

- [1] J. D. Dunitz, *X-Ray analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, London, 1979, Teil 2; J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1304; A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, London, 1973, Kap. 2.
- [2] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 120; *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4601; J. A. Zerkowski, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4298; S. Subramanian, M. Zaworotko, *Can. J. Chem.* 1995, 73, 414; J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. L. Chang, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1555.
- [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2311.
- [4] O. Navon, J. Bernstein, *Struct. Chem.*, eingereicht, zit. Lit.
- [5] F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummlink, B. G. Hummlink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1979, 35, 2331; F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* 1983, 16, 146.
- [6] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, S1.
- [7] GAMESS: M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 1993, 14, 1347.

## Die Phenylacetyl-Gruppe – die erste enzymatisch abspaltbare Aminoschutzgruppe in Lösung und an fester Phase\*\*

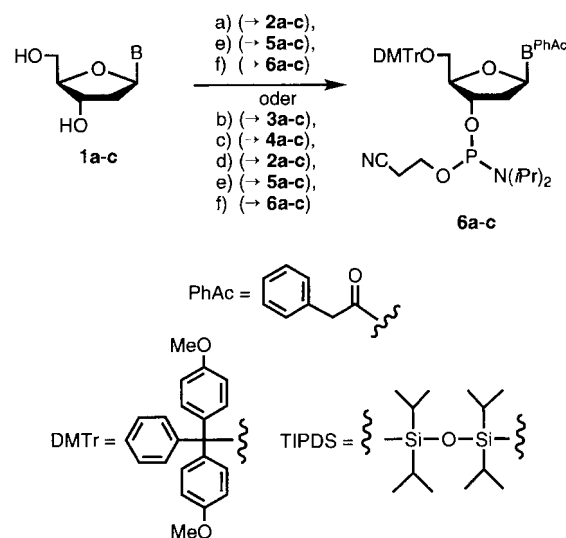
Herbert Waldmann\* und Armin Reidel

Ein zentrales Problem bei der chemischen Festphasensynthese von Oligodesoxynucleotiden ist das Schützen und Entschützen der Nucleobasen.<sup>[1]</sup> So kann die Abspaltung der etablierten Schutzgruppen unter stark basischen Bedingungen nur unvollständig<sup>[2]</sup> und begleitet von unerwünschten Nebenreaktionen wie der Bildung von 2,6-Diaminopurinen aus 6-O-alkylierten Guaninresten verlaufen.<sup>[3]</sup> Darüber hinaus werden z. B. für die Synthese komplexer und empfindlicher Nucleopeptide,<sup>[4]</sup> nichtradioaktiver DNA-Sonden,<sup>[5]</sup> aminoacylmodifizierter tRNAs<sup>[6]</sup> und für die Herstellung festphasengebundener DNA-Fragmente<sup>[7a]</sup> neue Schutzgruppen benötigt. Die Entwicklung neuer Methoden, mit denen das selektive Schützen und Entschützen der Aminogruppen von Nucleobasen unter alternativen und milden Bedingungen in Lösung und an fester Phase gelingt, ist daher von besonderem Interesse für die Naturstoffsynthese.<sup>[11, 7]</sup>

Enzymatische Schutzgruppentechniken<sup>[8]</sup> haben ihre Leistungsfähigkeit (vollkommen selektive Abspaltung unter milden Bedingungen, z. B. bei pH = 7 und Raumtemperatur) besonders bei der Herstellung von multifunktionellen säure- und basenlabilen Peptidkonjugaten wie Lipo-,<sup>[9]</sup> Glyco-<sup>[10, 11]</sup> und Phosphopeptiden<sup>[11, 12]</sup> unter Beweis gestellt und könnten auch für die Oligonucleotidchemie in Lösung und an fester Phase vorteilhafte Alternativen zu etablierten klassisch-chemischen Methoden eröffnen. Wegen des großen aktuellen Interesses an der kombinatorischen Chemie<sup>[13]</sup> ist die erfolgreiche Entwicklung enzymatischer Umsetzungen an fester Phase<sup>[14]</sup> von allgemeiner Bedeutung. Die Einführung von Biokatalysatoren, mit denen das beschriebene, anspruchsvolle Problem erfolgreich gelöst

werden kann, würde das Methodenarsenal der kombinatorischen Chemie erheblich erweitern. Wir berichten hier über die enzymlabile Phenylacetyl(PhAc)-Gruppe,<sup>[15]</sup> die mit der Penicillin-G-Acylase unter sehr milden Bedingungen (pH = 7, Raumtemperatur) aus Oligonucleotiden sowohl in Lösung als auch an fester Phase abspaltbar ist.

