

Rb₁₀Mo₃₆S₃₈: ein neuartiges reduziertes Molybdänsulfid, das den größten in einer Festkörperverbindung gefundenen Übergangsmetallcluster enthält

Soazig Picard, Michel Potel und Patrick Gougeon*

Reduzierte Molybdänchalcogenide sind durch Mo-Mo-Bindungen charakterisiert, die zur Bildung von Clustern mit unterschiedlicher Struktur und einer unterschiedlichen Zahl von Metallatomen führen. Am häufigsten findet man den oktadratischen Mo₆-Cluster, der in den ternären Chevrel-Sergent-Verbindungen MMo₆X₈ (M=Na, K, Ca, Sr, Ba, Seltenerdmetalle, Sn, Pb...) vorliegt.^[1] Cluster mit einer größeren Zahl von Metallatomen entstehen hauptsächlich durch die uniaxiale *trans*-Flächenverknüpfung von oktaedrischen Mo₆-Einheiten. Ein gutes Beispiel für diesen Kondensationsprozeß ist die Reihe der Verbindungen M_{2n-2}Mo_{6n}X_{6n+2} (M=Rb, Cs; X=S, Se, Te),^[2] bei der *n* zwischen 2 und 5 liegen oder unendlich groß sein kann. Das erste Glied (*n*=1) entspricht dem binären Mo₆X₈,^[3] das die Wirtstruktur der MMo₆X₈-Verbindungen bildet. Das letzte Glied ist die eindimensionale Verbindung M₂Mo₆X₆,^[4] die unendliche Ketten von *trans*-flächenverknüpften Mo₆-Oktaedern, |Mo_{6/2}|_∞¹, enthält. Neben ihren neuartigen Strukturen haben kondensierte Mo-Clusterverbindungen auch interessante physikalische Eigenschaften. Tatsächlich stellt man bei den Sulfiden und Seleniden bei tiefen Temperaturen im allgemeinen Supraleitung oder Metall-Isolator-Übergänge fest. So haben Untersuchungen der normalen und der supraleitenden Zustände von Cs₂Mo₁₂Se₁₄ (*n*=2)^[2b] und Rb₄Mo₁₈Se₂₀ (*n*=3)^[2c] durch Messung der Leitfähigkeit und der Magnetisierung von Einkristallen und Pulverproben gezeigt, daß diese Verbindungen als „exotische“ Supraleiter eingestuft werden können.^[5] Der quasi-eindimensionale Supraleiter Tl₂Mo₆Se₆ weist ein extremes Typ-II- und Nicht-Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)-Verhalten auf. Andererseits gehört die Anisotropie der elektronischen Eigenschaften der letztgenannten Verbindung zu den größten jemals bei Supraleitern gemessenen; das Verhältnis der Leitfähigkeiten parallel und senkrecht zu den unendlich ausgedehnten Ketten ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$) beträgt ca. 1000, das Verhältnis der oberen kritischen Feldstärken ($H_{c2\parallel}/H_{c2\perp}$) ungefähr 26.^[5]

Wir stellen hier die Kristallstruktur des sechsten Glieds der M_{2n-2}Mo_{6n}X_{6n+2}-Reihe vor: Rb₁₀Mo₃₆S₃₈. Der in dieser neuen Verbindung vorliegende Mo₃₆-Cluster ist der größte, der in der Festkörperchemie bisher gefunden wurde.

Abbildung 1 zeigt den neuen Mo₃₆-Cluster einschließlich der 44 ihn umgebenden Schwefelatome, die zusammen eine Mo₃₆S₄₄-Clustereinheit bilden. Von diesen 44 Schwefelatomen sind 38 innere Liganden, die restlichen 6 sind äußere Liganden. Die lokale Symmetrie der Mo₃₆S₄₄-Clustereinheit

entspricht der monomeren Mo₆S₈-Einheit (3 oder S₆). Der Mo₃₆-Clusterkern kann als das Ergebnis der uniaxialen *trans*-Flächenverknüpfung von elf oktaedrischen Mo₆-Clustern betrachtet werden.^[6] Alternativ lässt er sich als Stapel aus zwölf gestaffelt angeordneten Mo₃-Dreiecken beschreiben.

