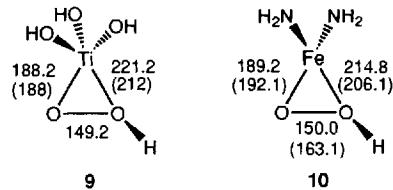


- 32, 2359–2362; c) N. I. Schverdina, Z. Kotscheschkov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1938**, 8, 1825; d) P. Beak, A. Basha, B. Kokko, D. Loo, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6016–6023; e) Übersichtsartikel: E. Erdik, M. Ay, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1947–1980.
- [3] M. Julia, V. P. Saint-Jalmes, J.-N. Verpeaux, *Synlett* **1993**, 233–234. Wir danken Herrn Professor D. Uguen, Universität Strasburg für den Hinweis auf diese Literaturstelle nach einem Vortrag über Oxenoide in Strasburg am 7. Oktober 1993. Am 29. Juli 1993 haben wir in einem Vortrag an der Technischen Universität München erstmals über Oxenoide berichtet.
- [4] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899–926.
- [5] Frühere Berechnungen von **3a** und **3a-Li**: a) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6467–6475; zit. Lit.; b) F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, A. Mangini, *ibid.* **1986**, 108, 8171–8175; c) siehe auch Lit. [1b].
- [6] Die deutlich erhöhte Elektrophilie eines $MgCl/Cl$ -Carbenoids gegenüber der des entsprechenden Alkylchlorids zeigt sich in der Reaktion von 1-Chlorpentylmagnesiumchlorid mit $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{CH}(\text{Li})\text{SO}_2\text{Ph}$, die bereits bei -70 bis -20°C zu elektrophiler Substitution führt, während im Falle von 1-Chlorpentan selbst nach 2 h bei 20°C eine Substitution nicht zu beobachten ist: C. De Lima, M. Julia, J.-N. Verpeaux, *Synlett* **1992**, 133–134.
- [7] Frühere Berechnungen von **3b** und **3b-Li**: a) G. Boche, H.-U. Wagner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1591–1592; b) D. R. Armstrong, R. Snaith, G. T. Walker, *ibid.* **1985**, 789–791; c) M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 859–864.
- [8] Analoge Komplexe wurden für die Reaktion von Methylolithium mit Nitreno-iden berechnet [7].
- [9] Die in den Rechnungen bei **3a–c-Li** gefundene Verbrückung von $\text{C}(\text{N},\text{O})\text{OH}$ durch Li^+ (allgemein: M^+) weist zudem auf einen durch Li^+ (M^+) erleichterten Austritt von OH bei der Substitution hin. Bei Carbenoiden wurde eine solche Unterstützung durch Li^+ „metal assisted ionization“ genannt: a) M. Duraisamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5035–5037; b) siehe auch G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 15–27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 41–52.
- [10] a) G. Sosnovsky, J. H. Brown, *Chem. Rev.* **1966**, 66, 529–566; b) M. Maher-Detweiler, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E13, **1988**, Teil 1, S. 176–213; c) U. Schöllkopf, *ibid.* Bd. 13/1, **1970**, S. 170–253; d) K. Nützel, *ibid.* Bd. 13/2a, **1973**, S. 234–251; e) K.-F. Wedemeyer, *ibid.* Bd. 6/1c, **1976**, Teil 1, S. 141–146; f) K. Geibel, H. Hofmann, H. Kropf, J. Thiem, *ibid.* Bd. 6/1a, **1979**, Teil 1, S. 217–224; g) K. Nützel, *ibid.* Bd. 13/2a, **1973**, S. 700–706; h) K. Nützel, *ibid.* Bd. 13/2a, **1973**, S. 908–915.
- [11] a) C. W. Porter, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 2650–2654; b) H. Wuyts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1927**, 36, 222; c) H. Wuyts, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1909**, 148, 930.
- [12] Erster Einsatz eines „fremden“ Peroxids $\text{O}(\text{MgHal})\text{OR}$ zur Oxidation von $\text{R}'\text{MgHal}$: S. O. Lawesson, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4230–4233.
- [13] Über die allererste Umsetzung einer metallorganischen Verbindung (ZnMe_2) mit O_2 , die in Marburg durchgeführt wurde, berichtete E. Frankland, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1853**, 85, 329–373; siehe auch V. Meyer, R. Demuth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 394–398; sowie Lit. [10g].
- [14] E. Müller, T. Töpel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, 72, 273–290.
- [15] P. Warner, S.-L. Lu, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1459–1461.
- [16] E. J. Panek, L. R. Kaiser, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3708–3713.
- [17] Weitere Beispiele für Reaktionen von $\text{R}'\text{Li}$ mit $\text{O}(\text{Li})\text{OR}$: a) Li-Acetylide siehe Lit. [3] (über Oxidationen von $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgBr}$ berichteten V. Grignard, L. Lepaire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1928**, 43, 141–142, 930–931; siehe auch C. Walling, S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6032–6038); b) Aryl-Li: M. Nilsson, T. Norin, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 1157–1159; c) M. S. Kemp, R. S. Burden, R. S. T. Loefler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1983**, 2267–2272; d) Vinyl-Li: H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2785–2812; e) Zusammenfassungen: Lit. [10c, e, f]; f) Oxidationsmittel $\text{O}(\text{RO})_2\text{B}(\text{OEt})_3$: R. W. Hoffmann, K. Dittrich, *Synthesis* **1983**, 107–109.
- [18] Umsetzung von $\text{R}'\text{Li}$ **6** mit $\text{O}(\text{Li})\text{OCMe}_2\text{Ph}$: Zu einer Lösung von 304 mg (2.00 mmol) Cumolhydroperoxid in Diethylether wurden bei -78°C 1.25 mL (2.00 mmol) einer 1.6 M $n\text{BuLi}$ -Lösung in *n*-Hexan getropft, 30 min gerührt, und dann das entsprechende $\text{R}'\text{Li}$ **6** in 2 mL Diethylether zugetropft. In ca. 12 h ließ man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurde mit 2 N HCl hydrolysiert, mit Diethylether ausgeschüttet und destillativ oder chromatographisch aufgearbeitet. Identifiziert wurden die Alkohole $\text{R}'\text{OH}$ mit GC, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie MS. Umsetzung der Cuprate **7** und **8**: Die Li-Verbindungen $\text{R}'\text{Li}$ **6** wurden in 5 mL THF bei -78°C mit CuCN (1 Moläquiv. für **7**, 0.5 Moläquiv. für **8**) versetzt. Beim Erwärmen unter Rühren auf -30°C entstand eine klare Lösung. Nach erneutem Kühlung auf -78°C wurde die Lösung des lithiierten Cumolhydroperoxids in 5 mL THF mit einer Umdrucknadel zugegeben. Aufgearbeitet und identifiziert wurden die Alkohole $\text{R}'\text{OH}$ wie zuvor beschrieben.
- [19] In einer jüngst erschienenen Arbeit wurde über die Herstellung unsymmetrischer Biaryle durch Oxidation entsprechender komplexer Cyanocuprate mit O_2 berichtet: B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, F. Kayser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9276–9282, zit. Lit.

