

Tabelle 3. Experimentelle und berechnete Werte (aus Extended-Hückel-Rechnungen mit planarer Konformation des Brückenliganden) der Metall-Metall-Kopplung (in eV) für Komplexe des Typs [(terpy)Ru-Brückenligand-Ru(terpy)]<sup>n+</sup>; Vergleich von 5<sup>3+</sup> und 8<sup>5+</sup>

Brückenligand	Komplex	$V_{ab}$ , exp.	$V_{ab}$ , theor.
Bis(terpy)	8 <sup>5+</sup>	0.047	0.047
1 <sup>2-</sup>	5 <sup>3+</sup>	0.127	0.090

Eigenvektoren ergab, daß beim Übergang von 8<sup>5+</sup> zu 5<sup>3+</sup> die Ligandenniveaus allgemein energetisch angehoben werden, was zu einer stärkeren Mischung mit den Metallorbitalen führt (dieser Effekt zeigte sich auch bei einem theoretischen Vergleich von N,N- und C,N-Donoren mit der Fenske-Hall-Methode<sup>[20]</sup>). Da zudem die Ru-C-Bindung um 0.1 Å kürzer als die Ru-N-Bindung ist<sup>[12]</sup>, überrascht es nicht, daß eine stärkere Kopplung resultiert.

Somit kann die starke Kopplung über Bis(N,C,N)-Liganden hauptsächlich durch deren starken Elektronendonorcharakter erklärt werden. Offenbar ist der Charge-Transfer-Übergang zwischen Brückenligand und Ru<sup>III</sup> für 5<sup>3+</sup>, 6<sup>3+</sup> und 7<sup>3+</sup> sehr viel günstiger als für 8<sup>5+</sup>, was mit dem Vorliegen ähnlicherer Orbitalenergien übereinstimmt. Eine analoge Energieangleichung bei Dirutheniumverbindungen mit terminalen cyclometallisierenden Liganden und einer normalen Bis(terpy)-Brücke führte ebenfalls zu einer großen Kopplung<sup>[21]</sup>. In unserer Studie konnte jedoch der Einfluß des N/C-Austausches mit Extended-Hückel-Methoden nicht korrekt wiedergegeben werden, weshalb wir bereits an aufwendigeren Rechnungen arbeiten, um die Beschreibung dieser Systeme zu verbessern. Ein anderes offenes Problem ist die stärkere Abnahme der Metall-Metall-Kopplung mit der Entfernung im Falle der Bis(N,C,N)-Komplexe (Abb. 2). Dies scheint eine frühere Vorhersage zu bestätigen, daß es schwierig ist, gleichzeitig eine starke Kopplung und eine geringe Abnahme der Kopplung zu erreichen<sup>[22]</sup>.

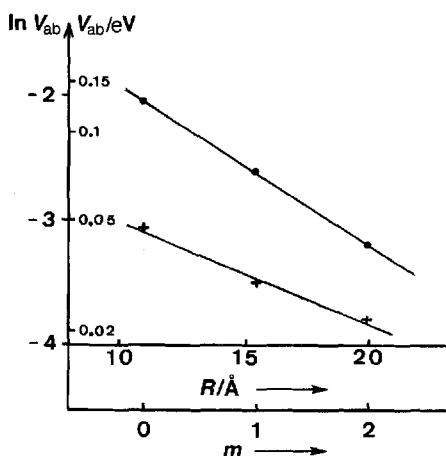


Abb. 2. Abnahme der Metall-Metall-Kopplung in den isoelektronischen Reihen der Bis(terpy) (+) und bis(cyclometallierten) Komplexe (•).

Zusammengefaßt zeigt die vorgestellte Reihe von Zweikernkomplexen intensive elektronische Kopplungen über große Entfernungen (bis zu 20 Å) in ihren gemischtvalenten Formen. Dies spiegelt einen wegen des stark reduzierenden Charakters der bis(cyclometallierten) verbrückten Systeme günstigen Ligand → Metall-Charge-Transfer-Übergang wider.

## Experimentelles

Die Synthese von 5<sup>2+</sup>, 6<sup>2+</sup> und 7<sup>2+</sup> wurde früher beschrieben [12,13,15]. Die Komplexe wurden in Acetonitril in einer Konzentration von  $5 \times 10^{-5}$  bis  $1 \times 10^{-4}$  M und 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> elektrolysiert. Der Verlauf der Oxidation wurde coulometrisch verfolgt. Die UV/VIS/NIR-Spektren wurden während der Elektrolyse in 1cm-Zellen mit einem Shimadzu-UVPC-3101-Spektrophotometer aufgenommen. Die Ableitung der Komproportionierungskonstanten und die Trennung von Intervall- und Charge-Transfer-Banden erfolgte wie beschrieben [17].

