

- [16] a) J. Mattay, *Synthesis* **1989**, 233–252; b) J. Mattay, M. Vondenhof, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 159, 219–255; c) A. Albini, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 2985–2993; d) J. Mattay, A. Heidbreder, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1973–1976; e) A. G. Griesbeck, O. Sadlek, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1996**, 545–549; f) J. Mattay, J. Gersdorf, H. Leismann, S. Steenken, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 240–241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 249–250; g) J. Mattay, J. Gersdorf, K. Buchkremer, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 307–318.
- [17] a) J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 849–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 825–845; b) J. Mattay, F. Müller, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 99–117.
- [18] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259–271.
- [19] a) J. Mattay, J. Gersdorf, H. Görner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1203–1209; b) D. R. Arnold, R. W. R. Humphreys, *ibid.* **1979**, 101, 2743–2744.
- [20] S. G. Mairanovskii, I. E. Valashek, G. I. Samokhvalov, *Elektrokhimiya* **1967**, 3, 611.
- [21] J. W. Sease, F. G. Burton, S. L. Nickol, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2595–2598.

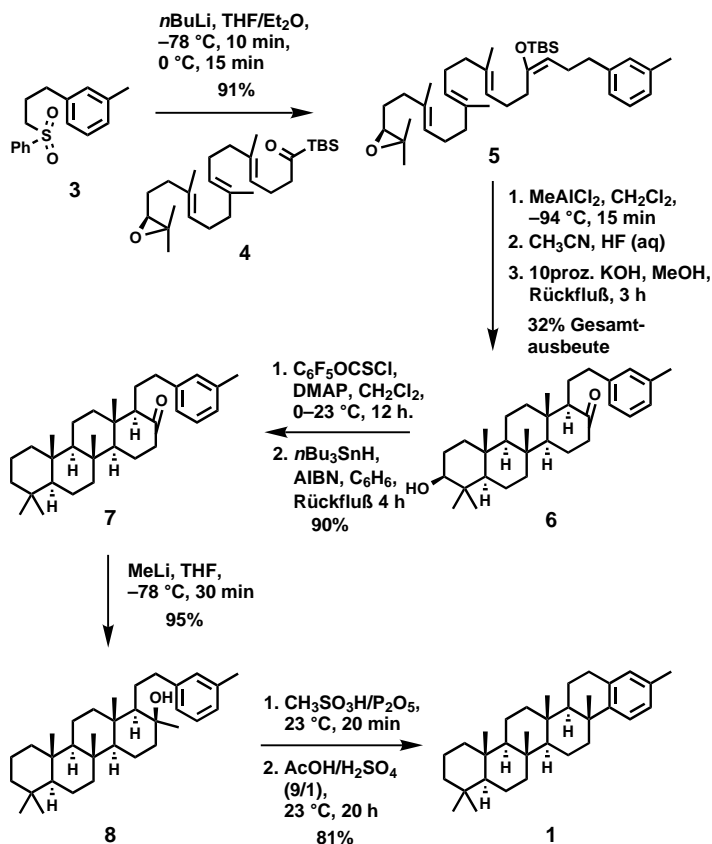
Außergewöhnlich einfache enantioselektive Synthesen von chiralen hexa- und tetracyclischen Polyprenoiden sedimentären Ursprungs**

Elias James Corey,* Guanglin Luo und Linus Shouzhong Lin

Vor wenigen Jahren wurde die Isolierung einer Gruppe von vier neuartigen, chiralen polycyclischen Kohlenwasserstoffen aus dem aus dem Eozän stammenden Messel-Schiefer (Deutschland) beschrieben, die die Überreste einer alten Familie von Cyclopolyprenoiden zu sein scheinen.^[1] Diese Gruppe umfaßt die hexacyclischen und tetracyclischen Kohlenwasserstoffe **1** und **2** sowie ihr pentacyclisches Analogon. Darüber hinaus treten in anderen Sedimenten die hepta- und octacyclischen Homologen von **1** und **2** in geringen Mengen auf, wie durch GC-MS-Untersuchungen festgestellt wurde.^[1] Wir berichten hier über die ersten, relativ kurzen Synthesen von **1** und **2**, in denen zahlreiche, erst kürzlich eingeführte Synthesemethoden zum Einsatz kommen, insbesondere die regio- und enantioselektive katalytische Dihydroxylierung von Polyprenolestern,^[2–4] die stereospezifische Zwei-Komponenten-Synthese von tri- und tetrasubstituierten Olefinen^[3–5] und die stereoselektive, Lewis-Säure-katalysierte Polycyclisierung chiraler, mehrfach ungesättigter Oxirane.^[3, 4, 6, 7]