Die Metall-Metall-Abstände liegen zwischen 2.637(1) und 2.744(1) Å, die Metall-Chalkogen-Abstände zwischen 2.394(2) und 2.602(2) Å. Wie bereits bei allen anderen Phasen mit Mo_{6n}S_{6n+2}-Einheiten festgestellt wurde,^[2] variieren die Längen der Mo-Mo-Bindungen zwischen den Mo₃-Dreiecken (2.662(1)–2.744(1) Å) stärker als diejenigen innerhalb der Dreiecke (2.637(1)–2.662(1) Å). Im Mittel liegen die Größen der beiden Typen von Abständen tendenziell nahe den Werten, die für die unendlichen Ketten der M₂Mo₆S₆-Sulfide gefunden werden. Diese Tendenz erkennt man auch anhand des mittleren Abstandes von 2.22 Å zwischen den Mo₃-Dreiecken in Rb₁₀Mo₃₆S₃₈ im Vergleich zu 2.402 und 2.213 Å für das erste Glied, Mo₆S₈, bzw. für das letzte Glied, M₂Mo₆S₆.

Jeder Cluster hat sechs äußere Schwefelatome (vom Typ *a*) mit sechs Nachbarclustern gemein, wodurch das dreidimensionale Mo-S-Netzwerk entsteht, das nach der Notation von Schäfer und von Schnering die Konnektivitätsformel Mo₃₆S₃₂S_{6/2}^{i,j}S_{6/2}^{j,i} hat.^[7] Diese für reduzierte Mo-Chalkogenide typische Verknüpfung zwischen den Einheiten führt zu einem Mo-Mo-Abstand von 3.113(1) Å zwischen benachbarten Mo₃₆-Clustern und dementsprechend nur schwachen Mo-Mo-Wechselwirkungen. Die großen Hohlräume zwischen den Mo₃₆S₄₄-Clustereinheiten werden von den Rb⁺-Kationen besetzt, die lineare endliche Ketten bilden (Abbildung 2 und 3). Die beiden terminalen Rb⁺-Kationen sind von zehn S-Atomen umgeben, die ein verzerrtes vierfach überdachtes trigonales Prisma bilden; die anderen Rb⁺-Kationen sind von neun S-Atomen in einer verzerrt trigonal-prismatischen Anordnung umgeben. Die Rb-S-Abstände reichen von 3.363(2) bis 3.936(2) Å und die Abstände zwischen den Rb⁺-Kationen von 4.509(3) bis 5.430(3) Å.

Wie Berechnungen der Valenzelektronenzahl (valence electron count, VEC) für die Mo-Atome in den Mo_{6n}-Clustern ergeben, nähert sich diese mit wachsender Clustergröße asymptotisch dem Wert 4.333, den man für die M₂Mo₆X₆-Verbindungen findet. Der VEC von 4.167 in Rb₁₀Mo₃₆S₃₈ zufolge könnten auch Mo_{6n}-Cluster mit *n*>6 elektronisch stabil sein. Diese Situation ist anders als bei den reduzierten Molybdänoxiden M_{n-x}Mo_{4n+2}O_{6n+4}^[8] (*n*=2, *x*=0 für M=Ca, Sr, Sn, Pb, La–Gd; *n*=3, *x*=0 für M=K; *n*=4

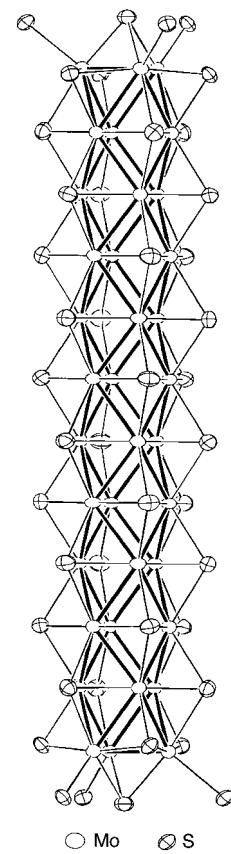


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Mo₃₆S₄₄-Clustereinheit (ORTEP-Zeichnung).

