

strukturreichlich charakterisiert werden. Zum Schutz der *N*-Acetylneuraminsäure kann selbst der stabile Methylester eingesetzt werden, der bei pH-Werten von 11–11.5 abspaltbar ist, ohne daß eine unerwünschte  $\beta$ -Eliminierung eintritt. Diese Lösung des Problems ist auf *O*-6-Sialyl-Glycopeptide allgemein anwendbar.

Eingegangen am 16. Oktober 1996 [Z 9659]

**Stichworte:** Antigene · Glycopeptide · Festphasensynthesen · Peptide

- [1] S. Hakomori, *Curr. Opin. Immunol.* **1991**, *43*, 646.
- [2] G. D. McLean, B. M. Longenecker, *Can. J. Oncol.* **1994**, *4*, 249.
- [3] A. Kurosaka, H. Kitagawa, S. Fukui, Y. Numata, H. Nakada, I. Funakoshi, T. Kawasaki, T. Ogawa, H. Iijima, I. Yamashina, *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 8724.
- [4] D. V. Gold, M. J. Mattes, *Tumor Biol.* **1988**, *9*, 137.
- [5] T. Toyokuni, A. K. Singh, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 231.
- [6] H. Kunz, S. Birnbach, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 360; H. Kunz, S. Birnbach, P. Wernig, *Carbohydr. Res.* **1990**, *202*, 207.
- [7] W. Dippold, K. H. Meyer zum Büschenfelde, A. Steinborn, unveröffentlichte Ergebnisse; A. Steinborn, Dissertation, Universität Mainz, **1990**.
- [8] S. J. Gandler, C. A. Lancaster, J. Taylor-Papadimitriou, T. Duhig, N. Peat, J. Burchell, L. Pemberton, E.-N. Lalani, D. Wilson, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 15286.
- [9] F.-G. Hanisch, G. Uhlenbrück, J. Peter-Katalinic, H. Egge, J. Dabrowski, U. Dabrowski, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 872.
- [10] T. R. E. Stadie, W. Chai, A. M. Lawson, P. G. Byfield, F.-G. Hanisch, *Eur. J. Biochem.* **1995**, *229*, 140.
- [11] O. Seitz, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 803.
- [12] H. Iijima, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1988**, *172*, 183.
- [13] Y. Nakahara, H. Iijima, S. Shibayama, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1991**, *216*, 211.
- [14] B. Liebe, H. Kunz, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8777.
- [15] M. Elofsson, J. Kihlberg, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7499.
- [16] G. Braum, Dissertation, Universität Mainz, **1991**; M. Schultz, H. Kunz, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, *4*, 1205.
- [17] H. Paulsen, J.-P. Hölk, *Carbohydr. Res.* **1982**, *109*, 89.
- [18] A. Marra, P. Sinay, *Carbohydr. Res.* **1989**, *187*, 35.
- [19] W. Birberg, H. Lönn, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7457; F. Dasgupta, P. J. Garegg, *Carbohydr. Res.* **1988**, *177*, c13.
- [20] Aminosäureanalysen wurden von der Fa. Orpegen Pharma, Heidelberg, durchgeführt.
- [21] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1927.
- [22] H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 71.

## Sm-vermittelte, hochstereoselektive Reaktionen von 1,1-Dihalogenalkanen mit Aldehyden – Herstellung eines chiralen $\alpha$ -Iodethyl-Synthesebausteins aus 1,1-Diiodethan\*\*

