

ren, in denen Zinkatome an die Stickstoffatome gebunden sind, siehe: b) S. Z. Haider, K. M. A. Malik, M. B. Hursthouse, S. Das, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 1147; c) U. Hartmann, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4676.

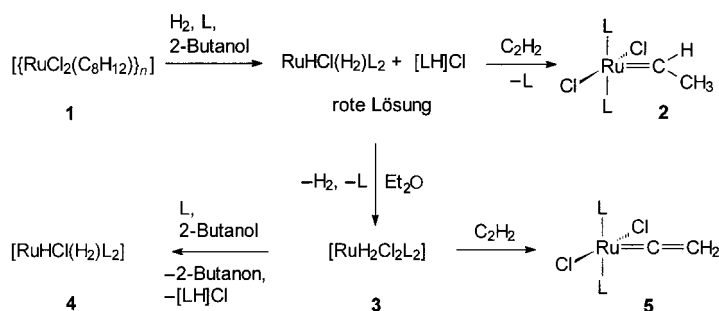
- [15] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Zn}^{2+}(\text{bipy})(2-2\text{H})^2-]$: Einkristalle wurden aus einer CHCl_3 -Lösung bei -25°C erhalten. $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Cl}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}$, $M = 1290.27$, Kristallabmessungen: $0.3 \times 0.3 \times 1.2$ mm, $a = 20.8189(6)$, $b = 16.6984(5)$, $c = 15.6761(3)$ Å, $\beta = 100.2910(10)^\circ$, $V = 5362.0(2)$ Å³, $\rho = 1.598$ g cm⁻³, $\mu = 1.470$ mm⁻¹, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, empirische Absorptionskorrektur, Siemens Dreikreisdiffraktometer mit Mo-Strahlungsquelle ($\text{MoK}\alpha = 0.71073$ Å) und einem Flächendetektor, $T = 198$ K, 9873 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), davon 3493 unabhängig, 2458 beobachtet Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.101$ $wR = 0.271$ (gegen $|F^2|$), Restelektronendichte = 1.57 e Å⁻³, verwendete Programme: SHELXS-86, SHELXL-93. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-100967“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Zn(1)-N(1) 1.942(8); Zn(1)-N(8) 2.047(8); S(1)-N(1) 1.569(7); S(1)-O(1) 1.461(8); S(1)-O(2) 1.446(8); N(1)-Zn(1)-N(1A) 85.8(4); N(8)-Zn(1)-N(8A) 80.0(5); N(1)-Zn(1)-N(8) 124.8(3); N(1)-Zn(1)-N(8A) 123.4(3); Zn(1)-N(1)-S(1) 119.8(4); Diederwinkel ($^\circ$): C(4)-S(1)-N(1)-Zn(1) 119.0(10); S(1)-C(4)-C(5)-C(6) -161(2).

RuCl₃, P(C₆H₁₁)₃, 1-Alkine, Mg, H₂ und H₂O: Komponenten einer effizienten Eintopfsynthese von Ru-Olefinmetathese-Katalysatoren**

Justin Wolf, Wolfram Stürer, Claus Grünwald, Helmut Werner,* Peter Schwab und Michael Schulz

Carbenrutheniumkomplexe des Typs $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2]$ sind äußerst wirkungsvolle Katalysatoren für die Olefinmetathese. Ihren einzigartigen Eigenschaften, z.B. der Toleranz gegenüber Luftsauerstoff und funktionellen Gruppen, ist es zu verdanken, daß sie seit ihrer Entdeckung durch Grubbs und Mitarbeiter in immer stärkerem Maß in der organischen Synthese verwendet werden.^[1] Der immens gestiegene Bedarf und die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für diese Katalysatoren hat zwangsläufig zur Suche nach alternativen

Synthesewegen geführt, bei denen im Unterschied zur ursprünglichen Herstellungsmethode auf den Einsatz schwierig zu erhaltener oder in der Handhabung problematischer Carbenvorstufen wie Diphenylcyclopropen oder Diazoalkane verzichtet werden kann.^[2] Diesem Anspruch wird eine von uns entwickelte Synthese gerecht, die von Hydridorutheniumkomplexen und 1-Alkinen ausgeht.^[3] Wir erhielten bei der Reaktion von $[\{\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})\}_n]$ **1** mit H₂ und PiPr_3 in 2-Butanol bei 80°C eine rote Lösung, die mit Acetylen bei 25°C zum Carbenkomplex $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ **2** reagiert. Nach Aufarbeitung der roten Lösung mit Diethylether erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute (bezogen auf **1**) die Dihydridoruthenium(IV)-Verbindung **3**, deren Umsetzung mit Acetylen allerdings nicht den Carbenkomplex **2**, sondern den Vinylidenkomplex **5** liefert (Schema 1).^[3, 4]



Schema 1. L = PiPr_3 .