[20] Bei der Oxidation von $\text{R}'\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{MgHal}, \text{Li}$) mit Dialkylperoxiden ROOR , die zu $\text{R}'\text{OR}$ führt, werden stets Radikale $\text{R}'\text{·}$ gebildet. Außerdem geht diese Reaktion nur bei sterisch anspruchlosen Resten R' , siehe a) G. A. Baramki, H. S. Chang, J. T. Edward, *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 441–444; b) W. A. Nugent, F. Bertini, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4945–4954; c) siehe auch Lit. [10] und [17d]. Oxidationen von $\text{R}'\text{M}'$ mit $\text{Me}_3\text{SiOOsime}_3$ wurden von P. Dembech, A. Guerrini, A. Ricci, G. Seconi, M. Taddei, *Tetrahedron* **1990**, 46, 2999–3006, zit. Lit., durchgeführt, wobei $\text{R}'\text{OSiMe}_3$, aber auch $\text{R}'\text{SiMe}_3$ entsteht.

[21] Für die bei der Sharpless-Oxidation [22] wichtige Verbindung $(\text{RO})_3\text{TiOOBu}$ haben wir ($\text{MP2}/\text{O}, \text{H}$: 6-31G(d); Ti (62111111/51111111/311) [23]) sowie R. D. Bach und H. B. Schlegel et al. [24] Modellrechnungen mit $(\text{HO})_3\text{TiOOH}$ **9** durchgeführt (Bindungsängste aus Lit. [24] in Klammern). In der wie bei $\text{O}(\text{Li})\text{OH}$ **3c-Li** verbrückten Struktur von **9** ist die O-O-Bindung gegenüber HOOH ($\text{O}-\text{O}$ 147.0 pm ($\text{MP2}/\text{6-31G(d)}$)) um 2.2 pm verlängert. **9** könnte somit ebenso eine erhöhte Elektrophilie aufgrund des oxenoiden Charakters aufweisen wie **3c-Li** und wie sie für das Fe^{III} -Hydroperoxid-Modell **10** ($\text{MP2}/\text{WH}$; eingeklammerte Werte: CASSCF(7,7)/3-21G) bei der Reaktion mit NH_3 berechnet wurde [24].