Seiji Matsubara, Masahito Yoshioka und Kiitiro Utimoto\*

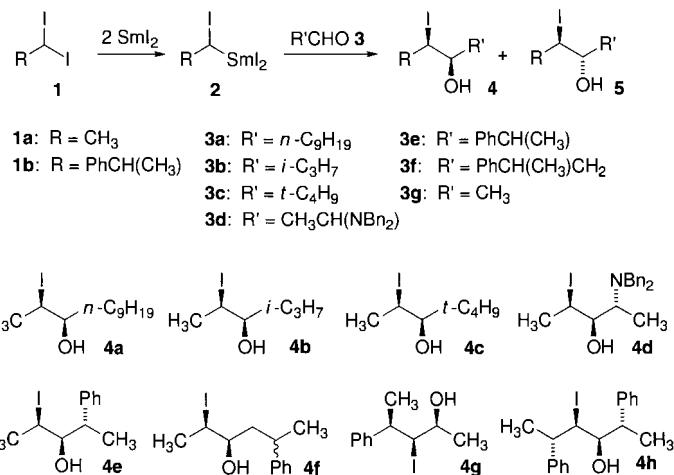
Die Reaktion  $\alpha$ -Heteroatom-substituierter Alkylmetall-Reagentien mit Carbonylverbindungen ist als Zugang zu  $\beta$ -substituierten Alkanolen etabliert.<sup>[1]</sup>  $\alpha$ -Halogenalkylmetall-Reagentien sind besonders intensiv untersucht worden, da sie mit

[\*] Prof. K. Utimoto, Dr. S. Matsubara, M. Yoshioka  
Department of Material Chemistry  
Graduate School of Engineering, Kyoto University  
Yoshida, Sakyo, Kyoto, 606-01 (Japan)  
Telefax: Int. + 81/75/4863  
E-mail: utimoto@orgx2.kuic.kyoto-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Nr. 06403025, 07230247, 07651053).

Carbonylverbindungen zu 1,2-Halogenhydrinen reagieren, die ein hohes Synthesepotential aufweisen.<sup>[2]</sup> Zur Synthese stereochemisch definierter Halogenhydrate müssen sowohl die Synthese der  $\alpha$ -Halogenalkylmetallverbindungen als auch deren Reaktion mit Carbonylverbindungen diastereoselektiv sein. Viele Untersuchungen hierzu konzentrierten sich auf die entsprechenden Lithium- und Magnesiumverbindungen. Die aus einem geminalen Dihalogenalkan und einer Organometallverbindung diastereoselektiv erhaltenen  $\alpha$ -Halogenalkyllithium- und -magnesium-Reagentien sind funktionalisierte Bausteine für die Reaktion mit Carbonylverbindungen.<sup>[2, 3]</sup> Während diese diastereoselektiven Synthesen von  $\alpha$ -Halogenalkylmetallverbindungen gut untersucht wurden, sind enantiotope Umsetzungen von 1,1-Diodalkanen zu optisch aktiven  $\alpha$ -Halogenalkylmetallverbindungen noch nicht bekannt. Wegen der hohen Reduktionskraft von Samariumdiiodid wählten wir dieses Reagens für die Metallierung. Zwar reagiert  $\text{SmI}_2$  bekanntermaßen mit Diodmethan zum Iodmethylsamarium-Reagens,<sup>[4, 5]</sup> doch sind die homologen Diiodide noch nicht eingesetzt worden. So sollten 1,1-Diodalkane zu den entsprechenden 1-Iodalkylmagnesium-Reagentien führen und diese diastereoselektiv mit Aldehyden reagieren.<sup>[6]</sup> Wir berichten hier über die stereoselektive Herstellung von  $\alpha$ -Iodalkylsamarium-Reagentien aus 1,1-Diodalkanen und über die diastereoselektive Reaktion mit Aldehyden. Diese Reaktionsfolge kann auf die Herstellung chiraler 1-Iodethyl-Synthesebausteine aus 1,1-Diodethan ausgeweitet werden, wenn als Substrate in 2-Position substituierte chirale Aldehyde verwendet werden.