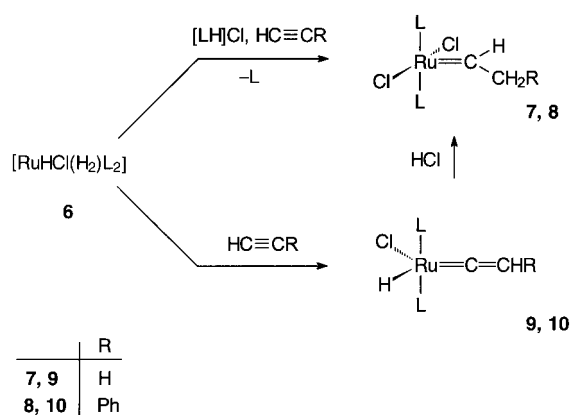
Bei unseren Bemühungen, den Mechanismus der Bildung von **2** und **5** aufzuklären, haben wir jetzt eine einfache und sehr effiziente Eintopfsynthese für die hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität begehrten Carbenkomplexe $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2]$ (Cy = Cyclohexyl) entwickelt. Am Anfang stand dabei die Erkenntnis, daß die aus **1** und H₂/ PiPr_3 primär entstehende, rote Lösung neben $[\text{HPiPr}_3]\text{Cl}$ den Monohydrido(dihydrogen)-Komplex **4**^[5] enthält und daß sowohl die Umsetzung zu **2** als auch ihre Überführung in **3** Chloridionen und eine Protonenquelle erfordern. Außerdem war der Befund wichtig, daß **3** in 2-Butanol auch ohne Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur rasch zu **4** reagiert. Das hierfür erforderliche Äquivalent H₂ wird durch Dehydrierung des sekundären Alkohols geliefert.

Da die zu **4** analoge Tricyclohexylphosphan-Verbindung **6** (Schema 2) leichter als **4** herzustellen und analysenrein zu isolieren ist,^[5] haben wir sie für die weiteren mechanistischen Untersuchungen verwendet. Ähnlich wie **4** reagiert **6** in Gegenwart eines Äquivalents $[\text{HPCy}_3]\text{Cl}$ mit Acetylen und Phenylacetylen zu den Carbenkomplexen **7**^[2d] bzw. **8**, wobei die Ausbeuten nahezu quantitativ sind. Ohne das Phosphoniumsalz entstehen dagegen die Hydrido(vinyliden)-Komplexe **9** und **10**. Diese zersetzen sich in Benzol oder CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden und sind damit weniger stabil als die ebenfalls von uns hergestellten Triisopropylphosphan-Komplexe $[\text{RuHCl}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$.^[4] Analoge Komplexe mit PtBu_3Me als Phosphanligand wurden kürzlich von Caulton et al. beschrieben.^[6]

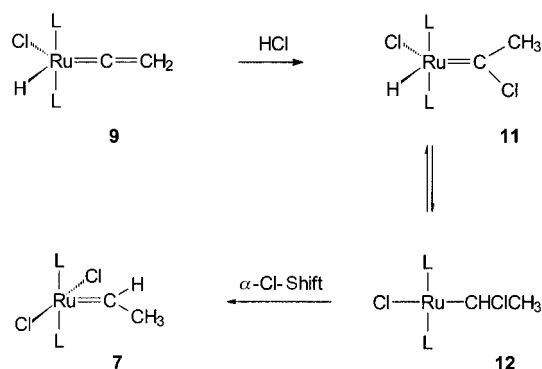
Erwartungsgemäß reagieren **9** und **10** mit $[\text{HPCy}_3]\text{Cl}$ zu den Carbenkomplexen **7** bzw. **8**, wobei als Protonenquelle auch

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. J. Wolf, Dipl.-Chem. W. Stürer, Dipl.-Chem. Claus Grünwald
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-888-4605
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de
Dr. P. Schwab, Dr. M. Schulz
BASF Aktiengesellschaft, Ammoniaklaboratorium
D-67056 Ludwigshafen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und von der BASF AG gefördert. W. Stürer dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

Schema 2. $\text{L} = \text{PCy}_3$.