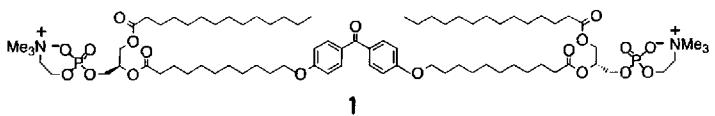
[22] M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 113–126, zit. Lit. [23] a) H. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 1033–1036; zusätzlicher Orbital-exponent $d = 0.072$; b) P. J. Hay, *ibid.* **1977**, 66, 4377–4384.

[24] R. D. Bach, M.-D. Su, J. L. Andrés, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8763–8769.

Selektivitätserhöhung einer einfachen photosensitiven Sonde in Gegenwart großer Mengen Cholesterin **

Siw Bodil Fredriksen, Valérie Dollé, Masakuni Yamamoto, Yoichi Nakatani*, Maurice Goeldner und Guy Ourisson

Wir beschrieben kürzlich eine photoaktivierbare Phospholipid-Transmembransonde **1**^[1, 2]. Diese hatte gegenüber den früher von Khorana et al.^[3] und Breslow et al.^[4] beschriebenen einfacheren Membransonden den deutlichen Vorteil, viel regio-



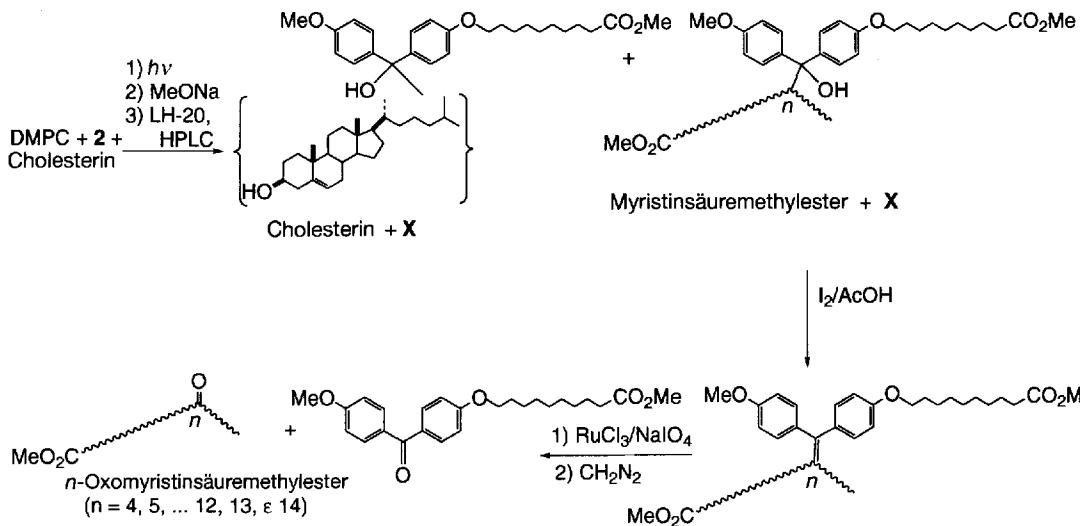
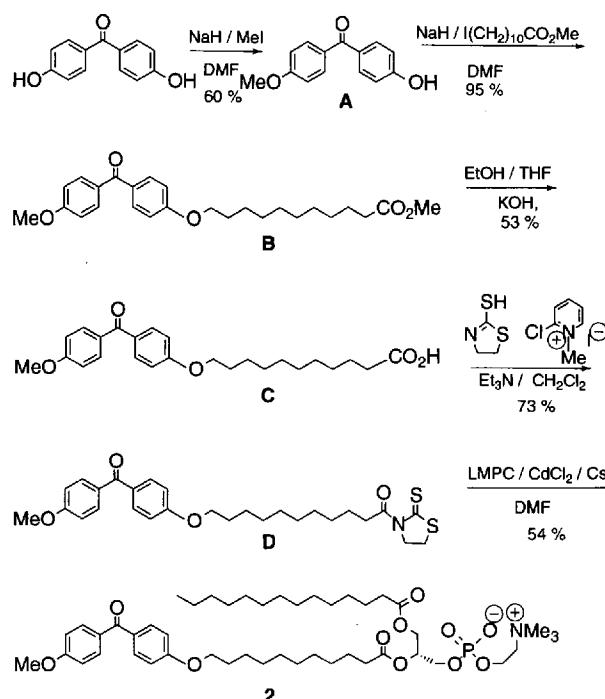
spezifischer zu sein und bevorzugt die terminalen Kohlenstoffatome der benachbarten Phospholipide anzugreifen. Bei einem Anteil von 33 Mol-% Cholesterin, was einer nahezu physiologischen Konzentration entspricht, war diese Selektivität beson-