Die Reaktionen mit Diodalkanen und Aldehyden liefern diastereoselektiv die entsprechenden Iodhydrate (Tabelle 1).<sup>[9]</sup> So



stellt. Aus dem  $\beta$ -substituierten Iodid **1b** und Acetaldehyd **3g** wurde diastereoselektiv das Iodhydrin **4g** erhalten.<sup>[11, 12]</sup> Die  $\text{SmI}_2$ -vermittelte Reaktion des  $\alpha$ -substituierten Aldehyds **3e** mit dem  $\beta$ -substituierten Diiodid **1b** lieferte **4h** mit guter Diastereoselektivität, das vier benachbarte stereogene Zentren aufweist.

Ausgehend von den optisch aktiven Aldehyden (*S*)-**3d** und (*S*)-**3e** wurden die Produkte diastereo- und enantioselektiv erhalten. Die Ausbeute und Selektivitäten wurden dabei durch das Edukt-Reagens-Verhältnis kaum beeinflußt (Tabelle 2). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß keine kinetische Racematspaltung auf der Stufe der  $\alpha$ -Halogenalkylmetall-Spezies stattfindet und das prochirale 1,1-Diodalkan somit nahezu quantitativ zu einer optisch reinen  $\alpha$ -Halogenmetallverbindung umgesetzt wird.<sup>[13]</sup>

Tabelle 1.  $\text{SmI}_2$ -vermittelte Reaktionen von 1,1-Diodalkanen mit Aldehyden [a].

1,1-Diodoalkan	Aldehyd	Produkt	Ausb. [%] [b]	d.s.
<b>1a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	92	97:3
<b>1a</b>	<b>3b</b>	<b>4b</b>	64	96:4
<b>1a</b>	<b>3c</b>	<b>4c</b>	54	95:5
<b>1a</b>	<b>3d</b> [c]	<b>4d</b>	70	95:5 [d]
<b>1a</b>	<b>3e</b> [c]	<b>4e</b>	88	96:4 [d]
<b>1a</b>	<b>3f</b> [c]	<b>4f</b>	52	50:50 [e]
<b>1b</b> [c]	<b>3g</b>	<b>4g</b>	62	99:1 [d]
<b>1b</b>	<b>3e</b> [c]	<b>4h</b>	45	83:17 [d]

[a] Eine Mischung des Aldehyds (1.0 mmol) und des geminalen Diiodids (2.0 mmol) wurde mit in THF gelöstem  $\text{SmI}_2$  (4.0 mmol) bei 25 °C 0.5 h umgesetzt.

[b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Es wurde das Racemat verwendet.

[d] Angegeben ist das Verhältnis des Hauptprodukts **4** zur Summe aller möglichen Diastereomere.

[e] Es wurde keine diastereofaciale Selektivität festgestellt.

führt die Reaktion von 1,1-Diodethan **1a**<sup>[7]</sup> mit  $\text{SmI}_2$  zum  $\alpha$ -Iodethylsamarium-Reagens **2a**<sup>[8]</sup>, das mit Decanal **3a** zu 2-Iod-3-dodecanol **4a** mit ausgezeichneter Diastereoselektivität reagiert (es ist jeweils nur ein Enantiomer dargestellt). Achirale,  $\alpha$ -mono- sowie  $\alpha, \alpha$ -disubstituierte Aldehyde wie **3b** und **3c** liefern ebenfalls hochdiastereoselektiv die entsprechenden Iodhydrate. Aus **2a** und den racemischen,  $\alpha$ -chiralen Aldehyden **3d** und **3e** entstanden diastereoselektiv die Iodhydrate **4d** bzw. **4e** (>98% *de* bezüglich des stereogenen  $\alpha$ - und des hydroxy-substituierten C-Atoms und >94% *de* bezüglich des hydroxy- und des iodsubstituierten C-Atoms).<sup>[10]</sup> Die Reaktion von **2a** mit dem  $\beta$ -substituierten Aldehyd **3f** lieferte **4f**; die Stereoselektivität bezüglich iod- und hydroxy-substituiertem C-Atom war sehr hoch (>98% *de*), bezüglich des hydroxy-substituierten und des  $\beta$ -C-Atoms wurde hingegen keine Diastereoselektivität festge-

Tabelle 2. Reaktion von (*S*)-**3e** [a] mit **1a**.

