

- [17] Glucose als zentrales Templat zum Aufbau eines Mimetikums des Peptidhormons Somatostatin wurde beschrieben: R. Hirschmann, K. C. Nicolaou, S. Pietranico, E. M. Leahy, J. Salvino, B. Arison, M. A. Cichy, P. G. Spoor, W. C. Shakespear, P. A. Sprengeler, P. Hamley, A. B. Smith III, T. Reisine, K. Raynor, L. Maechler, C. Donaldson, W. Vale, R. M. Freidinger, M. R. Cascieri, C. D. Strader, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12550–12568.
- [18] Zuckerraminosäuren als nichtpeptidische Peptidmimetika sind zur Induktion bestimmter Peptidkonformationen eingesetzt worden: a) H. Kessler, R. Grattias, G. Hessler, M. Gurrath, G. Müller, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1201–1205; b) E. Graf von Roedern, E. Lohof, G. Hessler, M. Hoffmann, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10156–10167.
- [19] R. A. Engh, R. Huber, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1991**, *47*, 392–400.
- [20] W. Meyer zu Reckendorf, U. Kamprath-Scholz, E. Bischof, N. Wassiliadou-Micheli, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3397–3411.
- [21] H. P. Wessel, *J. Carbohydr. Chem.* **1988**, *7*, 263–269.

Kohlenhydrat-substituierte Triarylphosphate – eine neue Klasse von Liganden für die Zweiphasenkatalyse**

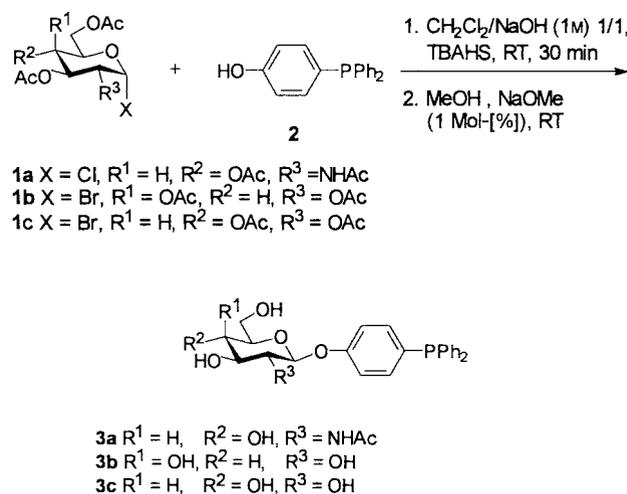
Matthias Beller,* Jürgen Gregor Elmar Krauter und Alexander Zapf

Die zwei grundlegenden Probleme der homogenen Katalyse – Katalysatorabtrennung und -rückführung – können durch die Zweiphasenkatalyse elegant gelöst werden.^[1] Dabei befindet sich der Katalysator in einer hydrophilen Phase, in der organische Produkte unlöslich sind. Zur Realisierung dieses Prinzips war die Entwicklung neuer, in hydrophilen Phasen löslicher Liganden notwendig. Die Diphenylphosphinoessigsäure^[2] und der erstmals von Kuntz hergestellte TPPTS-Ligand (TPPTS = Trinatriumsalz der 3,3',3''-Phosphantrilylbenzolsulfonsäure)^[3] standen am Anfang der Entwicklung und werden heute für die bedeutendsten industriellen Zweiphasen-Prozesse – den Shell Higher Olefin Process (SHOP)^[2] und das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren zur Hydroformylierung von Propen zu Butyraldehyd^[4] – im Tonnenmaßstab hergestellt und eingesetzt. Butadien-Telomerisation (Kuraray)^[5] und Allylsubstitution (Rhône-Poulenc)^[6] sind weitere technische Anwendungen der Zweiphasenkatalyse. Neue, derzeit im Labormaßstab entwickelte Methoden wie Aminierungen,^[7] Carbonylierungen,^[8] Hydrierungen^[9] und sogar bioorganische Anwendungen^[10] verdeutlichen die Aktualität der Zweiphasenkatalyse im Bereich der homogenen Katalyse. Um die Löslichkeit der Liganden in polaren Medien (insbesondere Wasser) zu erzielen, werden im allgemeinen ionische Gruppen (Sulfonsäure-, Carboxy-, quaternisierte Aminoalkyl/aryl-Gruppen und Phosphoniumsalze) als Substituenten in Phosphanen verwendet. Nichtionische Liganden, wie Phosphinoalkohole,^[11] Phosphane mit Polyether-Substituenten,^[12] Kronenether-substituierte Phosphane^[13] und Diphenylphosphinoalkyl-substituierte Kohlenhydrate,^[12c] sind hingegen weit weniger verbreitet. Wir stellen hier eine neue Klasse von polaren, hydrophilen Triarylphosphanen für die Zweiphasenkatalyse vor, deren hydrophiler Charakter auf einen Zuckerrest zurückzuführen ist. Es handelt sich um Aryl- β -O-Glycoside der Glucose, Galactose und des Glucosamins.