[*] Prof. Y. Nakatani, S. B. Fredriksen, V. Dollé, M. Yamamoto, Prof. M. Goeldner, Prof. G. Ourisson
Laboratoire de Chimie Organique des Substances Naturelles, associé au CNRS, Université Louis Pasteur
5 rue Blaise Pascal, F-67084 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 33/607620

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (Action Incitative de l'Interface Chimie-Biologie-1991) und von der Japan Research Development Corporation („Supermolecules“ Project; Fukuoka, Kyoto, Strasbourg) gefördert.

ders ausgeprägt. Cholesterin ist ein normaler Bestandteil eukaryotischer Membranen und verstärkt diese durch seinen ordnenden Einfluß auf die Phospholipide. Die Sonde **1** ist daher in Gegenwart von Cholesterin ein nützliches, neues Werkzeug für die Erforschung der Membran-topographie. Ihre Synthese ist jedoch nicht einfach. In den älteren Arbeiten wurden auch keine Versuche gemacht, die sehr niedrige Selektivität der einfacheren Sonden durch Zugabe von Cholesterin zu erhöhen. Dies gilt auch für zwei kürzlich veröffentlichte Studien: Die eine beschreibt einen weiteren Typ einer photoaktivierbaren Transmembransonde^[5], die andere befaßt sich mit einfachen Benzophenon-Sonden, die der im folgenden beschriebenen sehr ähneln, aber aus den gleichen Gründen nicht selektiver als die von Khorana oder Breslow beschriebenen sind.

Wir synthetisierten die photoaktivierbare Phospholipid-„Halbsonde“ **2** über den in Schema 1 gezeigten Weg (alle Produkte wurden mit ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, das Endprodukt mit Massenspektrometrie (MS) und elementaranalytisch vollständig charakterisiert). Zugabe von 5 Mol-% der neuen Sonde **2** zu 1,2-Dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholin (DMPC) und Orientierung durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen in Wasser konnte die Phasenübergangs-Tempera-



Schema 2. Reaktionssequenz zur Bestimmung der durch Photoreaktion funktionalisierten Positionen in den Myristoylketten von DMPC. **X:** Teil des durch Photoaktivierung mit Cholesterin oder Myristinsäuremethylester verbundenen Sondenmoleküls.

tur T_m wie bei seinem Transmembran-Analogon **1** kaum senken. Dies zeigt, daß **2** die zu untersuchende Doppelschicht tatsächlich nicht stört. Wir untersuchten daraufhin, wie sich **2** in DMPC-Vesikeln mit unterschiedlichen Cholesterinanteilen bei Bestrahlung verhält. Die Produkte der Reaktion wurden, wie in Lit.^[2], nach der in Schema 2 zusammengefaßten Reaktionsfolge analysiert. Die mit einer Erhöhung des Cholesteringehalts verbundenen Effekte sind in Abbildung 1 dargestellt, die bei einem

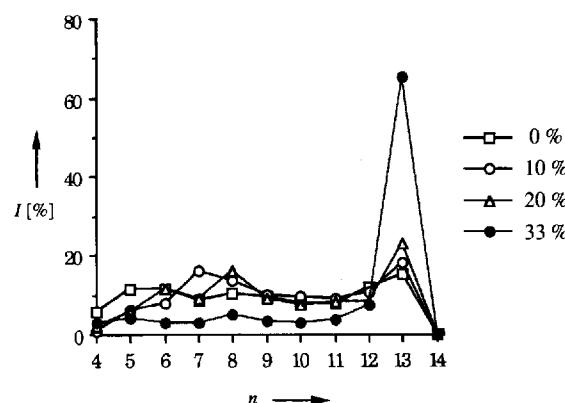


Abbildung 1. Effekt von Cholesterin auf die Verteilung der durch Bestrahlung funktionalisierten DMPC-Positionen in der Halbsonde **2**. Angegeben ist der prozentuale Anteil I der funktionalisierten Positionen der Myristoylkette. n = Nummer des C-Atoms der Kette.