<b>1a</b> [mmol]	( <i>S</i> )- <b>3e</b> [mmol]	$\text{SmI}_2$ [mmol]	Ausb. ( <i>ent</i> - <b>4e</b> ) [%] [b, c]	Verh. [d]
2.0	1.0	4.0	86	95.5:4.5
1.0	1.0	2.0	85	95:5
0.5	1.0	1.0	91	95:5

[a] >98% *ee*. [b] >98% *ee*. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d] Angegeben ist das Verhältnis des Hauptdiastereomers *ent*-**4e** zur Summe aller möglichen (drei) Diastereomere.

Zwar wurde kein Beweis für die Bildung einer  $\alpha$ -Halogenalkylsamarium-Spezies erhalten, doch entsteht zweifellos eine reaktive, optisch aktive  $\alpha$ -Iodethyl-Spezies. Die Reaktion eines 1,1-Diodalkans mit  $\text{SmI}_2$  führt also in Gegenwart eines chiralen Aldehyds enantio- oder diastereoselektiv zu einem  $\alpha$ -Halogenalkyl-Synthesebaustein.<sup>[13]</sup>

#### Experimentelles

Eine Lösung des Aldehyds (0.5 mmol) und des 1,1-Diodalkans (1.0 mmol) in THF (2 mL) wurde unter Argon zu einer THF-Lösung von  $\text{SmI}_2$  (0.1 M, 2.0 mmol) getropft. Nach 30 bis 60 min Rühren wurden 5 mL 1 M Salzsäure zugegeben und anschließend das THF am Rotationsverdampfer entfernt. Die erhaltene Lösung wurde mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  sowie  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und danach eingeeignet. Das Diastereomerenverhältnis wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse des Rohprodukts bestimmt. Die säulen-chromatographische Reinigung an Kieselgel lieferte das Diastereomerengemisch des jeweiligen Iodhydrins.

Eingegangen am 26. August 1996 [Z9496]

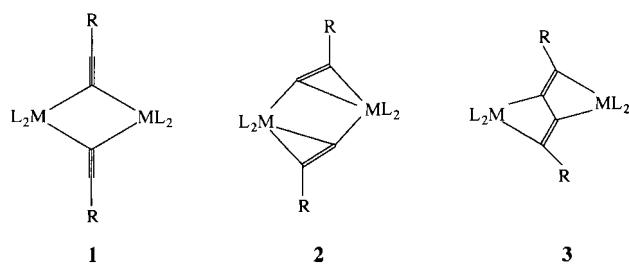
**Stichworte:** Asymmetrischen Synthesen · Iod · Lanthanoide · Samarium