Eingegangen am 3. März 1994 [Z 6724]

- [1] V. Balzani, F. Scandola in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: T. J. Kemp), Ellis Horwood, London, 1991.
- [2] *Molecular Electronics* (Hrsg.: G. J. Ashwell), RSP, Taunton, 1991.
- [3] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988.
- [4] W. H. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. I. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1064.
- [5] C. A. Stein, N. A. Lewis, G. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2596.
- [6] D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 40; *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107; J. E. Sutton, P. M. Sutton, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1017.
- [7] S. Woitellier, J.-P. Launay, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 758.
- [8] Y. Kim, C. M. Lieber, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3990.
- [9] J. R. Reimers, N. S. Hush, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3686.
- [10] M. A. S. Aquino, F. L. Lee, E. J. Gabe, C. Bensimon, J. E. Greedan, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5130.
- [11] J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434.
- [12] M. Beley, J.-P. Collin, R. Louis, B. Metz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8521.
- [13] M. Beley, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4539.
- [14] J.-P. Sutter, D. M. Grove, M. Beley, J.-P. Collin, N. Veldman, A. L. Spek, J.-P. Sauvage, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1994**, *106* 1359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1282.
- [15] M. Beley, S. Chodorowski, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2933.
- [16] N. E. Tokel-Takvoryan, R. E. Hemingway, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6582.
- [17] A.-C. Ribou, J.-P. Launay, K. Takahashi, T. Nihira, S. Tarutani, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1325.
- [18] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391. Die Formel befindet sich in N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135.
- [19] Die Rechnungen wurden mit dem Extended-Hückel-Programm ICON 8 mit Rutheniumparametern von Tatsumi und Hoffmann (K. Tatsumi, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3328) durchgeführt.
- [20] E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1939.
- [21] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, S. Greulich, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1444.
- [22] C. Joachim, J.-P. Launay, S. Woitellier, *Chem. Phys.* **1990**, *147*, 131.

## Eine neue Synthese von 1,2-Dihydrocyclobutaarenen\*\*

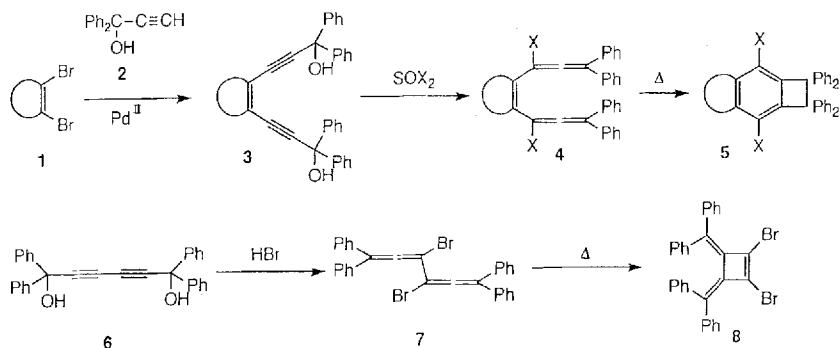
Fumio Toda\*, Koichi Tanaka, Isao Sano und Toru Isozaki

Stark gespannte aromatische Verbindungen wie Benzocyclobuten, Naphthocyclobuten und Anthrodcyclobuten<sup>\*\*\*</sup> sind seit langem unter strukturellen<sup>[1]</sup> und synthetischen<sup>[2]</sup> Gesichtspunkten interessant. Das durch Thermolyse von Benzocyclobuten leicht erhältliche 1,2-Dimethylen-3,5-cyclohexadien ist z.B. ein nützliches Zwischenprodukt bei der Synthese organischer

[\*] Prof. Dr. F. Toda, Prof. Dr. K. Tanaka, I. Sano, T. Isozaki  
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering  
Ehime University  
Matsuyama, Ehime 790 (Japan)  
Telefax: Int. + 899/23-0672

