

Tabelle 1. Substrat- und Stereospezifität der *N*-Acyl-L-prolin-Acylase gegenüber etlichen Prolinverbindungen. Die Reaktionen wurden unter den in der Legende von Abbildung 1 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. *N*-Ac-L-Pro-OH: relative Aktivität $\equiv 100$.

Substrat	relative Aktivität
<i>N</i> -Ac-L-Pro-OH	100
<i>N</i> -Ac-D-Pro-OH	0
<i>N</i> -Ac-L-Pro-NH ₂	0
<i>N</i> -Ac-L-Pro-OMe	0
<i>N</i> -Ac-L-Pro(4-OH)-OH	10
<i>N</i> -ClAc-L-Pro-OH	362
<i>N</i> -ClAc-L-thiazolidin-4-carbonsäure	462
<i>N</i> -Z-L-Pro-OH	0
<i>N</i> -Z-D-Pro-OH	0
<i>N</i> -Z-L-Pro-NH ₂	0
<i>N</i> -Boc-L-Pro-OH	0
H-L-Pro-NH ₂	0
<i>N</i> -Ac-L-Ala-L-Pro-OH	0
<i>N</i> -Z-L-Pro-L-Ala-OH	0
<i>N</i> -Z-Gly-L-Pro-OH	11
H-L-Ala-L-Pro-OH	0
H-Gly-L-Pro-OH	4
H-L-Pro-Gly-OH	0

nimmt die Aktivität um den Faktor 10 ab. *N*-Schutzgruppen vom Urethan-Typ werden nicht hydrolysiert. Das Enzym hat keine Amidase-Aktivität und nur eine minimale Peptidase-Aktivität.

Das Enzym wird vor allem durch Phosphat, 1,10-Phenanthrolin, 2-Mercaptoethanol, 4-(Chlormercurio)benzoat, 4-(Hydroxymercurio)benzoat, Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} und Zn^{2+} -Ionen gehemmt. Eine Aktivierung des nativen Enzyms durch zweiwertige Metall-Ionen wurde nicht beobachtet, jedoch konnte das durch 1,10-Phenanthrolin inaktivierte Enzym durch Zugabe von Co^{2+} und Zn^{2+} -Ionen auf 80% bzw. 54% der Ausgangsaktivität reaktiviert werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß es sich bei der *N*-Acyl-L-prolin-Acylase aus *Comamonas testosteroni* DSM 5416 um eine Cobalt- oder Zink-abhängige Amidohydrolase handelt, die nach der EC-Klassifizierung der Untergruppe EC 3.5.1. zuzuordnen ist^[10].

Die neue, thermostabile *N*-Acyl-L-prolin-Acylase aus *Comamonas testosteroni* DSM 5416 ist ein hochspezifisches und robustes Enzym, mit dem L-Prolin aus Acyl-D,L-Vorstufen gewonnen werden kann. Ein ähnliches Enzym aus *Pseudomonas spec.* wurde von *Kikuchi et al.* beschrieben^[11]. Dieses Enzym ist jedoch wesentlich temperaturlabiler (rasche Inaktivierung bei 50 °C) sowie erheblich größer (597000–623000 Da, zehn bis zwölf identische Untereinheiten von 55000 Da), und es hat eine wesentlich höhere Peptidase-Aktivität (*N*-Z-Gly-L-Pro-OH wird 2.7mal und H-Gly-L-Pro-OH 1.2mal so schnell hydrolysiert wie *N*-Ac-L-Pro-OH).

Eingegangen am 20. Dezember 1989 [Z 3693]

[1] K. Drauz, A. Kleemann, J. Martens, *Angew. Chem.* 94 (1982) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 584; J. Martens, *Top. Curr. Chem.* 125 (1984) 165, zit. Lit.; E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5551.

[2] a) J. P. Greenstein, M. Winitz: *Chemistry of the Amino Acids*, Vol. 3, R. E. Krieger Publishing Company 1961; b) [2a], Kap. 35, S. 2178.

[3] Kyowa Hakko Kogyo Co. Ltd., EPS 98 122 vom 31.5.1989, zit. Lit.