- [1] a) Übersichtsartikel: V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **1994**, *108*, 185–187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 175–177; P. Knochel, *ibid.* **1992**, *104*, 1486–1488 bzw. **1992**, *31*, 1459–1461; b) R. W. Hoffmann, M. Julius, F. Chemla, G. Frenzen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6049–6060; c) R. W. Hoffmann, W. Klute, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 694–700; W. Klute, M. Krüger, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 633–638; J. Halle, T. Hense, D. Hoppe, *Liebigs Ann.* **1996**, 489–499; T. Skrydstrup, T. M. Jaspersen, J.-M. Beau, M. Bols, *Chem. Commun.* **1996**, 515–516; M. Schlosser, D. Limat, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12342–12343; W. Guarneri, M. Grehl, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1815–1818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1734–1737; P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231–3239; P. Knochel, T.-S. Chou, C. Jubert, D. Rajagopal, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 588; A. Krief, W. Dumont, M. Clarembeau, G. Bernard, E. Badaoui, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2005–2026.
- [2] K. P. Zeller, H. Gugel in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952–, Bd. E19b, **1989**, S. 165–336; G. Köbrich, W. Goyert, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 4327–4342.
- [3] R. W. Hoffmann, M. Bewersdorf, K. Ditrich, M. Krüger, R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1232–1233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1176–1177; R. Hoffmann, D. Kusche, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1311–1316.
- [4] a) P. Girard, J. L. Namy, H. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698; b) H. B. Kagan, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 453–460; G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307–338; H. B. Kagan, J. Collin, J. L. Namy, C. Bied, F. Dallemer, A. Lebrun, *J. Alloys Comp.* **1993**, *192*, 191–196; J. Inanaga, O. Ujikawa, Y. Handa, K. Otsubo, M. Yamaguchi, *ibid.* **1993**, *192*, 197–199; G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68.
- [5] Iodmethylierung mit Diiodmethan und SmI<sub>2</sub>: T. Imamoto, T. Takeyama, H. Koto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3243; T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.* **1986**, *27*, 3891.
- [6] a) T. Imamoto, *Lanthanoids in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1994, S. 96; b) K. Utimoto, A. Nakamura, S. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8189–8190.
- [7] R. L. Lestinger, C. W. Kammeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4476; A. Pross, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 989–1003.
- [8] Die Iodalkylierung von Carbonylverbindungen mit SmI<sub>2</sub> und geminalen Di-halogenalkanen ist mit Ausnahme der Iodmethylierung [5] noch nicht beschrieben worden. Die Struktur der intermedial entstehenden Spezies ist nicht klar, vermutlich handelt es sich hierbei um  $\alpha$ -Iodethylsamariumdiiodid.
- [9] Die Diastereoselektivität wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Rohprodukts sowie durch Analyse des durch stereospezifische Umsetzung des Iodhydrins mit NaH in THF/Hexamethylphosphorsäuretriamid erhaltenen Epoxids bestimmt.
- [10] Die relative Konfiguration zwischen dem stereogenen  $\alpha$ - und dem hydroxysubstituierten Zentrum wurde nach Entfernung des Iodsubstituenten mit Et<sub>3</sub>B und Bu<sub>3</sub>SnH bestimmt.
- [11] Obwohl die Ausbeute an Iodhydrin sich bei Verwendung von Diiodid und SmI<sub>2</sub> im Überschuss erhöhte, blieb die Diastereoselektivität unverändert. So wurden bei unterschiedlichen Pentanal/1b/SmI<sub>2</sub>-Verhältnissen folgende Ausbeuten und Diastereoselektivitäten (Verhältnis eines Diastereomers zu allen anderen) erhalten: 1.0/1.0/2.0 mmol: 31% (99:1); 1.0/2.0/4.0 mmol: 47% (99:1); 1.0/3.0/6.0 mmol: 62% (99:1). Mit 1b und SmI<sub>2</sub> im Überschuss entstehen 1-Iod-2-phenylpropan und 2,5-Diphenyl-3-hexen als Nebenprodukte. Durch unselektive Reduktion des diastereotopen Iodids könnten Intermediate entstehen, von denen die nicht bevorzugt mit dem Aldehyd reagierenden diese Nebenprodukte geben könnten.
- [12] Mit 1,1-Dibromethan und SmI<sub>2</sub> entsteht aus dem Aldehyd nicht das Halogenhydrin, sondern der entsprechende Alkohol. Die Addition gelang aber bei Zugabe katalytischer Mengen an Cobalt(II)-Verbindungen, wobei selektiv das syn-Iodhydrin erhalten wurde: M. Yoshioka, M. Horiuchi, S. Matsubara, K. Utimoto, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] Nach den hier vorgestellten Ergebnissen kann ein 1,1-Diiodalkan als Vorstufe für einen chiralen  $\alpha$ -Iodalkyl-Synthesebaustein verwendet werden. Da kein Hinweis auf die Bildung einer chiralen  $\alpha$ -Iodalkylsamarium-Spezies erhalten wurde, kann die Reaktion entweder mit der enantioselektiven Bildung einer  $\alpha$ -Iodalkylsamarium-Spezies durch die Reduktion des Diiodids mit einem chiralen SmI<sub>2</sub>-Aldehyd-Komplex oder mit der bevorzugten Reaktion eines Enantiomers der  $\alpha$ -Iodalkylsamarium-Spezies und der leichten Racemisierung des anderen Enantiomers erklärt werden.

