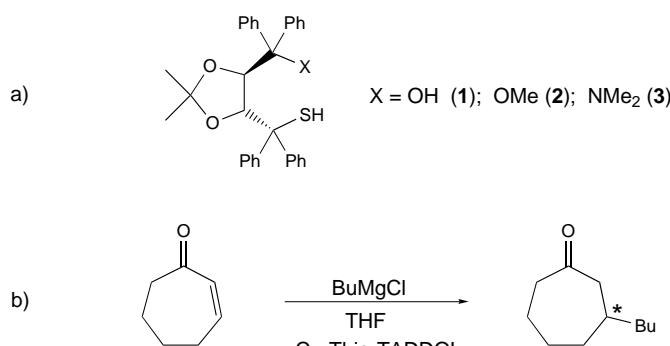


Röntgenstrukturanalyse, Diffusionsmessungen und NOESY-NMR-Untersuchungen chiraler, vierkerniger Cu^I-Katalysatoren aus einzähnigen Thiol-Derivaten von TADDOL**

Arkadius Pichota, Paul S. Pregosin,*
Massimiliano Valentini, Michael Wörle und
Dieter Seebach*

Durch Kupferkomplexe katalysierte konjugierte Additionen wurden in den letzten Jahren eingehend untersucht.^[1-3] Über die Strukturen der Metallkomplex-Intermediate, die sich während der Katalyse bilden, ist jedoch vergleichsweise wenig bekannt, insbesondere wenn mehrere Metallzentren beteiligt sind.^[4] In einer früheren Untersuchung^[5] berichteten wir über die enantioselektive 1,4-Addition von Grignard-Reagentien an Enone unter Verwendung der Thiole **1–3** und von CuCl. Die Liganden **1–3** sind als O,S- und N,S-Derivate von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL), das vielseitig verwendbar ist, synthetisch leicht zugänglich.^[6] Im Verlauf unserer Untersuchungen haben wir gefunden, dass Cycloheptenon mit BuMgCl und Thiol **1** als Ligand bevorzugt ($(-)$ -(S)-3-Butylcycloheptanon liefert, während mit **2** oder **3** hauptsächlich das (*R*)-Enantiomer gebildet wird (Schema 1).^[5] Wir beschreiben hier Ergebnisse von Strukturuntersuchungen mit NMR- und Röntgenbeugungsmethoden, welche ergaben, dass die Thiole **1–3** als einzähnige Liganden für Cu^I fungieren.

Die unerwartete Selektivitätsumkehr veranlasste uns zunächst zur Bestimmung der Abhängigkeit der Enantiomerenreinheit des Produktes von derjenigen der Liganden **1** und **2**^[7] (Abbildung 1). Die festgestellten Nichtlinearitäten sind



Schema 1. a) Die Thiol-TADDOL-Liganden **1–3**. b) Kupferkomplex-katalysierte Addition: e.r. = 92:8 (mit **1**) und 8:92 (mit **2** oder **3**).

[*] Prof. Dr. P. S. Pregosin, Dipl.-Chem. M. Valentini, Dr. M. Wörle
Laboratorium für Anorganische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 6, 8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-10-90
E-mail: pregosin@inorg.chem.ethz.ch

Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. A. Pichota
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, 8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-11-44
E-mail: seebach@org.chem.ethz.ch

[**] TADDOL = $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol.

