

Synthese von G2-g<sup>2</sup>(24OH); allgemeine Vorschrift für die Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton: G1.5-g<sup>2</sup>(24OH) (0.90 g, 0.05 mmol) wurde über MgSO<sub>4</sub> in warmem THF getrocknet und die Lösung in einen trockenen Kolben filtriert. Unter Luftausschluß wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Wasserfreies Toluol (2 mL) wurde zugesetzt und ebenfalls im Vakuum entfernt, um Spuren von H<sub>2</sub>O zu beseitigen. Dieser Prozeß wurde dreimal wiederholt. In einer Stickstoffatmosphäre wurde der Initiator in 2 mL wasserfreiem Toluol gelöst.  $\epsilon$ -Caprolacton (2.89 g, 25.3 mmol) wurde zugesetzt und die Temperatur auf 110°C erhöht, bevor eine katalytische Menge an Sn(Oct)<sub>2</sub> zugegeben wurde. Das Verhältnis von Katalysator zu Initiator betrug 1:400. Man ließ 24 h unter Röhren polymerisieren, nahm in THF auf und füllte das farblose, kristalline Produkt aus kaltem MeOH. Ausbeute: 3.7 g (98%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.30 – 1.42 (m, poly; CH<sub>2</sub>), 1.55 – 1.69 (m, poly; CH<sub>2</sub>), 2.26 – 2.32 (t, poly; CH<sub>2</sub>O), 3.60 – 3.65 (t, 18H; CH<sub>2</sub>OH), 4.01 – 4.07 (t, poly; CH<sub>2</sub>CO), 4.33 (s, 12H; CCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>), 6.88 – 7.24 (m, 12H; Ph); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.74, 24.50, 25.45, 28.27, 32.20, 34.03, 46.69, 51.58, 62.38, 64.05, 65.07, 120.67, 129.64, 146.22, 148.60, 171.37, 172.78, 173.65.

Eingegangen am 23. März,  
veränderte Fassung am 29. Juni 1998 [Z11629]

**Stichwörter:** Dendrimere • Polymere • Polymerisationen

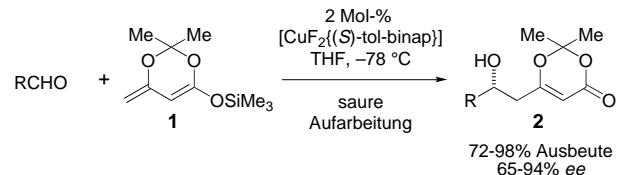
- [1] a) G. Reiss, G. Hurtrez, P. Bahadur in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (Hrsg.: J. I. Korschwitz), Wiley, New York, 1985; b) E. L. Thomas, D. M. Anderson, C. S. Henkee, D. Hoffman, *Nature* **1988**, 334, 598; c) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 525; d) F. S. Bates, *Science* **1991**, 251, 898.
- [2] a) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, R. Martin, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117; b) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003; c) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7368; d) J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, 263, 1710; e) J. F. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, 266, 1226.
- [3] a) Y. H. Kim, O. W. Webster, *Polym. Prepr.* **1988**, 29, 310; b) Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* **1992**, 25, 5561; c) C. Hawker, S. R. J. Turner, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4583; d) M. Johansson, E. Malmström, A. Hult, *J. Polym. Sci.* **1993**, 31, 619; e) J. M. J. Fréchet, M. Henmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M. Leduc, R. B. Grubbs, *Science* **1995**, 269, 1080; f) K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, A. Kulfan, M. Podwika, *Macromolecules* **1997**, 30, 5192.
- [4] a) J. M. Warakomski, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1000; b) J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowski, M. van der Zwan, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **1993**, 26, 4324.
- [5] a) I. Gitsov, K.-L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1200; b) I. Gitsov, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3785.
- [6] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8405; b) D. Gutad, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2039; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1951; c) H.-F. Chow, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 91.
- [7] a) D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, M. S. Ferrito, *Macromolecules* **1991**, 24, 1438; b) M. Gauthier, M. Möller, *Macromolecules* **1991**, 24, 4548; c) S. S. Sheiko, M. Gauthier, M. Möller, *Macromolecules* **1997**, 30, 2343; d) M. A. Hempenius, W. Michelberger, M. Möller, *Macromolecules* **1997**, 30, 5602; e) J.-L. Six, Y. Gnanou, *Macromol. Symp.* **1995**, 95, 137.
- [8] M. Trollsås, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4644.
- [9] H. Ihre, A. Hult, E. Söderlind, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6388.
- [10] M. Trollsås, B. Atthoff, H. Claesson, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **1998**, 31, 3439.
- [11] a) E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules* **1995**, 28, 1698; b) M. Trollsås, J. L. Hedrick, D. Mecerreyes, P. Dubois, R. Jérôme, H. Ihre, A. Hult, *Macromolecules* **1997**, 30, 8508.
- [12] a) E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3199; b) H. Ihre, A. Hult, J. M. J. Fréchet, I. Gitsov, *Macromolecules* **1998**, 31, 4061 – 4068.

