo</i> -Phenyllderivat): Blaßgelbe Kristalle, Fp=139°C; ¹ H-NMR: $\delta=0.98, 1.20, 1.23$ (3 s, 9 H, <i>t</i> Bu); ¹³ C-NMR: $\delta=101.7$ (C-2), 128.7 (C-5), 152.2 (C-6), 160.8 (C-7)
18 (<i>endo</i> -Phenyllderivat): Blaßgelbe Kristalle, Fp=129°C; ¹ H-NMR: $\delta=0.53, 1.25, 1.33$ (3 s, 9 H, <i>t</i> Bu); ¹³ C-NMR: $\delta=100.7$ (C-2), 151.7 (C-6), 161.3 (C-7), C-5 liegt im Bereich von Phenyl-C
20 : Blaßgelbe Kristalle, Fp=140°C; IR: $\tilde{\nu}=1600$ (C=N–Azin), 1730 cm^{-1} (C=N–Azirin); ¹³ C-NMR: $\delta=49.7$ (C-3), 161.6/173.6 (C-1'/C-4'), 180.0 (C-2)

[a] IR-Spektren in KBr, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ [TMS (int.)], falls nichts anderes angegeben. Die Kp-Angaben ergeben sich aus der Kugelrohrdestillation. [b] Fp nicht bestimmt, da explosiv.

Eingegangen am 31. August 1987 [Z 2419]

CAS-Registry Nummern:

1: 103794-87-2 / **2**: 112423-73-1 / **3**: 112423-74-2 / **4**: 112438-20-7 / **7**: 4388-88-9 / **8**: 112423-78-6 / **9**: 112423-79-7 / **10** (H₃CCO statt H, X=Cl): 112423-89-9 / **10a**: 112423-80-0 / **10b**: 112423-75-3 / **10c**: 112423-76-4 / **11**: 112423-77-5 / **12**: 112438-21-8 / **13**: 112423-81-1 / **14**: 112423-82-2 / **15**: 112423-83-3 / **16**: 112423-84-4 / **17**: 112423-85-5 / **18** (Isomer 1): 112423-86-6 / **18** (Isomer 2): 112423-87-7 / **20**: 112423-88-8 / MeO₂CC≡CCO₂Me: 762-42-5 / *t*BuCC≡P: 18129-68-7 / N≡CCO₂Et: 623-49-4 / N₂=CH₂: 334-88-3 / N₂=C(Me)Ph: 22293-10-3 / Cyclopentadien: 542-92-7.

[1] U. J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 842.

[2] Zur Reaktivität des thermodynamisch stabilisierten 2-Phenylbenzazetes siehe B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 45.

[3] Der Dreiring zeigt ähnliche ¹³C-Resonanzen wie das durch Kristallstrukturanalyse abgesicherte **20**. Ferner gibt sich die Pivaloylgruppe durch das typische Tieffeldsignal, das auch bei **8** auftritt (Tabelle 1), zu erkennen.

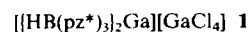
- [4] Aus der Fortgeschrittenenarbeit S. Haber, Universität Kaiserslautern 1987.
- [5] Essigsäurechlorid reagiert analog mit **1** (25°C, Pentan) zu **10** (H₃CCO statt H, X = Cl); 66%, farblose Kristalle vom Fp = 65°C.
- [6] Aus den NMR-Daten kann die *endo*-Anordnung von **12** nicht definitiv abgeleitet werden, doch dürfte sie aufgrund von Sekundärorbitalwechselwirkungen im Übergangszustand bevorzugt sein.
- [7] Über Verbindungen dieses Strukturtyps ist nur wenig bekannt. Zusammenfassung: Y. Kobayashi, I. Kumadaki, *Top. Curr. Chem.* 123 (1984) 103.
- [8] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [9] J. Fink, W. Rösch, U. J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 280.
- [10] Die Festlegung der Dipolorientierung ergibt sich aus einem Vergleich der ¹³C-NMR-Daten mit denen des entsprechenden Adduktes von Diazoethan an Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäure-*tert*-butylester: U. J. Vogelbacher, P. Eisenbarth, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 708. Diazoethan und Diazo(phenyl)methan reagieren entsprechend.
- [11] Vergleichbare Cycloadditionen mit 1-Diazo-2,2-dimethylpropan und Diazo(diphenyl)methan.
- [12] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-C3 1.554(5), N1-C2 1.249(5), C2-C3 1.470(5), C1'-N2' 1.272(4), N2'-N3' 1.402(4), N3'-C4' 1.281(4), C3-N1-C2 62.2(3), N1-C3-C2 48.7(2), N1-C2-C3 69.2(3), C3-C1'-N2' 122.4(3), C1'-N2'-N3' 115.7(3), N2'-N3'-C4' 114.5(3), C1'-N2'-N3'-C4' 139.8.
- [13] Siehe die vorhergehenden Arbeiten dieser Serie sowie S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8481.

