

ähnliche Eliminierung von  $N_2$  wurde bei der *Thermolyse* eines 1-Vinylazopyrazols bereits früher beobachtet<sup>[10]</sup>. Die Reaktion könnte durch Spaltung von  $1a^{*+}$  in das entsprechende Diazenylradikal und das Dimethylnitrenium-Ion eingeleitet werden. Das Diazenylradikal würde dann in  $N_2$  und das dimethylaminosubstituierte Phenylradikal zerfallen und dieses dann durch Rekombination mit dem Nitrenium-Ion zu  $2^{*+}$  abreagieren. Aufgrund der Meßergebnisse können parallele Reaktionen von  $1a^{*+}$  zu nicht-elektroaktiven und nicht-paramagnetischen Produkten nicht ausgeschlossen werden. Für den zweiten Elektronentransfer (Peaks III/IV;  $E^0 = +0.516 \pm 0.004$  V) wurde coulometrisch  $n = 0.9$  gefunden. Demnach handelt es sich auch hier um eine Ein-Elektronenoxidation, was mit der Differenz der Peakpotentiale ( $\Delta E_p = 0.069$  V) in Einklang steht.

Das resultierende Triazen-Dikation  $1a^{2+}$  zerfällt schneller als  $1a^{*+}$ . Während Reduktionspeak IV mit kleiner werdenden Spannungsvorschubgeschwindigkeiten stark abnimmt, wächst Peak V ( $E_p^{ox} = 1.417 \pm 0.008$  V) deutlich an. Letzterer ist also einem Produkt der Folgereaktion des Dikations zuzuordnen. Peak VI ( $E_p^{red} = -0.751 \pm 0.009$  V) ist im reduktiven Teil des Voltammogramms nur dann zu beobachten, wenn vorher bis mindestens zur Dikationstufe oxidiert wurde, nicht jedoch, wenn man **1a** nur zum Radikalkation oxidiert. Hier wird demnach ein Zerfallsprodukt von  $1a^{2+}$  reduziert. Sowohl aufgrund einer Vergleichsmessung am *p*-Dimethylaminobenzoldiazoniumtetrafluoroborat **3** als auch aus Experimenten unter Zusatz von **3** zur Lösung des Triazens schließen wir, daß die Peaks V und VI der Oxidation bzw. Reduktion von **3** entsprechen. In beiden Fällen treten schnelle irreversible Folgereaktionen auf.

Für die Zerfallsreaktion des bereits früher<sup>[5]</sup> mit einer Chinoniminstruktur formulierten  $1a^{2+}$  wäre einerseits die Spaltung in **3** und das Dimethylnitrenium-Ion denkbar, wobei letzteres zu Folgeprodukten abreagiert. Andererseits könnte **3** nach Deprotonierung von  $1a^{2+}$  aus einem Monokation gebildet werden. Die Spaltung der N–N-Bindung und das Auftreten des Diazonium-Ions **3** sind jedoch nicht auf die von Matřka et al.<sup>[5]</sup> postulierte Freisetzung von Protonen zurückzuführen: Auch noch bei einem zehnfachen Überschuß der Base 2,6-Lutidin wurde die Oxidation von **3** in Peak V beobachtet. Die Oxidation zum Dikation  $1a^{2+}$  wird in Schema 1 (rechter Teil) formuliert.

Im Gegensatz zur elektrochemischen Oxidation von Aminen<sup>[11]</sup> zerfallen die Primärprodukte der Ein- und Zweielektronenoxidation des Triazens **1a** zunächst nicht unter Solvolyse einer N-Alkylgruppe sondern unter Spaltung einer N–N-Bindung. Verglichen mit den Verhältnissen in den Radikalkationen von Tetraalkylhydrazinen<sup>[12]</sup> erscheint diese Bindung in den Triazen-Kationen labil. Bezüglich der Bindungen und der Reaktivität ähneln die offenschalige Spezies  $1a^{*+}$  und das Dikation  $1a^{2+}$  offensichtlich eher am  $N_3$  protonierten Triazenen<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 1. August,  
veränderte Fassung am 25. September 1991 [Z 4847]

