

Abb. 3. Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ unter Berücksichtigung nur dreifach koordinierter Kupferatome (links), einzelne Blöcke werden durch I(2)-Atome separiert und nur tetraedrisch koordinierter Kupferatome (rechts), Blick entlang [010]. Es sind Kanäle in der Struktur zu erkennen. Cu: kleine, Te: große dunkle Kugeln, S: dunkelgraue und I: hellgraue Kugeln.

Für I(2) wird eine vierfache, nahezu planare Koordination durch Kupfer im Abstand $d(\text{I}(2)\text{-Cu}) \approx 2.76 \text{ \AA}$ beobachtet. Dadurch resultieren in der Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ Kanäle, in denen man das freie Elektronenpaar der Te^{4+} -Ionen erwarten würde (Abb. 3 rechts).

Aufgrund des ausgeprägt zweidimensionalen Charakters von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ kann man diese Verbindung als Komposit aus dem bisher unbekannten Cu_2TeS_3 und CuI ansehen. Es ist lediglich eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung, $\text{Cu}_{17.6}\text{Te}_8\text{S}_{26}^{[21]} \approx 8 \times \text{Cu}_2\text{TeS}_3$, bekannt. Deren Struktur ist jedoch grundlegend verschieden und eng verwandt mit dem Tetradrit-Typ.^[22]

Es liegen bereits experimentelle Hinweise für die Existenz ähnlicher Verbindungen $(\text{CuI})_n\text{Cu}_m\text{M}^{(6-m)+}\text{S}_3$ mit M beispielsweise As, Sb, vor. Sollten diese farbigen Materialien ebenfalls azentrisch kristallisieren, so sind interessante physikalische Eigenschaften zu erwarten.

Experimentelles

Phasenreines $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ wurde durch Reaktion stöchiometrischer Mengen CuI, Cu, Te und S (CuI:Cu:Te:S = 3:2:1:3) in evakuierten Quarzampullen erhalten. Nach 7 Tagen hatten sich bei 400°C schwarz glänzende hexagonale Plättchen mit bis zu 3 mm Kantenlänge gebildet. Die Proben wurden durch Röntgen-Pulveruntersuchungen und FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich zu den charakteristischen Schwingungen des $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ions bei 330 (s) und 374 (w) cm^{-1} wurde eine sehr breite Bande im Bereich von 125 cm^{-1} beobachtet, die vermutlich Cu-I-Schwingungen zuzuordnen ist. Mit semiquantitativer energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) wurde die Zusammensetzung ausgewählter Kristalle bestimmt: Cu:I:Te:S = 0.40:0.23:0.09:0.28 (ber.: 0.417:0.250:0.083:0.250).

Eingegangen am 22. November 1996 [Z 9809]

Stichworte: Chalkogene • Festkörperstrukturen • Kupfer

- [1] W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 586, 175.
- [2] W. Milius, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 243.
- [3] W. Milius, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 1493.
- [4] F. Schnieders, P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 323.
- [5] R. Blachnik, H. Dreisbach, *J. Solid State Chem.* **1985**, 60, 115.
- [6] H. M. Haendler, D. Mootz, A. Rabenau, G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* **1974**, 10, 175.
- [7] A. Pfizner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 969.
- [8] A. Pfizner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 853.
- [9] A. Pfizner, S. Zimmerer, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 203.
- [10] A. Pfizner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1647.
- [11] A. Pfizner, E. Freudenthaler, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 199.
- [12] A. Pfizner, E. Freudenthaler, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 59.
- [13] E. Freudenthaler, A. Pfizner, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 103.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$: trigonal, Raumgruppe $P3_121$ (Nr. 152) aus Präzessionsaufnahmen und Strukturverfeinerung, $a = 7.2229(6)$, $c = 38.832(18) \text{ \AA}$, $V = 1754.5(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.237 \text{ g cm}^{-3}$. Datensammlung: 8391 Reflexe, 3418 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.091$), Raumtemperatur, ω -Scans, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, Kristallgröße $0.35 \times 0.35 \times 0.1 \text{ mm}^3$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans). Strukturlösung: Direkte Methoden ergaben die Lageparameter von I, Te, und S, Cu-Positionen aus Differenz-Fourier-Synthesen. Verfeinerung an F^2 (volle Matrix, SHELXL-93 [19]), 174 verfeinerte Parameter, $R1$ ($I > 2\sigma_I$) = 0.0535, $wR2$ (alle Reflexe) = 0.1170, $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -2.47/1.83 \text{ e \AA}^{-3}$. Aufgrund racemischer Verzweigung des Kristalls konnte die absolute Struktur nicht bestimmt werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406123 angefordert werden.
- [15] X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1890.
- [16] P. J. Jumas, M. Ribes, M. Maurin, E. Philippot, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 444.
- [17] H. Gerl, B. Eisenmann, P. Roth, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 407, 135.
- [18] E. Makovicky, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **1989**, 160, 269.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1993**.
- [20] J. K. Burdett, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1758.
- [21] M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorki, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 151.
- [22] A. Pfizner, M. Evain, V. Petricek, *Acta Crystallogr. Sect. B*, im Druck, zit. Lit.