## Mechanistische Einblicke in die Cu-katalisierte, asymmetrische Aldol-Reaktion: chemischer und spektroskopischer Nachweis einer Metallenolat-Zwischenstufe\*\*

Brian L. Pagenkopf, Jochen Krüger, Aleksandar Stojanovic und Erick M. Carreira\*

Die Aldol-Reaktion zählt zu den bedeutensten C-C-Verknüpfungsmethoden der chemischen Synthese. Fortschritte in diastereo- und enantioselektiven Prozessen haben zu beachtlichen Erfolgen bei der Synthese stereochemisch komplexer Moleküle geführt.<sup>[1]</sup> Für diastereoselektive Aldol-Additionen von Metallenolaten an Aldehyde steht eine Fülle von empirischen und theoretischen Daten zur Verfügung.<sup>[2]</sup> Im Vergleich dazu ist das mechanistische Verständnis von katalytisch-asymmetrischen Enolatadditionen, die von Silylenolthern ausgehen, wenig entwickelt.<sup>[3]</sup>

Wir haben kürzlich über eine katalytische Aldol-Addition des Trimethylsilyldienolats **1** an eine Reihe von Aldehyden berichtet, wobei ein Diphenyl-Cu<sup>II</sup>-Fluorid-Komplex eingesetzt wurde, in situ hergestellt aus (S)-Tol-BINAP,<sup>[4]</sup> Cu(OTf)<sub>2</sub> und (Bu<sub>4</sub>N)Ph<sub>3</sub>SiF<sub>2</sub> (Schema 1).<sup>[5]</sup> Aromatische,



Schema 1. Katalytische Aldol-Addition des vinylogen Silylenolates **1** an Aldehyde.

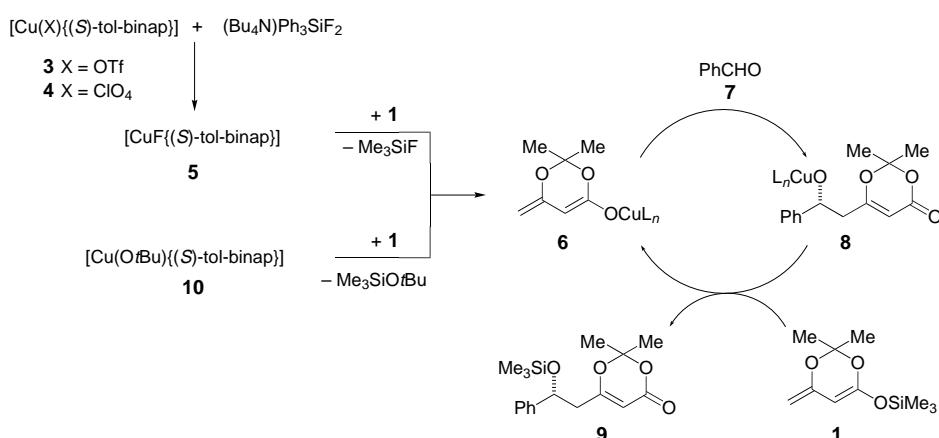
heteroaromatische und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde lieferten die entsprechenden Aldolprodukte in bis zu 95 % ee und 98 % Ausbeute. Wir formulierten einen Katalysecyclus mit einem Metallenolat als zentraler Zwischenstufe.<sup>[6, 7]</sup> Dieser Mechanismus unterscheidet sich von verwandten Prozessen, bei denen Übergangsmetall-Katalysatoren als Lewis-Säuren fungieren ( $\text{Ag}^+$ ,<sup>[8]</sup> Cu<sup>II</sup>,<sup>[9]</sup> Pd<sup>II</sup>,<sup>[6a-c]</sup> und Ni<sup>II</sup>).<sup>[10]</sup>

