

Abb. 4. Verteilung der funktionalisierten Positionen; □: ohne Cholesterin; △: mit 10 Mol-% Cholesterin; ○: mit 20 Mol-% Cholesterin; ●: mit 33 Mol-% Cholesterin. Angegeben ist der prozentuale Anteil I der funktionalisierten Positionen der Myristoylkette. $n = 1$: Carboxy-C-Atom; $n = 14$: C-14 (ω -Position).

Zugabe von steigenden Mengen Cholesterin, einem normalen Bestandteil eukaryontischer Biomembranen, zu der Phospholipidmischung eine spektakuläre Verbesserung der Regioselektivität: Bei einem Gehalt von 33 Mol-% Cholesterin^[7] lag der Reaktionsort zu 90% an $\omega - 1$ und $\omega - 2$ (Markierung an $\omega - 1$: 72%). Diese bemerkenswerte Erhöhung der Selektivität läßt sich natürlich durch den ordnenden Einfluß von Cholesterin auf Lipiddoppelschichten erklären, der bereits mit mehreren biophysikalischen Methoden belegt worden ist^[8]. Es gilt noch herauszufinden, ob dieser Einfluß in erster Linie auf die Sonde oder auf die Phospholipidmatrix wirkt.

Erwartungsgemäß wurde auch das aufgenommene Cholesterin von der photochemisch angeregten Sonde angegriffen, allerdings nur an der Seitenkette und nicht am Ringsystem, wie FAB-MS-Untersuchungen an der photomarkierten Cholesterinfraktion zeigten. Welche Position(en) in der Seitenkette genau angegriffen wurde(n), wird zur Zeit untersucht.

Diese Ergebnisse belegen, daß unsere Transmembransonde zusammen mit Cholesterin in Phospholipid-Aggregaten die „inhärente“ Eigenschaft von Lipiddoppelschichten, den geringen Ordnungsgrad oberhalb T_m , überwinden kann. Damit sollte eine genauere topographische Untersuchung der Polypeptidketten von membrangebundenen Proteinen möglich sein; für diesen Fall sollte die außergewöhnliche topographische Spezifität unseres Systems von entscheidender Bedeutung sein. In Zusammenarbeit mit Dr. F. Pattus (EMBL, Heidelberg) und Dr. A. van Dorsselaer (Straßburg) haben wir deshalb versucht, die C-terminale, membrangebundene Domäne des in ein Modell-Membransystem eingebauten bakteriellen Proteins Colicin A^[9] zu charakterisieren; dabei konnte bereits eine Vernetzung zwischen der Sonde und dem Polypeptid nachgewiesen werden. Ort und Spezifität der Markierung werden derzeit genau untersucht.

Die hier beschriebene Vorgehensweise könnte auf eine Vielzahl von Sondenmolekülen, die sich von **1** in ihren Kopfgruppen, ihrer Kettenlänge, der Art und der Stellung der photoaktiven Gruppe usw. unterscheiden, ausgedehnt werden.

Eingegangen am 10. September 1992 [Z 5567]

- [1] a) P. Chakrabarti, H. G. Khorana, *Biochemistry* **1975**, *14*, 5021–5033; b) C. M. Gupta, C. E. Costello, H. G. Khorana, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, 3139–3143; c) A. H. Ross, R. Radhakrishnan, R. J. Robson, H. G. Khorana, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 4152–4161, zit. Lit.
[2] M. F. Czarniecki, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3675–3676, zit. Lit.
[3] J. N. Pitts, Jr., H. W. Johnson, Jr., T. Kuwana, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2456–2461.

- [4] Y. L. Diyizou, A. Genevois, T. Lazrak, G. Wolff, Y. Nakatani, G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5743–5746.
[5] a) I. Schuler, A. Milon, Y. Nakatani, G. Ourisson, A. M. Albrecht, P. Benveniste, M. A. Hartmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 6926–6930; b) M. A. Krajewski-Bertrand, A. Milon, Y. Nakatani, G. Ourisson, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1105*, 213–220.
[6] K. M. Gough, T. A. Wildman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9141–9144.
[7] Man kann bis zu 33 Mol% Cholesterin in DMPC-Doppelschichten einbauen, ohne daß eine Fehlordnung auftritt; siehe R. A. Demel, B. de Kruyff, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, *457*, 109–132.
[8] M. R. Vist, J. H. Davis, *Biochemistry* **1990**, *29*, 451–464.
[9] M. W. Parker, F. Pattus, A. D. Tucker, D. Tsernoglou, *Nature* **1989**, *337*, 93–96.