- [1] Für tertiäre Amine siehe als neues Beispiel: H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 193–196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 187–190; für sekundäre Amine vgl. H. Kainer, K. H. Hausser, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 1563–1570; für primäre Arylamine vgl. P. Hertl, A. Rieker, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *200*, 147–158.
- [2] S. F. Nelsen, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 131–138.
- [3] M. Julliard, G. Vernin, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 287–296.
- [4] G. Dryhurst, *Electrochemistry of Biological Molecules*, Academic, New York, **1977**, S. 2; T. Shono, T. Toda, N. Oshino, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2639–2641.
- [5] V. Zvěřina, M. Reměš, J. Kroupa, Z. Šágrner, M. Matřka, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1972**, *37*, 839–845.

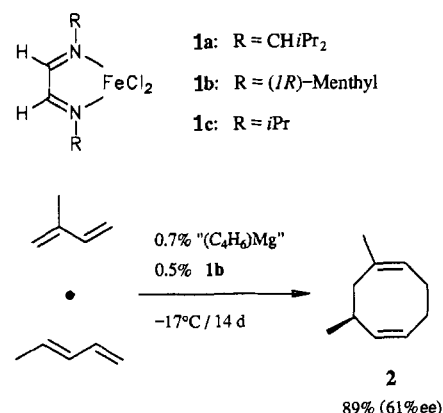
- [6] J. Huguet, M. Libert, C. Caullet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 4860–4864.
- [7] Alle Potentiale in dieser Arbeit sind auf einen externen Ferrocenstandard bezogen; Konzentration von **1a**: ca.  $10^{-3}$  M; Bruker Polarograph E310 mit Wenking Voltage Scan Generator VSG 72.
- [8] B. Speiser, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1390–1397.
- [9] T. Yao, S. Musha, M. Munemori, *Chem. Lett.* **1974**, 939–944.
- [10] M. Schulz, L. Mögel, N.-X. Dung, R. Radeaglia, *Z. Chem.* **1982**, *22*, 56.
- [11] K. K. Barnes, C. K. Mann, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1474–1479; P. J. Smith, C. K. Mann, *ibid.* **1969**, *34*, 1821–1826; L. C. Portis, V. V. Bhat, C. K. Mann, *ibid.* **1970**, *35*, 2175–2178.
- [12] A. Schmiedekamp, R. H. Smith, Jr., C. J. Michejda, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3433–3436.

## Enantioselektive Synthesen cyclopentanoider Verbindungen aus Isopren und Piperylen\*\*

Von Kai-U. Baldenius, Heindirk tom Dieck\*,  
Wilfried A. König, Detlef Icheln und Torsten Runge

Professor Carl Heinrich Krauch zum 60. Geburtstag gewidmet

Eisenkomplexe mit 1,4-Diaza-1,3-dien(DAD)-Liganden katalysieren die Cyclodimerisierung einfacher Diene<sup>[1]</sup>. So wird ein 1:1-Piperylen/Isopren-Gemisch von **1a** nach Aktivierung mit Organomagnesiumverbindungen<sup>[2]</sup> in 88% Ausbeute zu racemischem 1,7-Dimethyl-1,5-cyclooctadien **2** dimerisiert (Schema 1). Wir fanden nun, daß der mit



Schema 1. Enantioselektive Codimerisierung von Isopren und Piperylen.

$C_2$ -symmetrischem (1*R*)-Menthyl-DAD<sup>[3]</sup> erhaltene Präkatalysator **1b** optisch aktives (–)-1,7-Dimethyl-1,5-cyclooctadien (–)-**2** in 89% Ausbeute mit bis zu 61% ee liefert.

