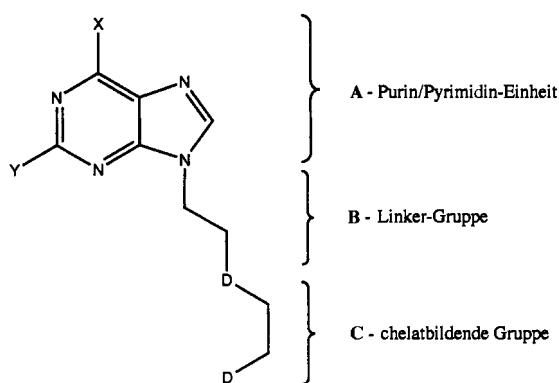


**Nachweis der gerichteten Metallierung:
eine strukturell faßbare Zwischenstufe bei
der Bildung eines neuartigen, C-gebundenen
Adeninkomplexes von Ruthenium****

Clayton Price, Mark R.J. Elsegood, William Clegg,
Nicholas H. Rees und Andrew Houlton*

Die Wechselwirkung von Metallionen mit Purin- und Pyrimidin-Nucleobasen ist ein zentrales Thema der Bioanorganischen Chemie.^[1-3] Eine Schlüsselfrage ist dabei die nach den bevorzugten Bindungsstellen der verschiedenen Basen. Inzwischen ist bekannt, daß dies die endocyclischen N⁷- und N¹-Atome der N⁹-substituierten Purine sowie das N³-Atom und die Sauerstoffdonoren der N¹-blockierten Pyrimidine^[1,2] sind. Diese Atome sind auch alle über Wasserstoffbrückenbindungen an der Bildung von Basenpaaren, -triplets und -quartetts beteiligt.

Wir beschäftigen uns mit dem Entwurf von neuartigen metallierten Nucleobasen, und unser Interesse gilt dabei besonders denen, die in der Lage sind, Basenpaare zu bilden. Solche Verbindungen könnten dann als Bausteine für den DNA-analogen Aufbau supramolekularer Strukturen dienen.^[4] Dazu haben wir das Konzept der *gerichteten Metallierung* entwickelt.^[5] Bei diesem Ansatz wird die Ribose des Nucleotids durch eine als mehrzähniger Chelatligand fungierende Gruppe ersetzt, wobei ein Nucleobase-Ligand-Konjugat entsteht (Schema 1).^[6]

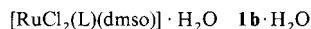
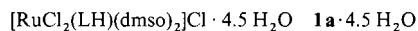


Schema 1. X und Y = NH₂, =O oder H. D = Donoratom. L = X = NH₂, Y = H; D = NH(NH₂).

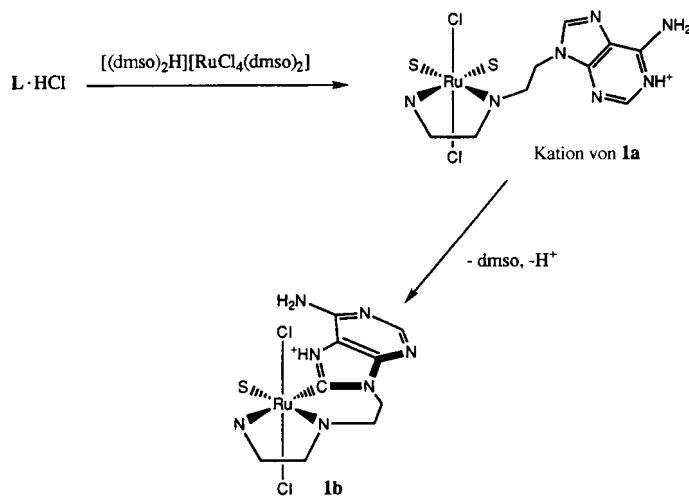
Mit dieser Methode kann jede der Komponenten A, B und C variiert werden, so daß sich eine große Zahl verschiedener Konjugate ergibt. Wir erwarten, daß durch die anfängliche Koordination an der als mehrzähniger Chelatligand fungierenden Gruppe C neuartige Metallierungsreaktionen auftreten. Die Chelatbildung schränkt die Bindungsmöglichkeiten des Metallions an die Nucleobase ein. Wir berichten hier über die Synthese und Kristallstrukturen zweier Rutheniumkomplexe des Adeninderivates L, das eine über eine Ethylgruppe an die Nucleobase gebundene Ethylendiamin-Einheit enthält (siehe Schema 1, D = NH(NH₂), X = NH₂, Y = H) als Beispiel für dieses Kon-

zept und die neuartige Chemie, die sich aus einem einzigen Exemplar eines C-gebundenen Komplexes einer Purin-Nucleobase ergeben kann.