Polyoxovanadiumorganophosphonate – Eigenschaften und Struktur einer ungewöhnlichen Pentavanadatverbindung mit einer ins Innere des Clusterhohlraums gerichteten V=O-Gruppe**

Von Qin Chen und Jon Zubieta*

Metallphosphonate wurden in den letzten Jahren aufgrund ihrer potentiellen Verwendbarkeit als Sorbentien, Katalysatoren und Katalysatorträger intensiv untersucht^[1–5]. Zahlreiche neue Verbindungen sind synthetisiert worden, darunter monomolekulare Koordinationsverbindungen^[6, 7], eindimensionale Komplexverbände^[8] sowie Schichtverbindungen^[9, 10]. Speziell für die festen Oxovanadiumorganophosphonate, die zur strukturell vielfältigen Klasse der V-P-O-Feststoffe gehören^[11–13], sind Schichtstrukturen mit abwechselnd organischen und anorganischen Schichten vorgeschlagen worden. Diese Verbindungen können Alkohole erkennen und selektiv voneinander unterscheiden^[10, 14]. Weiter wurde die Technik der Hydrothermalsynthese angewendet, um eine Anzahl großer Polyoxovanadiumorganophosphonat-Anionen herzustellen, die mit kationischen oder neutralen Molekülen Einlagerungsverbindungen wie $[\text{Me}_4\text{N}^+ \subset \text{H}_6(\text{VO}_2)_{16}(\text{CH}_3\text{PO}_3)_8]^{7-}$ ^[15] und $[(\text{H}_2\text{O})_x \subset \text{H}_{12}(\text{VO}_2)_{12}(\text{PhPO}_3)_8]^{4-}$ ^[16] bilden. Im Gegensatz zu diesen Entwicklungen in den Bereichen Feststoffchemie und Hydrothermalsynthese großer Oxovanadiumorganophosphonat-Cluster wurde die Chemie dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln unter konventionellen Synthesebedingungen kaum untersucht. Wir beschreiben hier Synthese und Struktur des neuartigen fünfkernigen Oxovanadiumorganophosphonats **1** · CH₃OH.



Rote Kristalle von **1** · CH₃OH, die die Form eines Parallelepipeds haben, wurden in ca. 32.4% Ausbeute bei der Reaktion von $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{V}_5\text{O}_{14}]$ ^[17] mit PhPO_3H_2 in Methanol gebildet^[18]. Die Röntgenstrukturanalyse^[19] von **1** · CH₃OH zeigt das Vorliegen von diskreten Bu_4N^+ -Ionen und von Methanol innerhalb des Gitters sowie von $[\text{V}_5\text{O}_7(\text{OCH}_3)_2(\text{PhPO}_3)_5]^-$ -Anionen (Abb. 1). Im Gegensatz zu den auf hydrothermale Weg synthetisierten zwölff- und sechzehn-kernigen V^{IV}-Verbindungen mit hochsymmetrischen, toroidalen Strukturen^[15, 16] ist die Struktur des Anions von **1** die eines sehr unregelmäßigen V^V-Clusters. Die zentrale Baugruppe der Struktur ist eine dreikernige $[(\text{VO})_3(\mu_2\text{-O})_2]$ -Einheit. Vier der fünf Phenylphosphonato-

[*] Prof. J. Zubieta, Dr. Q. Chen
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, NY 13244 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9919910 für J. Z.) gefördert.