[*] Dr. P. Gougeon, S. Picard, Dr. M. Potel

Université de Rennes I

Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire

U.M.R. no. 6511

Avenue du Général Leclerc, F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)

Fax: (+33) 2-99635704

E-mail: Patrick.Gougeon@univ-rennes1.fr

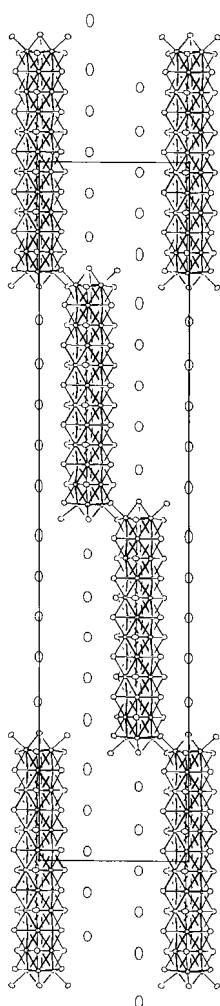


Abbildung 2. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Rb}_{10}\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$ auf die hexagonale (110)-Ebene.

und 5, $x=1$ für $\text{M}=\text{Ba}$ und $x=-1$ für $\text{M}=\text{In}$), in denen *trans*-kantenverknüpfte Mo_{6n} -Cluster vorliegen. Hier erreicht die VEC tatsächlich bereits für die Glieder mit $n=5$ (3.26) die Größe der VECs für die unendliche Kette in der Reihe $\text{M}_x\text{Mo}_4\text{O}_6$, die zwischen 3.25 bei NaMo_4O_6 ^[9a] und 3.45 bei $\text{Sn}_{0.9}\text{Mo}_4\text{O}_6$ liegen.^[9b] Danach sollten Mo_{4n+2} -Cluster mit $n>5$ instabil im Vergleich mit den Verbindungen mit unendlichen Ketten sein.

Das Prinzip der flächenverknüpfenden Kondensation von oktaedrischen M_6 -Clustern findet man auch bei metallorganischen Verbindungen von Cobalt,^[10] Nickel^[11] und Rhodium.^[12] Bei den beiden letzgenannten Systemen sind jedoch maximal vier oktaedrische M_6 -Cluster beteiligt wie in $\text{Ni}_{15}\text{X}_{15}(\text{PPh}_3)_6$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$).

Abschließend sei erwähnt, daß Messungen der magnetischen Suszeptibilität an einem kaltgepreßten Pulver von $\text{Rb}_{10}\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$ zwischen 300 und 2 K keine Hinweise auf Supraleitfähigkeit ergaben.

Experimentelles

Herstellung von $\text{Rb}_{10}\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$: Die Ausgangsverbindungen MoS_2 , Rb_2MoS_4 und Mo wurden sämtlich in Pulverform eingesetzt. Vor der Verwendung wurde das Mo-Pulver in einer H_2 -Atmosphäre 10 h bei 1000 K reduziert, um Spuren von Sauerstoff zu beseitigen. MoS_2 wurde durch Reaktion von geschmolzenem S mit reduziertem Mo im