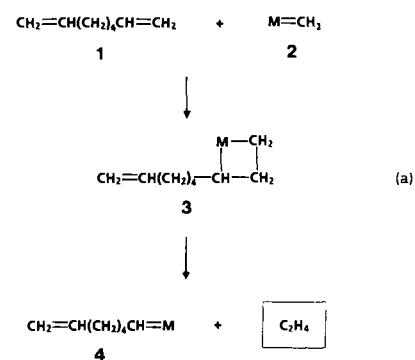
[4] a) Beispiele für Synthesen, die nach unserer Ansicht auch im technischen Maßstab durchgeführt werden können: K. Hasse, A. Wieland, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1686; U. Schmidt, H. Poisel, *Angew. Chem.* 89 (1977) 824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 777; K. Drauz, A. Kleemann, M. Samson, *Chem.-Ztg.* 108 (1984) 391; b) T. Shiraiwa, K. Shinjo, H. Kurokawa, *Chem. Lett.* 1989, 1413; C. Hongo, M. Sibasaki, S. Yamada, I. Chibata, *J. Agric. Food Chem.* 24 (1976) 903; S. Yamada, C. Hongo, I. Chibata, *J. Agric. Biol. Chem.* 41 (1977) 2413.

- [5] J. Peisach, H. J. Strecker, *J. Biol. Chem.* 237 (1962) 2255; [2a], Kap. 35, S. 2195, zit. Lit.
- [6] K. Drauz, A. Kleemann, J. Martens, P. Scherberich, F. Effenberger, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3494, zit. Lit.; S. Lafquih Tizonani, J.-P. Lavergue, P. Viallefond, R. Jaquier, *Tetrahedron* 36 (1980) 2961.
- [7] A. Yaron, D. Mlynar, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 32 (1968) 658.
- [8] W. Leuchtenberger, U. Plöcker, *Chem. Ing. Tech.* 60 (1988) 16.
- [9] S. Kang, Y. Minematsu, Y. Shimohigashi, M. Waki, N. Izumiya, *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. C* 16 (1987) 61.
- [10] Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry: *Enzyme Nomenclature*, Academic Press, New York 1984, S. 366.
- [11] M. Kikuchi, I. Koshiyama, D. Fukushima, *Biochim. Biophys. Acta* 744 (1983) 180.

Übergangsmetall-vermittelte Erzeugung von C_2H_4 aus 1,7-Octadien: regiospezifische Aktivierung innerer C-C-Bindungen anstelle Metathese-analoger Kupplung terminaler CH_2 -Gruppen **

Von Norbert Steinrück, Oliver Dange, Detlef Stöckigt und Helmut Schwarz *

Der Mechanismus kaum einer Metathese-Reaktion^[1] von Olefinen ist so genau studiert worden wie der der Reaktion von 1,7-Octadien 1. *Grubbs et al.*^[2] konnten zeigen, daß Ethylen in einer Kettenreaktion aus 1 und Metallcarbenkomplexen 2 erzeugt wird; als Intermediate treten Metalla-cyclobutane 3 auf, als zweites Produkt sind Carbenkomplexe 4 anzunehmen [Gl. (a)]. Metathese-Reaktionen sind auch wiederholt bei bimolekularen und unimolekularen Reaktionen von Übergangsmetall-Ionen in der Gasphase beobachtet worden^[3, 4].



Wir berichten nun über eine Reaktion „nackter“ Übergangsmetall-Ionen M^\oplus ($M = Fe, Ni, Cr$) mit 1, die mit dem in Lösung vorherrschenden Typ von Metathese-Reaktionen nicht zu erklären ist. Vielmehr ist die Reaktion für $M^\oplus = Fe^\oplus$ vermutlich ein weiteres der seltenen Beispiele für eine *gerichtete* Aktivierung von C-C-Bindungen *ohne* vorhergehende C-H-Bindungsaktivierung^[5].