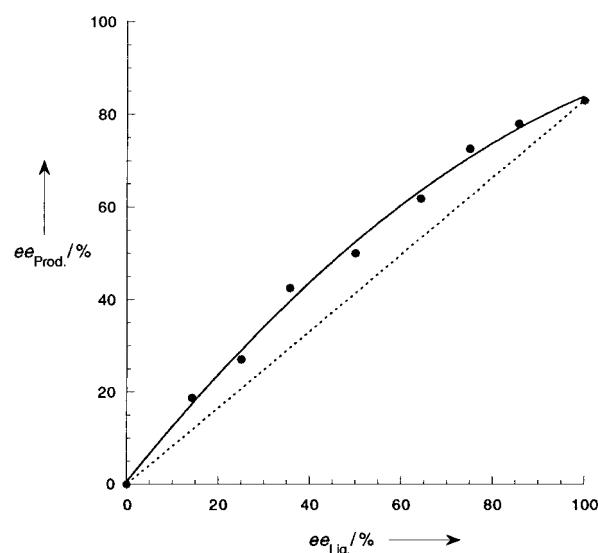
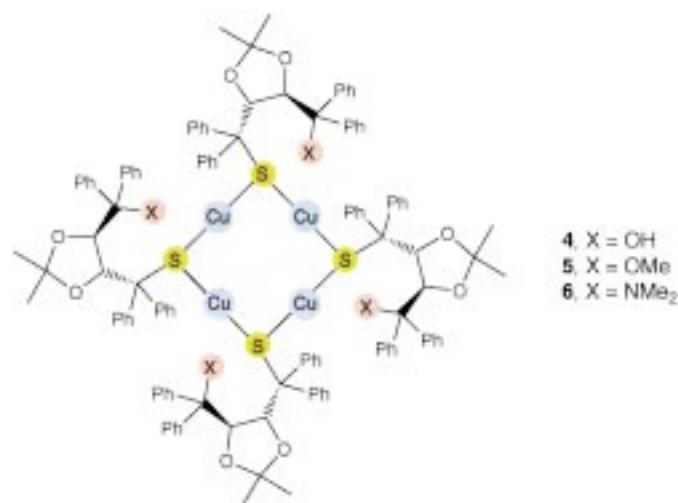


Abbildung 1. Positiver nichtlinearer Effekt (NLE) bei der Kupferkomplex-katalysierten 1,4-Addition von BuMgCl an Cycloheptenon mit **1** als Ligand. Ein schwächerer positiver Effekt wurde mit **2** beobachtet.^[5]

schwach, dennoch lassen diese Ergebnisse darauf schließen, dass mehr als ein Ligand (und vielleicht mehrere Metallzentren) an der Katalyse beteiligt sein können.^[8] Da sich katalytisch wirksame Kupferthiolate isolieren lassen,^[9] untersuchten wir sodann die Koordinationschemie der Liganden **1–3**. Es zeigte sich, dass Deprotonierung mit BuLi und Umsetzung mit CuCl in guten Ausbeuten die Komplexe **4–6**



liefern, welche sich als vierkernig entpuppten (siehe unten). Der luftstabile, kristalline Komplex **4** wurde auch durch Erhitzen von **1**, CuCl und Et₃N in MeOH unter Rückfluss erhalten. Diese isolierten Komplexe weisen in der Katalyse die gleiche Reaktivität und Selektivität wie die *in situ*^[5] hergestellten auf. Sie sind somit Katalysatorvorstufen oder eventuell sogar selbst katalytisch aktiv.

Von Verbindung **4** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abbildung 2). Der Komplex zeichnet sich durch eine Schmetterling-Konformation der Cu₄S₄-Zentraleinheit aus; die vier Metallatome liegen dabei nahezu in einer Ebene.

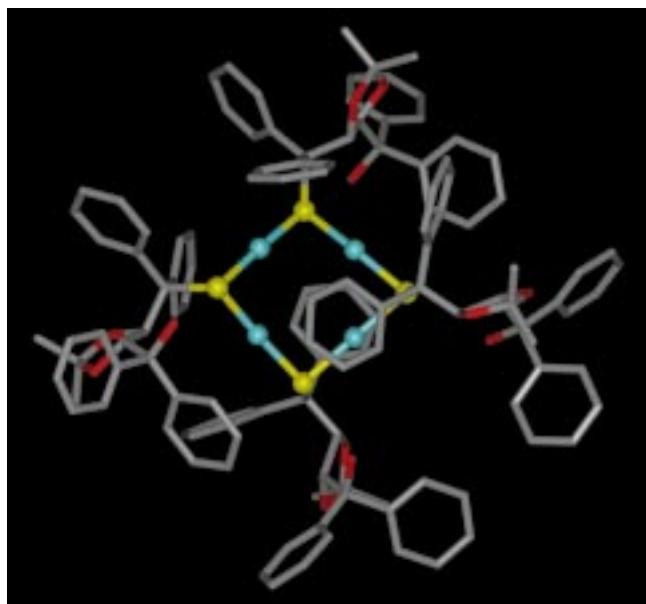


Abbildung 2. Röntgenstruktur des vierkernigen Komplexes **4**. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; O-Atome sind rot, S-Atome gelb und Cu-Atome blau gekennzeichnet. Die Ansicht wurde mit dem Programm Insight II (v. 98.0) erstellt.