Zwischenstufen in der intramolekularen asymmetrischen Heck-Arylierung von Dihydrofuran**

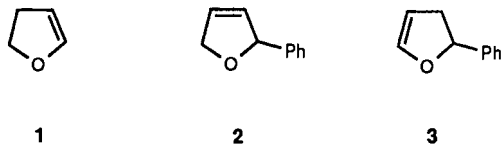
K. K. (Mimi) Hii, Timothy D. W. Claridge und John M. Brown*

Kürzlich berichteten wir über eine reaktive Alkylpalladium-Zwischenstufe bei der Arylierung von Methylacrylat durch Aryltriflate und deren Beziehung zu vorherigen und nachfolgenden Verbindungen im Katalysezyklus.^[1] Wir wandten uns daraufhin der intermolekularen asymmetrischen Heck-Reaktion zu, um Einblicke in den Mechanismus und den Ursprung der Stereoselektivität zu erhalten.^[2] Die beeindruckendsten Beispiele sind nach wie vor die Arylierung von Dihydrofuran mit den von Hayashi, Ozawa und Mitarbeitern entdeckten Pd-BINAP-

[*] D. J. M. Brown, Dr. K. K. (Mimi) Hii, Dr. T. D. W. Claridge
Dyson Perrins Laboratory
South Parks Road, Oxford OX1 3QY (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1865/275642
E-mail: john.brown@dpl.ox.ac.uk

[**] Wir danken dem EPSRC für ein Postdoktorandenstipendium für K. K. H., der Firma Johnson-Matthey für Spenden an Palladiumsalzen, Dr. H. Doucet für Untersuchungen der Enantiomerenreinheit und Dr. H. E. K. Matimba sowie Dr. R. T. Aplin für Elektrospray-MS-Untersuchungen.

Komplexen (BINAP = 2*R*,3*S*-2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl) als Katalysatoren sowie andere nahe verwandte Reaktionen.^[3] Ein Merkmal dieser Reaktionen ist nach Larock et al.^[4] die Notwendigkeit der Doppelbindungsisomerisierung zur Freisetzung des Palladiums und Rückgewinnung des Katalysators. Die Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran **1** kann zum 2,5-Dihydrofuran **2** oder – nach Doppelisomerisierung – zum 2,3-Dihydrofuran **3** führen. Eine Eigenschaft von Hayashis



asymmetrischer Synthese ist, daß das Produktverhältnis und die Enantiomerenüberschüsse von einem feinen Wechselspiel zwischen Katalysator-Vorläufer, Lösungsmittel und Base beeinflusst werden: Der *ee*-Wert für das Hauptprodukt **3** nimmt in dem Maße zu, wie die Ausbeute an **2** steigt.^[5] Mit (Diphenylphosphanyl)aryldihydrooxazolen als Liganden werden zwar hohe *ee*-Werte erzielt, aber das arylierte 2,5-Dihydrofuran ist nach wie vor das Hauptprodukt.^[6]

Gemäß früherer Arbeiten^[1] wurde der aus (*S*)-BINAP erhaltene Aryltriflat-Komplex **4a** ($\delta_p = 14.6, 34.6$; $J_{pp} = 35$ Hz, Schema 1) mit **1** in THF bei -70 bis -40 °C umgesetzt, wobei die