Die Reaktion von [(dmsO)₂H][RuCl₄(dmsO)₂] (dmsO = Dimethylsulfoxid) mit L · HCl in Methanol unter Rückfluß liefert nach Reinigung durch Säulenchromatographie zwei Hauptprodukte, **1a** und **1b** (Schema 2). Die Verfolgung der



Reaktion mit UV/Vis-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie (TLC) bestätigt, daß zunächst nur **1a**, dann erst **1b**



Schema 2. Vorgeschlagenes Reaktionsschema für die Bildung von **1a** und **1b**. S = über das S-Atom gebundener dmsO-Ligand.

entsteht. Außerdem entsteht beim Erhitzen von **1a** unter Rückfluß in Methanol ebenfalls **1b**. Durch Kristallisation aus gesättigter Methanol-Lösung erhielten wir Einkristalle von **1a** (**1b** aus wässriger Lösung), an denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.^[7]

1a kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen ähnlicher Geometrie in der Elementarzelle (Abb. 1). Das Metallion ist formal Ru^{II} in oktaedrischer Umgebung mit dem Donorsatz {2Cl:2N:2S}. Das Nucleobase-Ligand-Konjugat L ist über die Ethylendiamin-Gruppe gebunden, wobei die anhängende Adenineinheit einen mittleren Winkel von ca. 65° mit der {2N:2S}-

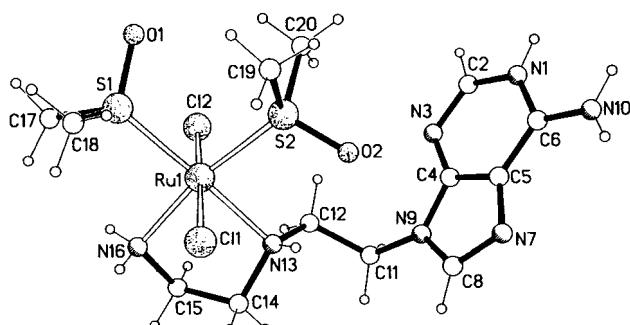


Abb. 1. Struktur des [RuCl₂(L)(dmsO)]⁺-Ions von **1a** im Kristall. Das anhängende Adenin bildet einen Winkel von 65° zur äquatorialen Koordinationsebene. Es ist nur eins der beiden unabhängigen Moleküle dargestellt. Die aus den zwei unabhängigen Molekülen gemittelten Bindungsabstände am Metall betragen: Ru-Cl 2.422(1), Ru-Cl 2.415(1), Ru-N13 2.170(4), Ru-N16 2.139(4), Ru-S1 2.229(1), Ru-S2 2.237(1) Å.

[*] Dr. A. Houlton, C. Price, Dr. M. R. J. Elsegood, Prof. W. Clegg,

Dr. N. H. Rees

Department of Chemistry

University of Newcastle upon Tyne

Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

Telefax: Int. +191/222 6929

E-Mail: andrew.houlton@newcastle.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom University of Newcastle Research Development Fund, von der Nuffield Foundation und vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert. Wir danken Johnson Matthey für eine Spende von Metallsalzen.

Koordinationsebene des Moleküls bildet. Die Adenin gruppe ist an N1 protoniert und an einer Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt.

In **1b** liegt ebenfalls ein oktaedrisch umgebenes Ru^{II}-Atom vor (Abb. 2). Aber hier ist der Donorsatz {2Cl:2N:S:C}, und L

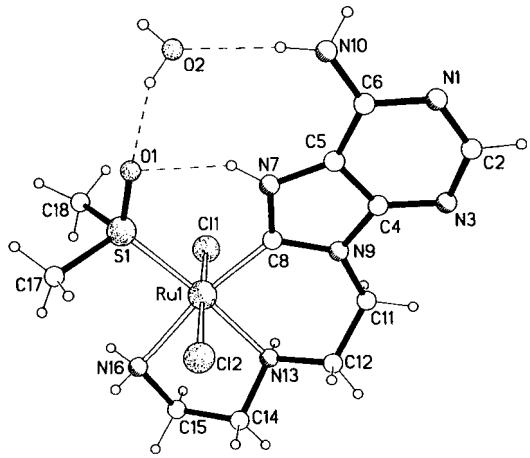


Abb. 2. Struktur von **1b**·H₂O im Kristall. Die fünf- und sechsgliedrigen Chelatringe sind hervorgehoben. Bindungslängen am Metall: Ru-Cl1 2.4181(9), Ru-Cl2 2.4209(9), Ru-S1 2.2102(9), Ru-C8 1.989(3), Ru-N16 2.208(3), Ru-N13 2.140(3).