Jeweils zwei Cu-Cu-Abstände sind gleich (ca. 2.8 bzw. 3.0 Å) und jedes Kupferatom ist mit zwei verbrückenden Thiolatgruppen koordiniert (Cu-S 2.14–2.19 Å, S-Cu-S ca. 166° und ca. 177°), so dass die Cu^I-Zentren koordinativ ungesättigt bleiben.^[10] Sowohl der lange O···Cu-Abstand (3.9–4.3 Å) in dieser Struktur, als auch das im NMR-Spektrum beobachtete OH-Proton ($\delta \approx 8.7$) der Struktur in Lösung belegen, dass das Sauerstoffatom der OH-Gruppe nicht das Cu-Zentrum koordiniert. Das Thiol-TADDOL-Derivat wirkt somit nicht als zweizähniger, sondern als einzähniger Ligand für Cu^I. NMR-Untersuchungen zufolge gilt dies auch für die Komplexe **5** und **6** (für **5** wurden in Lösung durch ¹H-NMR-Messungen bei 213 K ebenfalls zwei unterschiedlich angeordnete Liganden gefunden). Eine solche einzähnige Koordination durch einen als zweizähnig entworfenen Liganden für die enantioselektive Katalyse ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden.

Um weitere Informationen über diese Cu-Komplexe zu erhalten, stellten wir durch Reaktion von **4–6** mit *tert*-Butylisonitril im Überschuss in [D₈]THF die Komplexe **7–9** her. Obwohl diese *in situ* gebildeten Derivate die Isonitrilliganden in Lösung austauschen, war es durch gradientengepulste ¹H-NMR-Diffusionsmessungen^[11, 12] möglich zu zeigen, dass auch sie vierkernig sind (Abbildung 3). Da Diffusionsmessungen Molekülbewegungen widerspiegeln und diese mit dem Molekulargewicht korrelieren, können durch solche Messungen Aussagen über die Molekülgroße getroffen werden. Als Referenzen für die Komplexe **7–9** dienten die Liganden **1** (dimer durch Wasserstoffbrückenbildung) und **2** (monomer), deren Diffusionsdaten ebenfalls gemessen wurden. Die Ergebnisse belegen eindeutig, dass die Komplexe **4–6** auch in Gegenwart von zusätzlichen Liganden nicht zu einkernigen Verbindungen zerfallen. Soweit wir wissen, ist

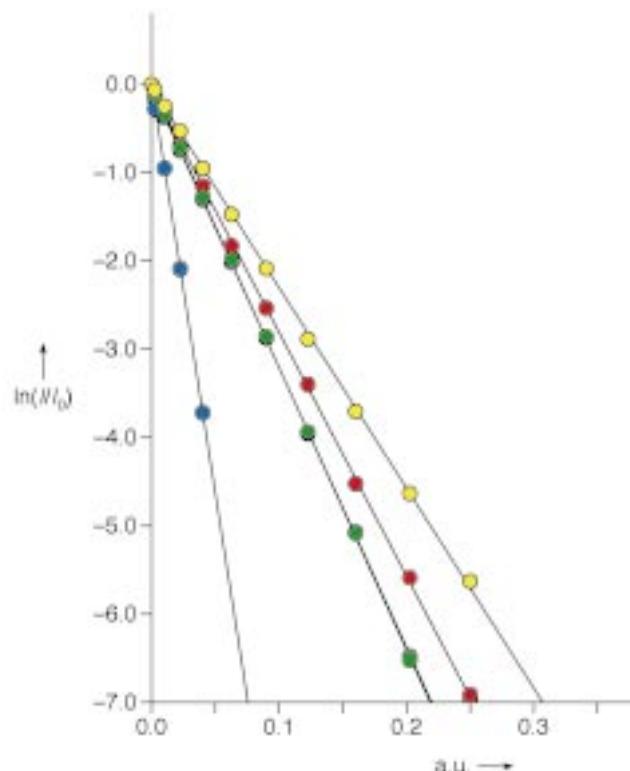


Abbildung 3. Ergebnisse der Diffusionsmessungen mit gepulsten Feldgradienten^[11] des Isonitril-Komplexes **7** (gelb), der Liganden **1** (rot) und **2** (grün) sowie des Lösungsmittels THF (blau). Die Steigungen sind dem Diffusionskoeffizienten (D) und den hydrodynamischen Radien von **7**, **1**, **2** und THF proportional. Die y-Werte sind ein Maß für die relative Intensität des Spin-Echo-Signals und auf der x-Achse ist das Quadrat der Gradientenamplitude aufgetragen (willkürliche Einheit [a.u.]).

dies die erste Anwendung von NMR-Diffusionsmessungen zur Bestimmung der Aggregation^[13] von Übergangsmetallkatalysatoren.