Das Dimethylcyclooctadien (DMCOD) **2** wird durch Säuren leicht zu Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten isomerisiert (Schema 2). Dabei wird das intermediär gebildete Kation durch Nucleophile stereoselektiv zu *endo*-Produkten (**3**–**5**) abgefangen, oder es tritt Eliminierung oder Umlagerung/Eliminierung zu Olefinen wie **7**–**9** ein. Die Eliminierung ist stets Nebenreaktion und Ursache für Ausbeuteverluste bei den Additionsprodukten. Molekülmodelle legen die Annahme

[\*] Prof. Dr. H. tom Dieck [+], Dipl.-Chem. K.-U. Baldenius  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

Prof. Dr. W. A. König, Dipl.-Chem. D. Icheln, Dipl.-Chem. T. Runge  
Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

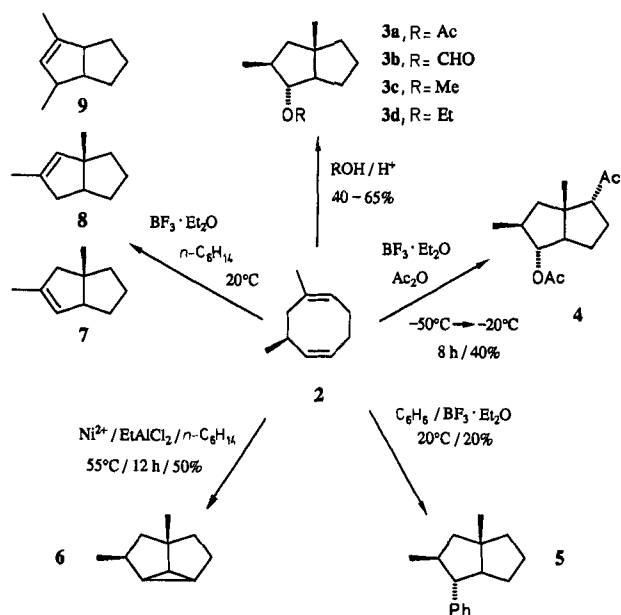
[+] Neue Adresse:

Gesellschaft Deutscher Chemiker  
Postfach 90044, W-6000 Frankfurt am Main 90

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Hoechst AG für Chemikalien.

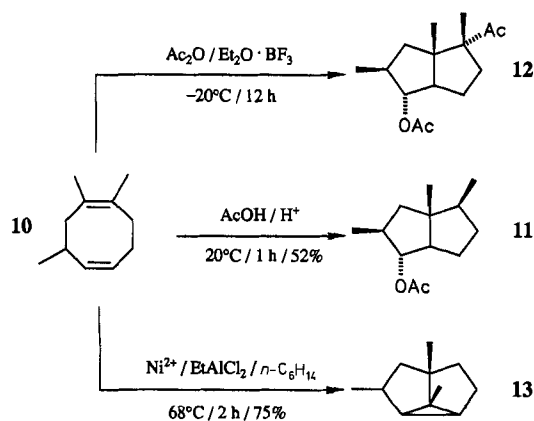
einer Sattelkonformation für das kationische Intermediat nahe, wobei die Methylgruppe am  $sp^3$ -C-Atom durch Bevorzugung der *exo*-Stellung stereodirigierend wirkt. Diastereomere Nebenprodukte und Racemisierung treten kaum auf. Auch der Eintritt des Acylium-Ions als Elektrophil bei der Umsetzung von **2** mit Acetanhydrid/ $BF_3 \cdot Et_2O$  erfolgt selektiv zum *endo*-Acetyl-*endo*-acetoxy-Produkt **4**.