ist dreizählig meridional über die Ethyleniamingruppe und das C⁸-Atom der Adenineinheit gebunden. Dabei bilden sich ein fünf- und ein sechsgliedriger Chelatring. Die Adenineinheit ist an N⁷ protoniert, wodurch eine Ylid-artige Struktur gebildet wird und die Ladungsneutralität des gesamten Moleküls gewahrt bleibt.

In der CCDC-Datenbank fanden wir keine Ru-C_(Adenin)-Komplexe. Eine weiter gefaßte Suche nach Purin-haltigen Rutheniumkomplexen ergab eine Vielzahl von Bindungsmöglichkeiten: einzählig an N⁷ (Ethylguanin)^[18], zweizählig an N⁷ und S⁶ (Mercaptopurin)^[19], verbrückend über N⁷ und N⁹ (Adenin)^[10] oder einzählig an C⁸ in [RuCl₂(NH₃)₃(Coffein)]Cl (Coffein).^[11] In Coffein sind nicht nur N¹, N³ und N⁷ wegen ihrer Methylierung als mögliche Bindungsstellen ausgeschlossen, sondern die N³-Methylgruppe erschwert aus sterischen Gründen auch noch den elektrophilen Angriff der großen Ruthenium-Amin-Einheit an N⁹.^[11, 12] Daher ist anzunehmen, daß in diesem Fall die C⁹-Position von Coffein die einzige Bindungsstelle für das Metall ist. Auch ist trotz der höheren Oxidationsstufe des Metalls die M-C-Bindung in [RuCl₂(NH₃)₃(Coffein)]Cl länger (2.03(1) Å) als in **1b** (1.989(3) Å). Vergleichbar mit **1b** ist auch der Imidazolium-Ylid-Komplex *trans*-[Ru(NH₃)₃CO(4,5-dimethylimidazolium)]²⁺^[13] der ähnliche Bindungsverhältnisse aufweist. Auch in diesem Fall ist die Ru-C-Bindung länger (2.128(4) Å). Wir vermuten daher, daß die Metallierung an C⁸ sowie die kurze Ru-C-Bindung eher auf die Chelateigenschaft des Liganden L als auf die Reaktivität von Adenin gegenüber Ru^{II} zurückzuführen sind.

Die hier vorgestellten Komplexe werfen ein Licht auf den Einfluß einer angehängten chelatisierenden Einheit auf die Reaktion von Nucleobasen mit Metallionen. Die Isolierung von **1a** ist ein Beleg für das Prinzip der gerichteten Metallierung, da diese Verbindung auch eine Zwischenstufe bei der Bildung von **1b** ist. **1b** wiederum ist der erste Komplex mit einer an C⁸ metallierten Adenineinheit. Er bereichert die Klasse der metallorganischen Nucleobasen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen, die sich von Biomolekülen ableiten,^[14–16] und von der bisher nur Pyrimidinverbindungen strukturell charakterisiert wurden.