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

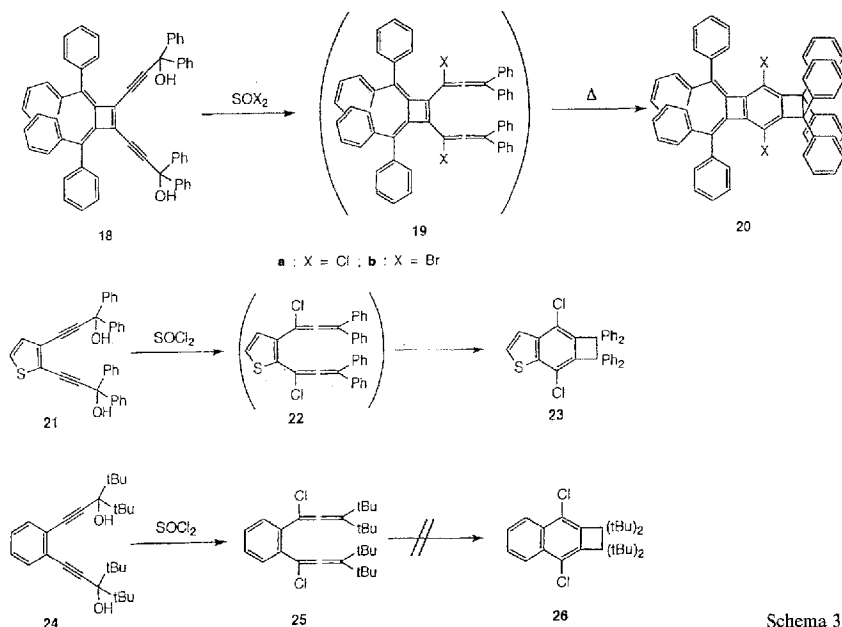
[\*\*\*] Nach den IUPAC-Nomenklaturregeln sind diese Verbindungen als 1,2-Dihydrocyclobutaarene zu bezeichnen. Die hier verwendeten Namen sind allerdings gebräuchlicher.



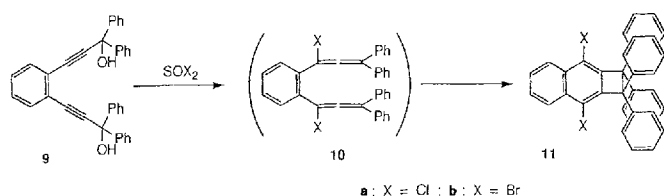
Schema 1.

Verbindungen durch Diels-Alder-Reaktion<sup>[2]</sup>. Jedoch ist die Herstellung von Benzocyclobutenen in vielen Fällen nicht einfach. So werden z.B. für die Synthese von Naphthodicyclobutenen aus 1,2-Dimethylencyclobutan und Dimethylcyclobuten-1,2-dicarboxylat sechs Schritte benötigt<sup>[3]</sup>.

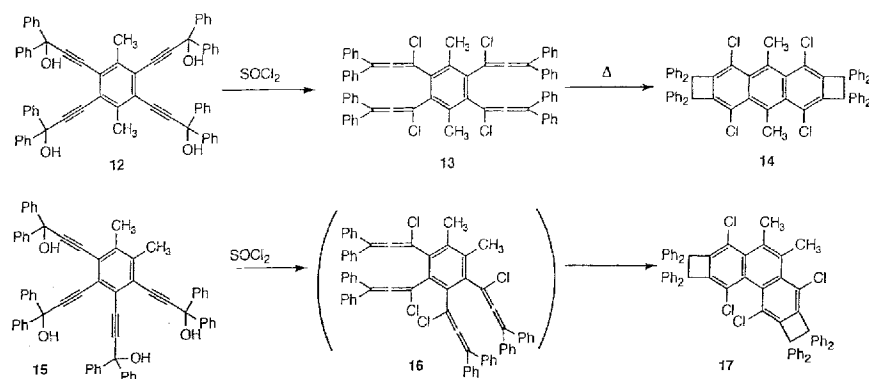
Wir berichten nun über eine sehr einfache Synthese der Benzocyclobuten-Derivate **5** aus den Endiindiolen **3**, die, wie beschrieben, leicht durch Pd-katalysierte Kondensation von 1,2-Dihalogenocycloalkenen **1** mit 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol **2** hergestellt werden können<sup>[4]</sup>. **3** kann durch eine Propargyl-Umlagerung in das Diallen-Zwischenprodukt 1,2,4,6,7-Octapentaen **4** umgewandelt werden, das thermisch zu **5** cyclisiert (Schema 1 oben). Die Idee zu dieser Synthese resultierte aus der bekannten thermischen Cyclisierung von Diallenen zu 3,4-Dimethylencyclobutenen<sup>[5,6]</sup>. Beispielsweise ergibt das leicht aus 1,1,6,6-Tetraphenyl-2,4-hexadiin-1,6-diol **6** durch Behandlung mit HBr entstehende 3,4-Dibrom-1,1,6,6-tetraphenyl-1,2,4,5-hexatetraen **7** auf diese Weise



Schema 3.



a: X = Cl; b: X = Br



Schema 2.