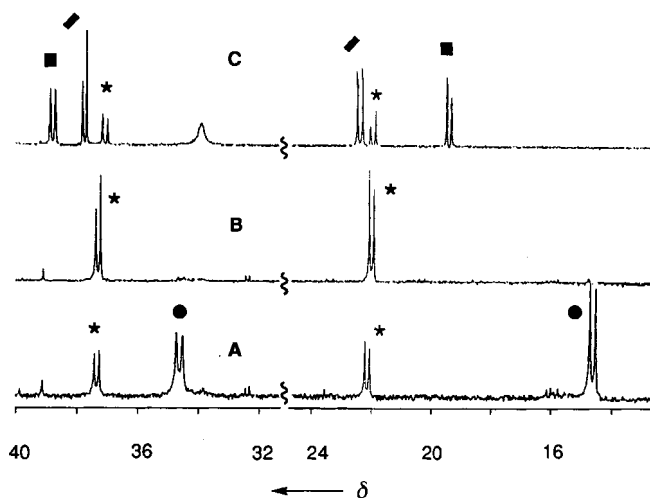
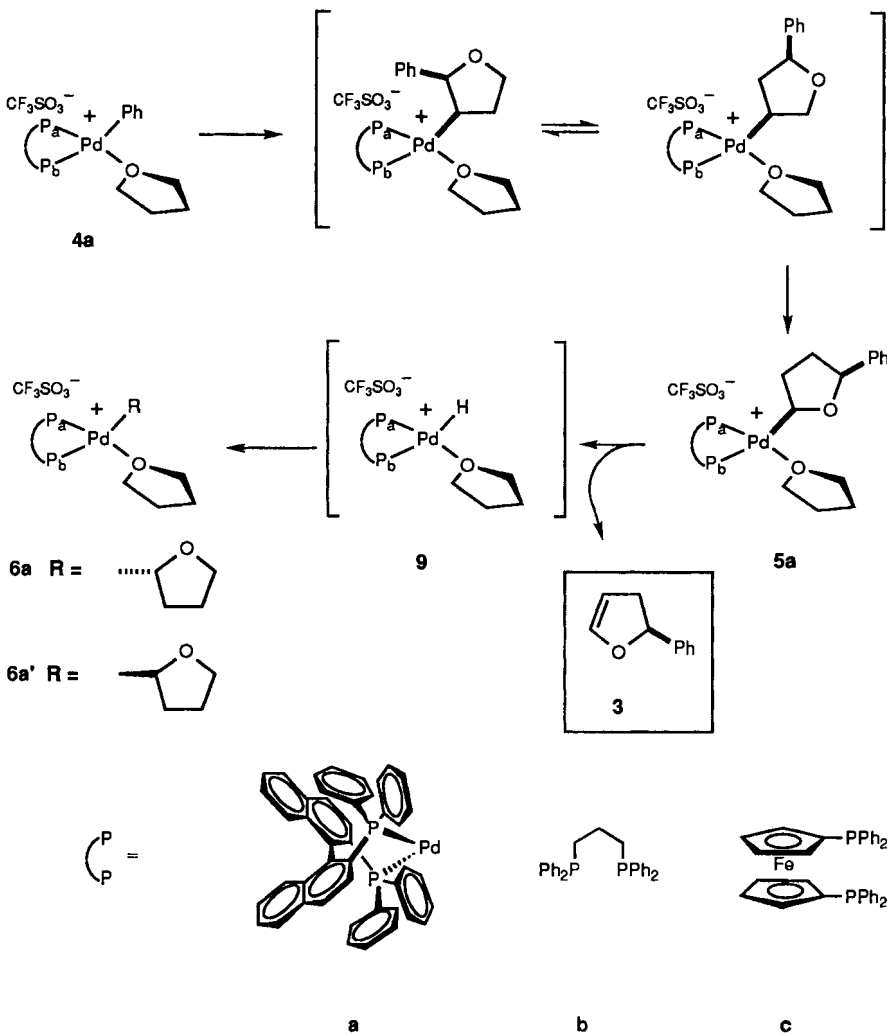


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektren, die den Verlauf der Reaktion zwischen **4a** und **1** dokumentieren; Komplex **4a** ●; Komplex **5a** *; Komplex **6a** ■; Komplex **6a'** /; A) Teilumsetzung von **4a** zu **5a** bei -50 °C; B) nach Beendigung der Bildung von **5a** bei -40 °C; C) nahezu vollständige Zersetzung von **5a** bei -30 °C unter Bildung von **6a** und **6a'**; Signal einer Verunreinigung bei ca. $\delta = 34$. In allen Fällen ist das Signal des Phosphoratoms P_1 tieffeldverschoben.