Trotz des Austausches der Isonitril-Donorliganden ist deren Verweilzeit am Metallzentrum genügend lang, so dass durch ¹H-NOE-NMR-Spektroskopie^[14] Wechselwirkungen zwischen der *tert*-Butylgruppe und dem komplexierten TADDOL-Liganden detektierbar sind (Abbildung 4). Die Interpretation dieser NOE-Daten lässt für **7** auf eine im Vergleich zu **8** (und **9**) unterschiedliche Struktur schließen. Während in Komplex **7** die Einheit des Liganden mit der OH-Gruppe durch Rotation eine Konformation einnimmt, in der die *ortho*-Phenylprotonen einer Areneinheit und das Proton der OH-Gruppe dem Cu-Atom relativ nahe sind (Schema 2), befinden sich in **8** und **9** die OMe- bzw. die NMe₂-Gruppe in größerem Abstand zum Metallzentrum. Diese unterschiedlichen chiralen Anordnungen um die Cu^I-Zentren dürften (unter anderem) Ursache für die beobachtete Selektivitätsumkehr in der Katalyse sein.^[15]

Wir haben gezeigt, dass die Kupferkomplex-katalysierte konjugierte Addition an Enone mit den Liganden **1–3** sehr wahrscheinlich über einen vierkernigen Komplex mit einer bislang noch nicht beobachteten einzähnigen Koordination verläuft. Zudem haben wir demonstriert, dass Diffusionsmessungen zur Bestimmung der Aggregation von Organokupferkomplexen in Lösung geeignet sind.

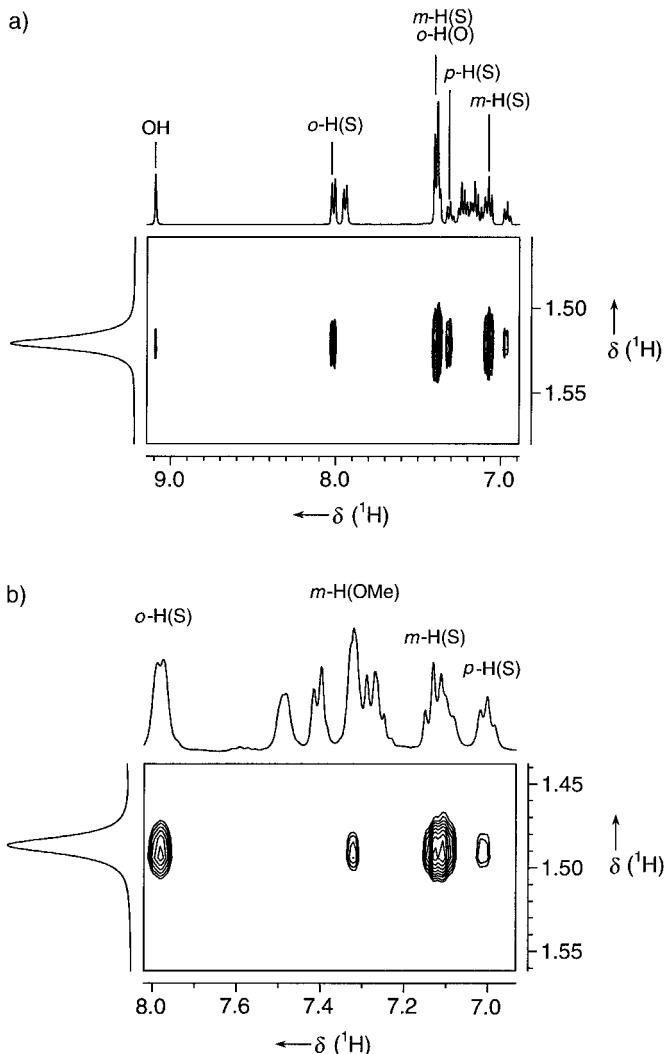
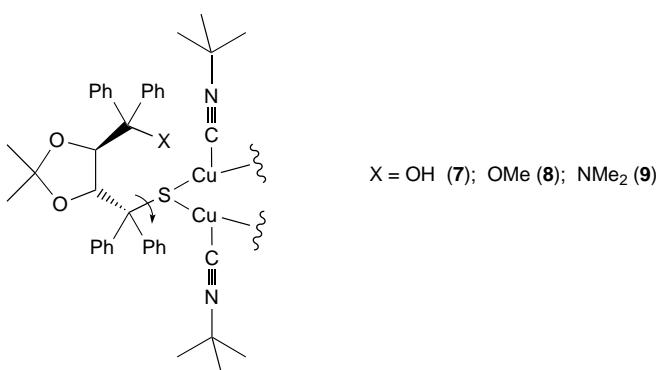