Die Umsetzung von (–)-**2** (61 % *ee*) mit  $EtAlCl_2$  (20 Mol-%) in Gegenwart von Bis(2-ethylhexanoato)nickel (1.5 Mol-%) in Hexan bei 60 °C liefert (–)-**6** in 50 % Ausbeute (Schema 2). Bei dieser Isomerisierung spielt Ni wohl eine andere



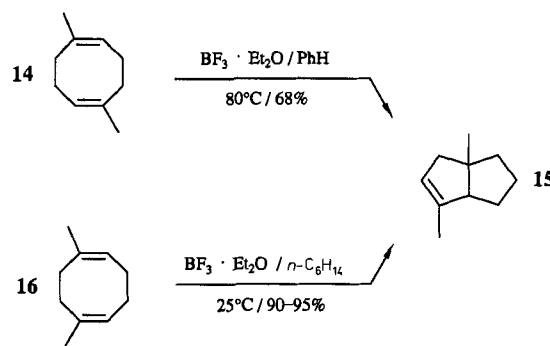
Schema 2. Säurekatalysierte Reaktionen von **2**.

Rolle als ursprünglich von uns angenommen<sup>[1b]</sup>: Vermutlich übernimmt die unter den Reaktionsbedingungen vorliegende elektronenreiche Ni-Spezies die Rolle des Nucleophils; es bildet sich eine Alkylnickelverbindung, die dann in einer sterisch sehr vorteilhaften  $\gamma$ -Eliminierung zum Tricyclus weiterreagiert. 1,2,4-Trimethyl-1,5-cyclooctadien **10** (Schema 3) wird analog zu **2** in Essigsäure/kat.  $H_2SO_4$ /20 °C zu **11** und mit Acetanhydrid zu **12** umgesetzt, während die  $Ni^{2+}/EtAlCl_2$ -Katalyse unter C-C-Bindungsbruch **13** liefert. Der Addition des Ni-Nucleophils, das in relativ geringer Konzentration vorliegt, könnte hier, wie auch bei der Reaktion zu **6**, eine Wagner-Meerwein-Umlagerung vorausgegangen sein. Einen ähnlichen, von der Gegenwart eines Nucleophils ab-



Schema 3. Isomerisierungen des 1,2,4-Trimethyl-1,5-cyclooctadiens **10**.

hängigen Mechanismus haben Whitesell et al.<sup>[41]</sup> und Haufe et al.<sup>[5a]</sup> für die säurekatalysierte Isomerisierung<sup>[5b]</sup> von 1,5-DMCOD **14** formuliert. Das Produkt der von Whitesell et al. beschriebenen Umlagerung/Eliminierung (**15**, Schema 4) ist auch direkt und in besserer Ausbeute aus 1,6-DMCOD **16** zugänglich, das hochselektiv mit DAD-Eisen-Katalysatoren aus Isopren erhalten wird<sup>[1a]</sup>.



Schema 4. Säurekatalysierte Isomerisierungen von **14** und **16**.

Der hier beschriebene, sehr einfache Zugang zu differenziert funktionalisierten, optisch aktiven Bicyclo[3.3.0]octanen sollte der Synthese cyclopentanoide Substanzen neue Impulse verleihen. Mehta et al.<sup>[6]</sup> und Pattenden et al.<sup>[7]</sup> haben bereits auf die Bedeutung hingewiesen, die 1,5-DMCOD **14** und Derivate desselben für die Synthese einiger natürlich vorkommender Triquinane haben können. Substrukturen mancher dieser Synthesziele – wie auch biologisch interessanter Substanzen mit intaktem Achtring – lassen 1,7-DMCOD **2** als attraktives, mit bereits beachtlichem Enantiomerenüberschuß vorliegendes Ausgangsmaterial erscheinen<sup>[8]</sup>. Auch andere, teilweise faszinierende Isomerisationsverhalten zeigende COD-Derivate sind durch Eisenkatalyse zugänglich<sup>[9, 10]</sup>.

Unsere Ergebnisse verdeutlichen ferner erneut den hohen Wert, den derivatisierte Cyclodextrine (CDs) als stationäre GC-Phasen für die analytische Kontrolle der asymmetrischen Synthese haben<sup>[11, 12]</sup>. Alle chiralen Reaktionsprodukte dieser Arbeit können an selektiv *O*-alkylierten  $\beta$ - und  $\gamma$ -CD-Derivaten<sup>[13]</sup> auf Glas- oder Fused-Silica-Kapillaren vollständig in ihre Enantiomere getrennt werden.

