

5: Wurde bei der Synthese von 4 auf den Zusatz von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ verzichtet, fielen violette Kristalle von 5 aus. Ausb. ca. 0.03 g.

Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C,H,N).

Eingegangen am 27. Januar,
veränderte Fassung am 19. Februar 1994 [Z 6647]

- [1] G. B. Richter-Addo, P. Legzdins, *Metal Nitrosyls*, Oxford University Press, New York, 1992.
- [2] H. Adams, N. A. Bailey, G. Denti, J. A. McCleverty, J. M. A. Smith, A. Włodarczyk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2287.
- [3] D. Sellmann, B. Seubert, F. Knoch, M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 95.
- [4] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 339; Hiernach wird die Elektronenkonfiguration eines Nitrosylkomplexes mit der Notation $\{\text{M}-\text{NO}\}^n$ angegeben, wobei n die Zahl der Elektronen in Metall-d-Orbitalen plus den Elektronen im $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital ist oder – einfacher – die übliche Zahl von d-Elektronen des L_2M -Fragments, wenn der NO-Ligand formal als NO^+ gebunden betrachtet wird.
- [5] M. Cano, J. V. Heras, S. Trofimenko, A. Monge, E. Gutierrez, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3577.
- [6] G. Haselhorst, S. Stötzl, A. Strassburger, W. Walz, K. Wiegardt, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 83.
- [7] 3: $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_3\text{MoPF}_6$, Kristalle aus CH_2Cl_2 ; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.283(5)$, $b = 8.237(3)$, $c = 22.20(1)$ Å, $\beta = 91.15(4)^\circ$, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.66 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.73 \text{ mm}^{-1}$; 4869 beobachtete Reflexe ($I \geq 2.5\sigma(I)$); Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans; $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$; $R = 0.059$; $R_w = 0.054$; max. Restelektronendichte $0.48 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$; PF_6^- ist fehlgeordnet. CH in berechneten Positionen, OH in der letzten Differenz-Fourier-Synthese nicht lokalisiert. 4: $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3\text{Mo}$, Kristalle aus Aceton; monoklin, Raumgruppe Cc , $a = 13.624(3)$, $b = 16.831(4)$, $c = 8.594(1)$ Å, $\beta = 107.1(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.46 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 0.716 \text{ mm}^{-1}$; 1404 beobachtete Reflexe ($I \geq 2.0\sigma(I)$); keine Absorptionskorrektur; $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$; $R_w = 0.034$; max. Restelektronendichte $0.62 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$, CH in berechneten Positionen, OH-Position aus Differenz-Fourier-Synthese. Die Polarität wurde überprüft, indem Verfeinerungsrechnungen in beiden enantiomeren Aufstellungen durchgeführt wurden. Die Aufstellung, die zu den etwas kleineren R -Werten führte, wurde als die richtige gewertet. 5: $\text{C}_{30}\text{H}_{70}\text{F}_6\text{Mo}_2\text{N}_4\text{NaO}_3\text{P}$; Kristalle aus Aceton, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 9.809(2)$, $b = 28.728(7)$, $c = 15.144(4)$ Å, $\beta = 95.34(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 0.716 \text{ mm}^{-1}$; 5505 beobachtete Reflexe ($I \geq 2.0\sigma(I)$); keine Absorptionskorrektur; $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$; $R = 0.045$; $R_w = 0.042$; max. Restelektronendichte $2.07 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$ in der Nähe der leicht fehlgeordneten PF_6^- Anionen; CH in berechneten Positionen, OH-Positionen aus Differenz-Fourier-Synthese. Versuche, die Fehlordnung der PF_6^- -Gruppen zu modellieren (Splitatom-Modell), schlug fehl. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Syntex R 3-(3) oder auf einem Siemens P4-Diffraktometer 4, 5 bei Raumtemperatur mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Die Strukturen wurden mit Patterson-Synthesen (3) oder Direkten Methoden (4, 5) gelöst und mit F für alle unabhängig beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $R_w = \{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2\}^{1/2}$. Benutztes Programm: SHELXTL-PLUS (PC-Version; G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58173 angefordert werden.