Reaktion durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie kontrolliert wurde (Abb. 1). Die einzige neugebildete Verbindung **5a** ($\delta_p = 22.5$,

37.0 , $J_{pp} = 31$ Hz) war zwar bei dieser Temperatur stabil, zersetzte sich allerdings bei -30 °C langsam zu den Komplexen **6a** ($\delta_p = 22.4, 38.7$, $J_{pp} = 34$ Hz) und **6a'** ($\delta_p = 19.4, 37.8$, $J_{pp} = 27$ Hz), die jeweils ^1H -NMR-Signale für zwei Protonen bei tiefem Feld aufweisen. Gleichzeitig wurde (*S*)-2-Phenyl-2,3-dihydrofuran **3** (91% *ee*) freigesetzt. Durch Elektrospray-Massenspektrometrie wurden **5a** als das formale Additionsprodukt von Pd-Ph an Dihydrofuran (m/z 876) und **6a**, **6a'** als Additionsprodukte von Pd-H an Dihydrofuran (m/z 800) identifiziert.

Die Struktur von **5a** wurde mit ein- und zweidimensionalen NMR-Techniken ermittelt und durch Reaktion von **4a** mit [2-*D*]-**1** bestätigt.^[7] Bei -35 °C weist das ^1H -NMR-Spektrum sechs stark aufgespaltene Multipletts auf, wobei jedes gemäß Integration einem Proton entspricht. Die Verknüpfungen der Protonen mit dem Kohlenstoffgerüst wurden sowohl durch TOCSY- als auch durch phasensensitive DQFCOSY- und HMQC-Experimente untersucht. Bemerkenswerterweise wandert Palladium von seiner ursprünglichen Position an C2 durch einen doppelt dyotropen Shift, der intramolekular auftreten muß, denn mit einem Überschuß an **1** tritt kein Austausch auf. Eine vollständige Zuordnung ist wie folgt möglich. Das ABX-Multiplett mit Zentrum bei $\delta = 5.5$ ist H5 zuzuordnen, weil es in der mit [2-*D*]-**1** hergestellten Probe fehlt, das zweite Tieffeldsignal bei $\delta = 5.3$ ist auf H2 zurückzuführen. C2 tritt im ^{13}C -



Schema 1. Zwischenstufen für die Reaktion des (*S*)-BINAP-Komplexes **4a** (ähnlich bei **b** und **c**).

erste Pd-Alkyl-Zwischenstufe **5** wurde wie üblich gebildet, aber die zweiten Zwischenstufen **6a** und **6a'** traten nicht auf. Die Base konkurriert also unter diesen Bedingungen erfolgreich mit Pd-H. Eine katalytische Reaktion (5 mol-% Pd, Me₂NC₁₀H₆NMe₂, THF, 40 °C, 140 h) mit in situ hergestelltem **4a** führte lediglich zu **3** (78 % ee), aber Pd(OAc)₂ und BINAP lieferten unter gleichen Bedingungen sowohl **3** mit 86 % ee als auch (*R*)-**2** mit 55 % ee.^[13] Gemäß dem anfänglichen ¹H-NMR-Spektrum von **5a** treten Spuren (< 5 %) anderer Zwischenverbindungen unterhalb – 40 °C auf – während oder kurz nach der Bildung von **5a**. Diese könnten aus dem weniger begünstigten (*S,R*)-Diastereomer des ursprünglichen Pd-Ph-Additionsprodukts entstehen. Der ee-Wert von **3** (91 %, stöchiometrische Bedingungen, – 40 °C) belegt die Enantioselektivität des Alken-Additionsschrittes und korreliert gut mit dem ee-Wert (78 %), der mit **4a** als Katalysator erhalten wird.