Hier berichten wir über chemische und spektroskopische Untersuchungen, die den postulierten Katalysecyclus bestätigen und für die Beteiligung von Metallenolaten und Metallalkoholaten am Reaktionsmechanismus sprechen. Bei mechanistischen Studien zur Kupfer-katalysierten Reaktion stellten wir fest, daß 5 Mol-% des entsprechenden Cu<sup>I</sup>F-Komplexes

[\*] Prof. Dr. E. M. Carreira, Dr. B. L. Pagenkopf, Dr. J. Krüger, Dr. A. Stojanovic  
Arnold and Mabel Beckman Laboratory for Chemical Synthesis  
California Institute of Technology  
Pasadena, CA 91125 (USA)  
E-mail: Carreira@cco.caltech.edu  
Fax: (+1) 626-564-9297

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert von der Packard Foundation, der National Science Foundation (USA), den National Institutes of Health (NIH; USA), Eli Lilly, Merck, Novartis, Pfizer, Upjohn und Zeneca. B.P. dankt den NIH, J.K. der Deutschen Forschungsgemeinschaft und A.S. dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für Postdoc-Stipendien.

(in situ hergestellt aus (*S*)-Tol-BINAP,  $[\text{CuOTf} \cdot \text{C}_6\text{H}_6]$  und  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Ph}_3\text{SiF}_2$ ) die Aldol-Reaktion von **1** und Benzaldehyd **7** ebenfalls katalysieren kann (94% ee und 97% Ausbeute). Dieser Befund sowie die Tatsache, daß  $\text{Cu}^{\text{II}}$  durch Silylenolether, die sich von Ketonen ableiten, zu  $\text{Cu}^{\text{I}}$  reduziert werden kann,<sup>[11]</sup> ließen vermuten, daß es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um einen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex handelt. Im von uns vorgeschlagenen Katalysecyclus (Schema 2) reagiert zunächst der  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex **5** mit **1** und bildet das Metallenolat **6**.<sup>[12]</sup> Nach der Aldol-Addition wird das Kupferalkoholat **8** durch **1** silyliert und liefert das Produkt **9** bei gleichzeitiger Regenerierung von **6**. Dieses mechanistische Bild legt nahe, daß auch ein direkter Einstieg in den



Schema 2. Katalysecyclus mit dem Metallenolat **6** als zentraler Zwischenstufe. – OTf = Trifluormethansulfonat.

Katalysecyclus durch ein  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Alkoholat möglich sein sollte. Daher wurde die Aldol-Reaktion unter Zusatz von 5 Mol-%  $[\text{Cu}(\text{OtBu})\{(S)\text{-tol-binap}\}]$  **10** (aus (*S*)-Tol-BINAP und  $\text{CuOEtBu}$ <sup>[13]</sup>) durchgeführt. Die Aldolprodukte konnten dabei für eine Reihe von Aldehyden isoliert werden, wobei die Ausbeuten und die Enantiomerenüberschüsse den  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - oder  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Fluorid katalysierten Prozessen entsprachen. Dies unterstreicht die Fähigkeit eines Metallalkoholats, den katalytischen Prozeß zu initiieren und deutet ferner auf eine  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Alkoholat-Zwischenstufe im Katalysecyclus. Für weiterführende spektroskopische Untersuchungen wurde von uns dieser direktere Einstieg in den Katalysecyclus gewählt, da sowohl unnötige Salzbildung als auch Redoxvorgänge vermieden werden.