HCl (in Benzol) verwendet werden kann. Bezüglich des Mechanismus dieser Reaktion nehmen wir an, daß HCl zuerst die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Vinylidenliganden angreift und aus der so entstehenden Zwischenstufe **11** (Schema 3) durch Carben-

Schema 3. $\text{L} = \text{PCy}_3$.

insertion in die $\text{Ru}-\text{H}$ -Bindung die 14-Valenzelektronen-Spezies **12** entsteht. Solche α -Chloralkylverbindungen werden auch von Grubbs et al. als Intermediate bei der Synthese von $[\text{RuCl}_2(\text{=CHCH}_2\text{R})(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) aus **6** und Vinylchloriden $\text{RCH}=\text{CHCl}$ postuliert.^[7] In Einklang mit dem von uns diskutierten Mechanismus ist die Reaktion von **9** mit DCl , die ausschließlich zum ^2H -NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisierten Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{=CHCH}_2\text{D})(\text{PCy}_3)_2]$ [**D**₁]**7** führt.

Da für die Umwandlung von **9** und **10** in die Carbenkomplexe **7** bzw. **8** die schwache Säure $[\text{HPCy}_3]\text{Cl}$ als HCl -Quelle bereits ausreicht, haben wir untersucht, ob der erste Schritt der Reaktion ein nucleophiler Angriff des Chloridions am α -C-Atom des Vinylidenliganden oder am Metallzentrum ist. Dazu haben wir **9** in THF mit $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]\text{Cl}$ ([PPN] Cl) oder MgCl_2 umgesetzt. Während im ersten Fall keine Reaktion eintritt, wird im zweiten Fall eine geringe Menge an **7** gebildet. Daß dies auf den Restgehalt an Wasser in MgCl_2 zurückzuführen ist, wird dadurch deutlich, daß bei Zugabe einiger Tropfen H_2O zur Reaktionsmischung innerhalb weniger Sekunden quantitativ der Carbenkomplex **7** entsteht. Die Umsetzung von **9** mit [PPN] Cl und H_2O ist wesentlich langsamer und erst nach ca. 5 h beendet. Die aktive Rolle von

MgCl_2 bei der Bildung von **7** wird auch dadurch dokumentiert, daß in Gegenwart von MgCl_2 , aber nicht von [PPN] Cl statt H_2O ebenso Acetylen als Protonenquelle verwendet werden kann.

Die aufgrund dieser Befunde naheliegende Schlußfolgerung, daß aus **6**, Acetylen, MgCl_2 und H_2O der Carbenkomplex **7** (über die Zwischenstufe **9**) entsteht, hat zur Entwicklung einer einfachen Eintopfsynthese von **7** geführt.^[8] Dazu wird käufliches $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von PCy_3 und unter H_2 bei 60 – 85°C in THF durch $\text{Mg}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ zu **6** reduziert. Die Aktivierung des Magnesiums durch 1,2-Dichlorethan dient hierbei nicht nur der Beschleunigung der Reduktion, sondern auch der Erhöhung der Konzentration an MgCl_2 . Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf -40°C wird Acetylen eingeleitet (2 Äquiv.) und Wasser in geringem Überschuß zugegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich dann der Carbenkomplex **7**, der aus dem nach Verdampfen des Solvens verbleibenden Rückstand durch Extraktion mit Pentan in 75 % Ausbeute isoliert wird. Auf ähnliche Weise, wiederum in einer Eintopfsynthese, ist auch **8** erhältlich. Hierbei ist bemerkenswert, daß unter den angegebenen Bedingungen der intermediär entstehende Komplex **6** mit Phenylacetylen unter Verdrängung von H_2 reagiert und daher im Unterschied zur Herstellung von **7** nur ein Äquivalent des Alkins erforderlich ist.