In Schema 1 ist die Synthese der selektiv geschützten Phosphoramidit-Bausteine 6 dargestellt, die für die Festphasensynthese PhAc-maskierter Oligonucleotide benötigt werden. Die



Schema 1. Synthese der PhAc-geschützten Nucleosidphosphoramidite 6; a) Trimethylsilylchlorid (TMSCl, 5 Äquiv.), Py, RT, 30 min; b) PhCH<sub>2</sub>C(O)Cl (1.5 Äquiv.), N-Hydroxybenzotriazol (HOBT, 1.5 Äquiv.), CH<sub>3</sub>CN/Py 2/1, 0°C → RT; Ausbeuten: 2a 71, 2b 51, 2c 63%; b) 1,1,3,3-Tetraisopropylidisiloxan-1,3-diylchlorid (TIPDS-Cl, 1.1 Äquiv.), Py, RT; Ausbeuten: 3a 96, 3b 95, 3c 97%; c) (PhAc)<sub>2</sub>O (4 Äquiv.), Py, 120°C, 30 min; Ausbeuten: 4a 87, 4b 77, 4c 85%; d) (nBu)<sub>4</sub>NF (5 Äquiv.), THF, RT, 1 h; Ausbeuten: 5a 60, 5b 88, 5c 86%; e) 4,4'-Dimethoxytriphenylmethylchlorid (DMTrCl, 1.4 Äquiv.), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, kat.), Py, RT, 3–5 h; Ausbeuten: 6a 83, 6b 82, 6c 81%; f) NC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OP(Cl)N(iPr)<sub>2</sub> (2 Äquiv.), (iPr)<sub>2</sub>NEt (3 Äquiv.), THF, RT, 20 min; Ausbeuten: 6a 90, 6b 80, 6c 55%; Py = Pyridin, RT = Raumtemperatur, B = Adenin (a), Guanin (b), Cytosin (c).

ungeschützten 2'-Desoxynucleoside 1 konnten einerseits direkt<sup>[16]</sup> durch simultane O- und N-Silylierung und nachfolgende Umsetzung der silylierten Nucleoside mit Phenylacetylchlorid und N-Hydroxybenzotriazol (HOBT) in Ausbeuten von 51 bis 71% N-acyliert werden. Alternativ wurden die OH-Gruppen von 1a-c gleichzeitig mit der TIPDS-Gruppe maskiert<sup>[17]</sup> und die in 95 bis 97% Ausbeute erhaltenen TIPDS-Ether 3 durch N-Acylierung mit Phenylessigsäureanhydrid in die Amide 4 überführt, die nach Desilylierung die gewünschten N-geschützten Nucleoside 2 ergaben. Nach Maskierung der primären OH-Gruppe in 2a-c als DMTr-Ether durch Alkylierung mit DMTrCl in Gegenwart von DMAP wurden die sekundären OH-Gruppen mit Chloro(β-cyanoethoxy)-N,N-diisopropylaminophosphan zu den gewünschten Phosphoramiditen 6 umgesetzt. Diese wurden mit kaltem Hexan ausgefällt und ohne weitere Reinigung für die Festphasensynthese der Oligonucleotide 7-11 eingesetzt (Tabelle 1).<sup>[18]</sup>

Um zu prüfen, ob die PhAc-Gruppe enzymatisch unter milden Bedingungen aus Oligonucleotiden abspaltbar ist, wurde das Pentanucleotid 8 mit konzentriertem Ammoniak von der festen Phase abgelöst; gleichzeitig wurden die Internucleotidbindungen entschützt. Das so erhaltene PhAc-geschützte Intermediat wurde 2 h mit Penicillin-G-Acylase bei Raumtemperatur inkubiert (Schema 2), das entschützte Oligonucleotid durch