Neue Al^{III}- und Ga^{III}-Komplekkationen**

Von Alan H. Cowley*, Carl J. Carrano, Rolf L. Geerts, Richard A. Jones* und Christine M. Nunn

Kürzlich sind [MX₄]⁺-Salze von Kationen des Typs [(η⁶-Aren)₂M]⁺ (M = Ga^I, In^I; X = Cl, Br) isoliert und strukturell charakterisiert worden^[1]. Die Synthese cyclopentadienylkoordinierter Kationen der Elemente der 13. Gruppe vom Typ [(η⁵-C₅R₅)₂M]⁺ (M = Al^{III}, Ga^{III}, In^{III}; R = H, Me) dagegen ist bisher noch nicht gelungen^[2]. Angesichts der formalen Analogie zwischen Cyclopentadienyl- und Tris(pyrazolyl)borato-Liganden^[3] haben wir die Synthese der entsprechenden [HB(pz*)₃]-substituierten Kationen versucht ([HB(pz*)₃]⁺ = Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborat). Pyrazolylborato-Liganden wurden in der Hauptgruppenchemie bisher kaum verwendet.

Behandelt man GaCl₃ mit äquimolaren Mengen K[HB(pz*)₃] in THF, so erhält man das Salz **1**. Das ⁷¹Ga-



NMR-Spektrum von **1** (THF, 91.54 MHz, 25°C) besteht aus zwei scharfen Singulets gleicher Intensität bei δ = 2.8 (w_{1/2} = 60 Hz) und δ = 239.2 (w_{1/2} = 60 Hz). Das hochfrequente Signal ist [GaCl₄]⁺ zuzuordnen^[1a,4], das niederfrequente demnach dem Kation [(HB(pz*)₃)₂Ga]⁺. Dies wurde durch das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt^[5]. **1** besteht im festen Zustand aus diskreten [(HB(pz*)₃)₂Ga]⁺- und [GaCl₄]⁻-Ionen ohne kurze

zwischenionische Abstände. Alle Ga-N-Bindungen im Kation sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze gleich lang, und die GaN₆-Einheit ist nahezu oktaedrisch (Abb. 1). Die Ebenen N11-N21-N31 und N41-N51-N61 sind daher parallel. Unter der Annahme, daß die Hydridotris(pyrazolyl)borato- und die Cyclopentadienyl-Liganden chemisch ähnlich sind, sollte [(HB(pz*)₃)Ga]⁺ ein Analogon der bisher unbekannten „Galocen“-Kationen [(η⁵-C₅R₅)₂Ga]⁺ (R = H, Me) sein. Die Ga^I-Ionen [(Aren)₂Ga]⁺ haben gewinkelte Sandwichstrukturen^[1]. Da in den [(η⁵-C₅R₅)₂Ga]⁺-Ionen jedoch ein um zwei Elektronen ärmeres Zentralatom vorliegt, sollten sie eine Sandwichstruktur mit parallelen Ringen aufweisen. Dies ist in Einklang damit, daß die Struktur von **1** durch zwei parallele N₃-Ebenen gekennzeichnet ist.

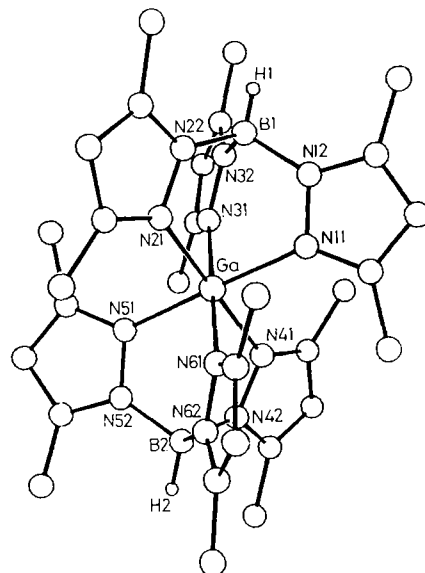
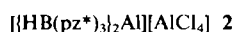


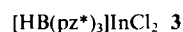
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ga-N11 2.070(7), Ga-N21 2.066(6), Ga-N31 2.057(7), Ga-N41 2.060(6), Ga-N51 2.066(7), Ga-N61 2.064(7).

Die Reaktion von K[HB(pz*)₃] mit AlCl₃ in CH₂Cl₂ verläuft analog, und es entsteht **2**, von dem allerdings



keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. ²⁷Al-NMR-spektroskopisch (CH₂Cl₂, 78.21 MHz, 25°C) konnte aber in Lösung [AlCl₄]⁺ nachgewiesen werden: scharfes Singulett bei δ = 98.5 (w_{1/2} = 6 Hz)^[6]. Ein zweites scharfes Singulett gleicher Intensität bei δ = 6.2 (w_{1/2} = 12 Hz) wird dem Kation [(HB(pz*)₃)₂Al]⁺ zugeordnet.

Die Reaktion von K[HB(pz*)₃] mit InCl₃ dagegen nahm einen anderen Verlauf und führte zum kovalenten Dichlorid **3**. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** · CH₃CN^[5]



zeigte ein Indiumatom, das an zwei Chlor- und vier Stickstoffatome gebunden ist (Abb. 2). Drei der Stickstoffatome stammen vom Pyrazolylborato-Liganden, das vierte gehört zu einem koordinierten CH₃CN-Molekül. Die (CH₃CN)InCl₂-Einheit ist nicht symmetrisch an den Pyrazolylborato-Liganden gebunden, was dadurch angezeigt wird, daß der In-N21-Abstand etwas kürzer ist als die beiden anderen In-N_{pyrazolyl}-Abstände.

*] Prof. Dr. A. H. Cowley, Prof. Dr. R. A. Jones, Dr. R. L. Geerts, Dr. C. M. Nunn

- Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712 (USA)

Prof. Dr. C. J. Carrano

Department of Chemistry, The University of Vermont, Burlington, VT 05405 (USA)

**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem Texas Advanced Technology Research Program gefördert.