Cholesteringehalt von 33 Mol-%^[7] erhaltenen Ergebnisse werden in Abbildung 2 mit den bereits mit der Transmembransonde **1** erhaltenen verglichen.

Die Selektivität ohne Cholesterin oder mit kleinen Anteilen an diesem Membranverstärker ist sehr niedrig: Alle Kohlenstoffatome bis zu C4 der Kette werden angegriffen; das Ende der Kette wird, wie in Analogie zu den von Khorana, Breslow oder Lala erhaltenen Ergebnissen^[3, 4, 6] erwartet, nicht nennenswert bevorzugt. Nähert man sich 33 Mol-% Cholesterin so ändert sich das Bild jedoch drastisch, und die Selektivität wird nahezu so gut wie die für die Transmembransonde **1** beobachtete.

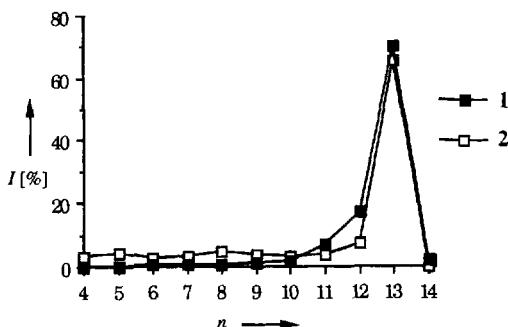


Abb. 2. Vergleich der Verteilungen der durch Bestrahlung funktionalisierten DMPC-Positionen bei einem Anteil von 33 Mol-% Cholesterin in den Sonden 1 und 2. I und n siehe Legende zu Abbildung 2.

Der in allen Fällen mit dem Halbieren der Sonde einhergehende Selektivitätsverlust entspricht der Erwartung: Die Transmembransonde muß geordneter als die Halbsonde sein. Die Selektivitätsunterschiede bei hohen Cholesterinkonzentrationen sind jedoch so gering und die Synthese der Halbsonde so viel direkter, daß diese Verbindung oder ihre Analoga für die Erforschung der Topographie des Membraninneren, insbesondere der Membranproteine, möglicherweise zum Einsatz kommen sollten. Man beachte, daß der Radius um die photoangeregte Carbonylgruppe eines Benzophenon-Moleküls, innerhalb dessen ein Wasserstoffatom auf das Sauerstoffatom übertragen werden kann, von Winnik^[8] zu etwa 2 Å bestimmt wurde. Demzufolge zeigen unsere Ergebnisse in beiden Fällen hochgeordnete Doppelschichtsysteme; die Selektivität mit diesem Chromophor kann wahrscheinlich nicht erhöht werden.

Der Zusatz von Cholesterin sollte ferner unvermeidbar zu einem Angriff auf diese Verbindung führen. Dies ist in der Tat der Fall, und wir haben kleine Menge der Produkte isoliert, die nach Transmethylierung getrennt und mit MS, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie analysiert wurden. Drei dieser Produkte haben die für das dehydratisierte Photoprodukt aus Cholesterin und Sonde erwartete Moleküllmasse; ihre NMR-Spektren lassen vermuten, daß sie in der Seitenkette substituiert wurden. Näher charakterisiert wurden diese Produkte noch nicht.

Photoreaktionen der Halbsonde mit chiralen Substraten wie Cholesterin oder Proteinen führen notwendigerweise zu Diastereomerengemischen. Dies und der relative Aufwand bei der Aufarbeitung der Photoprodukte sollte beim Design von Analoga berücksichtigt werden.

Eingegangen am 29. November 1993 [Z 6524]

- [1] Y. L. Diyizou, A. Genevois, T. Lazrak, G. Wolff, Y. Nakatani, G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5743–5746.
- [2] a) M. Yamamoto, W. A. Warnock, A. Milon, Y. Nakatani, G. Ourisson, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 302–304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 259–261.
b) M. Yamamoto, V. Dollé, W. A. Warnock, Y. Diyizou, M. Yamada, Y. Nakatani, G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, eingereicht.
- [3] A. H. Ross, R. Radhakrishnan, R. J. Robson, H. G. Khorana, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 4152–4161, zit. Lit.
- [4] M. F. Czarniecki, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3675–3676, zit. Lit.
- [5] J. M. Delfino, S. L. Schreiber, F. M. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3458–3474.
- [6] A. K. Lala, E. R. Kumer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3982–3988.
- [7] Bis zu 33 Mol-% Cholesterin bleiben ohne Einfluß auf die DMPC-Doppelschichten: R. A. Demel, B. de Kruyff, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, *457*, 109–132.
- [8] M. A. Winnik, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 173–179.