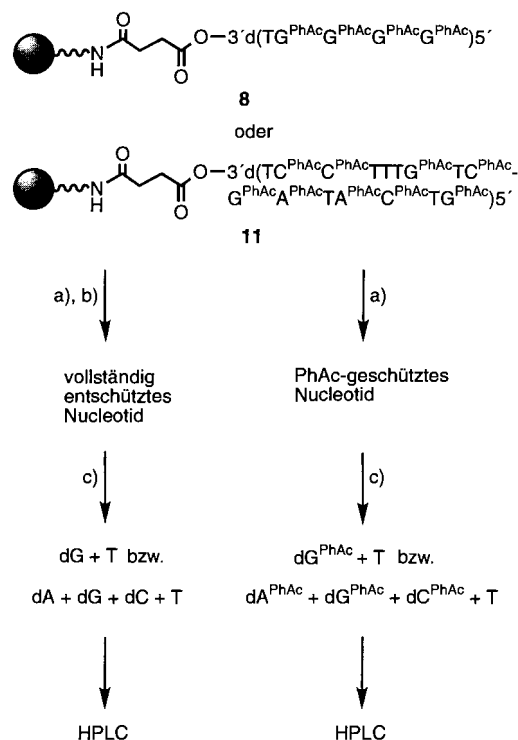
[\*] Prof. Dr. H. Waldmann, Dr. A. Reidel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4825  
E-mail: waldmann@ochhades.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung und von der Boehringer Mannheim GmbH gefördert.

Tabelle 1. Ausbeuten der Oligonucleotide 7–11 in der Festphasensynthese [a].

Pentanucleotid	d(5'-AAA AT-3')	7 (77)
	d(5'-GGG GT-3')	8 (95)
	d(5'-CCC CT-3')	9 (91)
Dodecanucleotid	d(5'-AAT TCC GGA ATT-3')	10 (86)
Hexadecanucleotid	d(5'-GTC ATA GCT GTT TCCT-3')	11 (95)

[a] Alle A-, G- und C-Basen sind PhAc-geschützt; in Klammern sind die durchschnittlichen Kupplungsausbeuten (in %) angegeben.



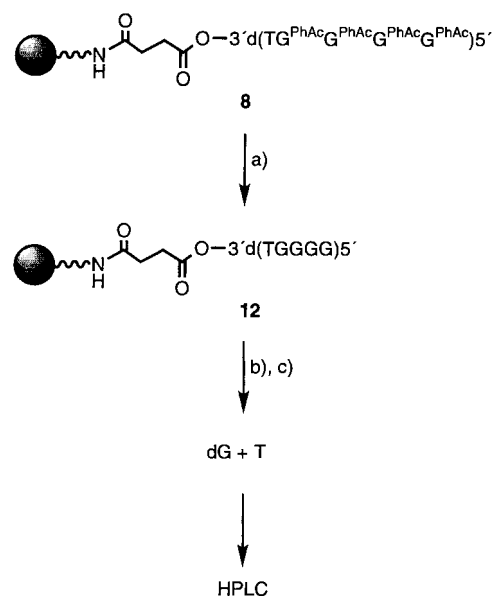
Schema 2. Penicillin-G-Acylase-katalysierte Abspaltung der PhAc-Gruppe aus den Oligonucleotiden **8** und **11** in Lösung; a) konz. NH<sub>3</sub> (**8**: RT, 45 min; **11**: 10 °C, 10 min); b) Penicillin-G-Acylase, pH = 7, RT, 2 h; c) Phosphodiesterase aus *Crotalus duriscus*, alkalische Phosphatase aus *E. coli*, Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS)-Puffer, MgCl<sub>2</sub>, 37 °C, 12 h; die Kugeln stellen controlled pore glass (CPG) dar.

sukzessive Umsetzung mit Phosphodiesterase aus *Crotalus duriscus* und alkalischer Phosphatase aus *E. coli* abgebaut und das resultierende Nucleosidgemisch durch HPLC analysiert (Säule: Spherisorb ODSII RP18, 250 × 4 mm, 5 µm; Methanol/Wasser 30/70 (v/v), Flußrate: 0.6 mL min<sup>-1</sup>; Detektion bei 260 nm). Parallel dazu wurde eine Probe von **8** dem gleichen Verfahren, jedoch ohne Entschützen der Nucleobasen mit Penicillin-G-Acylase, unterworfen.<sup>[19]</sup> Während für **8** nach der Penicillin-G-Acylase-katalysierten Umsetzung nur dG (Retentionszeit  $R_t$  = 4.75 min) und T ( $R_t$  = 5.01 min) aber kein PhAc-geschütztes Nucleosid chromatographisch detektiert werden konnte, entstanden ohne enzymatisches Entschützen phenylacetyliertes dG ( $R_t$  = 56.07 min) und T. Somit wurden durch die Penicillin-G-Acylase quantitativ alle fünf PhAc-Schutzgruppen in **8** entfernt.