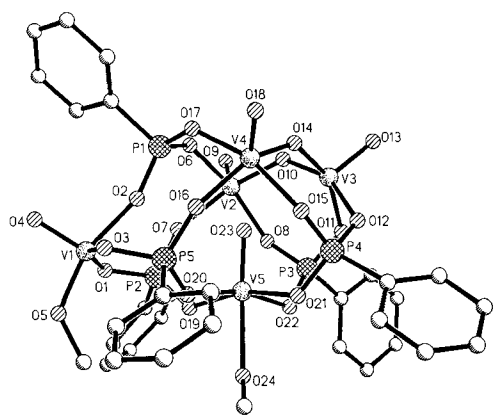


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** $[V_5O_7(OCH_3)_2(PhPO_3)_3]^-$ im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mittelwert für V–O(terminal) 1.578(9), Mittelwert für V–O(verbrückend) 1.805(10), V–O(P) 1.930(9) für V1–V4 und 1.995(9) für V5, V1–O5 1.773(7), V5–O23 1.613(5), V5–O24 2.201(6), V2...O23 2.659(6), V3...O23 2.722(6), V4...O23 2.885(6), P–C 1.79(1), P–O 1.525(12); O23–V5–O24 177.4(3).

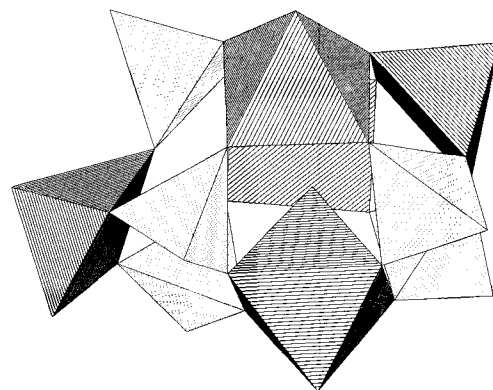


Abb. 2. Polyederdarstellung der Struktur des Anions von **1**, die zeigt, daß der terminale Oxoligand O23 in das Innere des zentralen Hohlraums des Clusters gerichtet ist.

liganden verbrücken die zentrale Einheit und die *endo*-[(VO)(OCH₃)]-Gruppe (V5) und drei Phenylphosphonoliganden diese und die *exo*-[(VO)(OCH₃)]-Gruppe (V1). Während die Vanadiumzentren V1 bis V4 verzerrt quadratisch-pyramidal umgeben sind, ist die Geometrie am V5-Atom verzerrt oktaedrisch, wobei vier Sauerstoffdonoren der Phosphonoliganden äquatoriale Positionen, der terminale Oxoligand O23 und eine Methoxygruppe axiale besetzen.

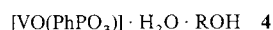
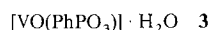
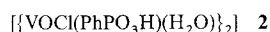
In der Struktur des Anions von **1** finden sich Motive, die von den Festkörperstrukturen von schichtförmig aufgebauten Vanadiumphosphonaten^[10] und von Vanadiumphosphaten bekannt sind^[20, 21]. Die enge Verzahnung dimerer Einheiten durch deren Verbrückung mit zwei zweizähligen Phosphatoliganden, [(VO)₂(μ₂-O₂PO(X))₂] (X = R, O, OH), kommt in den Festkörperstrukturen häufig vor. So auch in der Struktur des Anions von **1**, wo das oktaedrisch koordinierte V5-Zentrum auf diese Art mit den anderen vier Vanadiumzentren verbunden ist. Ebenso wird das grundlegende Strukturprinzip gemischter oxophosphatoverbrückter, zweikerniger Einheiten [(VO)₂(μ₂-O)(μ₂-O₂PO(X))] in der Struktur des Anions von **1** gefunden^[22, 23].