Zur Helicität von oligomerem Formaldehyd

Christian R. Noe*, Christian Miculka und Jan W. Bats

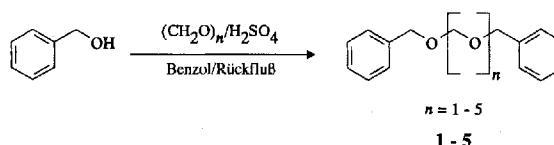
Seit der Formulierung des Begriffes „stereoelectronic factor“ durch E. J. Corey hat es eine Vielzahl von Arbeiten gegeben, welche Existenz und Bedeutung stereoelektronischer Effekte belegen^[1]. Dennoch begegnete man bis in die jüngste Zeit hinein der Interpretation experimenteller Befunde auf der Basis von

* Prof. C. R. Noe, Dr. C. Miculka
Christian Doppler Laboratorium
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 9, D-60439 Frankfurt/Main
Telefax: Int. + 69/5800-9352
Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt

stereoelektronischen Effekten immer wieder mit Skepsis^[2]. Dies liegt vor allem daran, daß der Großteil der Untersuchungen an polaren, multifunktionellen Kohlenhydraten durchgeführt wurde, bei welchen die relativ energiearmen stereoelektronischen Effekte oft durch andere Faktoren überdeckt sein können. Zudem werden häufig Ausformungen stereoelektronischer Effekte, wie vor allem anomerer oder *gauche*-Effekt, jeweils für sich – auf einzelne Bindungen bezogen – interpretiert, wobei die stereoelektronische Betrachtung des Gesamtmoleküls unterbleibt. Zweck von Untersuchungen über stereoelektronische Effekte sollte sein, Möglichkeiten und Grenzen der Interpretation aufzuzeigen, welche die Integration relevanter Grenzorital-Wechselwirkungen wie $n-\sigma^*$, $\pi-\sigma^*$, $n-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$, $\sigma-\pi^*$, in die stereochemische Betrachtungsweise des so anschaulichen Valence-Bond-Modells bietet.

Als geradezu idealer Fall einer stereoelektronisch konformativ determinierten Struktur kann Poly(oxymethylen) angesehen werden, da in diesem einfachen Molekül jede Bindung stereoelektronisch fixiert werden kann. Die helicale Konformation von polymerem Formaldehyd ist seit langem bekannt^[3] und unterscheidet diese Verbindung deutlich von Polyethylen, welches durchgehend, ohne besondere Stabilisierung, bevorzugt in der aus sterischen Gründen zu erwartenden achiralen *anti*-Konformation vorliegt. Die aus Röntgenbeugungsdaten ermittelte *gauche*-Anordnung von oligomerem Formaldehyd wurde von uns^[4] als Hinweis auf das Wirken stereoelektronischer Effekte erkannt: Wir beobachteten eine diastereoselektive 1,10-Induktion, bei welcher zwischen induzierendem und prochiralem Zentrum eine Tetra(oxymethylen)-Kette eingeschoben war. Richtung und Ausmaß der beobachteten Induktion bei der Reaktion ließen sich auf eine helicale Stabilisierung der Kette durch stereoelektronische Effekte zurückführen. Eine Röntgenstrukturanalyse von Oligo- oder Poly(oxymethylenen), aus welcher Strukturdetails, vor allem Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel ermittelt worden wären, existiert jedoch bisher nicht.

Der Schmelzpunkt des Dimethyl-substituierten Pentamers von Formaldehyd liegt bei 18.3°C ^[5]. Wir versuchten daher, durch einfaches Erhitzen von Paraformaldehyd und Benzylalkohol unter saurer Katalyse etwas höher schmelzende Formaldehyd-Oligomere zu erhalten, wobei wir Benzylalkohol deshalb wählten, weil auch der Phenylrest – wie das Sauerstoffatom – durch sein σ^* -Orbital ein „stereoelektronisch aktiver“, planarer (pl)Ligand^[6] ist. Aus der Reaktion erhielten wir ein Gemisch der chromatographisch trennbaren Produkte 1–5^[7].