Die Synthese des Benzoperhydropicins **1** ist in Schema 1 dargestellt. Die α -Deprotonierung des Sulfons **3** mit *n*BuLi lieferte das entsprechende α -Lithioderivat, das nach Umsetzung mit dem chiralen Acylsilan **4**^[4] stereospezifisch das Kupplungsprodukt **5** bildete; diese Reaktion verläuft über die

folgenden Schritte: 1) Addition an die Carbonylgruppe, 2) Brook-Umlagerung und 3) β -Eliminierung von Benzolsulfonat.^[4] Besonders bemerkenswert sind die Effizienz und



Schema 1. Synthese von **1**. TBS = *t*BuMe₂Si, DMAP = 4-Dimethylamino-pyridin, AIBN = 2,2'-Azobisisobutyronitril.

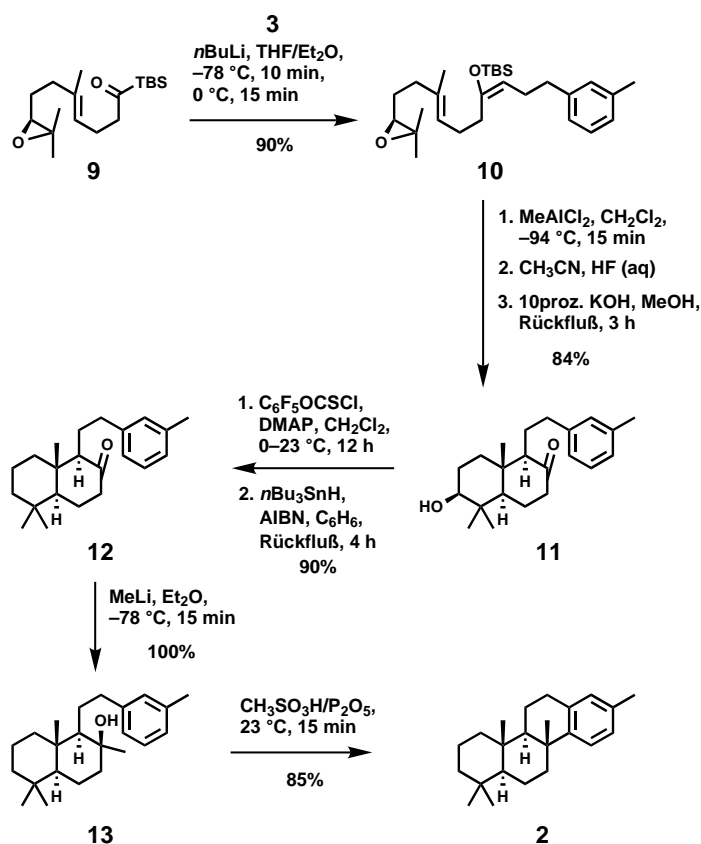
Leistungsfähigkeit dieser Fragmentkupplung. Die stereoselektive Tetracyclisierung des Epoxytetraens **5** wurde mit Methylaluminiumdichlorid in CH₂Cl₂ bei –94 °C durchgeführt und lieferte nach schrittweiser Umsetzung des Rohprodukts mit HF in H₂O/CH₃CN (zur Desilylierung der 3-Hydroxygruppe) und 10% KOH in MeOH (zur $\alpha \rightarrow \beta$ -Äquilibrierung der 3-Methylphenylethyl-Seitenkette) das Hydroxyketon **6** als einziges nachweisbares pentacyclisches Produkt. Die Barton-McCombie-Deoxygenierung am C(3)-Atom von **6**^[8] führte zu **7** und die anschließende Reaktion mit Methylolithium zum tertiären Alkohol **8**. Die Umsetzung von **8** mit der Eaton-Säure CH₃SO₃H/P₂O₅ (10/1)^[9] lieferte ein Gemisch aus **1** und durch Dehydratisierung von **8** gebildeten olefinischen Produkten. Das Gemisch wurde daher mit H₂SO₄/HOAc versetzt, so daß die olefinischen Verbindungen cyclisierten und **1** in guter Ausbeute erhalten wurde. Durch Vergleich der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, der IR- und Massenspektren, der Drehwerte und der Dünnschichtchromatographie-*R_f*-Werte mit zwei unterschiedlichen Eluenten wurde festgestellt, daß es sich bei dem synthetisch erhaltenen **1** und der Verbindung natürlichen Ursprungs um die gleichen Substanzen handelte.^[1, 10]