Das Anion von **1** hat eine Pseudo-Spiegelebene durch V3/V5/O23/P1/V1, so daß vier strukturell unterschiedliche Vanadiumzentren vorliegen. Die quadratisch-pyramidal umgebenen Atome V2 und V4 bilden die Endpunkte des [(VO)₃(μ-O)₂]-Fragments und binden jeweils einen terminalen und einen verbrückenden Oxoliganden sowie drei (μ-O₃PPh)-Liganden. Das zentrale Vanadiumatom V3 dieser dreikernigen Einheit koordiniert einen terminalen und zwei verbrückende Oxoliganden sowie zwei (μ₂-O₃PPh)-Einheiten. Das oktaedrisch koordinierte V5-Atom bildet den Deckel für das schüsselähnliche Fragment, das durch die Verknüpfung der quadratisch-pyramidal umgebenen Vanadiumatome der zentralen [(VO)₃(μ-O)₂]-Einheit und der vier (O₃PPh)-Tetraeder (P2–P5) entstanden ist. Das V1-Zentrum ist zur Absättigung der freien Koordinationsstellen der Phosphonoliganden (P1, P2 und P5) an die Oberfläche des Clusters „kondensiert“.

Das auffälligste Strukturmerkmal des Anions von **1** ist die Ausrichtung des Oxoliganden am V5-Atom in den Hohlraum des Moleküls hinein, was in der Polyederdarstellung in Abbildung 2 besonders deutlich wird. Vanadatcluster bilden vielfältige Strukturen, in die Gastmoleküle oder -anionen eingelagert werden können^[24]; dennoch ist das Gerüst des Anions von **1** einzigartig, da es ein einfacher Prototyp für ein hochgradig unsymmetrisches schüsselförmiges Strukturele-

ment ist, das über einen koordinierten terminalen Oxoliganden gestülpt ist. Ein auf eine schüsselartige Grundstruktur „aufkondensiertes“ Fragment (Komplexfragment an V1) war ebenfalls noch nie beobachtet worden.

Der protische Abbau von **1** in MeOH/HCl ergibt die zweikernige Verbindung **2**^[25], die eine einfache Vorstufe für Kondensationsreaktionen von Fragmenten bei milden Hydrolysen ist. Die kontrollierte Hydrolyse von **2** in MeOH führt zu Mischungen von **1** und größeren Oligomeren, deren Eigenschaften zur Zeit untersucht werden. Bei schärferen Hydrolyse/Kondensation-Bedingungen liefert **2** den Feststoff **3** mit Schichtstruktur^[26], in die Alkoholmoleküle eingelagert werden können unter Bildung von Verbindungen des Typs **4**. Bei der Reduktion von **1** und auch von **2** entstehen leicht grüne, mikrokristalline Produkte, von denen eines die Verbindung **5** ist. **5** ist strukturanalog zum kürzlich von uns vorgestellten Arsonat (Bu₄N)₂[V₆O₁₀(PhAsO₃)₄(PhAsO₃H)₂]^[27]. Cluster **5** kann ebenso in Hydrolyse/Kondensations-Reaktionen eingesetzt werden, wobei viele Produkte entstehen.



Vanadiumorganophosphonate haben offensichtlich eine vielfältige Synthese- und Strukturchemie, die noch ausbaufähig ist und reagieren zu vielkernigen Verbindungen, von denen **1** und **5** strukturell charakterisiert worden sind. Diese Untersuchungen sollten die Erforschung der Prinzipien des Synthesewegs der wissenschaftlich und technologisch interessanten^[28] Hydrolyse/Kondensation-Reaktion dieser Klasse von Verbindungen und von allgemeinen Reaktionen dieser Art weiterbringen.

Eingegangen am 1. September 1992 [Z 5550]

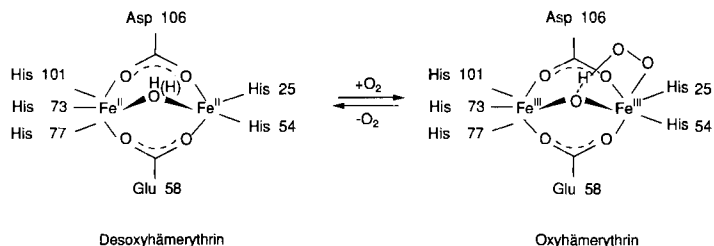
- [1] Y. Zhang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2821, zit. Lit.
- [2] G. Cao, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1434.
- [3] G. L. Rosenthal, J. Caruso, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3104.
- [4] D. A. Burwell, K. G. Valentine, J. H. Timmermans, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4144.
- [5] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 125.
- [6] E. T. Clark, P. R. Rudolf, A. E. Martell, A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 59.
- [7] P. R. Rudolf, E. T. Clark, A. E. Martell, A. Clearfield, *J. Coord. Chem.* **1985**, *14*, 139.
- [8] B. Bujooli, P. Palvadeau, J. Rouxel, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 582.
- [9] G. Cao, H. Lee, V. Lynch, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2781.
- [10] G. H. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, E. W. Corcoran, Jr., *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 2.