Das Pentamer 5 konnte durch Tieftemperaturkristallisation aus Chloroform/Hexan in einer für die Röntgenstrukturanalyse^[8] geeigneten Kristallform erhalten werden. In der Elementarzelle liegen zwei unabhängige Moleküle vor, welche eine C_2 -Achse durch das zentrale Kohlenstoffatom aufweisen (Abb. 1). Sämtliche Torsionswinkel in der Kette liegen zwischen -62° und -68° und weisen somit durchgehend die erwartete *gauche*-Anordnung auf, welche die Helicität bewirkt. Da beide Helices dieselbe Händigkeit und somit auch Absolutkonfiguration aufweisen, kann davon ausgegangen werden, daß 5 in zwei spiegel-symmetrischen Kristallformen kristallisiert.

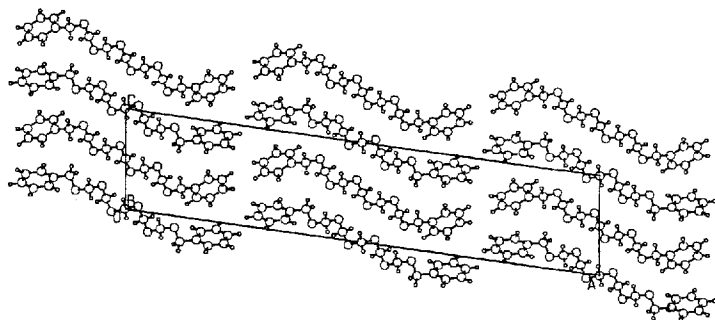


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall; gezeigt sind die helicalen Konformere gleicher Absolutkonfiguration in der Elementarzelle.

Bei der Betrachtung der Moleküle in der Elementarzelle zeigt sich, daß diese nicht identisch sind, sondern Konformationsisomere, welche sich in der Orientierung ihrer terminalen Benzylreste unterscheiden: In Molekül **A** wird die durchgehende (–)-*gauche*-Anordnung der Kette bis zu C_{Ar} fortgesetzt, der Arylligand nimmt also nach den Kriterien der *b(ulky)*, *pl(anar)*, *H*-Regel^[6] die vom *pl*-Liganden bevorzugte Position ein (Abb. 2). In Molekül **B** liegt C_{Ar} fast in antiperiplanarer Position zum ersten Kohlenstoffatom der Kette, also in jener Position, welche bei Verbindungen des *b*, *pl*, *H*-Typs bevorzugt vom *b*-Liganden eingenommen wird.

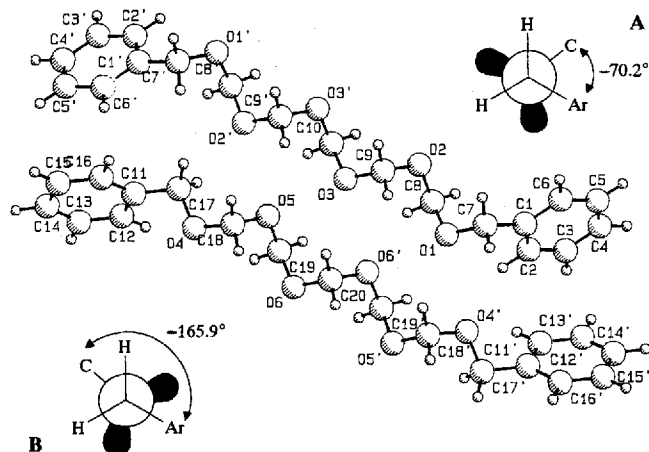


Abb. 2. Die beiden Konformationsisomere von **5**. In Molekül **A** liegt ein nicht-bindendes Elektronenpaar des ersten Sauerstoffatoms in der Kette in synperiplanarer Position zum antibindenden Orbital der aromatischen Einheit (*pl*-Ligand).

Eine oligomere Oxymethylenstruktur ermöglicht besser als jede andere die Definition von „stereoelektronisch determinierten“ Bindungslängen und -winkeln. Ohne Störung durch andere Strukturelemente können sich zwischen allen Atomen entlang der Kette einheitlich $n-\sigma^*$ -Wechselwirkungen ausbilden, welche zu entsprechenden, aus der Röntgenstrukturanalyse abzulesenden, gleichmäßigen Bindungsverkürzungen führen sollten. In dieser Hinsicht ist das Ergebnis bemerkenswert: Es tritt keineswegs eine gleichmäßige durchgehende Bindungsverkürzung mit annähernd gleichen Bindungslängen auf, vielmehr kommt es über die Kette hinweg zu einem systematischen Bindungsmuster (siehe Tabelle 1), bei welchem im Mittelteil der Kette jeweils zwei verkürzte Bindungen (Bindungslänge ca. 139 pm) mit zwei nicht verkürzten (Bindungslänge ca. 142 pm) alternieren, wobei die Sauerstoffatome jeweils über eine verkürzte und eine nicht verkürzte Bindung verknüpft sind. Besonders verblüffend ist,

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen in der Kette von **5** in pm (jeweils zweite Molekülhälfte weggelassen).