Die hier vorgestellte Methode ist bis jetzt zweifellos die einfachste, die zu den katalytisch aktiven Carbenruthenium(II)-Verbindungen $[\text{RuCl}_2(\text{=CHCH}_2\text{R})(\text{PCy}_3)_2]$ führt. Sie ist auch insofern vorteilhaft, als sie teure oder nicht leicht zugängliche Reagentien wie $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$,^[2] $[\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})]$ ^[9] oder $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ ^[5, 10] vermeidet und als Carbenvorläufer 1-Alkine statt Cyclopropenen, Diazoalkanen, Vinylchloriden oder Propargylchloriden verwendet. Die Komplexe **7** und **8**, die sich in ihrer Katalyseaktivität kaum vom bisher am häufigsten eingesetzten Katalysator $[\text{RuCl}_2(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ unterscheiden, können nun in größeren Mengen hergestellt werden. Die Verwendung von 1-Alkinen ermöglicht auch die Synthese anderer Carbenkomplexe wie $[\text{RuCl}(\text{X})(\text{=CHCH}_2\text{R})(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{CN}$), deren Katalyseaktivität wir zur Zeit untersuchen.^[11]

Experimentelles

7: 2 g (82.3 mmol) Mg werden in 100 mL THF mit 2 mL (25.3 mmol) 1,2-Dichlorethan aktiviert, dann werden 9 g (32.1 mmol) Tricyclohexylphosphan und 2 g (7.65 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nacheinander zugegeben. In H_2 -Atmosphäre erwärmt man die Mischung unter starkem Rühren 2 h auf 65°C und weitere 2 h auf 85°C . Es entsteht eine rote Lösung, aus der ein orangefarbener Feststoff ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird auf -40°C gekühlt, und mit einer Gasbürette werden 380 mL (ca. 15.8 mmol) Acetylen unter Rühren in die Lösung geleitet. Nach 5 min Rühren bei -40°C gibt man 0.5 mL (27.8 mmol) H_2O hinzu und erwärmt auf Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der feste Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit 250 mL Pentan 12 h extrahiert. Der ausgefallene, rosafarbene Feststoff wird abfiltriert, mit 20 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.37 g (75 %). Spektroskopische Daten siehe Lit.^[2d]

8: Analog wie für **7** beschrieben, ausgehend von 0.5 g (1.91 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 25 mL THF, 0.5 g (20.6 mmol) Mg , 0.5 mL $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ und 2.31 g (8.2 mmol) PCy_3 . Nach der Reduktion wird das Reaktionsgemisch auf -40°C gekühlt und tropfenweise mit 0.22 mL (1.91 mmol) Phenylacetylen versetzt, wobei eine heftige Gasentwicklung eintritt. Nach 20 min Rühren

bei -40°C werden bei ca. 0°C 0.13 mL (7.2 mmol) H_2O zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 10 min gerührt, anschließend das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 60 mL Toluol extrahiert. Der Extrakt wird zur Trockene gebracht, der verbleibende, purpurfarbene Feststoff nacheinander viermal mit 10 mL Pentan sowie zweimal mit 40 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.21 g (76 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.40$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 5$ Hz, 1H, CHCH_2Ph), 7.30–7.12 (m, 5H, Ph-H), 3.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5$ Hz, 2H, CHCH_2Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 316.5$ (t, $^2J(\text{C,P}) = 7$ Hz, CHCH_2Ph), 138.9, 128.3, 128.2, 126.3 (je s, C-Ph), 64.5 (s, CHCH_2Ph); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.6$ (s).

9: In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 102 mg (0.146 mmol) **6** in CH_2Cl_2 wird unter Rühren ca. 30 s Acetylen eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der verbleibende, braune Feststoff mit 5 mL kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 99 mg (94 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.70$ (d, $^3J(\text{P,H}) = 3$ Hz, 2H, RuCCH_2), -16.17 (t, $^2J(\text{P,H}) = 18$ Hz, 1H, RuH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 326.2$ (t, $^2J(\text{P,C}) = 15$ Hz, RuCCH_2), 86.6 (t, $^3J(\text{P,C}) = 4$ Hz, RuCCH_2); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 41.5$ (s).

10: Eine Lösung von 96 mg (0.137 mmol) **6** in 10 mL CH_2Cl_2 wird bei -78°C mit 28.0 μL (0.274 mmol) PhC_2H versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird im Vakuum eingeeengt und durch Zugabe von Pentan ein grüner Feststoff ausgefällt, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 80 mg (73 %). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.41$ (brs, RuCCHPh), -12.88 (t, $^2J(\text{P,H}) = 17$ Hz, 1H, RuH); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 41.3$ (s).