- [11] B. L. Hodnett, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1985**, 27, 373.
 [12] O. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 55.
 [13] G. Villeneuve, K. S. Suh, P. Amoros, N. Casan-Pastor, D. Beltran-Porter, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 108, zit. Lit.
 [14] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 381.
 [15] G. H. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 422.
 [16] G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3188.
 [17] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4519.
 [18] 1.20 g (1.0 mmol) $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{V}_5\text{O}_{14}]$ wurden unter Stickstoff und Rühren zu einer Lösung von 0.79 g (5.0 mmol) Phenylphosphonsäure in 35 mL wasserfreiem Methanol gegeben. Die Lösung wurde langsam rot; nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur war ein roter Feststoff ausgefallen. Dieser wurde abfiltriert, mit wasserfreiem Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Bei 0 °C wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ (2:3:1 Volumenteile) umkristallisiert. Ausbeute: 0.48 g (32.4%). Korrekte C, H, N-Analyse. – IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3422(\text{m}), 2960(\text{m}), 2874(\text{w}), 1483(\text{w}), 1138(\text{s}), 1080(\text{m}), 1039(\text{s}), 974(\text{s}), 756(\text{m}), 696(\text{m}), 668(\text{w}), 630(\text{m}), 571(\text{m})$.
 [19] 1: Raumgruppe $P2_1/n$, monoklin; $a = 12.167(2)$, $b = 23.348(5)$, $c = 22.508(5)$ Å, $\beta = 98.49(2)^\circ$, $V = 6323.9(19)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver}} = 1.558$ g cm⁻³; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.10$ cm⁻¹, $R = 0.0536$ für 4942 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I \geq 3\sigma(I)$. Diffraktometer Rigaku AFC5S, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56814, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [20] K. H. Lii, N. S. Wen, C. C. Su, B. R. Chuch, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 439, zit. Lit.
 [21] P. Amoros, A. LeBail, *J. Solid State Chem.* **1992**, 97, 283.
 [22] D. Beltran-Porter, P. Amoros, R. Ibanez, E. Martinez, A. Beltran-Porter, A. LeBail, G. Ferey, G. Villeneuve, *Solid State Ionic* **1989**, 32/33, 57, zit. Lit.
 [23] R. C. Haushalter, Z. Wang, M. E. Thompson, J. Zubietta, C. O'Connor, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
 [24] W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 49.
 [25] J. Salta, Q. Chen, J. Zubietta, unveröffentlicht.
 [26] G. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, E. W. Corcoran, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 91.
 [27] M. I. Khan, Y. Chang, Q. Chen, H. Hope, S. Parkin, D. P. Goshorn, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1197.
 [28] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, San Diego, **1990**.

Ein Hämyerithrin-Modellkomplex mit Katalaseaktivität**

Von Bert Mauerer, Jonathan Crane, Jürgen Schuler, Karl Wieghardt* und Bernhard Nuber

Nachdem es in den letzten Jahren gelungen ist, die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des aktiven Zentrums des Metalloproteins Hämyerithrin auf niedermolekularer Ebene zu modellieren^[1], konzentrieren sich nun die Bemühungen darauf, funktionelle Modellkomplexe zu erzeugen. In der aktiven Form des Enzyms, d. h. in Desoxyhämyerithrin, liegen zwei penta- und hexakoordinierte, hydroxy- oder aquaverbrückte high-spin-Eisen(II)-Ionen vor, während sich in der mit O₂ beladenen Form (Oxyhämyerithrin) beide



Fe-Ionen in der Oxidationsstufe +III befinden und ein Fe^{III}-Ion einen Hydroperoxidoliganden bindet.