	Molekül A	Molekül B	A – B
C1-C7	149.7(5)	C11-C17	147.2(4) [a]
C7-O1	140.3(4)	C17-O4	143.9(4)
O1-C8	139.5(4)	O4-C18	137.8(4)
C8-O2	142.0(4)	C18-O5	139.8(4)
O2-C9	138.6(4)	O5-C19	141.6(4)
C9-O3	139.3(4)	C19-O6	142.0(4)
O3-C10	142.0(4)	O6-C20	139.1(4)

[a] Halbfett gedruckte Werte zur Hervorhebung der paarweisen Gruppierung der Bindungslängen.

daß die in der Elementarzelle liegenden Moleküle **A** und **B** Bindungsisomere eines nach unserem Wissen bisher nicht beschriebenen Typs sind, bei welchem für jede der vorhandenen Bindungen in der Kette ein Bindungslängenunterschied bei den Isomeren von mindestens 1.7 pm (in der Kettenmitte durchschnittlich 2.8 pm) auftritt.

In den endständigen Benzylgruppen des Konformers **B** ist die Bindung $C_{Ar}-CH_2$ verkürzt. Dieser Effekt wird durch die annähernd orthogonale Positionierung der aromatischen Einheit zur $C-O$ -Bindung und der damit verbundenen Möglichkeit zur $\pi-\sigma^*$ -Wechselwirkung plausibel. Wie die Bindungswinkel am benzyllischen Kohlenstoffatom zeigen (Abb. 3), dürfte diese jedoch wesentlich schwächer sein als die $n-\sigma^*$ -Wechselwirkung in Molekül **A**. Wahrscheinlich wird dadurch an den Molekülen von **A** das Bindungslängenmuster der (Oxymethylen)-Kette beeinflusst.

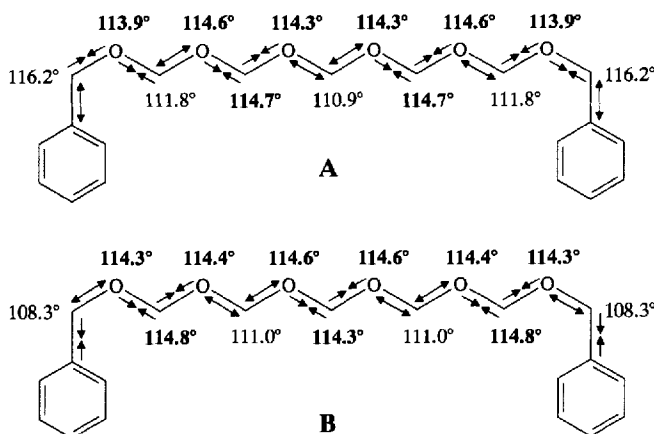


Abb. 3. Bindungslängen- und Bindungswinkelmuster im pentameren Formaldehyd-Derivat **5**.

Im Zusammenhang mit stereoelektronischen Effekten kreist die Diskussion oft um die Frage, ob die Geometrie am Sauerstoffatom besser durch kanonische Orbitale oder die aus praktischen Gründen wegen ihrer Anschaulichkeit in der Regel vorgezogene sp^3 -Hybridisierung beschrieben wird^[1a]. In der Tat liegen die beobachteten Winkel stets in einem Bereich zwischen 120° (trigonal planar) und 109.5° (sp^3 -Tetraederwinkel). Die Oxymethylenstruktur bietet nunmehr die Gelegenheit, einen Standardwert für einen „stereoelektronisch determinierten“ Bindungswinkel am Sauerstoffatom mit 114.4° anzusetzen (Abb. 3).