Um zu prüfen, ob Penicillin-G-Acylase auch aus größeren Nucleotiden alle PhAc-Gruppen abspalten kann, wurde das Hexadecanucleotid **11** durch zehnmündige Umsetzung mit Ammoniak bei Raumtemperatur vom Glaträger abgespalten und dann enzymatisch entschützt. Das Ergebnis der biokatalysierten Umsetzung wurde wie beschrieben durch enzymatischen Abbau und HPLC-Analyse sowie durch Vergleich mit den Befunden für

eine Referenzprobe ermittelt, bei der die PhAc-Gruppen nicht mit Penicillin-G-Acylase abgespalten wurden. Nach Acylase-katalysierter Umsetzung von **11** konnten nur die vollständig entschützten Desoxynucleoside dA, dG, dC und T nachgewiesen werden, während das Kontrollexperiment die entsprechenden PhAc-geschützten Nucleoside lieferte. Folglich wurden in der biokatalysierten Reaktion alle neun im Hexadecanucleotid **11** vorhandenen Aminoschutzgruppen entfernt. Für **7**, **9** und **10** wurden analoge Resultate erhalten. Die PhAc-Gruppe kann somit vorteilhaft zur Synthese und Demaskierung von Oligonucleotiden unter milden Bedingungen eingesetzt werden. Ihre enzymatische Abspaltung ist eine leistungsfähige Alternative zum klassisch-chemischen Entschützen der Nucleobasen durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak.

Wir haben darüber hinaus geprüft, ob Penicillin-G-Acylase die Aminoschutzgruppen von einem festphasengebundenen Oligonucleotid ablösen kann. Dafür wurde an CPG-Kügelchen gebundenes **8** zunächst mit dem Enzym umgesetzt und so in das immobilisierte, aber entschützte Pentanucleotid **12** überführt (Schema 3). Das Oligonucleotid wurde gewaschen, mit konzen-



Schema 3. Penicillin-G-Acylase-katalysierte Abspaltung der PhAc-Gruppe aus dem Oligonucleotid **8** am festen Träger; a) Penicillin-G-Acylase, pH = 7, RT, 72 h; b) konz. NH<sub>3</sub>, RT, 45 min; c) Phosphodiesterase aus *Crotalus duriscus*, alkalische Phosphatase aus *E. coli*, TRIS-Puffer, MgCl<sub>2</sub>, 37 °C, 12 h; die Kugeln stellen controlled pore glass dar.

triertem Ammoniak von der festen Phase abgelöst und wie beschrieben durch enzymatischen Abbau und HPLC analysiert. Ähnlich wie beim enzymatischen Entschützen von **8** in Lösung ergab die HPLC-Analyse, daß nur entschütztes dG und T gebildet worden waren. Penicillin-G-Acylase ist also sowohl bei gelösten als auch bei an geeignete feste Phasen gebundenen, PhAc-geschützten Oligonucleotiden katalytisch aktiv.

Das sehr stabile, leicht verfügbare Enzym mit seiner breiten Substrattoleranz akzeptiert, z. B. Ester und Amide chiraler Alkohole und Amine, α- und β-Aminosäuren, Aminophosphonsäuren sowie β-Lactame als Substrate.<sup>[20]</sup> Daher ist dieses Ergebnis nicht nur für die Oligonucleotidsynthese im besonderen, sondern auch für die Festphasenchemie im allgemeinen von großem Interesse. So könnte ein neuer, vorteil-

hafter Weg zur Entwicklung enzymatischer Umsetzungen für die Festphasen- und die kombinatorische Chemie eröffnet werden.