Katalytische, Pt^I-vermittelte Oxidation von Methan mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase **

Ralf Wesendrup, Detlef Schröder und Helmut Schwarz*

Professor Heinz-Georg Wagner zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von Methan ist bis heute eine der großen Aufgaben der Chemie. Insbesondere die katalytische Oxidation von Methan zu Methanol und Formaldehyd ist dabei von wissenschaftlichem und ökonomischem Interesse^[1]. In der Regel wird Methan an Metalloberflächen durch homolytische Spaltung einer C-H-Bindung und anschließende Reaktion des gebildeten Methylradikals mit einem Oxidationsmittel aktiviert. Mit Übergangsmetallkomplexen [M] werden intermedial Hydridomethylkomplexe [H-M-CH₃] oder carbenartige Addukte [M = CH₂] gebildet, die durch Sauerstofftransfer oxidiert werden. Ferner kann Methan mit einigen Übergangsmetallociden katalytisch oxidiert werden. Bei der „klassischen“ Aktivierung über ionische Zwischenstufen wird Methan protoniert oder eine C-H-Bindung heterolytisch gespalten^[2].

Die Katalyseeigenschaften der Platinmetalle wurden bereits im 19. Jahrhundert entdeckt. Heute werden Platin und seine Verbindungen vielfältig als Katalysatoren, insbesondere für Reduktions- und Oxidationsreaktionen, eingesetzt^[3]. Trotz der enormen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse sind die auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse bislang nur teilweise verstanden. In Experimenten im Hochvakuum eines Massenspektrometers können Reaktionen von „nackten“ Metall-Ionen mit neutralen Substraten unter streng bimolekularen Bedingungen verfolgt werden, so daß mit solchen und anderen Untersuchungen in der Gasphase wichtige Details über die Elementarschritte der Katalyse erhalten werden^[4].

Die Reaktion von „nackten“ Metall-Kationen der dritten Übergangsreihe mit Methan unter Abspaltung von Wasserstoff und Bildung der Methylenverbindungen [M=CH₂]⁺ wurde von Irikura und Beauchamp beschrieben^[1b, 5]. Wir stellen hier die katalytische Oxidation von Methan vor^[7], die sich in einem Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz(FT-ICR)-Massenspektrometer^[8] modellhaft verwirklichen ließ.

Thermalisierte Platin(I)-Kationen bilden mit Methan unter Eliminierung von H₂ den Carbenkomplex [PtCH₂]⁺ (Reaktion I, Schema 1)^[6]. Die Reaktion ist effektiv (k_R) und verläuft annähernd mit Stoßfrequenz (ADO = Average Dipole Orientation) ($k_R = 8.2 \times 10^{-10}$, $k_{ADO} = 9.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[9]. Aus thermochemischen Überlegungen^[10] folgt für die Bildungsenthalpie des Platinkomplexes ein Wert von $\Delta H_f^0(\text{[PtCH}_2^+]) < 316 \text{ kcal mol}^{-1}$, und aus der Reaktion von [PtCH₂]⁺ mit O₂ (Reaktion II) läßt sich $\Delta H_f^0(\text{[PtCH}_2^+)) > 308 \text{ kcal mol}^{-1}$ ableiten; wir verwenden im folgenden als Mittelwert $\Delta H_f^0(\text{[PtCH}_2^+)) = 312 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Daraus erhält man die Bindungsdissoziationsenergie der Platin-Kohlenstoff-Bindung zu BDE(Pt⁺, CH₂) = 115 ± 4 kcal mol⁻¹^[10b].

In der Reaktion von Pt⁺ mit CH₂D₂ werden die isotopomenen Ionen [PtCD₂]⁺, [PtCHD]⁺ und [PtCH₂]⁺ im Verhältnis 2.5:6.5:1 gebildet. Nach statistischer Korrektur für die Zahl der

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. R. Wesendrup, Dr. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Spectrospin AG, Fällanden, für die leihweise Überlassung einer Glimmentladungs-Ionenquelle und der Degussa AG, Hanau, für die Spende von Platintargets.