Verhältnis 2:1 in einem evakuierten (10^{-2} Pa) und abgeschmolzenen Quarzrohr hergestellt; es wurde 2 Tage auf 1073 K erhitzt. Rb_2MoS_4 wurde durch Umsetzung von Rb_2MoO_4 mit gasförmigem CS_2 bei 723 K im Argonstrom erhalten (Reaktionsdauer 2 Tage). Rb_2MoO_4 wurde aus MoO_3 und Rb_2CO_3 in äquimolarem Verhältnis unter Erhitzen in einem Aluminiumgefäß bei 1073 K synthetisiert (Reaktionsdauer 2 Tage). Nach der Synthese wurden alle Reaktanten in einem mit gereinigtem Argon gefüllten Handschuhkasten aufbewahrt und gehandhabt. Einkristalle von $\text{Rb}_{10}\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$ wurden durch eine Hochtemperatur-Festkörperreaktion zwischen MoS_2 , Rb_2MoS_4 und Mo im Molverhältnis 2.3:1:4.5 erhalten. Die pulverförmigen Reaktanten wurden gemischt, zusammen in einem Mörser verrieben und dann mit einer Handpresse kaltgepreßt. Der Preßling wurde anschließend in einen Molybdänriegel gegeben, der bei niedrigem Argondruck mit einem Lichtbogenschweißgerät zugeschmolzen wurde. Der Tiegel wurde mit einer Geschwindigkeit von 300 K h^{-1} auf 1800 K aufgeheizt, 10 Tage bei dieser Temperatur gehalten, dann mit 100 K h^{-1} auf 1300 K abgekühlt und schließlich im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Kristallstrukturdaten für $\text{Rb}_{10}\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$: trigonal-rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), $a=9.0968(7)$, $c=77.37(1)$ Å, $V=5544.6(1)$ Å³, $Z=3$, $\rho_{\text{ber.}}=4.966$ Mg m^{-3} , $F(000)=7470$, $\lambda(\text{Mo}_\text{Ka})=0.71073$ Å, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka})=13.484$ mm^{-1} , $T=298$ K. 6270 Reflexe wurden im θ -Bereich 1–35° im θ -Scan-Modus auf einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer gesammelt, davon waren 5443 unabhängig ($R_{\text{int}}=0.040$). Es wurde eine Lorentz-, eine Polarisations- und eine empirische Absorptionskorrektur mit der Psi-Scan-Technik^[13] ($T_{\min}=0.794$, $T_{\max}=1.00$) angewendet. Die Struktur wurde mit SHELXS^[14] und SHELXL97^[15] gelöst und gegen F^2 verfeinert. Die

Positions- und anisotropen Auslenkungsparameter für alle Atome wurden auf die Werte $R_1=0.0394$ und $wR_2=0.0671$ verfeinert für 128 Parameter und 2659 Reflexe mit $I>2\sigma(I)$, $w=1/[σ^2(F_o^2)+(0.0132P)^2+235.0669P]$ mit $P=[\max(F_o^2, 0)+2F_c^2]/3$; max./min. Restelektronendichte 2.237/–1.976 e Å^{–3}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410865 angefordert werden.

Eingegangen am 12. Februar 1999 [Z 13029]
International Edition:
Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, *38*, 2034–2036

Stichwörter: Clusterverbindungen • Festkörperstrukturen • Molybdän • Rubidium • Schwefel

- [1] R. Chevrel, M. Sergent, *Superconductivity in Ternary Compounds*, Vol. I (Hrsg.: Ø. Fischer, M. B. Maple), Springer, Berlin, **1982**, S. 25.
- [2] a) P. Gougeon, Dissertation, Rennes, **1984**; b) P. Gougeon, M. Potel, J. Padiou, M. Sergent, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1087–1093; c) P. Gougeon, M. Potel, J. Padiou, M. Sergent, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 453–460; d) C. Thomas, S. Picard, R. Gautier, P. Gougeon, M. Potel, *J. Alloy Compd.* **1997**, *262*–263, 305–310; e) R. Gautier, S. Picard, P. Gougeon, M. Potel, *Mater. Res. Bull.* **1999**, im Druck.
- [3] *Superconductivity in Ternary Compounds*, Vol. I, II (Hrsg.: M. B. Maple, Ø. Fischer), Springer, Berlin, **1982** (*Top. Curr. Phys.* **1982**, 32).
- [4] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 1319.
- [5] a) J. C. Armici, M. Decroux, O. Fischer, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 607–611; b) R. Lepetit, P. Monceau, M. Potel, P. Gougeon, M. Sergent, *J. Low Temp. Phys.* **1984**, *56*, 219–235; c) R. Brusetti, O. Laborde, A. Sulpice, R. Calemzuk, M. Potel, P. Gougeon, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 4481–4493.
- [6] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 23–44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1–22.
- [7] H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833.
- [8] a) S. J. Hibble, A. K. Cheetham, A. R. L. Bogle, H. R. Wakerley, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3295–3296; b) R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 775–777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 758–760; c) P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 1188–1190; d) P. Gougeon, P. Gall, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 421–432; e) R. Dronskowski, A. Simon, W. Mertin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *602*, 49–63; f) P. Gall, P. Gougeon, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 7–9; g) P. Gall, P. Gougeon, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1183–1185; h) R. Dronskowski, A. Simon, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 850–855; i) G. L. Schimek, S. C. Chen, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6130–6140; j) G. L. Schimek, D. A. Nagaki, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1259–1265; k) E. Fais, H. Borrmann, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1178–1184; l) R. Dronskowski, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1397–1408; m) G. L. Schimek, R. E. McCarley, *J. Solid State Chem.* **1994**, *113*, 345–354.
- [9] a) C. C. Torardi, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3963; b) R. E. McCarley, *Polyhedron* **1986**, *5*, 51–61.
- [10] D. Fenske, J. Ohmer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 148.