Experimentelles

1a und **1b**: Eine äquimolare Mischung von L·HCl [5] und [(dmsO)₂H][*trans*-RuCl₄-(dmsO)₂]^[17] wurde 16 h in Methanol unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde unter verminderter Druck eingeengt und das Rohprodukt auf einer mit Silicagel beschickten Säule mit Methanol eluiert. Die zwei Hauptprodukte **1a** und **1b** wurden in 7 bzw. 46 % Ausbeute als oranger bzw. gelber Feststoff erhalten. **1a**: Schmp. > 250 °C. UV/Vis (H₂O): λ [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 260(8390), 300(1160); MS: *m/z* (%) 586 (100); ¹H-NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 8.20 (s, H₂), 8.23 (s, H₈), 7.28 (s, H₁₀), 4.58 (ddd, H₁₁) 4.48 (m, H_{11'}), 3.91 (m, H₁₂), 3.33 (m, H_{12'}), 4.48 (m, H₁₃), 3.13 (m, H₁₄), 2.64 (m, H_{14'}), 2.93 (m, H₁₅), 2.88 (m, H_{15'}), 4.47 (m, H₁₆), 4.38 (m, H_{16'}), 3.16, 3.19, 3.22, 3.24 (s, H_{17–H20}); ¹³C-NMR (125 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 152.4 (C₂), 155.8, 149.9, 118.6 (C_{4–C6}), 140.9 (C₈), 41.2 (C₁₁), 50.6 (C₁₂), 48.9 (C₁₄), 42.3 (C₁₅), 43.7, 44.0, 45.1, 45.7 (C_{17–C20}). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1a** erhielten wir aus einer gesättigten Methanolösung. Korrekte Elementaranalyse. – **1b**: Schmp. > 250 °C. UV/Vis (H₂O): λ [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 248(9900), 318(11400), 392(350); MS: *m/z* (%) 470(100); ¹H-NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 8.17 (s, H₂), 13.24 (s, H₇), 7.33 (s, H₁₀), 5.03 (m, H₁₁), 4.08 (ddd, H_{11'}), 3.47 (m, H₁₂), 3.36 (m, H_{12'}), 4.97 (m, H₁₃), 3.09 (m, H₁₄), 2.96 (m, H_{14'}), 3.09 (m, H₁₅), 2.65 (m, H_{15'}), 4.48 (dd, H₁₆), 3.51 (m, H_{16'}), 3.36, 3.31 (s, H₁₇, H₁₈); ¹³C-NMR (125 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 150.8 (C₂), 151.2, 146.9, 109.5 (C_{4–C6}), 204.9 (C₈), 54.4 (C₁₁), 48.7 (C₁₂), 52.3 (C₁₄), 41.2 (C₁₅), 47.5, 45.9 (C₁₇, C₁₈). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1b** erhielten wir aus wäßriger Lösung. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 28. Februar 1997 [Z 10178]

Stichworte: Adenin · Bioanorganische Chemie · N-Liganden · Nucleobasen · Ruthenium

- [1] *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 32 (Hrsg.: A. Sigel, H. Sigel), Marcel Dekker, New York, 1996.
- [2] B. Lippert, *Prog. Inorg. Chem.* **1989**, *37*, 1–97.
- [3] S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1153–1181.
- [4] *Nucleic Acids in Chemistry and Biology* (Hrsg.: G. M. Blackburn, M. J. Gait), IRL Press, Oxford, 1990.
- [5] C. Price, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2285–2286.
- [6] Metallkomplexe von Nucleobase-Ligand-Konjugaten wurden von uns und anderen Arbeitsgruppen dargestellt; jedoch ist in diesen Fällen eine Metall-Nucleobase-Bindung ausgeschlossen. Siehe zum Beispiel U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature* **1990**, 346, 339–341; J. L. Sessler, C. T. Brown, R. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 251, 135–140; E. C. Constable, R.-A. Fallahpour, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2389–2390; C. Price, M. Aslangul, C. J. Isaac, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, B. R. Horrocks, A. Houlton, *ibid.* **1996**, 4115–4120.
- [7] **1a** · 4.5 H₂O: C₁₃H₂₈Cl₃N₇O₂RuS₂ · 4.5 H₂O, M_r = 667.04, Kristallabmessungen 0.30 × 0.29 × 0.06 mm³, triklin, $P\bar{1}$, a = 12.7288(11), b = 14.7164(12), c = 16.2058(14) Å, α = 93.525(2), β = 111.256(2), γ = 110.651(2) $^\circ$, V = 2584.2(4) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.714 g cm⁻³, M_{K} (λ = 0.71073 Å), T = 160 K, μ = 1.124 mm⁻¹. 20192 (11193 unabh.) 20 < 55°, R_{int} = 0.0302). Die Daten wurden mit einem Siemens SMART-CCD-Flächendetektor gesammelt (0.3°-Schritte in ω) und die Absorptionseffekte semiempirisch korrigiert (Transmission 0.644–0.801). Die Struktur wurde mit Patterson-Synthese gelöst und mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 für alle Daten verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXTL Manual, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, 1994, Version 5). wR = $\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \sum [w(F_o^2)]^2\}^{1/2}$ = 0.1250, konventioneller R = 0.0525 für F -Werte von 8541 Reflexen mit $F^2 > 2\sigma(F^2)$, S = 1.055 für 661 Parameter. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Komplexationen, zwei Chloridionen und etwa neun Wassermoleküle, einige davon fehlgeordnet. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der H-Atome wurden für N-H verfeinert, für C-H reitend berechnet und für O-H nicht berücksichtigt. Für alle U_{iso} (H) wurde ein Reitermodell verwendet. Die Restelektronendichtemaxima und -minima waren 1.09 bzw. -0.93 e Å⁻³. **1b** · H₂O: C₁₁H₂₁Cl₂N₇O₂RuS₂ · H₂O, M_r = 489.39, Kristallabmessungen 0.22 × 0.17 × 0.04 mm³, monoklin $P2_1/c$, a = 9.2067(6), b = 17.1639(11), c = 12.0162(8) Å, β = 105.421(2) $^\circ$, V = 1830.5(2) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.776 g cm⁻³, μ = 1.283 mm⁻¹; 11279 (4148 unabh.) 20 < 55°, R_{int} = 0.0356 data, Transmission: 0.815–0.962. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. wR = 0.991, R = 0.382 (3295 F -Werte), S = 1.117 für 232 Parameter. Die Koordinaten der H-Atome an N7, N10 und O2 wurden frei verfeinert, alle anderen reitend. Die kristallographischen Daten (außer Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100265“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-Mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [8] W. S. Sheldrick, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *168*, 93–100; P. M. Van Vliet, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1934–1939.