#### Arbeitsvorschriften

(–)-**2**: Isopren und *trans*-Piperylen (über  $LiAlH_4$  getrocknet und unter  $N_2$  destilliert; je 11.2 g, 165 mmol) werden unter  $N_2$  bei –40 °C mit Butadienmagnesium-Bis(tetrahydrofuran) (260 mg, 1.2 mmol) und dann **1b** (380 mg, 0.8 mmol) versetzt und mindestens 2 h bei –20 °C gerührt. Die tief rotbraune Lösung wird 14 d bei –17 °C gehalten, dann das Produktgemisch bei Raumtemperatur (RT) im Vakuum ( $\leq 0.05$  Torr) abkondensiert: 22.1 g Kondensat, enthält (GC): 90 % 1,7-DMCOD **2**, < 2 % 1,4-DMCOD, < 1 % **14** + **16**. Durch Drehband-Destillation läßt sich **2** auf > 95 % reinigen;  $[\alpha]_D^{25} = -4$  ( $c = 4.5$ ,  $CHCl_3$ ), *ee* = 61 %. Höhere Reaktionstemperatur beschleunigt die Katalyse unter *ee*-Einbuße.

(–)-**3a**: Essigsäure (8 mL) wird mit konz. Schwefelsäure (0.1 mL) und (–)-**2** (1.55 g, 95 % Reinheit, 11 mmol, 56 % *ee*) versetzt und 15 h bei RT gerührt, dann in kalter 2 M Natronlauge aufgenommen, mit Hexan extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert (ca. 0.08 Torr, 42 °C). Ausbeute: 1.3 g farbloser Flüssigkeit (6.6 mmol, 61 %, 54 % *ee* [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = –82 ( $c = 1.6$ ,  $CDCl_3$ )). Laut GC vier isomere Nebenprodukte (alle unter 2 %). Analog verläuft die Darstellung von **3b–d** und **11**. Die Umsetzung mit Ameisensäure erfordert keinen zusätzlichen Katalysator. Die Umsetzungen mit Alkoholen erfordern höhere Temperatur (55 °C) und geben weniger reines Produkt.

(–)-**4**: Eine gut gerührte Lösung von (–)-**2** (0.87 g, 90 % Reinheit, 5.7 mmol, 56 % *ee*) in Acetanhydrid (7 mL) wird bei –50 °C mit Bortrifluorid-Ether (7.7 mmol) versetzt. Es wird 10 h bei –20 °C stehengelassen und mit Hexan/Natriumhydrogencarbonat-Lösung aufgearbeitet. Chromatographie (Silica-

gel/Hexan-Ethylacetat) gibt 0.55 g farblosen Öls (40%),  $[\alpha]_D - 30$  ( $c = 1.7$ ,  $\text{CDCl}_3$ ). Analog verläuft die Darstellung von **12**.

Eingegangen am 19. August 1991 [Z 4877]

CAS-Registry-Nummern:

**1b**, 87226-78-6; **2**, 138541-38-5; **3a**, 138541-39-6; **3b**, 138541-40-9; **3c**, 138541-41-0; **3d**, 138541-42-1; **4**, 138541-43-2; **5**, 138541-44-3; **6**, 138661-25-3; **7**, 35408-34-5; **8**, 35408-33-4; **9**, 138541-45-4; **10**, 115679-01-1; **11**, 138541-46-5; **12**, 138541-47-6; **13**, 115679-05-5; **14**, 3760-14-3; **15**, 60329-18-2; **16**, 3760-13-2; 1,4-DMCOD, 19435-33-7; Isopren, 78-79-5; *trans*-Piperylen, 2004-70-8.