1,2-Dibrom-3,4-bis(diphenylmethyl)encyclobuten **8** (Schema 1 unten)<sup>[6,7]</sup>. Nach dem gleichen Prinzip wurden die Verbindungen **11**, **14** und **17** (Schema 2) sowie **20** und **23** (Schema 3) hergestellt<sup>[8]</sup>.

Dialkindiole, die anstelle der Phenylgruppen sperrige *tert*-Butylsubstituenten tragen, reagieren nur bis zum thermisch stabilen Diallen-Zwischenprodukt; z.B. wurde aus *o*-Dibrombenzol und 1,1-Di-*tert*-butyl-2-propin-1-ol 1,2-Bis(3,3-di-*tert*-butyl-3-hydroxy-1-propinyl)benzol **24** hergestellt (farblose Prismen, 48% Ausbeute, Schmp. 167–169 °C), das mit SOCl<sub>2</sub> in THF zu 1,2-Bis(3,3-di-*tert*-butyl-1-chlor-1,2-propadienyl)benzol **25** umgesetzt wurde (farblose Prismen, 53% Ausbeute, Schmp.

158–159 °C; IR:  $\tilde{\nu}$  = 1950, 1920 cm<sup>-1</sup> (C=C=C); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.3 (*t*Bu, 36H), 7.3 (Ph, 4H); UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 240 (22000), 288 nm (11000)). Nach Erhitzen von **25** in Toluol (4 h unter Rückfluß) wurde **25** unverändert zurückerhalten.

### Experimentelles

**3,8-Dichlor-1,1,2,2-tetraphenylnaphthodicyclobuten 11a:** Ein Gemisch von *o*-Dibrombenzol (10 g, 42 mmol), **2** (36 g, 170 mmol), CuI (0.1 g), [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] (0.1 g), PPh<sub>3</sub> (0.52 g) und NEt<sub>3</sub> (200 mL) wurde 44 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wurde die organische Phase eingedampft und ergab nach Umkristallisation aus Essigester/Hexan 1,2-Bis(3-hydroxy-3,3-diphenyl-1-propinyl)benzol **9** (farblose Prismen, 16.3 g, 79% Ausbeute, Schmp. 152–154 °C; IR [8]:  $\tilde{\nu}$  = 3270 cm<sup>-1</sup> (OH)). Eine Lösung von **9** (0.5 g), Pyridin (0.2 mL) und SOCl<sub>2</sub> (0.2 g, 2.7 mmol) in THF (50 mL) wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Toluol extrahiert. Die Toluollösung wurde wie üblich aufgearbeitet und ergab **11a** (farblose Prismen, 0.26 g, 40% Ausbeute, Schmp. 200–201 °C). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [8] zeigte ein scharfes Singulett bei  $\delta$  = 7.0, das 20 stärker abgeschirmten aromatischen Protonen entspricht, und ein

Signal bei  $\delta = 7.7$ , das vier normalen aromatischen Protonen entspricht. Die Umsetzung von **9** mit  $\text{SOBr}_2$  ergab das Dibrom-Analogon **11b** als farblose Prismen in 47% Ausbeute (Schmp. 229–231 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.0$  (20 H), 7.7 (4 H)). In beiden Fällen war das Diallen-Zwischenprodukt **10** für eine Isolierung zu labil.

**Anthrodiacyclobuten 14**: Aus Tetrabrom-*p*-xylyl und **2** wurde Tetrakis(3-hydroxy-3,3-diphenyl-1-propinyl)-*p*-xylyl **12** hergestellt (farblose Prismen, 85% Ausbeute, Schmp. 281–283 °C; IR:  $\tilde{\nu} = 3350, 3480 \text{ cm}^{-1}$  (OH);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.6$  (Me, 6 H), 5.9 (OH, 4 H), 7.6–7.2 (Ph, 40 H)). **12** wurde wie oben beschrieben mit  $\text{SOCl}_2$  in THF umgesetzt und ergab das Tetraallen-Derivat **13** (farblose Prismen, 95% Ausbeute; IR:  $\tilde{\nu} = 1940 \text{ cm}^{-1}$  (C=C=C));  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.5$  (Me, 6 H), 7.3 (Ph, 40 H)). Der Kristall von **13** zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern wandelte sich beim Erhitzen (10 min auf 200 °C) in **14** um. Alternativ entstand **14** durch Erhitzen von **13** (0.2 g) in Toluol (20 mL, 1 h, Rückfluß) (gelbe Prismen, 0.19 g, 95% Ausbeute, Schmp. > 300 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.3$  (Me, 6 H), 7.0 (Ph, 40 H)); UV [8]:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 237 (81000), 297 (53000), 398 (2200), 425 (2900), 451 nm (3100).