Eingegangen am 13. September 1996 [Z9550]

**Stichworte:** Enzyme • Festphasensynthesen • Kombinatorische Chemie • Nucleotide • Schutzgruppen

- [1] Neuerer Übersichtsartikel: S. L. Beaucage, R. P. Iyer, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2223–2311.
- [2] J. C. Schulhof, D. Molko, R. Téoule, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 51–54.
- [3] B. L. F. Li, P. F. Swann, *Biochemistry* **1989**, *28*, 5779–5786.
- [4] a) C. M. Dreef-Tromp, H. van den Elst, J. E. van den Boogart, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Nucleic Acids Res.* **1992**, *20*, 2435–2439; b) J. Robles, E. Pedrosa, A. Grandas, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2482–2486.
- [5] C. Kessler, *Non-radioactive Labeling and Detection of Biomolecules*, Springer, Heidelberg, **1992**.
- [6] Übersichtsartikel: V. W. Cornish, D. Mendel, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 677–690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 621–633.
- [7] Für neuere Entwicklungen siehe: a) Y. Hayakawa, S. Wakabayashi, H. Kato, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1691–1696; b) K. P. Stengele, W. Pfeiderer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2549–2552; c) R. Eritja, J. Robles, A. Avino, F. Albericio, E. Pedrosa, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4171–4182, zit. Lit.
- [8] Übersichtsartikel: a) H. Waldmann, M. Schelhaas, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192–2219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2057–2083; b) H. Waldmann, D. Sebastian, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 911–937.
- [9] a) H. Waldmann, E. Nägele, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2425–2428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2259–2262; b) M. Schelhaas, S. Glomsda, M. Hänslar, H.-D. Jakubke, H. Waldmann, *ibid.* **1996**, *108*, 82–85 bzw. **1996**, *35*, 106–109.
- [10] P. Braun, H. Waldmann, H. Kunz, *Bioorg. Med. Chem.* **1993**, *1*, 197–207.
- [11] T. Pohl, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1829–1832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1720–1723.
- [12] H. Waldmann, A. Heuser, S. Schulze, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8725–8729.
- [13] Übersichtsartikel: a) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2437–2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337; b) J. S. Früchtel, G. Jung, *ibid.* **1996**, *108*, 19–46 bzw. **1996**, *35*, 17–42.
- [14] In wenigen Fällen wurden enzymatische Umsetzungen (meist Glycosylierungen) an fester Phase beschrieben: a) D. T. Elmore, D. J. S. Guthrie, A. D. Wallace, S. R. E. Bates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1033–1034; b) M. Schuster, P. Wang, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1135–1136; c) R. L. Halcomb, H. Huang, C.-H. Wong, *ibid.* **1994**, *116*, 11315–11322; d) S. Köpper, *Carbohydr. Res.* **1994**, *265*, 161–166; e) M. Meldal, F.-I. Auzanneau, O. Hindsgaul, M. M. Palic, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1849–1850; f) K. Yamada, S.-I. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9493–9497.
- [15] Über die Verwendung der PhAc-Gruppe beim Entschützen von Peptiden, Kohlenhydraten und Nucleosiden siehe: a) H. Waldmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 1175–1180, zit. Lit.; b) H. Waldmann, A. Heuser, A. Reidel, *Synlett* **1994**, 65–67; c) M. A. Dineva, B. Galunsky, V. Kasche, D. D. Petkov, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 2781–2784.
- [16] F. Benseler, L. W. McLaughlin, *Synthesis* **1986**, 45–46.
- [17] W. T. Markiewicz, *J. Chem. Res. (S)* **1974**, 24–25; *J. Chem. Res. (M)* **1979**, 181–197.
- [18] Oligonucleotidsynthesen wurden nach den etablierten Protokollen mit einem DNA-Synthesizer (Applied Biosystems, Modell 394) an Controlled-pore-glass(CPG)-Kügelchen durchgeführt, an die ein DMTr-geschütztes Thymidin über einen Succinyl-Linker angeknüpft war (Schema 2). Die Phosphoramidite wurden als 0.08 M Lösung in CH<sub>2</sub>CN eingesetzt, Kupplungen wurden in Gegenwart von Tetrazol (10 min), Detritylierungen mit 3%iger Trichloressigsäure in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (75 min) durchgeführt, und für die Oxidation der Phosphite zu den Phosphaten wurde eine 3%ige Lösung von Iod in einem Wasser/Pyridin/THF-Gemisch (2/20/75) eingesetzt (10 min). Die durchschnittlichen Kupplungsausbeuten wurden durch Messung der Absorption der DMTr-Kationen bei 498 nm ermittelt, die beim Entschützen der 5'-OH-Gruppe freigesetzt wurden.
- [19] Diese Analysenmethode wurde entwickelt, da die Oligonucleotide mit PhAc-geschützten Nucleobasen nicht zweifelsfrei durch etablierte Sequenzierungstechniken analysiert werden können.
- [20] T. Pohl, H. Waldmann, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2963–2967, zit. Lit.