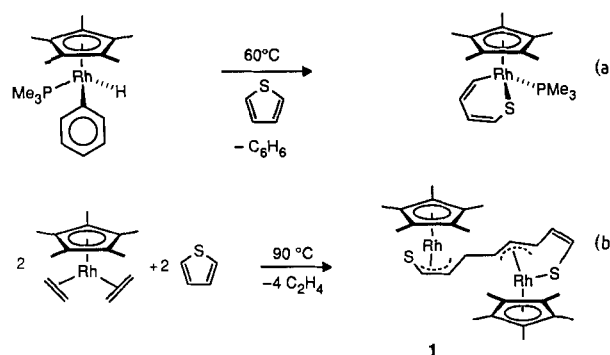
- [1] a) H. tom Dieck, J. Dietrich, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 781; b) M. Mallien, E. T. K. Haupt, H. tom Dieck, *ibid.* **1988**, *100*, 1091 bzw. **1988**, *27*, 1062.
- [2] Butadienmagnesium hat sich als Aktivator besonders bewährt: U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, G. A. Tolstikov, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 1. Darstellung siehe K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *ibid.* **1976**, *113*, 201.
- [3] Darstellung aus (1*R*)-Menthylamin (siehe O. Wallach, M. Kuthe, *Ann. Chem. Pharm.* **1893**, *276*, 296) und Glyoxal in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{kat. HCOOH}$  bei 20 °C (vgl. H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 694). Rekrystallisation aus kaltem Methanol gibt farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D - 163$  ( $c = 1$ ,  $\text{CDCl}_3$ ).
- [4] J. K. Whitesell, R. S. Matthews, P. A. Solomon, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1549.
- [5] a) G. Haufe, A. Wolf, K. Schulze, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1549. b) Die säurekatalysierte Cyclisierung unter Addition des Lösungsmittels ist bekannt: A. C. Cope, M. M. Martin, M. A. Kervey, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 119.
- [6] G. Mehta, S. K. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *42*, 1549, zit. Lit.
- [7] G. Pattenden, S. J. Teague, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3021.
- [8] L. A. Paquette, H.-J. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2610, zit. Lit.; L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *119*, 1; *ibid.* **1979**, *79*, 41; M. Vaudevalle, P. DeClercq, *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 1767; M. Braun, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1985**, *33*, 803.
- [9] H. tom Dieck, C. Munz, J. Ehlers in *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer, Heidelberg, **1989**, S. 21–43.
- [10] Die verwendeten Eisenkatalysatoren sind allerdings ebenso empfindlich wie selektiv und tolerieren in der Regel keine heteroatomsubstituierten Diene. Auch sterische Gründe führen häufig zu anderen als den erwünschten Achtring-Produkten: So gibt z. B. die Umsetzung von 1-Vinylcyclopenten mit Isopren im Überschuß an **1c** nicht das erhoffte Bicyclo[6.3.0]undecadien sondern 4-(1-Cyclopentenyl)-2-methylcyclohexen.
- [11] a) W. A. König, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, *37*, 471; b) V. Schurig, H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 939.
- [12] J. Ehlers, W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1556.
- [13] W. A. König, D. Icheln, T. Runge, I. Pforr, A. Krebs, *J. High Res. Chromatogr.* **1990**, *13*, 702.

## Dimerisierung von Thiophen zu einer $\text{S}(\text{CH})_8$ -Kette mit $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{**}$

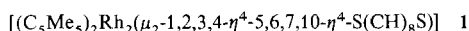
Von Robert M. Chin und William D. Jones\*