## Kuppeln, ja oder nein? – das Dilemma von Acetylidkohlenstoffzentren in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-CCR})_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ -Komplexen ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ); eine theoretische Untersuchung für $\text{R} = \text{H}, \text{F}^{**}$

Eluvathingal D. Jemmis\* und Kalathinal T. Giju

Durch Übergangsmetallkomplexe vermittelte C-C-Verknüpfungen sind ein wichtiges Gebiet chemischer Forschung, und eine Reihe anspruchsvolle Syntheseschritte lässt sich an vielkernigen Organometallkomplexen durchführen.<sup>[1]</sup> Wir konzentrieren uns hier auf C-C-Verknüpfungen unter Beteiligung homozweikerniger Titan- und Zirconiumkomplexe. Vor mehr als 25 Jahren schlügen Teuben und de Liefde Meijer die Strukturen **1a** und **2a** (Schema 1) für das von ihnen synthetisierte Dimer von



L	M	R
<b>a</b>	Cp <sub>2</sub>	Ti Ph <b>3</b> [2]
<b>b</b>	(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ti Ph <b>3</b> [3]
<b>c</b>	Cp <sub>2</sub>	Ti Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>2</b> [4, 5]
<b>d</b>	(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ti Ph <b>1-3</b> [6]
<b>e</b>	Cp( $\mu$ - $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> -)	Zr Ph <b>2</b> [6]
<b>f</b>	(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zr Ph <b>2</b> [7]
<b>g</b>	Cp <sub>2</sub>	Zr Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>2</b> [8]

Schema 1. Strukturvarianten bei Bis(cyclopentadienyl)alkinyltitan- und -zirconiumkomplexen. Die Formelnummern im unteren Teil kennzeichnen die Verbindungen, bei denen die entsprechenden Strukturen experimentell nachgewiesen werden konnten.

Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(phenylethinyll)titan vor.<sup>[2]</sup> Eine von Sekutowski und Stucky 1976 an einer ähnlichen Verbindung durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab eine Struktur, die durch C-C-Verknüpfung entstanden ist (**3b**); aus diesem Grund und wegen spektroskopischer Befunde sollte Teubens Verbindung analog gebaut sein (**3a**).<sup>[3]</sup> Des weiteren konnte gezeigt werden, daß **3b** auch ausgehend von PhC≡C—C≡CPh erhalten werden kann. Hawthorne und Mitarbeiter entdeckten 1989, daß mit Trimethylsilylacetylen der Titankomplex **2c** entsteht; das Kupplungsprodukt **3c** bildete sich nicht.<sup>[4]</sup> Drei Jahre später zeigten Rosenthal und Görls, daß auch mit der Disilylverbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiC≡C—C≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nicht **3c**, sondern das Bisacyclylid **2c** erhalten wird.<sup>[5]</sup> All dies weist auf ein empfindliches

[\*] Prof. Dr. E. D. Jemmis, M. Sc.-Chem. K. T. Giju  
School of Chemistry, University of Hyderabad  
Central University P. O., Hyderabad-500 046 (Indien)  
Telefax: Int. + 40/3010120  
E-mail: jemmis@uohyd.ernet.in

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Department of Science and Technology, Neu Delhi, unterstützt. K. T. G. dankt der University Grants Commission, Neu Delhi, für ein Senior Research Fellowship.