**Phenanthrodiacyclobuten 17**: Aus Tetrabrom-*o*-xylyl und **2** wurde Tetrakis(3-hydroxy-3,3-diphenyl-1-propinyl)-*o*-xylyl **15** hergestellt (farblose Prismen, 69% Ausbeute, Schmp. 215–218 °C; IR:  $\tilde{\nu} = 3320 \text{ cm}^{-1}$  (OH);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.4$  (Me, 6 H), 3.1 (OH, 4 H), 7.5–7.2 (Ph, 40 H)). **15** wurde mit  $\text{SOCl}_2$  in THF umgesetzt und ergab das Tetraallen-Derivat **16** als Öl (IR:  $\tilde{\nu} = 1940 \text{ cm}^{-1}$  (C=C=C)), das nach Umkristallisation aus Toluol allmählich in 4,5,8,11-Tetrachlor-9,10-dimethyl-1,1,2,2,6,6,7,7-octaphenylphenanthrodiacyclobuten **17** überging (blaßgelbe Prismen, 59% Ausbeute bezogen auf **15**, Schmp. > 300 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.0$  (Me, 6 H), 7.0 (Ph, 40 H)); UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 232 (64000), 269 (22000), 297 (47000), 345 nm (19000).

**3,6-Dichlor-4,5-bis(diphenylmethyl)-1,1,2,2-tetraphenylbenzodicyclobuten 20a**: Reaktion von **8** [6, 7] mit **2** ergab  $\phi$ -1,2-bis(3-hydroxy-3,3-diphenyl-1-propinyl)cyclobuten **18** (farblose Nadeln, 94% Ausbeute, Schmp. 195 °C), Umsetzung von **18** mit  $\text{SOCl}_2$  1,2-Bis(1-chlor-3,3-diphenyl-1,2-propadienyl)-3,4-bis(diphenylmethyl)cyclobuten **19a** (rote Prismen, 65% Ausbeute, Schmp. unscharf; IR:  $\tilde{\nu} = 2000, 1930 \text{ cm}^{-1}$  (C=C=C)); UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 279 (25000), 365 (14000), 486 nm (81000)). Durch Erhitzen von **19a** in Toluol (1 h, Rückfluß) entstand **20a** (gelbe Prismen, 70% Ausbeute, Schmp. 259–260 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.9$  (Ph, 30 H), 7.3 (Ph, 10 H)); UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 236 (44000), 261 (34000), 312 (50000), 373 nm (15000)). Das Brom-Analogon **20b** wurde analog mit  $\text{SOBr}_2$  hergestellt (54% Ausbeute, Schmp. > 300 °C).

**3,7-Dichlor-1,1,2,2-tetraphenylbenzothiophenocyclobuten 23**: Aus 2,3-Dibromthiophen und **2** wurde 2,3-Bis(3-hydroxy-3,3-diphenyl-1-propinyl)thiophen **21** hergestellt (farblose Prismen, 45% Ausbeute, Schmp. 166–168 °C). **21** wurde mit  $\text{SOCl}_2$  in THF umgesetzt und das Produkt aus Essigester umkristallisiert, wobei über **22** direkt **23** entstanden war. (farblose Prismen, 97% Ausbeute, Schmp. 214–216 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.8$  (Ph, 20 H), 7.6 (Thiophen, 2 H)); UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 239 (20800), 269 (3700), 308 nm (12000).