Die starke Triebkraft zur Bildung einer α -Oxoalkyl-Palladium-Zwischenstufe ermöglicht eine zweite Route für die Katalyse unter Hayashi-Ozawa-Bedingungen, bei der das andere Enantiomer begünstigt wird und eine geringere Neigung zur doppelten Isomerisierung besteht.^[14] Dies kommt in der frühen asymmetrischen Heck-Chemie bei zwei konkurrierenden katalytischen Wegen mit gegensätzlicher Enantioselektivität vor.^[15] Eine parallele Studie der einfach isomerisierenden P-N-Palladium-Katalysatoren^[6, 16] wird aufschlußreich sein.

Experimentelles

Enantiomerenüberschüsse wurden gaschromatographisch ermittelt (CHIRAL-DEX-Silica-Säule, 25 m). NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AMX500-Spektrometer aufgenommen; für ¹H: 500 MHz, inverser Gradient bei tiefen Temperaturen; für ³¹P und ¹³C: 202 MHz bzw. 125 MHz, Breitbandentkopplung; TOCSY: MLEV-17-Spin-Lock (8.3 kHz), Mischungszeit 70 ms (eingeschlossen von „Trim-Pulsen“ von 2.5 ms); Untersuchung der Through-Space-Wechselwirkungen durch modifizierte eindimensionale Gradienten-ROESY(GROESY)-Messungen, wobei Signale vom Lösungsmittel und von **1** (Überschuß) unterdrückt wurden; Signalauswahl mit 25 ms-Gaussian-180°-Pulsen unter Anwendung eines Continuous-Wave-Spin-Locks (2.6 kHz) mit einer Relaxationsverzögerung und einer Mischungszeit von 4 s bzw. 300 ms; verwendete Gradienten: 14: – 6: – 20 % der maximalen Gradientenstärke (ca. 45 G cm^{–1}).

Herstellung von Proben für In-situ-NMR-Experimente: Silbertriflat (0.006 g, 0.002 mmol) wurde zu einer stark gerührten Lösung von [(*S*)-(BINAP)Pd(Ph)(I)] (**17**) (0.020 g, 0.02 mmol) in [D₈]THF (0.5 mL) gegeben. Es wurde weitere 10 min gerührt; während dessen bildete sich ein weißer Niederschlag. Die Suspension wurde kalt zentrifugiert und die schwach farbige Flüssigkeit schnell über eine Kanüle in ein 5-mm-NMR-Röhrchen bei – 78 °C überführt, das 10 µL **1** (0.13 mmol, Überschuß) enthielt.

Eingegangen am 5. November 1996 [Z9732]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen • Heck-Reaktionen
NMR-Spektroskopie • Palladium

- [1] J. M. Brown, K. K. (Mimi) Hii, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 679–682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 657–659. Für eine neuere Arbeit, in der die verwandten Pd-Alkyl-Zwischenstufen bei der Alken-CO-Copolymerisation beschrieben werden, siehe: F. C. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4746–4764.
- [2] Für neuere Übersichtsartikel siehe: A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411; W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2–7.
- [3] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1417–1419; F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1485–1488; F. Ozawa, Y. Kobatake, T. Hayashi, *ibid.* **1993**, *34*, 2505–2508.
- [4] R. C. Larock, W. H. Gong, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 407–408; S. Hillers, O. Reiser, *Synlett* **1995**, 153–154.
- [5] F. Ozawa, A. Kubo, Y. Matsumoto, T. Hayashi, E. Nishioka, K. Yanagi, K. Moriguchi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4188–4196.
- [6] O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 218–220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 200–202; A. Pfaltz, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 189–194.
- [7] [2-D]-**1** wurde hergestellt nach einer modifizierten Methode von: F. T. Oakes, J. F. Sebastian, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4959–4961. Die als Zwischenstufe auftretende Organolithium-Verbindung wurde durch Evakuierung und Waschen mit Pentan isoliert (Vorsicht!).