Eingegangen am 23. Dezember 1997 [Z11289]

Stichwörter: Alkine • Carbenkomplexe • Metathese • Ruthenium • Vinylidenkomplexe

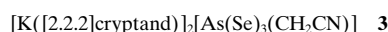
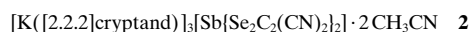
- [1] Übersichtsartikel: M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2036–2055; A. S. K. Hashmi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 195–199.
- [2] a) S. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974–3975; b) G. C. Fu, S. Nguyen, R. H. Grubbs, *ibid.* **1993**, 115, 9856–9857; c) S. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *ibid.* **1993**, 115, 9858–9859; d) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039–2041; e) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100–110; f) D. M. Lynn, S. Kanaoka, R. H. Grubbs, *ibid.* **1996**, 118, 784–790.
- [3] C. Grünwald, O. Gevert, J. Wolf, P. González-Herrero, H. Werner, *Organometallics* **1996**, 15, 1960–1962.
- [4] C. Grünwald, Dissertation, Universität Würzburg, **1998**.
- [5] M. L. Christ, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Organometallics* **1994**, 13, 3800–3804.
- [6] M. Oliván, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **1997**, 16, 2227–2229.
- [7] T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, 16, 3867–3869.
- [8] J. Wolf, W. Stüer, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz (BASF AG), OZ 0050/48279, **1997**.
- [9] T. R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, 16, 4001–4003.
- [10] M. Oliván, K. G. Caulton, *Chem. Commun.* **1997**, 1733–1734.
- [11] W. Stüer, unveröffentlichte Ergebnisse.

$[\text{Ag}\{\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}(\text{Se}_6)]^{3-}$, $[\text{Sb}\{\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]^{3-}$ und $[\text{As}(\text{Se})_3(\text{CH}_2\text{CN})]^{2-}$: einfache Bildung des Maleonitrildiselenolat(mns)-Liganden $[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]^{2-}$

Donna M. Smith, Thomas E. Albrecht-Schmitt und James A. Ibers*

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Zwar gibt es eine Reihe von Mitteilungen^[1, 2] über Komplexe mit dem Maleonitrildithiolat(mnt)-Liganden, doch ist $[\text{Ni}\{\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]^{2-}$ der einzige bekannte Komplex, der den Se-analogen Maleonitrildiselenolat-Liganden (mns) enthält.^[3] Dessen Synthese verläuft über mehrere Stufen, bei denen schwer herstell- und handhabbare Reagentien wie CSe_2 und Dicyanacetylen benötigt werden.^[3] Wir berichten hier über die einfache Synthese der Komplexe **1** und **2**, die den mns-



Liganden enthalten, sowie über die Synthese von **3**, die Hinweise auf den Mechanismus der Bildung von **1** und **2** liefern könnte.

Wir erhielten **1** durch Umsetzen von $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ mit AgBF_4 und $[\text{K}([2.2.2]\text{cryptand})]_2[\text{Se}_n]$ ($n = 3, 5, 6$) in flüssigem Ammoniak und anschließende Extraktion des Rückstands mit CH_3CN ($\text{cod} = (\text{Z}, \text{Z})$ -1,5-Cyclooctadien). Im Anion von **1** (Abb. 1) wird das Ag^+ -Ion von einem $[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]^{2-}$ -Chelatliganden und einem $\eta^1\text{-Se}_6^{2-}$ -Liganden gebunden; es ist also verzerrt trigonal-planar koordiniert. Die Längen der Ag-Se-Bindungen sind mit 2.524(4)–2.579(4) Å im erwarteten Bereich.^[4] Ungewöhnlich ist die η^1 -Koordinat-

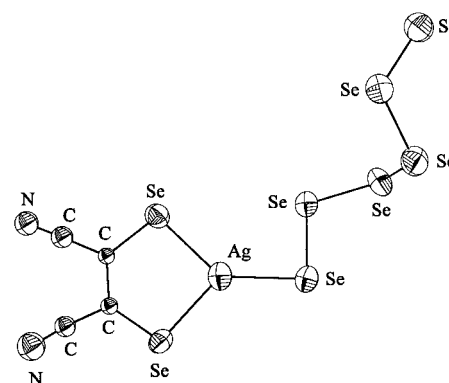


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (in allen Abbildungen).

[*] Prof. J. A. Ibers, D. M. Smith, T. E. Albrecht-Schmitt
Department of Chemistry, Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Fax: (+1) 847-491-2976
E-mail: ibers@chem.nwu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation durch Stipendien unterstützt (Förder-Nr. CHE 95-31232 und DMR 91-14934).