Während die Sauerstoff-Bindungswinkel sowohl in Molekül **A** als auch **B** kaum Schwankungen zeigen, ergeben sich für

die Kohlenstoffatome der Kette, bei welchen sich ein stereoelektronischer Beitrag wegen des erhöhten Doppelbindungscharakters in einer Winkelaufweitung des sp^3 -Tetraederwinkels niederschlagen sollte, alternierende Bindungswinkel, wobei die O-C-O-Winkel jener Kohlenstoffatome, die zwischen zwei verkürzten Bindungen liegen, nahezu praktisch den Winkeln an den Sauerstoffatomen entsprechen (Durchschnittswert 114.7°), während die anderen mit einem Durchschnittswert von 111.3° dem Wert eines sp^3 -Bindungswinkels näherkommen.

Die Torsionswinkel (Tabelle 2) in der Kettenmitte zeigen die durch die stereoelektronischen Effekte bewirkte Abweichung

Tabelle 2. Berechnete Torsionswinkel in der Kette von **5** in Grad (jeweils zweite Molekülhälfte weggelassen).

Molekül A		Molekül B	
C6-C1-C7-O1	152.9(0.3)	O4-C17-C11-C16	100.4(0.4)
C1-C7-O1-C8	-70.2(0.3)	C18-O4-C17-C11	-165.9(0.3)
C7-O1-C8-O2	-68.4(0.3)	O5-C18-O4-C17	-67.1(0.4)
O1-C8-O2-C9	-66.5(0.3)	C19-O5-C18-O4	-68.5(0.3)
C8-O2-C9-O3	-65.7(0.3)	O6-C19-O5-C18	-64.9(0.3)
O2-C9-O3-C10	-65.2(0.3)	C20-O6-C19-O5	-62.1(0.4)
C9-O3-C10-O3'	-68.1(0.3)	O6'-C20-O6-C19	-66.4(0.3)

von der ideal gestaffelten *gauche*-Anordnung, welche in Poly(oxy-methylen) die leichte zusätzliche Verdrillung der Helix (Abb. 4) bewirkt.

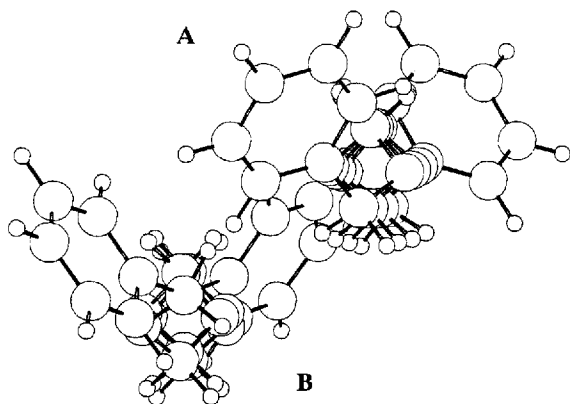


Abb. 4. Vergleich der beiden Sekundärhelices von Molekül A und B. Die einheitlicheren Torsionswinkel in Molekül A haben die Ausbildung einer gleichmäßigeren Sekundärhelix zur Folge.

Auch für diesen im Zusammenhang mit dem *exo*-anomeren Effekt als ϕ bezeichneten Torsionswinkel läßt sich mit 66.3° ein Richtwert definieren (vgl. dazu den aus der Röntgenstrukturanalyse eines Glycolnitrilacetals^[6] ermittelten Torsionswinkel von 72.6°).

Die Struktur von Oligo- und Poly(oxy-methylen)-Helices sowie die asymmetrische Induktion bei deren Bildung werden von uns momentan untersucht.

Eingegangen am 6. Dezember 1993 [Z 6540]

- [1] a) A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin, 1983; b) P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry* (Org. Chem. Ser. Vol. 1), Pergamon, Oxford, 1983.
 [2] T.-C. Wu, P. G. Goeckjian, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4819–4823.
 [3] a) J. Hengstenberg, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1927**, 84, 245–278; b) E. Sauter, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 18, 417–435; c) M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **1945**,