[*] Prof. Dr. M. Beller, Dipl.-Chem. J. G. E. Krauter, Dipl.-Chem. A. Zapf
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/28913473
E-mail: mbeller@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Die Autoren danken Dr. S. Bogdanovic und Dr. S. Haber (Hoechst AG) für zahlreiche Diskussionen und der Hoechst AG für Chemikalienspenden.

Die Glycosidierung von hydroxysubstituierten Triphenylphosphanen gestaltet sich äußerst schwierig;^[14] durch gängige Methoden zur homogenen Glycosidierung – sowohl mit Lewis-Säure-Katalysatoren als auch mit stöchiometrischen Mengen an Schwermetallaktivatoren – werden die gewünschten Produkte nur in unbefriedigenden Ausbeuten geliefert (2–14%). Dennoch konnten die neuen Liganden nach Optimierung der Reaktionsbedingungen einer Zweiphasen-Glycosidierung^[15,16] und anschließender Abspaltung der Acetylgruppen in befriedigenden bis guten Ausbeuten hergestellt werden (Tabelle 1). Die im Überschuß eingesetzten acetylgeschützten Halopyranosen^[17] **1** wurden mit dem Glycosidacceptor *p*-Hydroxyphenyldiphenylphosphan^[18] **2** im Zweiphasensystem Methylenchlorid/Natronlauge bei Raumtemperatur in Gegenwart des Phasentransferkatalysators Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfat (TBAHS) umgesetzt. Anschließend wurde eine Zemplén-Verseifung der Acetylgruppen durchgeführt und das Produkt chromatographisch gereinigt (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Glycosid-Triarylphosphate **3a–c**.

Tabelle 1. Ausbeuten an **3a–c** über zwei Stufen.

Verbindung	Stammzucker	Ausb. [%]
3a	Glucosamin	68
3a	Glucosamin	52 [a]
3b	Galactose	50 [a]
3c	Glucose	33

[a] Abweichend von der angegebenen Arbeitsvorschrift 1 Äquiv. **1**, 2 Äquiv. **2**, Ausbeute bezogen auf **1**.

Die besten Ausbeuten wurden mit Galactose und Glucosamin (**3a, b**) erzielt; Glucose lieferte überraschenderweise geringere Ausbeuten (33%). Wegen des Nachbargruppeneffektes der Acetylschutzgruppe wurden hochstereoselektiv die β -verknüpften Glycoside gebildet. Als Nebenprodukte entstanden hauptsächlich die jeweiligen 2-Acetoxyglucose und im Falle des Glucosamins das entsprechende Dihydrooxazol, wobei mit Glucose erwartungsgemäß^[16] am meisten Nebenprodukte gebildet wurden.

Besondere Eigenschaft von Polyglycoether-haltigen Phosphanen ist die thermoreversible Solvatation,^[11] d. h. der reversible Verlust der Hydrathülle bei Erhöhung der Temperatur und

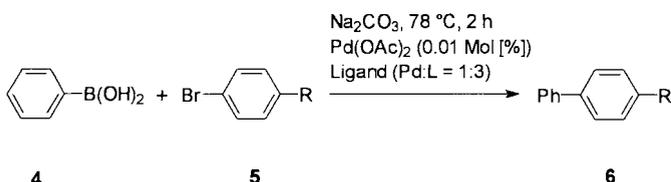
damit eine Steigerung des lipophilen Charakters. Um diesen Effekt bei der hier vorgestellten Ligandenklasse nachweisen zu können, wurde der Nernstsche Verteilungskoeffizient α exemplarisch für **3a** bei verschiedenen Temperaturen für das Zweiphasensystem Ethanol/Wasser/Di-*n*-butylether (2/1/3, v/v/v) ermittelt^[19] (Tabelle 2).