Der Reaktionsablauf zwischen **1**, **7** und 5 Mol-% **10** in einer Inertgasatmosphäre bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in THF wurde durch In-situ-IR-Spektroskopie verfolgt (ReaktIR, Abb. 1).<sup>[14]</sup> Das IR-Spektrum von **1** in THF hat eine charakteristische Bande bei  $1671\text{ cm}^{-1}$ , die auch im Reaktionsverlauf identifiziert wurde. Nach Zugabe von **7** ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) und **10** wurde ein zeitabhängiger Intensitätsverlust für die Banden der Ausgangsmaterialien festgestellt. Zugleich erschien eine neue Absorption bei  $1729\text{ cm}^{-1}$ , die dem Aldolprodukt **9** zugeordnet werden konnte.<sup>[15]</sup>

Weitere Informationen über den katalytischen Prozeß wurden durch Einsatz stöchiometrischer Mengen von **10**

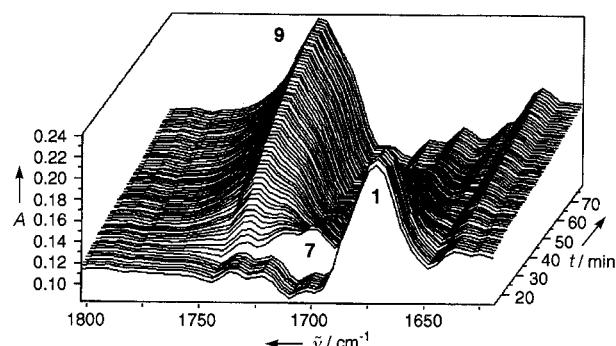


Abb. 1. ReaktIR der Reaktion von **1**, **7** und 5 Mol-% **10**.

gewonnen. Die Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent **10** führte zu einer schnellen Abnahme der Di-enolat-Bande bei  $1671\text{ cm}^{-1}$ , während zugleich zwei neue Banden bei  $1690$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$  sichtbar wurden. Diese ordnen wir der Kupfer-Enolat-Zwischenstufe **6** zu, die sich bei  $-78^{\circ}\text{C}$  als stabil erwies. Erst nach Zugabe von **7** verschwand dieses Bandenpaar rasch, während eine neue Bande bei  $1729\text{ cm}^{-1}$  zunahm, die dem Reaktionsprodukt **9** entsprach.<sup>[15]</sup>

Die Zuordnung des Bandenpaares bei  $1690$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$  zu einer Metallenolat-Zwischenstufe wurde durch Transmetallierungs-experimente gestützt (Abb. 2,

Schema 3). Dazu wurde **1** mit  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Ph}_3\text{SiF}_2$  zunächst zum „nackten“ Tetrabutylammonium-Enolat **11** ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ) umgesetzt.<sup>[16]</sup> Nach Zugabe eines Äquivalents  $[\text{Cu}\{(S)\text{-tol-binap}\}]\text{ClO}_4$ <sup>[17]</sup> trat dasselbe Bandenpaar ( $1690$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$ ) auf, das zuvor durch direkte Transmetallierung von **1** mit  $[\text{Cu}(\text{OtBu})\{(S)\text{-tol-binap}\}]$  erhalten wurde. Nach Zugabe von **7** gingen die Absorptionen von **11** in dem Maße zurück, wie die Bande für das Produkt **8** an Intensität gewann.<sup>[15]</sup>

Die asymmetrische Addition des Trimethylsilyl-Dienolates **1** an Aldehyde wird also effizient durch tol-binap-Kupfer-I-Komplexe katalysiert. Verwendet man  $\text{CuOEtBu}$  bei der