Die enantioselektive Totalsynthese des Hydrochrysens **2** wurde ausgehend von dem Sulfon **3** und dem Acylsilan **9**^[11]

[*] Prof. E. J. Corey, Dr. G. Luo, Dr. L. S. Lin
Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)
Fax: (+1) 617-495-0376
E-mail: corey@chemistry.harvard.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der National Science Foundation gefördert.

analog zu der des hexacyclischen Homologen **1** durchgeführt (Schema 2). Es wurden durchgehend sehr gute Ausbeuten erzielt, so daß **2** auf bemerkenswert direktem Weg in einer Gesamtausbeute von 58% erhalten wurde. Die physikali-



Schema 2. Synthese von **2**.

schen Eigenschaften von **2** waren in Einklang mit den in Lit.^[1] beschriebenen.

Die kurzen, effizienten Synthesen von **1** und **2** sowie die bereits beschriebenen Synthesen von Dammarendiol II^[3] und Scalarendiol^[4] belegen eindeutig die Effektivität der zugrundeliegenden Strategie und Synthesemethoden in der enantioselektiven Synthese vieler polycyclischer Polyprenole einschließlich der natürlichen Vorstufen der Schiefer-Verbindungen **1** und **2**.

Experimentelles

5: Eine Lösung des Sulfons **3** (168.6 mg, 0.614 mmol) in 2.8 mL THF wurde bei -78 °C tropfenweise mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 0.385 mL, 0.614 mmol) versetzt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde 5 min bei -78 °C gerührt und anschließend über eine Kanüle tropfenweise zu einer Lösung des Acylsilans **4** (183 mg, 0.41 mmol) in 2.8 mL Diethylether gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei -78 °C gerührt. Danach ließ man sie auf 0 °C erwärmen und rührte 15 min. Die Mischung wurde mit gesättigter, wäßriger NH₄Cl-Lösung versetzt und anschließend mit Hexan extrahiert (3 × 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und im Vakuum eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (Silicagel, Hexan/Et₂O/Et₃N, 100/10/1) wurde das Enolsilan **5** (216 mg, 91%) als farbloses Öl erhalten: $[\alpha]_D^{25} = -4.39$ ($c = 1.48$ in C₆H₆); IR (Film): $\tilde{\nu} = 2955$,

2929, 2921, 1666, 1462, 1454, 1252, 1140, 839 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.16$ – 6.90 (4H, m), 5.31 – 5.20 (3H, m), 4.72 (1H, t, $J = 5.7$ Hz), 2.59 – 1.99 (21H, m), 2.17 (3H, s), 1.63 (3H, s), 1.57 (3H, s), 1.53 (3H, s), 1.14 (3H, s), 1.09 (3H, s), 0.98 (9H, s), 0.13 (6H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = 152.1$, 142.2 , 137.7 , 135.4 , 134.9 , 134.3 , 129.8 , 128.5 , 126.8 , 126.0 , 125.1 , 124.9 , 124.4 , 106.5 , 63.4 , 57.3 , 40.2 , 40.1 , 37.5 , 36.9 , 32.0 , 29.6 , 28.0 , 27.13 , 27.08 , 26.1 , 26.0 , 25.0 , 21.5 , 18.9 , 18.3 , 16.2 , 16.12 , 16.07 , -4.3 .