Elektronenstoßionisation (100 eV) einer 10:1-Mischung von 1 und einem geeigneten Substrat zur Erzeugung von M^\oplus (wie $Fe(CO)_5$, $Ni(acac)_2$ oder $Cr(acac)_3$) in der Ionenquelle eines modifizierten ZAB-HF-3F-Massenspektrometers mit

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. N. Steinrück, Dipl.-Chem. O. Dange, D. Stöckigt
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert. Prof. H. Lehmkuhl, Max-Planck-Institut Mülheim, und Dr. K. Weiss, Universität Bayreuth, danken wir für anregende Diskussionsbeiträge.

Tabelle 1. Metall-vermittelte Ethylen-Abspaltung aus 1,7-Octadien-Isotopomeren im Massenspektrometer. $\Delta m = m/z$ (Molekülion) – m/z (Fragment-Ion). Die relativen Intensitäten sind in % angegeben und so normiert, daß ihre Summe jeweils 100% ergibt. $\Delta m = 32$ wird bei *keinem* System beobachtet.

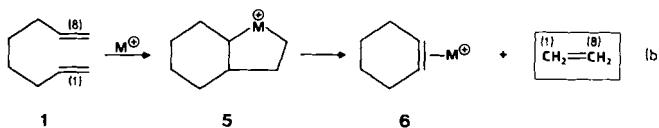
Δm	[1,1,8,8- 2 H ₄]1 Fe [⊕] Ni [⊕] Cr [⊕]	[1,1,3,3- 2 H ₄]1 Fe [⊕] Ni [⊕] Cr [⊕]	[1,1,2,3,3- 2 H ₅]1 Fe [⊕] Ni [⊕] Cr [⊕]	[3,3- 2 H ₂]1 Fe [⊕] Ni [⊕] Cr [⊕]	[1- 13 C,3,3- 2 H ₂]1 [a] Fe [⊕] Ni [⊕] Cr [⊕]	[1- 13 C,5,5- 2 H ₂]1 [a] Fe [⊕] Ni [⊕] Cr [⊕]	[4,4- 2 H ₂]1 Fe [⊕] Ni [⊕] Cr [⊕]
28	92 43 48	93 50 43	91 41 33	95 66 68	93 60 41	4 50 37	8 60 62
29	4 29	5 25 23	3 24 22	2 23 15	4 30 43	5 25 27	2 15
30	4 28 52	2 25 34	2 20 27	3 11 17	3 10 16	91 25 36	90 25 38
31			4 15 18				

[a] $\Delta m = 29$ entspricht vermutlich einem Dublett C₂H₃D/¹³CCH₄; analog kann $\Delta m = 30$ aus einem Dublett C₂H₂D/¹³CCH₃D bestehen. Die im MIKES (Mass-analyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry)-Experiment erzielbare Auflösung reicht zur Separierung nicht aus.

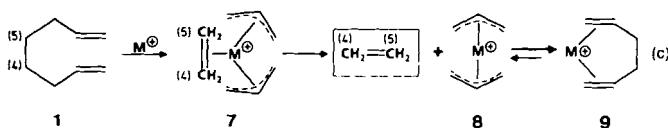
BEBE-Konfiguration (B: magnetischer Sektor; E: elektrischer Sektor) liefert Komplex-Ionen des Typs 1-M[⊕]. Die auf 8 keV beschleunigten Ionen werden in den Sektoren B(1)E(1) massenselektiert, und ihre unimolekularen Zerfälle^[6] werden durch Variation von B(2) registriert. Alle drei Metall-Ionen, Fe[⊕], Ni[⊕] und Cr[⊕], induzieren die Abspaltung von C₂H₄ aus 1 (8, 7 bzw. 10% des Total-Ionenstroms).

Aus Untersuchungen mit teildeuterierten (und ¹³C-markierten) Isotopomeren von 1 und „nackten“ Metall-Ionen (Tabelle 1) lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Tatsache, daß aus keinem der Komplexe [1,1,8,8-²H₄]1-M[⊕] C₂D₄ ($\Delta m = 32$) abgespalten wurde, schließt zwingend eine Metathese-Reaktion unter Kupplung der terminalen Methylengruppen, z. B. über eine Isomerisierung zu einem Bicyclo[4.2.0]octan-Derivat und eine Metallinsertion zu 5, das zu 6 und Ethylen reagieren könnte [Gl. (b)], aus.