Reaktionen von Thiophenen mit Übergangsmetallen haben Modellcharakter für die Hydrodesulfurierung fossiler Brennstoffe und erlangten in den letzten Jahren verstärktes Interesse<sup>[1]</sup>. Zahlreiche Koordinationsmöglichkeiten des Thiophens<sup>[2]</sup> und auch Ringöffnungsreaktionen<sup>[3]</sup> sind bekannt. Die einfache Insertion eines koordinativ ungesättigten Rhodium-<sup>[4]</sup> oder Iridiumzentrums<sup>[5]</sup> in die Thiophen-C-S-Bindung wurde ebenfalls untersucht [Gl. (a)]. Wir berichten hier über eine Reaktion, bei der eine C-C-Verknüpfung mit der Spaltung einer C-S-Bindung einhergeht. Wird  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  mit einem 20fachen Überschuß Thio-

phen 15 Stunden in Benzol auf 90 °C erhitzt [Gl. (b)], so erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit Hexan beim Abkühlen einen schwarzroten Feststoff, der aufgrund der analytischen und



NMR-spektroskopischen Befunde als **1** identifiziert wurde<sup>[6]</sup>: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum treten acht getrennte Multi-



pletts für die acht Methingruppen auf; ein  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum (COSY = Correlated Spectroscopy) weist auf deren lineare Verknüpfung hin. Zwei getrennte  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Resonanzsignale werden ebenfalls beobachtet. Zwei Tieffeldsignale und sechs nach hohem Feld verschobene Dubletts im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind ein Indiz dafür, daß sechs Kohlenstoffatome der Kette an die Metallzentren koordiniert sind. Ein  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Spektrum (HETCOR = Heteronuclear Correlation) zeigt, daß diese sechs Kohlenstoffatome direkt benachbart sind und sich an einem Ende der  $(\text{CH})_8$ -Kette befinden. Verwendet man  $\alpha$ -Deuteriothiophen bei dieser Reaktion, so entsteht ein Produkt, bei dem die Intensität der Signale bei  $\delta = 6.503, 6.009, 4.165$  und  $3.245$  um die Hälfte verringert ist, was darauf hinweist, daß die  $\text{S}(\text{CH})_8\text{S}$ -Einheit durch Verknüpfung zweier  $\alpha$ -Thiophen-Kohlenstoffatome

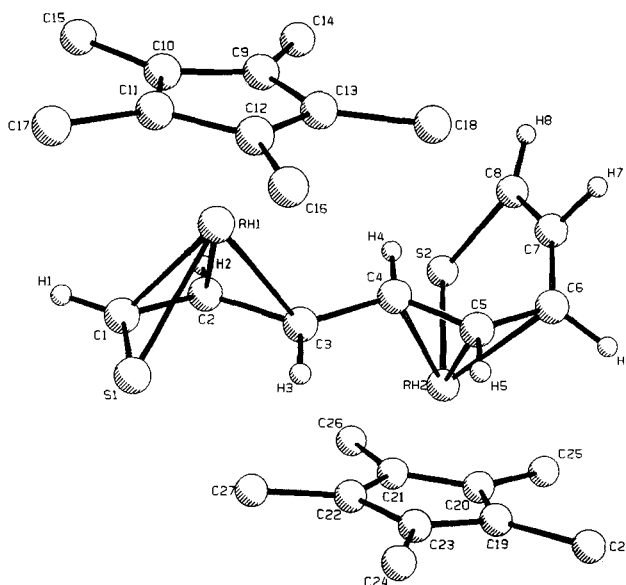


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (PLUTO). Ausgewählte Abstände: Rh1-S1 2.38(2), Rh1-C1 2.11(7), Rh1-C1 2.15(7), Rh1-C3 2.30(7), Rh2-S2 2.36(2), Rh2-C4 2.19(6), Rh2-C5 2.11(7), Rh2-C6 2.31(7), S1-C1 1.65(8), S2-C8 1.80(7), C1-C2 1.5(1), C2-C3 1.54(9), C3-C4 1.5(1), C4-C5 1.33(8), C5-C6 1.4(1), C6-C7 1.5(1), C7-C8 1.4(1).

[\*] Prof. W. D. Jones, R. M. Chin  
Department of Chemistry  
University of Rochester  
Rochester, NY 14627 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-9102318) gefördert.