Tabelle 2. Nernstscher Verteilungskoeffizient α für **3a** bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur [°C]	α [a, b]
5	0.077
25	0.086
30	0.094
50	0.117

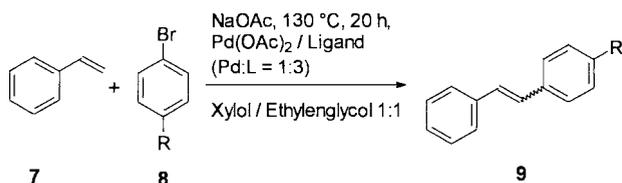
[a] Beladung (mg **3a** pro mg Lösungsmittel) der unpolaren Phase pro Beladung der polaren Phase. [b] Standardabweichung 0.001.

Bei Temperaturerhöhung steigt die Konzentration an **3a** in der Di-*n*-butyletherphase, was durch die Zunahme von α deutlich wird. Messungen mit TPPTS als Liganden lieferten keine Hinweise auf eine thermoreversible Solvatation. Damit ist die Löslichkeit von hydrophilen Katalysatoren mit **3a** als Liganden in der organischen Phase größer als die von Katalysatorsystemen mit TPPTS. So sollten mit **3a** bessere Katalysatoraktivitäten für unpolare Substrate erzielt werden. Daher wurden die Liganden **3** und TPPTS in der Heck- und der Suzuki-Reaktion getestet. In der Suzuki-Reaktion (Schema 2) wurden 4-Brom-



Schema 2. Suzuki-Kupplung im Zweiphasensystem mit TPPTS, **3a** und **3b** (R = COCH₃, Cl).

acetophenon und 1-Brom-4-chlorbenzol mit Phenylboronsäure zu den substituierten Biphenylen **6** umgesetzt. In der Zweiphasen-Heck-Reaktion (Schema 3) wurden 4-Bromacetophenon und 1-Brom-4-nitrobenzol mit Styrol zu den Stilbenen **9** umgesetzt.



Schema 3. Heck-Reaktion im Zweiphasensystem mit TPPTS, **3a** und **3b** (R = COCH₃, NO₂).

Für beide Reaktionen wurden in allen Beispielen mit **3a** und **3b** bessere Ausbeuten und höhere Katalysatoraktivitäten erzielt als mit TPPTS (Tabellen 3 und 4). Wie die Umsetzung von 1-Brom-4-nitrobenzol mit Styrol ergab, erreicht man auch mit Katalysatorkonzentrationen von 0.1 Mol-% sehr gute Ausbeuten. Die im Vergleich zu TPPTS besseren Resultate der neuen

Tabelle 3. Suzuki-Kupplungen mit TPPTS, **3a** und **3b** [a].

Nr.	R	Ligand	Ausb. an 6 [%] [b]	TON [c]
1	COCH ₃	3a	87 [d]	8700
2	COCH ₃	TPPTS	67 [d]	6700
3	COCH ₃	3b	90 [e]	9000
4	COCH ₃	TPPTS	87 [e]	8700
5	Cl	3a	56 [d]	5600
6	Cl	TPPTS	40 [d]	4000
7	Cl	3b	71 [e]	7100
8	Cl	TPPTS	44 [e]	4400

[a] 15 mmol (1.1 Äquiv.) **4**, 13.5 mmol **5**, 40.5 mmol (2.7 Äquiv.) Na₂CO₃ · 10 H₂O, 0.01 Mol-% Pd(OAc)₂, Pd:L-Verhältnis 1:3, vorheizen auf T = 60 °C, Reaktionstemperatur T = 78 °C, t = 2 h. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] TON = turnover number (Umsatzzahl): Mol(Produkt) pro Mol(Katalysator). [d] Lösungsmittelgemisch: 9 mL Ethanol, 9 mL Wasser, 18 mL Di-*n*-butylether. [e] Lösungsmittelgemisch: 12 mL Ethanol, 6 mL Wasser, 15 mL Toluol.