- [9] W. S. Sheldrick, H. S. Hagen-Eckhard, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 15–21.
- [10] R. Cini, A. Cinquantini, M. Sabat, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3903–3908; R. Cini, R. Bozzi, A. Karaulov, M. B. Hursthouse, A. M. Calafat, L. G. Marzilli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 899–901.
- [11] H. J. Krentzien, M. J. Clarke, H. Taube, *Bioinorg. Chem.* **1975**, *4*, 143–151.
- [12] M. J. Clarke, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1397–1403.
- [13] R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor, Jr., H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381–392.
- [14] H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 258–260.
- [15] M. Hopp, A. Erxleben, I. Rombeck, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 397–403.
- [16] F. Zamora, M. Sabat, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4858–4864.
- [17] E. Alessio, G. Balducci, M. Calligaris, G. Costa, W. M. Attia, G. Mestroni, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 609–618.

Setzt man statt der Alkene Alkine als Reaktionspartner für die Cycloaddition ein, so erhält man Cyclobutanderivate als stabile Produkte: Die photochemische [2+2]-Cycloaddition mit Acetylen führt zum Addukt **2**; die thermische Addition von *ortho*-Dehydrobenzol liefert das [2+2]-Addukt **3**. Die denkbare elektrocyclische Ringöffnung des Cyclobutenringes konnte weder in **2** noch in **3** spektroskopisch beobachtet werden.^[6] Die symmetrieerlaubte konrotatorische Ringöffnung wird vermutlich durch das starre Molekülgerüst verhindert.^[7] Die Ringöffnung müsste daher über eine Diradikalzwischenstufe verlaufen. Nach Dichtefunktionalrechnungen^[8, 9] auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau^[10, 11] ist sie, im Gegensatz zum ersten Augenschein, auch thermodynamisch nicht begünstigt. Das hypothetische Produkt **4** ist 0.3 kcal mol⁻¹ instabiler als **2**. Geringe Konzentrationen an **4** im Gleichgewicht mit **2** können allerdings nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden; sie liegen aber

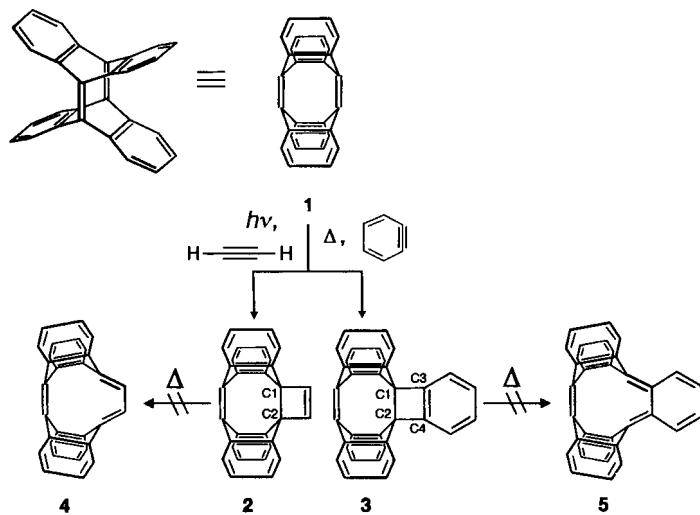
[2+2]-Cycloaddukte von Tetradehydrodianthracen: experimenteller und theoretischer Nachweis außergewöhnlich langer C-C-Einfachbindungen**