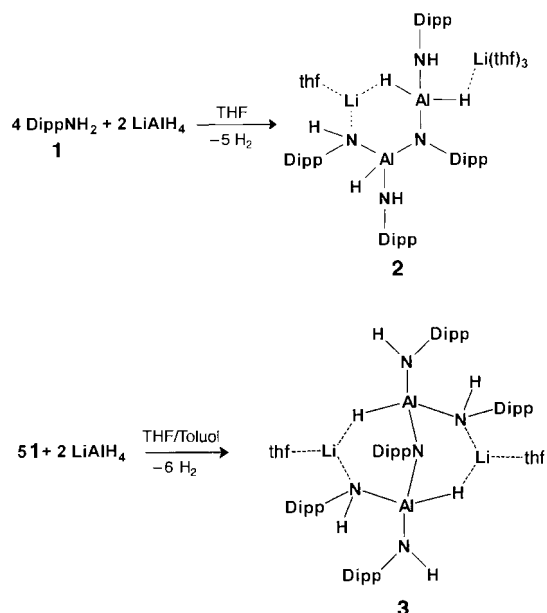
## Über die Reaktion primärer und sekundärer Amine mit LiAlH<sub>4</sub> und Na(AlHET<sub>3</sub>)\*\*

Mavis L. Montero, Helge Wessel, Herbert W. Roesky,\* Markus Teichert und Isabel Usón

Professor Rafael Usón zum 70. Geburtstag gewidmet

1988 berichteten Nöth et al. über die Reaktion sekundärer aliphatischer Amine mit LiAlH<sub>4</sub>.<sup>[1]</sup> Stalke et al. gelang es 1992, die Zwischenprodukte [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>AlH<sub>3</sub>Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>AlH<sub>2</sub>Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> zu isolieren.<sup>[2]</sup> Entsprechende Untersuchungen mit primären aromatischen Aminen sowie mit Natriumorganoaluminiumhydriden liegen bisher nicht vor. Reaktionen mit LiAlH<sub>4</sub> werden seit fast fünfzig Jahren intensiv genutzt.<sup>[3, 4]</sup> Während des letzten Jahrzehnts wurden auch Organoaluminiumhydride als Reduktionsmittel verstärkt eingesetzt, weil man mit ihnen sicher und leichter umgehen kann.<sup>[5]</sup>

Mit dem Ziel, eine Zwischenstufe der Reaktion von LiAlH<sub>4</sub> mit einem primären Amin zu isolieren, wurde LiAlH<sub>4</sub> in THF mit 2,6-Diisopropylanilin (DippNH<sub>2</sub>) **1** im Molverhältnis 1:2 und 2:5 versetzt. Unter Wasserstoffeliminierung entstanden die Verbindungen **2** bzw. **3**.



Verbindung **2**<sup>[6]</sup> enthält als zentrale Einheit einen sechsgliedrigen Al<sub>2</sub>HLiN<sub>2</sub>-Ring, wobei ein N-Atom zu einem zweifach deprotonierten,  $\mu_2$ -verbrückenden Diisopropylanilinmolekül gehört (Abb. 1). Das Aluminiumatom Al(1) trägt neben einem endständigen DippNH-Liganden zwei zusätzlich Lithiumatome koordinierende Wasserstoffatome (H(1) und H(2)). Zwei DippNH-Liganden und ein endständiges Wasserstoffatom (H(3)) vervollständigen die Koordinationssphäre von Al(2). Zusätzlich sind ein THF-Molekül an Li(1) und drei THF-Moleküle an Li(2) gebunden. Al(1) ist stark verzerrt tetraedrisch umgeben (Bindungswinkel von 102.1 bis 119.4°). Bei Al(2) ist die Verzer-

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. L. Montero, Dipl.-Chem. H. Wessel, Dipl.-Chem. M. Teichert, Dr. I. Usón  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/393373  
E-mail: hroesky@gwdg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Witco GmbH, Bergkamen (Chemikalienspenden), gefördert.