Tabelle 4. Heck-Reaktionen mit TPPTS, **3a** und **3b** [a].

Nr.	R	Ligand	Ausb. an 9 [%] (E:Z) [b]	Kat. [Mol-%]	TON [c]
1	COCH ₃	3a	98 (89:11)	1	98
2	COCH ₃	3b	80 (95:5)	1	80
3	COCH ₃	TPPTS	79 (92:8)	1	79
4	NO ₂	3a	85 (95:5)	0.1	850
5	NO ₂	3b	88 (95:5)	0.1	880
6	NO ₂	TPPTS	78 (94:6)	1	78

[a] 15 mmol **8**, 22.5 mmol (1.5 Äquiv.) **7**, 16.5 mmol (1.1 Äquiv.) NaOAc · 3 H₂O, Pd(OAc)₂, Pd:L-Verhältnis 1:3, 10 mL Xylol, 10 mL Ethylenglycol, T = 130 °C, t = 20 h. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] TON = Umsatzzahl: Mol(Produkt) pro Mol(Katalysator).

Kohlenhydratphosphan-Liganden können auf die höheren Katalysatorkonzentrationen in der unpolaren Phase zurückgeführt werden. Inwieweit elektronische Effekte der Substituenten am Liganden einen Einfluß haben, wird gegenwärtig untersucht.

Experimentelles

1 Äquiv. **2** und 0.5 Äquiv. TBAHS werden in CH₂Cl₂ (ca. 0.4 M Lösung) gelöst und mit dem gleichen Volumen an 1 M Natronlauge versetzt. Nach 5 min werden 5 Äquiv. **1** zugesetzt und nach 1 h mit der achtfachen Menge Essigester verdünnt. Die organische Phase wird mit 1 M Natronlauge (2 ×), mit Wasser (2 ×) und mit gesättigter Natriumchloridlösung (2 ×) gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat werden die Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Methanol aufgenommen und mit wenig 1 M Natriummethanolatlösung versetzt. Nach 30 min wird mit Methanol verdünnt und die Lösung mit saurem Ionenaustauscher (Amberlyst 15) neutralisiert. Der Ionenaustauscher wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60) gereinigt (Chloroform/Methanol/Hexan 6/1/1, v/v/v).

3a: C, H, N-Analyse ber. für C₂₆H₂₈NO₆P · 1.5 H₂O: C 61.41, H 6.14, N 2.75; gef. C 61.48, H 6.06, N 2.67; ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C): δ = 7.79 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H), 7.37 (m, 6H), 7.18 (m, 6H), 6.99 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H), 5.09 (dd, ³J(H,H) = 5.2, ³J(H,H) = 13.2 Hz, 2H), 5.00 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 1H), 4.59 (m, 1H), 3.68 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.18 (m, 1H), 1.79 (s, 3H); ¹³C-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C): δ = 169.3, 158.2, 137.2 (d, ¹J(C,P) = 11 Hz), 135.1 (d, ²J(C,P) = 21 Hz), 131.5 (d, ¹J(C,P) = 10 Hz), 132.9 (d, ²J(C,P) = 19 Hz), 128.7, 128.7 (d, ³J(C,P) = 11 Hz), 116.6 (d, ³J(C,P) = 8 Hz), 98.6, 77.2, 74.0, 70.3, 60.7, 55.4, 23.0; ³¹P-NMR (101 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C): δ = -2.7; IR (KBr): ν = 3275, 3069, 2925, 1653, 1558, 1540, 1496, 1435, 1374, 1237, 1077, 825, 743, 696 cm⁻¹.

Eingegangen am 7. Oktober 1996 [Z9620]

Stichworte: Glycoside · Heck-Reaktionen · Palladium · Phosphane · Zweiphasenkatalyse

- [1] B. Cornils, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1575.
- [2] a) W. Keim, *Chem. Ing. Techn.* **1984**, *56*, 850; b) A. Behr, W. Keim, *Arab. J. Science Eng.* **1985**, *10*, 377.
- [3] E. G. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, *17*, 570.