6: Eine Lösung von **5** (214 mg, 0.37 mmol) in 90 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ wurde bei -95 °C mit einer gekühlten Lösung von MeAlCl₂ (1 M in Hexan, 0.45 mL, 0.45 mmol) in 20 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ (-95 °C) über eine Kanüle versetzt, wobei man die Lösung an der Gefäßwand hinunterlaufen ließ. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei -95 °C gerührt und anschließend bei -95 °C hydrolysiert, indem man nacheinander Et₃N (1.6 mL) und MeOH/H₂O (4/1, 1.6 mL), wiederum an der Gefäßwand entlang, zugab. Die Mischung wurde in eine halbgesättigte wäßrige NH₄Cl-Lösung (40 mL) gegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige mit Diethylether extrahiert (2 × 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und im Vakuum eingeeengt. Die diastereomeren α - und β -Seitenkettenisomere wurden chromatographisch getrennt und zur Desilylierung jeweils 1.5 h mit wäßriger HF-Lösung (48%) in CH₃CN bei 23 °C umgesetzt. Das α -Isomer wurde in 10proz. KOH in MeOH gelöst und in einer Argonatmosphäre 3 h unter Rückfluß erhitzt, um zum thermodynamisch stabileren β -Diastereomer **6** zu gelangen. Nach Chromatographie an Silicagel wurde reines **6** (55 mg, 32%) als farbloses Öl erhalten: $[\alpha]_D^{25} = +15.38$ ($c = 1.45$ in CHCl₃); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3456$, 2938 , 2855 , 1708 , 1451 , 1389 , 1028 , 909 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.20$ – 6.92 (4H, m), 3.20 (1H, dd, $J = 4.8$, 11.6 Hz), 2.70 – 2.60 (1H, m), 2.48 – 1.00 (23H, m), 2.32 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.82 (3H, s), 0.77 (3H, s), 0.70 (3H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 212.2$, 142.6 , 137.9 , 129.3 , 128.2 , 126.5 , 125.4 , 78.9 , 63.6 , 60.8 , 59.2 , 55.4 , 43.0 , 42.5 , 42.1 , 40.6 , 38.9 , 38.3 , 38.1 , 35.1 , 28.0 , 27.4 , 23.9 , 23.0 , 21.4 , 18.0 , 17.8 , 17.3 , 16.3 , 15.5 , 15.2 , 14.2 ; HR-MS (CI): ber. für [C₃₂H₄₈O₂+NH₄]⁺: 482.3998, gef.: 482.4004.

1: Zu frisch destilliertem CH₃SO₃H (0.18 mL) wurden unter Argon 29 mg P₂O₅ auf einmal gegeben, und die Mischung wurde 2 h bei 23 °C gerührt, bis eine homogene Lösung erhalten wurde. Der Alkohol **8** (4.9 mg, 10.5 μ mol) wurde in 0.1 mL (+0.1 mL zum Nachspülen) Diethylether gelöst und tropfenweise über eine Kanüle zum Säuregemisch gegeben. Die gebildete trübe Mischung wurde 15 min bei 23 °C gerührt; nach dieser Zeit war der Umsatz laut Dünnschichtchromatogramm vollständig, und es trat nur ein Fleck auf, der auf sehr unpolare Produkte hindeutete. Nach Zugabe von zerkleinertem Eis wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert (3 × 10 mL). Die organische Phase wurde mit Wasser, wäßriger NaHCO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und im Vakuum eingeeengt. Da laut ¹H-NMR-Analyse neben dem gewünschten Produkt **1** (30%) zwei olefinische Produkte (70%) vorlagen, wurde das Gemisch in 0.9 mL CH₃COOH und 0.1 mL konzentrierter H₂SO₄ suspendiert 20 h bei 23 °C gerührt. Die saure Mischung wurde anschließend mit Wasser verdünnt und mit CH₂Cl₂ (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und im Vakuum eingeeengt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts ließ nun auf ein homogenes Endprodukt schließen. Dieses wurde aus CH₂Cl₂/MeOH umkristallisiert, und man erhielt reines **1** (3.8 mg, 81%) in Form sehr feiner, dünner Plättchen: $[\alpha]_D^{25} = -35.38$ ($c = 0.26$ in CHCl₃) (Lit.^[1] $[\alpha]_D^{25} = -38$ ($c = 0.37$ in CHCl₃)); Schmp. 268–270 °C (Lit.^[1] Schmp. 268–269 °C); IR (Film): $\tilde{\nu} = 2942$, 2924 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.10$ (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 6.81 (1H, s), 2.85 (1H, dd, $J = 6.5$, 16.5 Hz), 2.76 (1H, dd, $J = 7.1$, 11.4 Hz), 2.35 (1H, dt, $J = 3.2$, 12.4 Hz), 2.23 (3H, s), 1.90 – 1.00 (23H, m), 1.14 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.83 (6H, s), 0.80 (3H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 147.90$, 135.34 , 134.65 , 129.51 , 126.74 , 124.80 , 61.58 , 61.50 , 56.88 , 56.24 , 42.50 , 42.11 , 42.08 , 41.14 , 40.13 , 38.10 , 38.07 , 38.06 , 37.81 , 33.53 , 33.38 , 31.22 , 26.23 , 21.45 , 20.81 , 19.06 , 18.70 , 18.27 , 18.20 , 17.57 (zwei Peaks in CDCl₃: 17.52 , 17.49), 17.43 , 16.29 ; HR-MS (EI): ber. für [C₃₃H₅₀]⁺: 446.3913, gef.: 446.3921. Alle Daten waren mit denen einer authentischen Probe des Naturstoffs in Einklang. Im Dünnschichtchromatogramm eluierte die synthetisch hergestellte Verbindung zusammen mit dem authentischen Naturstoff: $R_f = 0.41$ (Hexan), 0.67 (Benzol/Pentan, 1/10).