Versuche, das aktive Zentrum in Oxyhämyerithrin zu modellieren, gingen ganz folgerichtig von der Synthese koordinativ ungesättigter Fe₂^{II}-Komplexe aus, die mit O₂ bei tiefen Temperaturen in aprotischen Lösungsmitteln umgesetzt wurden, in der Hoffnung die Oxyhämyerithrinform zu stabilisieren^[2]. Trotz einiger vorläufiger Erfolge ist dieser Ansatz wegen der enormen Labilität von Fe^{II}-Komplexen problematisch. Wir haben uns daher entschlossen, einen anderen Weg zu erproben, bei dem robustere, koordinativ ungesättigte Fe₂^{III}-Komplexe mit H₂O₂ unter Substitution (oder Addition) reagieren^[3]. Wir berichten hier über Synthese und Reaktivität eines derartigen Komplexes.

Der asymmetrische, d. h. an beiden Fe^{III}-Ionen unterschiedlich koordinierte, zweikernige Komplex **1** wurde durch Umsetzung von $[(\text{bpy})_2\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{ac})_2](\text{PF}_6)_4$ (bpy = 2,2'-Bipyridin; ac = Acetat) mit LFeCl_3 ^[4b] (L = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan) und 2,2'-Bipyridin in Acetonitril synthetisiert. Wie die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1 oben) beweist^[5], ist ein Fe^{III}-Ion an das dreizählige Amin L und das andere an 2,2'-Bipyridin und ein terminales Chlorid-Ion gebunden; beide Metall-Ionen sind durch eine Oxo- und zwei symmetrische Acetatbrücken miteinander verbunden. Es ist ein asymmetrischer Methämyerithrin-Modellkomplex

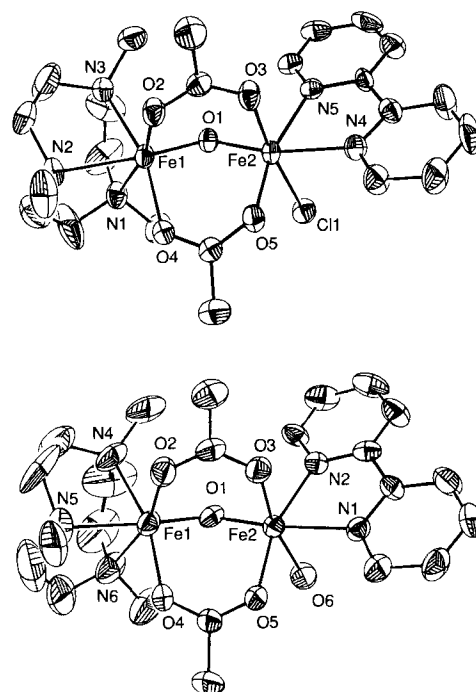


Abb. 1. Strukturen der Kationen in Kristallen von **1** (oben) und **2** (unten). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]. **1**: Fe2-Cl1 2.376(2); Fe1-O1 1.786(5), Fe2-O1 1.797(5), Fe1...Fe2 3.097(2), Fe2-N4 2.206(6), Fe2-N5 2.146(7), Fe1-N1 2.184(7), Fe1-N2 2.252(7), Fe1-N3 2.211(7); Fe1-O1-Fe2 119.6(3). **2**: Fe1-O1 1.806(8), Fe1-O2 1.995(9), Fe1-O4 2.017(9), Fe1-N4 2.173(12), Fe1-N5 2.242(15), Fe1-N6 2.190(12), Fe2-O1 1.785(7), Fe2-O3 2.048(9), Fe2-O5 2.017(8), Fe2-N1 2.218(10), Fe2-N2 2.148(10), Fe2-O6 2.153(9), Fe1...Fe2 3.102(3); Fe1-O1-Fe2 119.5(4).

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. B. Mauerer, Dr. J. Crane, Dipl.-Chem. J. Schuler
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
 Postfach 102148, W-4630 Bochum

Dr. B. Nuber
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J. C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.