Abbildung 4. Ausschnitte aus den NOESY-NMR-Spektren der Isonitril-Komplexe **7** (a) und **8** (b). In (a) gibt es NOE-Wechselwirkungen zwischen dem OH-Proton sowie den *ortho*-Phenylprotonen eines Arenrings der $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})$ -Einheit und den Isonitril-Methylprotonen. In (b) werden starke NOE-Effekte nur zwischen den *ortho*-Phenylprotonen eines nahen Rings der $\text{Ph}_2\text{C}(\text{S})$ -Einheit und den Isonitril-Methylprotonen beobachtet. Es bestehen leichte Unterschiede in der Dynamik zwischen **7** und **8**. Die Bezeichnungen in Klammern (O, S und OMe) beziehen sich auf die Protonen der $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})$ -, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{S})$ - und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OMe})$ -Einheiten (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, Raumtemperatur, $\tau = 650$ –800 ms).



Schema 2. Fragment von **7**–**9**, welches die Drehung um die C-S-Bindung andeutet, durch die z.B. die OH-Gruppe und die zugehörigen Phenylringe der Diphenylmethanolein-Einheit in die Nähe des Isonitrilliganden gelangen.

Experimentelles

Röntgenstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{124}\text{H}_{116}\text{Cu}_4\text{O}_{12}\text{S}_4 + \text{C}_{6,75}$, $M_r = 2261.64$, farblose Kristalle ($0.3 \times 0.26 \times 0.08 \text{ mm}^3$). Geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **4** in THF/Hexan bei 5°C erhalten. Ein Einkristall wurde in eine Glaskapillare eingeschweißt und auf -35°C gekühlt. Ein Datensatz einer Vollkugel bis $2\theta = 46.5^\circ$ wurde auf einem Siemens SMART-platform-Diffraktometer mit CCD-Detektor gemessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, 0.3° -Schritte in ω). Datenreduktion, Korrekturen für Lorentz-Polarisation und Absorption ($\mu = 0.761 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.9416/0.8038) wurden mit den Programmen SAINT^[16] und SADABS^[17] durchgeführt. Die Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen F^2) erfolgte mit dem SHELXTL-Programmpaket:^[17] orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12$; $a = 20.768(3)$, $b = 40.580(6)$, $c = 15.467(2) \text{ \AA}$, $V = 13035(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; 69777 Reflexe, davon 18575 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1135$); $R_1 = 0.0707$, $wR_2 = 0.1625$ für 1388 Parameter und 12070 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die max./min. Restelektronendichte betrug $0.447/-0.416 \text{ e \AA}^{-3}$. Alle Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen mit gemeinsamen isotropen thermischen Auslenkungsparametern für jeden Typ verfeinert; alle anderen Atome, mit Ausnahme der Atome der fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle, wurden anisotrop verfeinert. Mehrere fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle wurden durch partiell besetzte C-Atom-Positionen beschrieben. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-125017“ 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).