Eingegangen am 17. November 1997 [Z11164]

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Cyclisierungen • Olefinierungen • Polycyclen • Polyprenoide

- [1] P. Schaeffer, J. Poinot, V. Hauke, P. Adam, P. Wehrung, J.-M. Trendel, P. Albrecht, D. Dessort, J. Connan, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1166.
 [2] E. J. Corey, M. C. Noe, S. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8741.
 [3] E. J. Corey, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8765.
 [4] E. J. Corey, G. Luo, L. S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9927.
 [5] E. J. Corey, S. Lin, G. Luo, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5771.
 [6] E. J. Corey, J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8873.
 [7] E. J. Corey, J. Lee, D. R. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9149.
 [8] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 1574.
 [9] P. E. Eaton, G. R. Carlson, J. T. Lee, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4071.
 [10] Wir danken Dr. Pierre Albrecht (Université Louis Pasteur, Strasbourg) für eine authentische Probe von **1**.
 [11] Hergestellt aus (6S)-6,7-Oxidogeranyl bromid, wie es für die Farnesyl^[3] und Geranylgeranylhomologen^[4] beschrieben wurde.

Neuartige verzerrte pentagonal-pyramidale Koordination von anionischen Oxodiperoxo-Molybdän- und -Wolfram-Komplexen**

Jean-Yves Piquemal, Sabine Halut und Jean-Marie Brégeault*

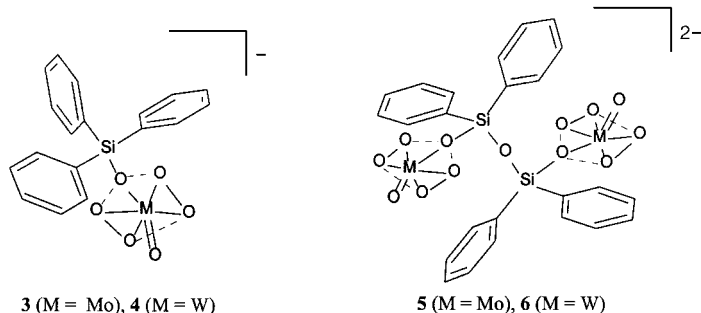
Gegenwärtig existiert großes Interesse an der Herstellung neuer Polyoxoperoxo-Metallate für die homogene Katalyse^[1] und heterogene Systeme,^[2] um die Chemie der Oberflächen-spezies und die Art der katalytisch aktiven Stellen von Übergangsmetall-enthaltenden Molekularsieben und anderen Materialien zu verstehen. Bei unseren Untersuchungen zu Oxidationen mit mesoporenen Materialien,^[1m] die als Katalysatoren und/oder Katalysatorträger von Interesse sein können,^[3] interessierten wir uns auch dafür, inwieweit anionische oder neutrale Oxoperoxo-Komplexe denen, die aus Siliciumdioxid und/oder Tonerde hergestellt werden können, ähneln oder sich von diesen unterscheiden. Aus Untersuchungen über Systeme aus wässrigen $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - sowie $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ -Lösungen und Siliciumdioxid ist bekannt, daß die Mo^{VI} -Aufnahme durch SiO_2 bei $\text{pH} \geq 2$ recht gering ist und bei $\text{pH} \leq 2$ infolge der Bildung von $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ -Ionen, die teilweise in die Lösung desorbieren, etwas höher ist.^[4] Ferner wechselwirken Siliciumdioxid (spezifische BET-Oberfläche:

$263 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und Molybdän- (oder Wolfram-) Oxoperoxo-Spezies in wässrigem saurem Medium miteinander unter Bildung von Oberflächen-Peroxo-Spezies mit charakteristischen IR-Banden $\tilde{\nu}_{\text{O-O}}$ bei 870 cm^{-1} (für $\tilde{\nu}_{\text{O-O}}$ wird ein Bereich von $845 - 885 \text{ cm}^{-1}$ erwartet).^[1] Diese Befunde lassen darauf schließen, daß es möglich sein sollte, Oxoperoxo-heterosiloxane unter Einbeziehung der verschiedenen Funktionalitäten an der Siliciumdioxid-Oberfläche, d.h. freier, geminaler Silanole und vicinaler Silanole aus Siloxan-Brücken, zu synthetisieren.

Es wurde über zahlreiche erfolglose Versuche berichtet, Heterosiloxane von Molybdän oder Wolfram durch konventionelle Methoden zu synthetisieren.^[5] Verbindungen, die jedoch Mo-O-Si-Einheiten enthalten, können durch die Reaktion von Natriumtriphenylsilanolat mit dem Dimethylformamid-Komplex von $[\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ erhalten werden.^[6] Was die Silandiole betrifft, so konnte das achtegliedrige Metallasiloxan $[(t\text{Bu})_2\text{SiO}_2\text{Mo}(\text{=O})_2]_2$, das als Modell für auf Siliciumdioxid-Oberflächen fixierte Metalloxide betrachtet werden kann, durch Roesky et al. isoliert werden.^[7] Durch Verwendung des Dilithiumsalzes $[\text{LiOSi}(t\text{Bu})_2]_2\text{O}$ und MoO_2Cl_2 wurde das 12gliedrige cyclische Molybdän(vi)-Siloxan $[\text{MoO}_2(\text{OSi}(t\text{Bu})_2\text{OSi}(t\text{Bu})_2\text{O})]_2$ hergestellt.^[8] Die beiden Molybdänzentren sind über zwei Disilanolateinheiten verbrückt.

Diphenylsilandiol $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ und 1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan-1,3-diol $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})]_2\text{O}$ tendieren in Reaktionen mit Metallderivaten zur Selbstkondensation; dagegen reagiert Tris(neopentyl)nitridomolybdän(vi) mit Ph_3SiOH oder $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})]_2\text{O}$ bei 60°C zu Imidotris(neopentyl)-Komplexen.^[9] Kürzlich wurden zwei anionische Polyoxoperoxo-Spezies, $[\text{PPh}_4][\text{Ph}_2\text{SiO}_2\{\text{MoO}_2(\mu\text{-O})_2(\text{O}_2)_2\}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), in hohen Ausbeuten durch einfache Reaktion von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{MO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit PPh_4Cl erhalten.^[10] Diese Spezies wurden als Modelle für neutrale $\{\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{O}_2)_2\}$ -Einheiten vorgeschlagen, die über geminale Silanolgruppen auf der Siliciumdioxid-Oberfläche fixiert wurden. So können Organosilanole als Modelle für auf Siliciumdioxid-Trägern gebundene Metall-Oxoperoxo-Spezies verwendet werden; die neuartigen anionischen Spezies sollten durch einfache Reaktionen an den verschiedenen Silanolgruppen von Siliciumdioxid-Materialien synthetisiert werden können.

Die Reaktionen von Triphenylsilanol Ph_3SiOH **1** und 1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan-1,3-diol **2** mit $[\text{MO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) in wässrigem H_2O_2 führten zu den einkernigen anionischen Diperoxo-Spezies **3** und **4** bzw. zu den zweikernigen Komplexen **5** und **6** in guten bis quantitativen



[*] Prof. Dr. J.-M. Brégeault, J.-Y. Piquemal
 Systèmes Interfaciaux à l'Echelle Nanométrique
 ESA 7069 CNRS, Département de Chimie
 Université Pierre et Marie Curie
 Tour 54, case 196, 4 place Jussieu, F-75252 Paris cedex 05 (Frankreich)
 E-mail: bregeaul@ccr.jussieu.fr

Dr. S. Halut
 Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition
 URA 419 CNRS, Département de Chimie
 Université Pierre et Marie Curie
 bât. 74, case 42, 4 place Jussieu, F-75252 Paris cedex 05 (Frankreich)

[**] Wir danken Dr. J. S. Lomas für hilfreiche Diskussionen.