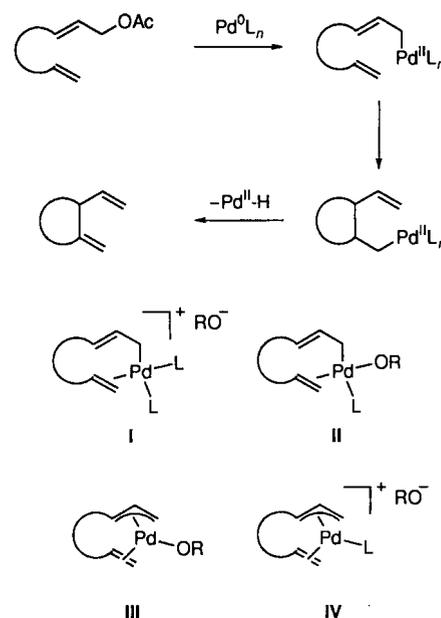
- [4] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524; b) P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 219.
- [5] Y. Tokitoh, N. Yoshimura, T. Higashi, K. Hino, M. Murasawa (Kuraray Co.), EP 436 226, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 158508z].
- [6] G. Mercier, P. Chabardes, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1509.
- [7] T. Prinz, W. Keim, B. Driefen-Hölscher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1708.
- [8] a) F. Monteil, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 45; b) L. Maat, G. Papadoginakis, R. A. Sheldon, *Chem. Comm.* **1994**, 2659.
- [9] a) H. Ding, B. E. Hanson, J. Bakos, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1645; b) D. J. Darensbourg, N. W. Stafford, F. Joo, J. H. Reibenspies, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 99.
- [10] I. T. Horvath, F. Joo, Vortrag beim NATO Advanced Research Workshop *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, Debrecen, Ungarn, 29. Aug.–1. Sept. **1994**.
- [11] J. Chatt, G. J. Leigh, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2021.
- [12] a) Y. Amrani, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 319; b) Y. Yuan-Yong, Z. Huan-Pei, Y. Bo, J. Zi-Lin, *J. Nat. Gas Chem.* **1994**, 436; c) T. N. Mitchell, K. Heesche-Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 43.
- [13] T. Okano, M. Iwahara, H. Konishi, J. Kiji, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 267.
- [14] O. Neunhoeffer, L. Lamza, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2519.
- [15] a) R. Roy, F. D. Tropper, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 2097; b) *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 817.
- [16] D. Dess, H. P. Kleine, D. V. Weinberg, R. J. Kaufmann, R. S. Sidhu, *Synthesis* **1981**, 883.
- [17] a) M. Haga, S. Tejima, *Carbohydr. Res.* **1974**, *34*, 214; b) D. Horton, *Methods Carbohydr. Chem.* **1972**, *6*, 282.
- [18] A. E. Sennear, W. Valient, J. Wirth, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2001.
- [19] Die Beladungen in den einzelnen Phasen wurden über Kalibriergeraden UV-spektroskopisch ($\lambda = 259$ nm) ermittelt.

Kationische Zwischenstufen bei der intramolekularen Insertion von Alkenen in $(\eta^3\text{-Allyl})\text{palladium(II)}$ -Komplexe**

Enrique Gómez-Bengoa, Juan Manuel Cuerva, Antonio M. Echavarren* und Gabriel Martorell

In memoriam Wolfgang Oppolzer

Die Palladium-katalysierte intramolekulare Carbocyclisierung von Allylacetaten mit Alkenen hat sich zu einer effektiven Methode zur Synthese fünf- und sechsgliedriger Ringe entwickelt.^[1, 2] Die meisten dieser Cyclisierungen laufen nur in polaren Lösungsmitteln wie HOAc in Gegenwart eines Palladium(0)-Katalysators mit PPh_3 als Ligand befriedigend ab ($T = 70\text{--}100^\circ\text{C}$).^[1–3] Oppolzer et al. vermuteten, daß die Carbopalladierung über eine pericyclische Reaktion eines $(\eta^1\text{-Allyl})\text{palladium(II)}$ -Komplexes (Palladium-en-Reaktion) ablaufen könnte (Schema 1).^[1, 2] Zwar liegt die Koordination am Metallzentrum bei den meisten Vorschlägen zum Mechanismus nicht fest, doch weist die Schlüsselzwischenstufe bei einem Überschuß an Ligand wahrscheinlich zwei Phosphan-Liganden auf (I); sie befindet sich im Gleichgewicht mit dem neutralen $(\eta^1\text{-Allyl})\text{palladium(II)}$ -Komplex II ($R = \text{Ac}$). Alternativ könnte die In-