Eingegangen am 19. Juli 1999 [Z13744]

- [1] Übersichtsartikel über stereoselektive Synthesen mit Cu-Verbindungen: a) B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771–806; b) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 194–213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 186–204; c) A. Alexakis in *Transition Metal Catalysed Reactions* (Hrsg.: S.-I. Murahashi, S. G. Davies), IUPAC Blackwell Science, Oxford, **1999**, S. 303–316.
- [2] a) K. H. Ahn, R. B. Klassen, S. J. Lippard, *Organometallics* **1990**, *9*, 3178–3181; b) M. Spescha, G. Rihs, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1219–1230; c) A. Alexakis, J. Frutos, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2427–2430; d) G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1455–1462; e) Q.-L. Zhou, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4467–4478; f) M. Kanai, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4275–4278; g) B. L. Feringa, M. Pineschi, L. A. Arnold, R. Imbos, A. H. M. de Vries, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2733–2736; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2620–2623; h) A. K. H. Knobel, I. H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett* **1997**, 1429–1431; i) A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, C. Benhaim, P. Mangeney, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7869–7872; j) Y. Nakagawa, M. Kanai, Y. Nagaoka, K. Tomioka, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10295–10307; k) M. Yan, L.-W. Yang, K.-Y. Wong, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **1999**, 11–12.
- [3] Neuerer Übersichtsartikel über Kupferkomplex-katalysierte konjugierte Additionen: N. Krause, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 295–297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 283–285.
- [4] a) E. Nakamura, S. Mori, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4900–4910; b) K. Nilsson, T. Andersson, C. Ullénius, A. Gerold, N. Krause, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2051–2058; c) J. Canisius, A. Gerold, N. Krause, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1727–1730; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1644–1646.
- [5] a) D. Seebach, G. Jaeschke, A. Pichota, L. Audergon, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2515–2519; b) zur Synthese und Anwendung von **2** in der Katalyse: D. Seebach, A. Pichota, noch unveröffentlichte Ergebnisse, ETH Zürich.
- [6] a) D. Seebach, A. K. Beck, M. Hayakawa, G. Jaeschke, F. N. M. Kühnle, I. Nägeli, A. B. Pinkerton, P. B. Rheiner, R. O. Duthaler, P. M. Rothe, W. Weigand, R. Wünsch, S. Dick, R. Nesper, M. Wörle, V. Gramlich, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 315–331; b) D. Seebach, A.

- Pichota, A. K. Beck, A. B. Pinkerton, T. Litz, J. Karjalainen, V. Gramlich, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 55–58.
- [7] Die Enantiomerenreinheit der Liganden wurde durch Mischen des *R,R*- und des *S,S*-Derivats eingestellt.
- [8] Nichtlineare Effekte in asymmetrischen Katalysen wurden eingehend beschrieben: a) D. Guillaneux, S.-H. Zhao, O. Samuel, D. Rainford, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9430–9439; b) M. Reggelin, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 392–396; c) C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3088–3127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2923–2959.
- [9] D. M. Knotter, G. van Koten, H. L. van Maanen, D. M. Grove, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 351–352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 341–342.
- [10] Ausgewählte Beispiele mehrkerniger Kupferkomplexe mit Thiolatliganden: a) W. Clegg, C. D. Garner, J. R. Nicholson, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 1007–1009; b) D. M. Knotter, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1738–1740; c) B. Becker, W. Wojnowski, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1659–1666; d) D. M. Knotter, H. L. van Maanen, D. M. Grove, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3309–3317; e) D. M. Knotter, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3400–3410; f) Übersichtsartikel über Cu^I-Verbindungen: C. E. Holloway, M. Melnik, *Rev. Inorg. Chem.* **1995**, *15*, 147–387.
- [11] P. Stilbs, *Prog. Nucl. Magn. Reson.* **1987**, *19*, 1–45.
- [12] Für alle Diffusionsmessungen wurde die Stejskal-Tanner-Sequenz^[18] benutzt (400 MHz, [D₆]THF, 20°C). Die Form der Gradienten war rechteckig und ihre Stärke wurde im Verlauf des Experiments variiert. Die Pulslänge betrug 5 ms und die Zeit zwischen den Gradienten, Δ, 75 ms.
- [13] Bestimmung der Aggregation von Organokupfer-Verbindungen in Lösung durch andere Methoden: a) R. G. Pearson, C. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4098–4104; b) E. C. Ashby, J. J. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5312–5317; c) A. Gerold, J. T. B. H. Jastrzebski, C. M. P. Kronenburg, N. Krause, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 778–780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 755–757; d) H. Huang, C. H. Liang, J. E. Penner-Hahn, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1628–1630; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1564–1566; e) B. H. Lipshutz, J. Keith, D. J. Buzard, *Organometallics* **1999**, *18*, 1571–1574.
- [14] Anwendungen an Übergangsmetallkomplexen: a) P. S. Pregosin, R. Salzmann, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *155*, 35–68; b) P. S. Pregosin, G. Trabesinger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 727–734.
- [15] Es ist anzunehmen, dass die Deprotonierung der OH-Gruppe unter Bildung einer Mg^{II}-Alkoholatgruppe wichtig für den stereochemischen Verlauf der Reaktion ist.
- [16] SAINT, Version 4, Siemens Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, WI (USA).
- [17] a) SADABS, G. Sheldrick, Göttingen, **1997**; b) SHELXTL-Programmpaket, Version 5.1, Bruker AXS, Inc., Madison, WI (USA).
- [18] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.