- 13, 37–42; d) C. F. Hammer, T. A. Koch, J. F. Whitney, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 1, 169–178; e) G. Carazzolo, *Gazz. Chim. Ital.* **1962**, 92, 1345–1361; f) G. Carazzolo, G. Putti, *Chim. Ind. (Milan)* **1963**, 45, 771–776; g) G. Carazzolo, M. Mammì, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **1963**, 1, 965–983; h) T. Uchida, H. Tadokoro, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1967**, 5, 63–81.
 [4] C. R. Noe, M. Knollmüller, P. Ettmayer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1431–1433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1379–1381.
 [5] R. H. Boyd, *J. Polym. Sci.* **1961**, 50, 133–141.
 [6] C. R. Noe, M. Knollmüller, G. Göstl, B. Oberhauser, H. Völlenkle, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 467–469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 442–444.
 [7] Arbeitsvorschrift: 12 g (0.40 mol) Paraformaldehyd wurden in 60 mL Benzol suspendiert, 4.32 g (0.04 mol) Benzylalkohol sowie 0.5 mL Schwefelsäure zugesetzt und 2 h auf Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen mit 2 g festem Natriumhydrogencarbonat versetzt, 30 min gerührt, filtriert, der Filterkuchen mit Ether nachgewaschen und das Filtrat eingedampft. Das verbleibende Oligomergemisch (5.8 g) wurde mittels Säulenchromatographie (600 g Kieselgel feinst; Eluent: Petrolether/Ether, 15:1) aufgetrennt, wobei 1.60 g **1**, 0.90 g **2**, 0.60 g **3**, 0.20 g **4**, sowie 0.10 g **5** erhalten wurden. Zu den analytischen Details siehe C. Miculka, Dissertation, Technische Universität Wien, 1993.
 [8] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Raumtemperatur, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung $a = 4076(1)$, $b = 545.4(2)$, $c = 841.6(3)$ pm, $\beta = 97.86(3)^\circ$, $V = 1853(2) \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $C2$, $Z = 4$; $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 7.3$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$; 2594 Reflexe, davon 1496 unabhängig mit $I > 0$; 227 Parameter (C, O anisotrop verfeinert; Lage der H-Atome berechnet); $R = 0.039$, $R_w = 0.030$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57971 angefordert werden.

Keronopsine A und B, Abwehrstoffe des marinen Ciliaten *Pseudokeronopsis rubra* (Protozoa) – Nachweis durch Ex-vivo-HPLC**

Gerhard Höfle*, Silke Pohlan, Gotram Uhlig, Karin Kabbe und Dorothee Schumacher

Der in den flachen Bereichen der Weltmeere lebende Ciliat (Wimpertierchen) *Pseudokeronopsis rubra* fällt durch seine tiefröte Farbe sowie die abschreckende Wirkung auf Freßfeinde und Nahrungskonkurrenten auf^[1, 2a]. Die orangefarbenen wäßrigen Extrakte aus diesen Organismen sind nicht nur antibiologisch, sondern auch auf andere, sehr unterschiedliche Weise biologisch wirksam^[2b, c]. So werden durch die Extrakte andere Ciliaten und Flagellaten gelähmt oder gar getötet^[2d], die Furchungsteilungen der Eier des Seegels werden gehemmt und die larvale Morphogenese empfindlich gestört^[2e]. Bei *Euplotes* (Ciliat) konnte eine Hemmung des einwärts gerichteten Calciumtransportes durch die Zellmembran nachgewiesen werden^[3]. Bemerkenswert ist auch, daß eine Albino-Mutante von *P. rubra* das gelbe Pigment aus den Extrakten aufnimmt und sich dann wieder arttypisch negativ phototaktisch verhält^[2a]. Versuche, die für diese Effekte verantwortlichen Toxine, die vermutlich auch als Photorezeptoren dienen, in reiner Form zu isolieren, waren bisher nicht erfolgreich.

Wir fanden durch HPLC-Analyse, daß wäßrige und wäßrig-methanolische Extrakte je nach Vorgeschichte eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung und Stabilität aufweisen. Meist

[*] Prof. Dr. G. Höfle, S. Pohlan
 Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
 Mascheroder Weg 1, D-38124 Braunschweig
 Telefax: Int. + 531/6181-515
 Dr. G. Uhlig, K. Kabbe, D. Schumacher
 Biologische Anstalt Helgoland, Meeresstation

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. H.-M. Schiebel (Braunschweig) und Herrn Dr. K. D. Klöppel für die Aufnahme und die Diskussion der Massenspektren sowie Herrn Dr. V. Wray für die Messung der NMR-Spektren.