Schema 1. Palladium-en-Reaktion mit möglichen Zwischenstufen.

sertion über die $(\eta^3\text{-Allyl})\text{palladium(II)}$ -Komplexe III oder IV ablaufen.^[4]

Für Cyclisierungen allylischer Substrate mit empfindlichen Gruppen wären mildere und/oder neutrale Reaktionsbedingungen wünschenswert. Auch bei höher substituierten allylischen Substraten sind die üblichen Reaktionsbedingungen^[5] nicht befriedigend. Daher führten wir die Cyclisierung unter stöchiometrischen Bedingungen durch. Mit geeigneten chiralen ein- oder zweizähligen Liganden sollte zudem eine asymmetrische Variante der Reaktion entwickelt werden können. Wie wir hier berichten, läuft die Reaktion über kationische Komplexe des Typs IV ab, in denen ein Phosphan-Ligand an das Palladiumatom koordiniert ist.

Die $(\eta^3\text{-Allyl})\text{palladium(II)}$ -Komplexe wurden aus den entsprechenden Allyltrifluoracetaten hergestellt.^[6, 7] So wurde das Trifluoracetat 1 mit $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{dba}$ (dba = Dibenzylidenacetone)^[8] in THF/MeCN (3/1) bei 25°C zum Komplex 2 umgesetzt (quantitative Ausbeute; Schema 2). Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der $\eta^3\text{-Allyl}$ -Kohlenstoffatome von 2 treten bei $\delta = 93.3$, 80.6 und 75.0 auf, die für das Alken bei $\delta = 115.4$ und 107.2 . Letztere Werte sind in Einklang mit denen für ein η^2 -koordiniertes Olefin (Tabelle 1).^[9–11] Die Umsetzung von 2 mit NaOAc im Überschuß (Aceton, 25°C) führte zum Komplex 3, der beim Versuch der Isolierung unter reduktiver Eliminierung das allylische Acetat 4 ergab.^[7a, 12, 13] Die Trifluoracetato-Komplexe 5 und 6 wurden durch Umsetzung von 2 mit 1 Äquiv. 1,10-Phenanthrolin (phen) (Et_2O , 25°C , 10 min, 95%)^[14] bzw. 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan (dppe) (Et_2O , 25°C , 45 min, 73%) hergestellt. Die Komplexe 7 und 8 wurden durch Reaktion von 2 mit 2 Äquiv. bzw. 1 Äquiv. PPh_3 erhalten (für 7: CDCl_3 , 25°C , nahezu quantitativer Ausbeute). Gemäß NMR-Spektren waren die Alkeneinheiten in den Komplexen 5–8 nicht koordiniert.^[15]

Der Trifluoracetato-Komplex 2 war sehr stabil und cyclisierte nicht beim Erhitzen in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ oder in CDCl_3 unter Rückfluß. Dagegen lieferte 3 beim Erhitzen auf $60\text{--}70^\circ\text{C}$ in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ oder CDCl_3 4 und metallisches Palladium. Auch die Komplexe 5–7, wahrscheinlich Vorläuferverbindungen von Komplexen des Typs I, cyclisierten nicht unter den üblichen Bedingungen (0.2–0.02 M Lösungen).^[16]

Der Komplex 8, der bei 25°C in Lösung mehrere Tage stabil ist, cyclisierte beim Erhitzen unter Rückfluß in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ oder

[*] Prof. Dr. A. M. Echavarren, Dr. E. Gómez-Bengoa, J. M. Cuerva
Departamento de Química Orgánica, Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Telefax: Int. + 341/3973966
E-mail: anton.echavarren@uam.es

Dr. G. Martorell
Departament de Química, Universitat de les Illes Balears
E-07071 Palma de Mallorca (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde durch die DGICYT (Projekt PB94-0163) gefördert.
E. G. B. und J. M. C. danken Gobierno Vasco und der Comunidad Autónoma de Madrid für Stipendien.