Die Acetylierung des O-spezifischen Caryans des Lipopolysaccharids aus *Pseudomonas (Burkholderia) caryophylli* führt zu Blockmustern**

Antonio Molinaro, Cristina De Castro, Bent O. Petersen, Jens Ø. Duus, Michelangelo Parrilli und Otto Holst*

Die Mehrzahl der O-spezifischen Polysaccharide der Lipopolysaccharide (LPS) aus Gram-negativen Bakterien sind Heteropolysaccharide, die aus Wiederholungseinheiten von 2–8 Monosacchariden bestehen.^[1] In solchen O-spezifischen Polysacchariden wurde eine große Vielfalt an Monosaccharidbausteinen identifiziert, die zusätzlich phosphoryliert, methyliert, acetyliert oder mit einer Aminosäure substituiert sein können. Insbesondere Acetylreste wurden häufig als Modifikation identifiziert, immer in nicht-stöchiometrischen Verhältnissen. Die Acetylierung findet in späteren Schritten der Biosynthese der O-spezifischen Polysaccharide statt und wird als mikroheterogene Eigenschaft der LPS angesehen. In einigen LPS wurden Homopolymeren als O-spezifische Polysaccharide nachgewiesen, die sehr häufig aus N- und/oder O-acylierten (Amino-)Desoxyzuckern bestehen. Somit liegen hier relativ hydrophobe Moleküle vor.^[2, 3] Der Einfluss von Acetylgruppen auf die Konformation von O-spezifischen Polysacchariden im Allgemeinen und die Bildung von konformativen Epitopen im Besonderen ist bislang nicht untersucht worden.

Es sind derzeit nur wenige Bakterien identifiziert, deren LPS zwei unterschiedliche O-spezifische Polysaccharide enthalten. Dieses Phänomen ist insbesondere für die Gattung *Burkholderia* charakteristisch,^[3] die sowohl human- als auch pflanzenpathogene Spezies umfasst. *Pseudomonas (Burkholderia) caryophylli* ist ein pflanzenpathogenes Bakterium, das bei Nelken ein frühzeitiges Welken verursacht.^[4] Das LPS dieser Spezies enthält zwei verschiedene lineare Homopolysaccharide als O-spezifische Polysaccharide, die jeweils aus einem neuartigen und eher ungewöhnlichen Zuckerbaustein aufgebaut sind. Ein Großteil der LPS enthält das Polysac-

[*] Prof. Dr. O. Holst
Forschungszentrum Borstel
Parkallee 22
23845 Borstel (Deutschland)
Fax: (+49) 4537-188419
E-mail: oholst@fz-borstel.de

Dr. A. Molinaro, Dr. C. De Castro, Prof. Dr. M. Parrilli
Dipartimento di Chimica Organica e Biologica
Università di Napoli „Federico II“
via Mezzocannone 16
80134 Napoli (Italien)
B. O. Petersen, Dr. J. Ø. Duus
Carlsberg Laboratory
Gamle Carlsberg Vej 10
2500 Copenhagen (Dänemark)

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des VIGONI-Programms vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (O.H.) und von der Conferenza Permanente dei Rettori delle Università Italiane (M.P., C.D.C., A.M.) gefördert. Die 750-MHz-NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Unity-Inova-Spektrometer des Danish Instrument Center for NMR Spectroscopy of Biological Macromolecules gemessen.