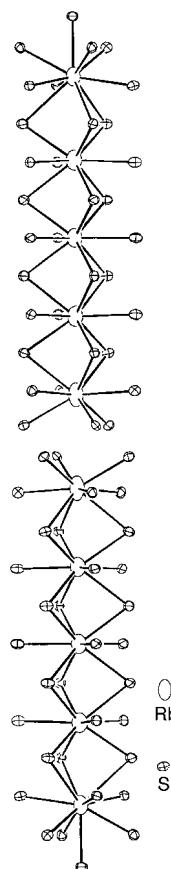


Abbildung 3. Verteilung der Rb^+ -Kationen in den Hohlräumen zwischen den $\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$ -Clustereinheiten.

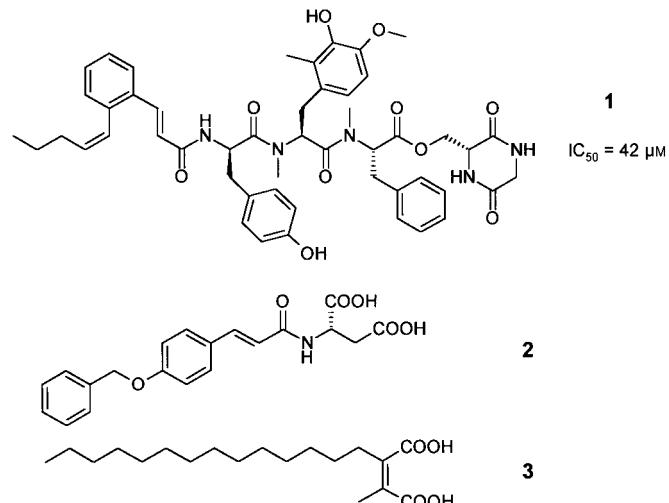
- [11] a) C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Saccini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 47; b) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 993; c) M. Hong, Z. Huang, H. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1210.
 [12] V. E. Fedorov, M. R. J. Elsegood, S. S. Yarovo, Y. V. Mironov, *Chem. Commun.* **1998**, 1861–1862.
 [13] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, 24, 351–359.
 [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473.
 [15] G. M. Sheldrick, *SHELXL97*, Universität Göttingen, **1997**.

gen, z. B. beim Antihypertensivum Captopril, erkannt.^[4] Darüber hinaus zeigen neuere enzymkinetische Untersuchungen, daß die FTase ihr Reaktionsprodukt, das farnesylierte Ras-Protein, ungewöhnlich fest bindet und erst nach der Bindung eines neuen FPP-Moleküls freisetzt.^[5] Disubstrat-analoga, die als Produktanaloga anzusehen sind, sollten demnach gute FTase-Inhibitoren sein.^[5] Solche Disubstrat- oder Produktanaloga sind bisher sehr wenig bearbeitet worden. Kürzlich wurde der Naturstoff Pepticinnamin E **1** (Schema 1) von Waldmann et al. in einer vielstufigen Reaktionssequenz synthetisiert und als strukturelles Vorbild für modulare disubstratanaloge Hemmstoffe der FTase beschrieben.^[6]

Design, Synthese und Prüfung modular aufgebauter disubstratanaloger Hemmstoffe der Farnesyltransferase**