- [8] J. Stonehouse, P. Adell, J. Keeler, A. J. Shaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6037–6038; P. Adell, T. Parella, F. Sanchez-Ferrando, A. Virgili, *J. Magn. Res. B* **1995**, *108*, 77–80.
- [9] H. Adams, N. A. Bailey, P. Cahill, D. Rogers, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2119–2126. Wir möchten Prof. A. Vasella (ETH, Zürich) für eine Diskussion über dieses Thema danken.
- [10] Die Methin-Protonen (H₂) der beiden diastereomeren Komplexe treten bei $\delta = 4.60$, $J_{\text{PH}} = 15.8$, $J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz und $\delta = 5.14$, $J_{\text{PH}} = 17.5$, $J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz auf.
- [11] Dynamische NMR-Spektren wurden mit dem gNMR-Paket simuliert (Ivory-soft): Cherwell Scientific, The Magdalen Centre, Oxford Science Park, Oxford OX4 4GA.
- [12] Für verwandte „fließende“ quadratisch-planare Hydride siehe: F. Cecconi, P. Innocenti, S. Midollini, S. Moneti, A. Vacca, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1129–1134; A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. B. Gleason, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2005–2009.
- [13] Mit **4a** als Katalysator und Protonenschwamm wurde ein niedrigerer Umsatz als mit Pd(dba)₂/BINAP (dba, Dibenzylidenacetone, 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on) oder Pd(OAc)₂/BINAP erzielt, aber mit 5 mol-% **4a** und NEt₃ in THF verlief die Reaktion in 21 h vollständig (100 % **3**, 75 % ee).
- [14] Der Effekt der Addition von OAc[–] wurde erforscht. Ohne andere Zusätze katalysierte **4b** die Arylierung in Gegenwart von NEt₃ oder Protonenschwamm und ergab **3** als alleiniges Produkt. Das Verhältnis der Produkte **3** zu **2** wurde kleiner mit steigenden Mengen an zugesetztem Tetra-*n*-butylammoniumacetat. Das umgekehrte Ergebnis wurde erzielt (97 % **2**), wenn das Acetat als Base in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wurde.
- [15] A. Ashimori, T. Matsuura, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6949–6951.
- [16] H. Doucet, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Hergestellt nach folgenden Vorschriften: J. M. Brown, P. J. Guiry, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 249–60.

Asymmetrische Synthese von α -Methyl- α -amino-säuren durch diastereoselektive Alkylierung optisch aktiver 6-Isopropyl-3-methyl-2,3-dihydro-6H-1,4-oxazin-2-one**

Rafael Chinchilla, Larry R. Falvello, Nuria Galindo und Carmen Nájera *

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Nicht-proteinogene Aminosäuren haben als solche außergewöhnliche pharmakologische und Konformationseigenschaften, aber auch Peptide, in die diese Aminosäuren eingebaut sind, zeigen interessante biologische Wirksamkeit. α -Methyl- α -amino-säuren bilden eine wichtige Untergruppe modifizierter Aminosäuren. Einige repräsentative Beispiele sind a) natürlich vorkommende α -Aminoisobutansäure (Aib) und (*R*)-2-Amino-2-methylbutansäure (D-Iva), Bausteine von Peptaibolen, mikrobiellen Peptidantibiotika, die Transmembran-Ionenkanäle bilden,^[1] b) (*S*)- α -Methyl-DOPA (Aldomet), ein Hemmstoff von DOPA-Decarboxylase, der ein bedeutender kommerzieller Blutdrucksenker ist,^[2] c) (*S*)- α -Methyltyrosin, das anstelle von Ty-

[*] Prof. Dr. C. Nájera, Dr. R. Chinchilla, Dipl.-Chem. N. Galindo
Departamento de Química Orgánica, Universidad de Alicante
Apartado 99, E-03080 Alicante (Spanien)
Telefax: Int. +6590 3549
E-mail: cnajera@ua.es
Prof. Dr. L. R. Falvello [*]
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencias de los Materiales de Aragón
Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza-CSIC
E-50009 Zaragoza (Spanien)

[*] Röntgenstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde vom DGICYT des spanischen Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) (PB94-1515) und der Dirección General de Enseñanza Superior (PB95-0792) unterstützt. N. G. und R. C. danken dem MEC bzw. der Universidad de Alicante für Stipendien.