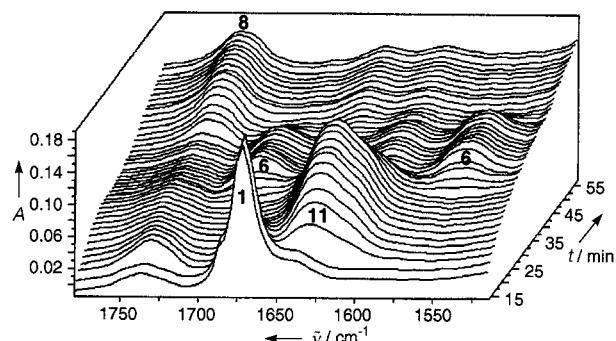
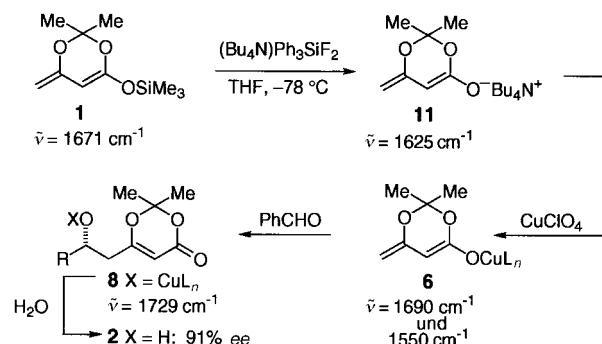


Abb. 2. ReaktIR des Transmetallierungsexperimentes (Schema 2).



Schema 3. IR-Absorptionsmaxima der beteiligten Spezies.

Herstellung des Katalysators, so erreicht man einen direkten Einstieg in den Katalysecyclus. Zugleich wird die Salzbildung verringert, und Redoxprozesse werden umgangen. Die erfolgreiche Initiierung der Reaktion durch CuOtBu lässt ferner darauf schließen, daß Kupfer<sup>I</sup>-Alkoholate als Zwischenstufen am katalytischen Prozeß beteiligt sind. Die spektroskopischen und chemischen Untersuchungen belegen, daß ein Kupfer-Enolat als reaktive Spezies am untersuchten Katalysecyclus beteiligt ist. Ein derartiger Prozeß ist eine Alternative zu klassischen Lewis-Säure-vermittelten stereoselektiven Aldol-Reaktionen. Eine Weiterentwicklung von Verfahren für stereoselektive katalytische Carbonyl-Additionen durch Metallenolate ermöglicht es außerdem, neue Katalysatoren für die asymmetrische Synthese zu entwerfen.

Eingegangen am 16. Juni 1998 [Z11993]

**Stichwörter:** Aldol-Reaktionen • Asymmetrische Katalyse • C-C-Kupplung • IR-Spektroskopie

- [1] Für eine ausführliche Zusammenstellung moderner Methoden siehe: *Stereoselective Synthesis, Vol. 3* (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [2] a) E. J. Corey, D. Barnes-Seeman, T. W. Lee, S. N. Goodman, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6513; b) D. A. Evans, M. J. Dart, J. L. Duffy, M. G. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4322; c) B. W. Gung, Z. Zhu, R. A. Fouch, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2860; d) S. E. Denmark, W. Lee, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 707; e) A. Bernardi, A. Cassinari, A. Comotti, M. Gardner, C. Gennari, J. M. Goodman, I. Paterson, *Tetrahedron* **1992**, 48, 4183; f) M. T. Reetz, B. Raguse, C. F. Marth, H. M. Hugel, T. Bach, D. N. A. Fox, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5731.
- [3] a) W. W. Ellis, B. Bosnich, *Chem. Commun.* **1998**, 193; b) T. K. Hollis, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4570; c) E. M. Carreira, R. A. Singer, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4323; d) P. J. Pospisil, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7585.
- [4] (S)-Tol-BINAP = (S)-(–)-2,2'-Bis(di-p-tolylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, ein käufliches Diphosphan.
- [5] J. Krüger, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 837.
- [6] Shibasaki et al. berichteten über eine Pd-katalysierte Aldol-Addition von Silylenolethern, die sich von Benzophenon ableiten. Dabei wurden Pd-Enolat-Zwischenstufen diskutiert: a) M. Sodeoka, K. Ohrai, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2648; b) Y. M. A. Yamada, N. Yoshikawa, H. Sasai, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1871; c) Pd-Enolate wurden auch kürzlich als Zwischenstufen bei Imin-Additionen vermutet: E. Hagiwara, A. Fujii, M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2474; d) E. R. Burkhardt, R. G. Bergman, C. H. Heathcock, *Organometallics* **1990**, 9, 30; e) G. A. Slough, R. G. Bergman, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 938.