2) Die Anteile an $\Delta m = 28$ verlangen bei den Komplexen mit Fe[⊕], daß mehr als 90% des gesamten Ethylen aus den innersten CH₂-Gruppen (C(4) und C(5)) stammen [Gl. (c)].



Unter den vielen, derzeit nicht abschließend unterscheidbaren mechanistischen Varianten^[7] für die hochselektive Erzeugung von C₂H₄ aus 1-Fe[⊕] favorisieren wir die in Gleichung (c) skizzierte Reaktion über 7, ein weiteres Beispiel für eine Aktivierung von C-C-Bindungen ohne vorhergehende Aktivierung von C-H-Bindungen^[5]. Bei 1-Cr[⊕] schätzen wir den Anteil dieser Reaktion auf ca. 20%^[8]; bei 1-Ni[⊕] läßt das Ausmaß der Austauschprozesse nicht einmal eine halbquantitative Aussage zu. Allerdings steht außer Zweifel, daß auch für 1-Ni[⊕] die inneren Positionen an der C₂H₄-Erzeugung beteiligt sind.

3) Bei der Erzeugung von Ethylen aus 1-Cr[⊕] dürften aufgrund der Daten von Tabelle 1 zwei weitere unabhängige Prozesse eine Rolle spielen. Der erste ist die Abspaltung von C₂H₄ unter Beteiligung von C(3) und C(4), und wir schätzen seinen Anteil auf ca. 30%; der größere Anteil (ca. 50%) entfällt auf eine Reaktion, bei der eine der beiden Vinylgrup-

pen transanular mit einem Wasserstoffatom der allylisch aktivierte CH₂-Gruppe zu C₂H₄ gekuppelt wird. Mechanistische Details dieses Reaktionsweges sind derzeit unbekannt.

4) Während der Zerfall des Eisenkomplexes von 1 außerordentlich selektiv verläuft und für den Chromkomplex 1-Cr[⊕] drei Reaktionswege charakterisiert werden konnten, entzieht sich 1-Ni[⊕] einer klaren Analyse. Dies hängt damit zusammen, daß der Ethylen-Abspaltung extensive Austauschprozesse vorgelagert sind^[9].

Die hohe Selektivität, mit der C₂H₄ aus 1-Fe[⊕] entsteht, läßt ein Experiment zur Klärung der Frage, ob die resultierenden Ionen die Struktur 8 oder 9 haben, sinnvoll erscheinen. Massenselektion des entsprechenden Ions in einem Tandem-Experiment^[10], gefolgt von Stoßanregung (Collisional Activation, CA^[11]) liefert ein CA-Spektrum, das identisch ist mit dem CA-Spektrum eines durch Reaktion von Fe[⊕] mit CH₂=CHCH₂Cl unabhängig erzeugten Ions Fe(C₃H₅)₂[⊕]^[12]. Dieses Resultat bedeutet aber nicht, daß der C₂H₄-Verlust aus 1-Fe[⊕] zwingend zu 8 führt, da auch das CA-Spektrum eines authentischen (1,5-Hexadien)Fe[⊕]-Komplexes ununterscheidbar von dem in^[12] angegebenen Spektrum ist. Daß im Zuge der C₂H₄-Abspaltung aus 1-Fe[⊕] vermutlich eine Kupplung der beiden Allyl-Fragmente eintritt (d. h. daß sich 8 in 9 umlagert), folgt aus folgender Beobachtung: im CA-Spektrum des durch C₂H₄-Verlust aus [1,1,3,3-²H₄]1-Fe[⊕] hervorgegangenen Ions wird z. B. die gesamte Signalgruppe des Basis-Peaks ($\Delta m = 42$, Abspaltung von Propen) über fünf m/z -Werte ($\Delta m = 42$ – 46) verteilt. Dies ist am besten mit einer C-C-Verknüpfung der beiden Liganden und sich daran anschließenden H-Umlagerungen vereinbar^[13].

Eingegangen am 15. November 1989,
veränderte Fassung am 15. Januar 1990 [Z 3637]

CAS-Registry-Nummern:
1, 3710-30-3; Cr, 14067-03-9; Fe, 14067-02-8; Ni, 14903-34-5.