Martin Schlitzer* und Isabel Sattler

Die an der Innenseite von Zellmembranen lokalisierten Ras-Proteine spielen eine entscheidende Rolle bei der intrazellulären Weiterleitung von Signalen, die Zellwachstum und -differenzierung steuern. Punktmutationen im *ras*-Gen führen dazu, daß die zugehörigen Ras-Proteine ihre Fähigkeit, aus dem aktiven in den inaktiven Zustand zurückzukehren, verlieren, d. h., sie leiten kontinuierlich Wachstums-sigale in den Zellkern. Bei ca. 30 % aller Tumore findet man solche mutierten Ras-Proteine, wobei die Inzidenz bei einzelnen Tumorarten bis 90 % betragen kann.^[1] Um die Membranlokalisierung der Ras-Proteine zu gewährleisten, ist eine posttranslatorische Modifikation obligatorisch. Erster und für die Funktionsfähigkeit normaler wie auch durch Mutation veränderter Ras-Proteine entscheidender Schritt ist die Übertragung eines Farnesylrestes von Farnesylypyrophosphat (FPP) auf die SH-Gruppe einer Cysteinseitenkette durch das Enzym Farnesyltransferase (FTase). Dieser Cysteinrest ist Teil der CAAX-Sequenz (C: Cystein, A: aliphatische Aminosäure, X: Methionin oder Serin), die den C-Terminus der Ras-Proteine bildet und von der FTase erkannt und gebunden wird.^[1] Als strukturelles Vorbild für Hemmstoffe der FTase diente neben dem FPP vor allen das CAAX-Tetrapeptid. Eine weitere Klasse von FTase-Inhibitoren sind die Disubstratanaloga, denen sowohl das Peptidsubstrat als auch der Farnesylrest als strukturelles Vorbild dienen.^[1a, 2] Sie sind von besonderem Interesse, weil ihnen die freie SH-Gruppe, die bei fast allen CAAX-Peptidmimetika vorkommt, fehlt.^[3] Eine freie SH-Gruppe ist nicht nur wegen ihrer chemischen Labilität ungünstig, sondern auch als Auslöser ernster Nebenwirkun-



Schema 1. Pepticinnamin E **1** und die nichtprenylischen, FPP-anologen FTase-Hemmer **2** und **3**.

Wir stellen hier eine unabhängig von diesem Vorbild entwickelte Klasse von synthetischen, modular zusammengesetzten Disubstratanaloga vor. Ausgehend von der Struktur der natürlichen Enzymsubstrate (FPP und CAAX-Tetrapeptid) war das Ziel, einen disubstratanalogen Hemmstoff zu entwickeln, bei dem der Peptidteil durch ein Peptidmimetikum und der Farnesylrest durch einen lipophilen, aber nicht mehr prenylischen Molekülteil ersetzt ist. Mit Hilfe einer Reihe von *N*-Acylasparginäuren, z. B. **2** (Schema 1), als FPP-anologen FTase-Inhibitoren haben wir den Benzyloxycinnamoylrest als ein geeignetes Farnesylmimetikum identifiziert.^[7] Der ebenfalls FPP-analoge Naturstoff Chaetomellinsäure **3**^[8] (Schema 1) läßt darauf schließen, daß auch langkettige Alkylreste anstelle des Farnesylrestes Verwendung finden können. Daher haben wir Palmitin- und 4-Benzoyloxyimtsäure über β-Alanin als Verbindungselement (Linker) mit der AAM- und AA-mimetischen Partialstruktur bekannter^[9] oder eigener^[10] CAAX-analoger FTase-Inhibitoren zu den neuartigen Disubstratanaloga **4–9** verknüpft (Schema 2). β-Alanin wurde als Linker gewählt, weil in diesem Molekül der Abstand zwischen dem Stickstoff- und dem Carbonylkohlenstoffatom dem zwischen dem SH-Schwefelatom und C-1 in Cystein entspricht.

Zur Synthese der Zielverbindungen **4–9** (Schema 3) wurde Methioninmethylester **10** mit 4-Nitrobenzoylchlorid sowie

[*] Dr. M. Schlitzer

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Marbacher Weg 6, D-35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-28-7052
E-mail: schlitz@mailer.uni-marburg.de

Dr. I. Sattler
Hans-Knöll-Institut für Naturstoff-Forschung e.V., Jena

[**] Wir danken Prof. Tamanoi (UCLA) für die pGEX-DPR1- und pBC-RAM2-Plasmide sowie Prof. Dr. W. Hanefeld (Marburg), Prof. Dr. S. Grabley und Dr. R. Thiericke (Jena) für großzügige Unterstützung.