Stefan Kammermeier, Peter G. Jones und
Rainer Herges*

Professor George A. Olah zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Länge von C-C-Einfachbindungen in organischen Molekülen kann durch mehrere Faktoren erhöht werden. Neben sterischer Abstoßung zwischen sperrigen Substituenten tragen zu außergewöhnlich langen C-C-Einfachbindungen vor allem hohe Spannungsenergien in polycyclischen Systemen und Wechselwirkungen über die Bindungen (Through-bond-Wechselwirkungen) bei. Ein eindrucksvolles Beispiel extrem langer C-C-Bindungen (1.710–1.724 Å), bei dem mehrere dieser Faktoren zusammenspielen, wurde vor kurzem von Toda, Tanaka, Stein und Goldberg publiziert.^[1] Andere klassische Beispiele aus dem Bereich der reinen Kohlenwasserstoffe sind Anthracendimere und verwandte Verbindungen, deren zentrale C-C-Einfachbindungen in der Regel die Länge von 1.60 Å überschreiten.^[2] Wir zeigen hier durch experimentelle und theoretische Untersuchungen an zwei Verbindungen, wie sich durch Kombination von weiteren Strukturelementen die Länge einer C-C-Einfachbindung in einem reinen Kohlenwasserstoff auf über 1.70 Å erhöhen lässt.

Ausgangspunkt unserer Versuche war das hochgespannte und reaktive Tetradehydrodianthracen **1**.^[3] In photochemischen [2+2]-Cycloadditionen reagiert **1** mit einer Reihe von Alkenen und mit Benzol zu Cyclobutanderivaten, die sofort [2+2]-Cycloreversion im Sinne einer Metathese eingehen.^[4] Auch eine dimerisierende Metathese zu einem röhrenförmigen Kohlenwasserstoff ist möglich.^[5] Triebkraft für die Cycloreversion ist die hohe Spannungsenergie, die durch die zweite noch vorhandene Brückenkopfdoppelbindung im Grundgerüst induziert wird.



außerhalb der spektroskopischen Nachweisgrenzen. Die beiden bei der Ringöffnung gebildeten Doppelbindungen wären erheblich gegeneinander verdrillt (Diederwinkel C2-C1-C3-C4 20°). In der hypothetischen Struktur **5** kommt als energetisch ungünstiger Faktor zusätzlich noch die Aufhebung der Aromatizität des Benzolringes hinzu. **5** konnte entsprechend auf dem DFT-Niveau nicht als stationäre Struktur gefunden werden und entspricht vermutlich keinem Minimum auf der Energiehyperfläche.^[1, 2]

An beiden Cycloaddukten wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.^[1, 3] Die Länge der zentralen C-C-Einfachbindung beträgt im Acetylen-Additionsprodukt **2** 1.677(3) Å (Abb. 1). In **3** ist sie mit 1.713(2) Å noch größer (Abb. 1). Die weiteren Bindungslängen und -winkel im Vierring weisen weder bei **2** noch bei **3** Besonderheiten auf. Dies gilt auch für den anellierten Benzolring in **3**. Weder die Temperaturfaktoren noch die Molekülpackung zeigen Anomalien, die systematische Änderungen in den Bindungslängen andeuten könnten.

Vereinfacht kann man die außergewöhnlich langen C-C-Einfachbindungen mit dem Zusammenwirken dreier Faktoren erklären:

1. der Through-bond-Wechselwirkung ($\pi\text{-}\sigma^*$) der vier Benzoringe mit der C-C-Einfachbindung,
2. der Spannung, die durch die stark pyramidalisierte gegenüberliegende Doppelbindung induziert wird, und
3. der Ringspannung, hervorgerufen durch den Cyclobuten- bzw. Benzocyclobutenring.

[*] Prof. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. S. Kammermeier
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 0531/391-5266
E-mail: r.herges@tu-bs.de

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für S. K.) gefördert.