- [1] Für eine Übersicht siehe K. J. Irvin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, New York 1983.
- [2] R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3478.
- [3] A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6449; L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics* 2 (1983) 1829; D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2605; H. Kang, J. L. Beauchamp, *ibid.* 108 (1986) 5663; S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *ibid.* 110 (1988) 6606; S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* 7 (1988) 1583; S. Karraß, K. Eller, C. Schulze, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 607; S. Karraß, T. Prüss, K. Eller, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9018.
- [4] Für jüngere Übersichten zur Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen durch „nackte“ Übergangsmetall-Ionen siehe H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 282; P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *ibid.* 22 (1989) 315; D. H. Russell (Hrsg.): *Gas Phase Inorganic Chemistry*, Plenum, New York 1989; K. Eller, H. Schwarz, *Chimia* 43 (1989) 371.
- [5] Dieses Thema wird zur Zeit sehr kontrovers diskutiert (siehe [4]). Für jüngere Beispiele siehe S. Karraß, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 633; *Organometallics*, im Druck; S. Karraß, K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Ber.*, im Druck.

- [6] Zusätzlich zur Abspaltung von C_2H_4 ($\Delta m = 28$) wurden weitere unimolekulare Reaktionen beobachtet: 1- $Fe^{⑥}$: $\Delta m = 2$ (7 %), 4 (9), 16 (13), 18 (4), 28 (8), 42 (50), 44 (1), 56 (8); 1- $Ni^{⑤}$: $\Delta m = 2$ (8), 4 (<1), 16 (2), 18 (<1), 28 (7), 42 (69), 54 (<1), 56 (12); 1- $Cr^{⑥}$: $\Delta m = 2$ (38), 28 (10), 42 (15), 54 (13), 56 (24). Für eine Diskussion siehe O. Dange, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin 1989.

[7] Frau Dr. Karin Weiss ver danken wir den Hinweis auf einen Alternativmechanismus; hiernach isomerisiert 1 zunächst $Fe^{⑥}$ -vermittelt zu 2,6-Octadien, und anschließend werden via Cope-Umlagerung und Metathese-Reaktionen die ursprünglich inneren C(4)- und C(5)-Methylengruppen abgespalten.

[8] Primäre und sekundäre Isotopen-Effekte unbekannter Größe verhindern eine präzise Beschreibung der Prozesse bei der C_2H_4 -Erzeugung aus 1- $Cr^{⑥}$. Die im Text angegebenen Werte geben deshalb nur die Größenordnung wieder.

[9] Diverse durch $M(CO)_n$ ($M = Fe, Ni$) katalysierte Isomerisierungen von Olefinen, die allerdings nicht die hier mitgeteilten Ergebnisse erklären können, werden unter anderem beschrieben in J. E. Arnett, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2954; P. A. Pinke, R. D. Stauffer, R. G. Miller, *ibid.* 96 (1974) 4229.

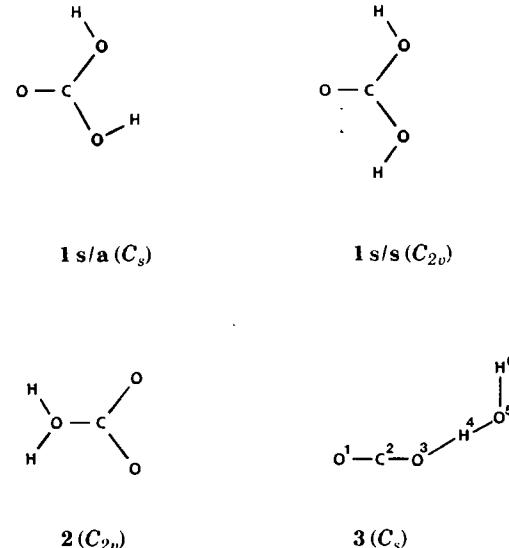
[10] F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley, New York 1983; K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey: *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Publishers, New York 1988.

[11] K. Levsen, H. Schwarz, *Mass. Spectrom. Res.* 2 (1983) 77.