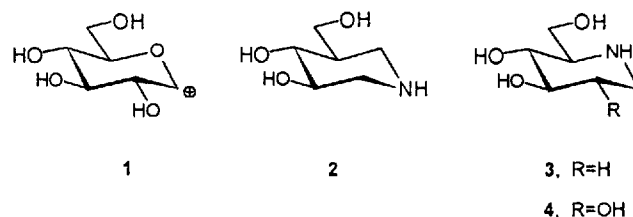
Eingegangen am 28. März 1994 [Z 6808]

- [1] M. P. Cava, M. J. Mitchell, *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York, 1967; R. Boese, D. Blaser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 313, zit. Lit.
- [2] T. Kametani, M. Tsubuki, H. Nemoto, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4391.
- [3] R. P. Thummel, W. Nutakul, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6171.
- [4] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [5] H. Hopf, F. Lenich, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3461.
- [6] F. Toda, H. Ishihara, K. Akagi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2531; F. Toda, K. Kumada, N. Ishiguro, K. Akagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 3535.
- [7] F. Toda, P. Garratt, *Chem. Rev.* **1993**, 92, 1685.
- [8] IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Spektren wurden als Nujol-Verreibung, in  $\text{CDCl}_3$  bzw. Hexan gemessen. Für alle neuen Verbindungen wurden heftigende elementaranalytische Daten erhalten.

## Isfagomin, ein wirksamer neuer Glycosidaseinhibitor\*\*

Tina M. Jespersen, Wenling Dong, Michael R. Sierks\*, Troels Skrydstrup, Inge Lundt und Mikael Bols\*

Glycosidasen bilden eine wichtige Gruppe von Enzymen, die intensiv untersucht wurde<sup>[1]</sup>. In den letzten zehn Jahren war das Interesse an der Entwicklung von Glycosidaseinhibitoren sehr groß, ausgelöst durch die Isolierung wirksamer natürlicher Inhibitoren<sup>[2]</sup>. Trotzdem sind die genauen sterischen und elektronischen Gegebenheiten des Übergangszustands der enzymatischen Glycosidspaltung noch immer umstritten<sup>[3]</sup>. Eine Verbindung, in der eine positive Ladung an der anomeren Position stabilisiert werden kann, sollte ein gutes Modell der elektronischen Verhältnisse des Übergangszustands sein, falls die enzymatische Glycosidspaltung zur Bildung des Carbokations **1** führt. Wir berichten hier über die Synthese einer solchen Verbindung, Isfagomin **2**, und eines Disaccharid-Analogon von **2**. Diese scheinen den Übergangszustand gut nachzuahmen, da beide Verbindungen starke Inhibitoren mehrerer Glucosidasen sind, wobei Isfagomin der beste, bislang bekannte  $\beta$ -Glucosidaseinhibitor ist.



Eine große Zahl von Zucker-Analoga, bei denen ein Stickstoffatom das Sauerstoffatom im Cyclus ersetzt, beispielsweise Fagomin **3**<sup>[4]</sup> und Desoxynojirimycin **4**<sup>[5]</sup>, inhibieren Glycosidasen<sup>[6]</sup>. Überraschenderweise wurden jedoch nie Zucker-Analoga, deren anomeres Kohlenstoffatom gegen ein Stickstoffatom ausgetauscht wurde, synthetisiert. Um ein gutes Modell des Übergangszustands zu entwickeln, wählten wir das Glucose-Analogon **2** als Zielverbindung, bei dem das Sauerstoffatom im Cyclus durch ein Kohlenstoffatom und das anomere Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt sowie die 2-Hydroxygruppe entfernt wurde. Verbindung **2** sollte trotz dieser Veränderungen die Struktur von Glucose haben, stabil sein und eine positive Ladung an der anomeren Position akzeptieren.

Als Ausgangsverbindung der Synthese von **2** wurde das bekannte Epoxid **5** eingesetzt<sup>[7]</sup>, das in vier Stufen aus Levoglucosan hergestellt werden kann (Schema 1). Die Öffnung des Epoxids in Gegenwart von zehn Äquivalenten Vinylmagnesiumbromid in siedendem THF<sup>[8]</sup> ergab die entsprechende 2-C-Vi-

[\*] Dr. M. R. Sierks, W. Dong  
University of Maryland Baltimore County  
Chemical and Biochemical Engineering  
Baltimore, MD 21228-5398 (USA)  
Telefax: Int. + 410/455-1049

Dr. M. Bols, T. M. Jespersen, Dr. I. Lundt  
Department of Organic Chemistry, The Technical University of Denmark  
B201, DK-2800 Lyngby (Dänemark)  
Telefax: Int. + 45/93-3968  
Dr. T. Skrydstrup  
Laboratoire de Biochimie Structurale, Université d'Orléans

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die NATO (Grant CRG 930718) gefördert.