- [7] Verwandte Prozesse, in denen Erdalkali- oder Lanthanoid-Enolate durch Deprotonierung entstehen: a) D. A. Evans, S. G. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6452; b) M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1237.
- [8] A. Yanagisawa, Y. Matsumoto, H. Nakashima, K. Asakawa, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9319.
- [9] D. A. Evans, M. C. Kozlowski, C. S. Burgoyne, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7893.
- [10] S. Kanemasa, Y. Oderaotoshi, S. Sakaguchi, H. Yamamoto, J. Tanaka, E. Wada, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3074.
- [11] a) Y. Kobayashi, T. Taguchi, T. Morikawa, E. Tokuno, S. Sekiguchi, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, 28, 262; b) F. H. Jardine, L. Rule, A. G. Vohra, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 238.
- [12] Die genaue Struktur des Kupfer-Enolates **6** in Lösung ist nicht bekannt. Die Formulierung von **6** als einfaches O-Enolat ist daher lediglich eine mögliche Darstellungsform.
- [13] Für die Herstellung von CuOrBu siehe: T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 658.
- [14] Die IR-Experimente wurden mit einem ReactIR-1000-Spektrometer von ASI Applied Systems durchgeführt, das mit einem MCT-Detektor (MCT = mercury cadmium telluride) und einem DiComp-Eintauchprobenkopf ausgestattet war.
- [15] Bei allen Umsetzungen wurde das Aldol-Produkt mit 91–94 % ee isoliert. Dies entspricht den Werten, die wir routinemäßig unter präparativen Bedingungen erhalten.
- [16] In einem Kontrollexperiment wurde das Ammoniumdiensolat mit **7** bei –78 °C umgesetzt, und das racemische Aldolprodukt konnte in 94 % Ausbeute isoliert werden.
- [17] [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> wurde hergestellt nach: G. J. Kubas, *Inorg. Syn.* **1990**, 28, 68.

## Homogen katalysierte Hydrosilylierung von Pyridinen\*\*

Leiun Hao, John F. Harrod,\* Anne-Marie Lebuis, Ying Mu, Ronghua Shu, Edmond Samuel\* und Hee-Gweon Woo

Titanocenkomplexe sind als Katalysatoren für viele Reaktionen vielseitig einsetzbar.<sup>[1–11]</sup> Von Metallen der Platingruppe heterogen katalysierte Umsetzungen von Me<sub>3</sub>SiH mit Pyridin wurden bereits vor vielen Jahren beschrieben.<sup>[12]</sup> Wir berichten hier über die ersten Hydrosilylierungen von Pyridinen mit homogenen Katalysatoren auf Titanocen-Basis und über die erste homogen katalysierte Hydrosilylierung eines aromatischen Substrats.

Typischerweise wurde die Reaktion ohne Lösungsmittel mit Silan und dem Pyridin in einem molaren Verhältnis von

[\*] Prof. Dr. J. F. Harrod, Dr. L. Hao, Dr. A.-M. Lebuis, Dr. Y. Mu, R. Shu, Dr. H.-G. Woo  
Department of Chemistry, McGill University  
Montreal, PQ H3A 2K6 (Kanada)  
Fax: (+1) 514-398-3797  
E-mail: harrod@mc.lan.mcgill.ca  
Dr. E. Samuel  
Laboratoire de Chimie Organométallique de l'ENSCP  
(URA 403 CNRS)  
11 rue P. et M. Curie, F-75005 Paris (Frankreich)  
Fax: (+33) 1-4326-0061

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) und vom Fonds FCAR du Quebec gefördert. Wir danken Dr. J. Britten für Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.