[12] In CA-Spektren (Stoßgas: Helium, 80 % Transmission) von $Fe(C_3H_5)_2^{⑥}$ treten folgende Signale auf: $\Delta m = 2$ (14 %), 16 (3), 28 (15), 56 (5), 67 (4) und $Fe^{⑥}$ (13).

[13] Jüngste Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen weisen darauf hin, daß auch bei der Reaktion von $Fe(CO)_5^{⑥}$ mit C_3H_5Cl oder von $Co(C_3H_5)_2^{⑥}$ mit 1-Propen $M(C_3H_5)_2^{⑥}$ -Komplexe entstehen, die am besten als 9 zu beschreiben sind (H. Mestdagh, C. Rolando, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3476; R. L. Hettich, B. S. Freiser, *Organometallics* 8 (1989) 2447). Eigene Versuche, eine Differenzierung zwischen 8 und 9 durch selektiven Substituentenaustausch unter Benutzung von FTICR (Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz) durchzuführen, scheiterten bisher.

legen ferner, daß sowohl **1** als auch sein Radikalkation **1^{•+}** durch signifikante Barrieren (> 40 kcal mol⁻¹)^[1g, h, 5, 6] an spontanen Reaktionen wie Isomerisierung und Dissoziation gehindert werden. In einem Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie(NRMS)-Experiment^[17] konnte ferner gezeigt werden, daß sich **1^{•+}** leicht zu seinem neutralen Analogen **1** reduzieren läßt^[5].



Hier berichten wir über Experimente, bei denen $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Mischungen (90% CO_2 /10% H_2O ; Gesamtdruck in der Ionenquelle des VG-ZAB-2F-Massenspektrometers circa 2×10^{-4} Torr) mit 70-eV-Elektronen beschossen wurden. Wir werden zeigen, daß die unter diesen Bedingungen durch Ion/Molekülreaktionen entstehenden $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^{+\bullet}$ -Cluster weder $\mathbf{1}^{+\bullet}$ noch $\mathbf{2}^{+\bullet}$ entsprechen; stattdessen entsteht die Protonen-verbrückte Form $\mathbf{3}^{+\bullet}$ ^[18]. Dies stützt eine schon früher geäußerte Vermutung^[19], daß sich durch NRMS *isomere Ionen* unterscheiden lassen. Die experimentellen Befunde werden durch ab-initio-MO-Berechnungen (HF/6-31G** + ZPVE)^[10] erhärtet (Tabelle 1).

Tabelle 1. Gesamtenergie, Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE), relative Energie und $\langle S^2 \rangle$ -Werte (6-31G**//6-31G**).

	E_{gesamt} [Hartree]	ZPVE [Hartree]	$E_{\text{rel.}}$ [kcal mol $^{-1}$]	$\langle S^2 \rangle$
1 s/a	-263.657029	0.043412	0	
1 s/s	-263.660912	0.043736	-2.3	
2	-263.662995	0.037283	-7.2	
3	-263.660514	0.043898	-1.9	
1 s/a $^{*\ominus}$	-263.312272	0.041832	0	0.76
1 s/s $^{*\ominus}$	-263.312136	0.041822	0.1	0.76
2 $^{*\ominus}$ [a]	-263.147185	0.038805	101.8	0.78
3 $^{*\ominus}$	-263.292329	0.034851	8.6	0.76

[a] Entspricht einer Übergangsstruktur.

Bei der Elektronenstoßionisation einer Mischung von CO_2 und H_2O entsteht neben anderen Ionen ein Ion m/z 62, dem anhand einer Massenfeinbestimmung die Elementarzusammensetzung CH_2O_3 zukommt. Massenselektion dieses Ions in einem MS/MS-Experiment^[11], gefolgt von Stoßanregung („collisional activation“, CA)^[12], liefert das in Abbildung 1 b wiedergegebene CA-Massenspektrum. Das Ion ist charakterisiert durch drei Hauptzerfallswege, bei denen HOCO^\oplus (m/z 45) und OH^\cdot , CO_2^\oplus (m/z 44) und H_2O sowie

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Sülzle
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. J. K. Terlouw
Department of Chemistry, McMaster University
1280 Main Street West, West Hamilton, Ontario L8S 4M1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Graduiertenkolleg Chemie (Berlin) und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert.