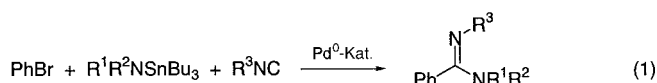


Palladiumkatalysierte Synthese von Amidinen aus Arylhalogeniden**

C. Gustaf Saluste, Richard J. Whitby* und Mark Furber

Mit der Entwicklung des Hochdurchsatz-Screenings von bioaktiven Substanzen ist ein Bedarf an Synthesemethoden entstanden, die in sehr kurzer Zeit die Herstellung von diversifizierten Reihen organischer Verbindungen ermöglichen. Palladiumkatalysierte Umsetzungen von Arylhalogeniden, z.B. Suzuki-Kupplungen mit Arylboronaten^[1] oder Buchwald/Hartwig-Kupplungen mit Aminen,^[2] sind dafür wichtige Reaktionen. Eine Ausweitung palladiumkatalysierter Reaktionen auf Dreikomponentenkupplungen durch Einbau eines Carbenoid-Fragmentes wäre diesbezüglich von großem Nutzen. Derartige Reaktionen mit Kohlenmonoxid sind seit langem bekannt.^[3] Mit den isoelektronischen (und strukturell variierbaren) Isocyaniden ist diese Chemie dagegen bisher so gut wie unerforscht.^[4] Eine Ausnahme ist die von Kosugi et al. 1986 beschriebene Kupplung von Brombenzol, *tert*-Butylisocyanid und Tributylstannyl(diethyl)amin **1a** (5 Mol-% [Pd(PPh₃)₄], Benzol, 120 °C, 20 h) zum Amidin **2** in 22 % Ausbeute (GC) [Gl. (1)].^[4a] Im Folgenden berichten wir

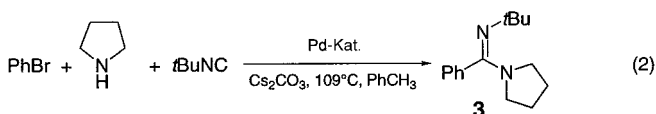
**1a** R¹, R² = Et**1b** R¹, R² = -(CH₂)₄-**2** R¹, R² = Et, R³ = *t*Bu**3** R¹, R² = -(CH₂)₄-, R³ = *t*Bu**4** R¹, R² = -(CH₂)₄-, R³ = *c*-C₆H₁₁**5** R¹, R² = -(CH₂)₄-, R³ = CH₂Ph

über die Optimierung dieser Reaktion und die Entwicklung von zinnfreien Reaktionsbedingungen für die Herstellung von aromatischen und heteroaromatischen Amidinen. Amidine sind wichtige Bestandteile vieler biologisch aktiver Verbindungen.^[5]

Zunächst wurde die Kupplung von Brombenzol mit *N*-Tributylstannylpyrrolidin **1b** (1.3 Äquiv.) und *tert*-Butylisocyanid (1.5 Äquiv.) optimiert.^[6, 7] Das Amidin **3** konnte mit dem Dibenzylidenacetondipalladium(0)-Chloroform-Addukt [Pd₂(dba)₃] · CHCl₃ (2.5 Mol-%) als Palladiumquelle und 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf; 10 Mol-%) in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Benzol, THF und DMF) bei 109 °C (20 h) in hohen Ausbeuten synthetisiert werden [Gl. (1)]. Unter diesen Bedingungen waren die Umsätze mit anderen Isocyaniden (*c*-C₆H₁₁NC, PhCH₂NC, BuNC, PhNC)

sehr niedrig. Die Amidine **4** und **5** entstanden in mäßigen Ausbeuten durch langsame Zugabe (13 h) von Cyclohexylisocyanid (42 %) bzw. Benzylisocyanid (36 %) [Gl. (1)].

Aufgrund der hohen Toxizität von Zinn sollte es bei der Herstellung bioaktiver Verbindungen möglichst vermieden werden. Deswegen war unser Ziel die Entwicklung einer zinnfreien Synthesemethode. Unter den oben genannten Bedingungen mit [Pd₂(dba)₃] · CHCl₃/dppf/Toluol fand allerdings nicht die erwartete Dreikomponentenkupplung zwischen Brombenzol, *tert*-Butylisocyanid und Pyrrolidin (5 Äquiv.) statt. Wie sich bei der Synthese von Arylaminen durch direkte Kupplung zwischen Aminen und Arylhalogeniden^[2] gezeigt hat, ist der Zusatz der anorganischen Base Cs₂CO₃ günstig und lieferte in unserem Fall quantitativ das Amidin **3** [Gl. (2), Tabelle 1, Nr. 1]. Die zunächst kaum

Tabelle 1. Optimierung des zinnfreien Systems für die Amidinsynthese.^[a]

Nr.	Äquiv. Pyrrolidin	Ligand	Pd-Quelle	L:Pd	<i>t</i> ^[b] [h]	Ausb. ^[c] [%]
1	5	dppf	[Pd ₂ (dba) ₃] · CHCl ₃	2:1	6	100
2	5	dppf	PdCl ₂	2:1	3	100
3	5	dppf	PdCl ₂	1:1	2	100
4	5	–	PdCl ₂	–	20	54
5	5	dppf	PdCl ₂	4:1	20	100
6	5	PPh ₃	PdCl ₂	4:1	20	28
7	5	(2-Furyl) ₃ P	PdCl ₂	4:1	20	36
8	5	<i>t</i> Bu ₃ P	PdCl ₂	4:1	20	11
9	5	(C ₆ F ₅) ₂ PPh	PdCl ₂	4:1	20	0
10	5	BINAP	PdCl ₂	2:1	6	77
11	5	dppe	PdCl ₂	2:1	3	100
12	5	dppp	PdCl ₂	2:1	3	100
13	1.5	dppf	PdCl ₂	2:1	5	100
14	1.1	dppf	PdCl ₂	2:1	8	86
15	0.9	dppf	PdCl ₂	2:1	8	63 ^[d]
16	1.5	dppf	PdCl ₂	1:1	15	83
17	5	dppf	Pd(OAc) ₂	2:1	2	100
18	5	dppf	Pd(OAc) ₂	1:1	2	100
19	5	–	Pd(OAc) ₂	–	20	56
20	1.5	dppf	Pd(OAc) ₂	2:1	2	100
21	1.5	dppf	Pd(OAc) ₂	1:1	5	100

[a] Bedingungen: Toluol, 109 °C, 1.5 Äquiv. *t*BuNC, 5 Mol-% Pd, 1.3 Äquiv. trockenes Cs₂CO₃. [b] Zeitbedarf für vollständigen oder maximalen Umsatz. [c] Ausbeute (GC) von **3** bezogen auf PhBr (interner Standard: *n*-Tridecan). [d] Ausbeute bezogen auf Pyrrolidin.

reproduzierbaren Ergebnisse konnten auf unterschiedliche Trocknungsgrade des eingesetzten käuflichen Cs₂CO₃ zurückgeführt werden. Mit sorgfältig getrocknetem Cs₂CO₃ wurden reproduzierbar hohe Ausbeuten erhalten. Beim Übergang zu dem viel preiswerteren und wesentlich unempfindlicheren PdCl₂ als Palladiumquelle konnte die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich gesteigert werden (Nr. 2). Mit einem Ligand: Palladium-Verhältnis von 1:1 waren die Ergebnisse nahezu identisch (Nr. 3) und selbst ohne den Phosphanliganden wurde **3** noch in 54 % Ausbeute erhalten (Nr. 4). Bei einem Ligand:Palladium-Verhältnis von 4:1 war die Reaktion recht

[*] Prof. R. J. Whitby, C. G. Saluste
Department of Chemistry
Southampton University
Southampton, SO17 1BJ (Großbritannien)
Fax: (+44)23-8059-3781
E-mail: rjw1@soton.ac.uk

Dr. M. Furber
AstraZeneca Charnwood
Department of Medicinal Chemistry
Bakewell Road, Loughborough, LE11 5RH (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von AstraZeneca plc unterstützt.

langsam (Nr. 5). Als weitere Liganden wurden Triphenylphosphan, Tri(2-furyl)phosphan, Tri(*tert*-butyl)phosphan, Bis(pentafluorophenyl)phenylphosphan, *rac*-2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl (BINAP), 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) und 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan (dppp) untersucht (Nr. 6–12). Dabei zeigte sich, dass nur die zweizähligen Liganden geeignet sind. Die preisgünstigen Phosphane dppe und dppp liefern ähnlich gute Ergebnisse wie dppf. Aufgrund deren Empfindlichkeit haben wir jedoch bevorzugt das teurere, aber stabilere dppf für unsere Zwecke eingesetzt. Mit der Kombination PdCl₂/dppf untersuchten wir die Auswirkungen einer Verringerung der Pyrrolidinmenge. Bei einem Ligand:Palladium-Verhältnis von 2:1 wurde nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden mit 1.5 Äquiv. Pyrrolidin ein Umsatz von 100 % erreicht, aber auch mit 1.1 oder gar nur 0.9 Äquiv. waren die Ergebnisse zufrieden stellend (Nr. 13–15). Dies ist insbesondere bei teuren Aminen von Bedeutung. Mit nur 1 Äquiv. dppf pro Pd und 1.5 Äquiv. Pyrrolidin konnte dagegen selbst nach 15 Stunden nur ein Umsatz von 83 % erreicht werden (Nr. 16; nur 20 % nach 5 h). Die Reaktionen mit PdCl₂ wiesen alle einen deutlich verzögerten Reaktionsstart auf. Daher wurde das in Toluol lösliche Pd(OAc)₂ untersucht. Mit 5 Äquiv. Pyrrolidin war der Umsatz sowohl mit 2 als auch mit 1 Äquiv. dppf pro Pd vollständig (Nr. 17 und 18) und wie im Fall von PdCl₂ wurden auch mit dem ligandenfreien System befriedigende Ausbeuten an **3** erzielt (Nr. 19). Mit nur 1.5 Äquiv. Amin und nur 1 Äquiv. Ligand pro Pd wurden immer noch sehr gute Ausbeuten bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht (Nr. 21); dies sind somit die bislang kostengünstigsten Reaktionsbedingungen.

Die Übertragung dieser Reaktion auf andere Isocyanide führte nur beschränkt zum Erfolg. Das beste Resultat wurde bei der Herstellung von **4** durch langsames Zutropfen (8 h) von Cyclohexylisocyanid (1.5 Äquiv.) zu einer Lösung von Brombenzol, Pyrrolidin (5 Äquiv.), Cs₂CO₃ (1.3 Äquiv.), PdCl₂ (5 Mol-%) und dppf (10 Mol-%) in Toluol bei 109 °C mit 39 % Ausbeute erzielt.

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurde eine Reihe von Arylamidinen **6** synthetisiert und isoliert [Gl. (3), Tabelle 2]. In allen Fällen führten die Umsetzungen zu laut GC reinen Produkten, bei deren Isolierung jedoch Substanzverluste hingenommen werden mussten. Als beste Methode zur Aufarbeitung erwies sich im Allgemeinen die Extraktion der stark basischen Amidine mit verdünnter wässriger Essigsäure. Nach dem Waschen mit Diethylether wurden die Amidine nach Zugabe von konzentrierter KOH-Lösung extrahiert. Abziehen des Lösungsmittels und Kugelrohr-Destillation lieferten die analytisch reinen Amidine in guten Gesamtausbeuten. Die Reaktion gelingt mit elektronenreichen, elektronenarmen und heteroaromatischen Arylhalogeniden. Als Amine können primäre sowie sekundäre, alkyl- sowie arylsubstituierte und cyclische sowie acyclische eingesetzt werden. Rechnungen und den ¹³C-NMR-Daten zufolge liegen die aus primären Aminen erhaltenen Amidine in der tautomeren Form **7** vor.

Um einen Zugang zu N-unsubstituierten Amidinen zu erhalten, untersuchten wir die Abspaltung der *tert*-Butylgruppe von **3**. Als beste Methode erwies sich die Umsetzung in

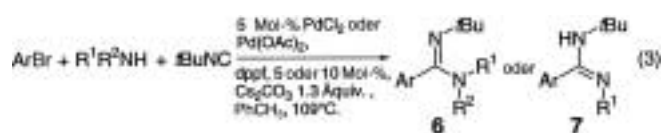
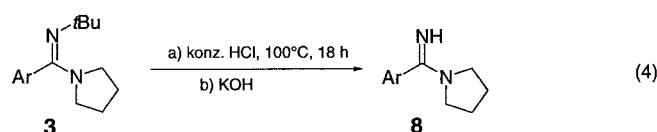


Tabelle 2. Palladiumkatalysierte Synthese von Amidinen.

ArBr	Amin R ¹ R ²	6/7	Ausb. (6/7) ^[a] [%]	Schmp. (6/7) ^[a] [°C]	Sdp. (6/7) ^[d] [°C]
C ₆ H ₅ Br	–(CH ₂) ₄ –	6a	78, 58 ^[b]	49–50	
C ₆ H ₅ Br	Bu H	7b	55, 29 ^[b]		90–100
C ₆ H ₅ Br	Ph H	7c	45, 40 ^[c]	115–117	
C ₆ H ₅ Br	Et Et	6d	61		80–90
<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄ Br	–(CH ₂) ₄ –	6e	74	91–92	
<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄ Br	–(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ –	6f	76	125–127	
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ Br	–(CH ₂) ₄ –	6g	83, 79 ^[c]	56–57	
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ Br	–(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ –	6h	76	79–80	
<i>p</i> -MeCOC ₆ H ₄ Br	–(CH ₂) ₄ –	6i	61	76–78	
<i>p</i> -MeCOC ₆ H ₄ Br	Bu H	7j	49	74–76	
<i>p</i> -MeCOC ₆ H ₄ Br	–(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ –	6k	62	102–104	
3-Brompyridin	–(CH ₂) ₄ –	6l	71	28–29	
3-Brompyridin	–(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ –	6m	57		110–115

[a] Bedingungen: 5 Äquiv. Amin, 1.5 Äquiv. *t*BuNC, 1.3 Äquiv. Cs₂CO₃, 5 Mol-% PdCl₂, 10 Mol-% dppf, Toluol, 109 °C, 3–24 h. [b] Bedingungen: wie unter [a] angegeben, aber mit 1 Äquiv. Amin, 5 Mol-% Pd(OAc)₂ und 5 Mol-% dppf. [c] Bedingungen: wie unter [b] angegeben, aber mit 1.5 Äquiv. Amin. [d] Bei 1 Torr.

siedender, konzentrierter Salzsäure [Gl. (4)].^[8] Die Entschützung des Rohprodukts der Pd-katalysierten Kupplung lieferte das Amidin **8** in 60 % Ausbeute (ausgehend von Brombenzol).



Die hier beschriebene, einfache und effiziente intermolekulare Dreikomponentensynthese von aromatischen und heteroaromatischen *N-tert*-Butylamidinen aus Aryl- bzw. Heteroarylhalogeniden sollte weite Anwendung in der Wirkstoff-Forschung finden.

Experimentelles

6g: Trockenes Cs₂CO₃ (0.85 g, 2.6 mmol), dppf (0.111 g, 0.20 mmol), 4-Bromanisol (0.375 g, 2.0 mmol) und Pyrrolidin (0.71 g, 10 mmol) wurden in einem 20-mL-Schlenk-Kolben unter Argon (Gegenstrom) mit trockenem und entgastem Toluol (20 mL), *t*BuNC (0.34 mL, 3.0 mmol) und PdCl₂ (17.7 mg, 0.10 mmol) versetzt. Der verschlossene Kolben wurde unter Rühren 20 h auf 109 °C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur und Zugabe von Diethylether (20 mL) wurde der Niederschlag abfiltriert. Die dunkelbraune Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure (2.5 % in Wasser, 6 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und nach Zugabe von konzentrierten KOH-Lösung (30 mL) und Diethylether (20 mL) wurde die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 30 mL) ausgeschüttelt und die vereinigten Etherphasen über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Durch Kugelrohr-Destillation (100–110 °C/1 Torr) wurde das Amidin **6g** als hellgelbes Öl erhalten, das zu einem farblosen Feststoff kristallisierte (0.43 g, 83 %). Schmp. 56–57 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.12 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 6.87 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 3.83 (3H, s), 3.11 (4H, br. s), 1.78 (4H, m), 1.02 (9H, s); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.19 (s), 156.70 (s), 131.65 (s), 129.67 (d), 113.35 (d), 55.32 (q) 52.82

(s), 47.61 (t), 33.09 (q), 25.46 (t); MS (APCI): m/z (%): 261 (100) [$M+H^+$]; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2958 (s), 2921 (m), 1597 (s), 1509 (m), 1375 (s), 1354 (s), 1245 (s), 1186 (m), 1221 (s), 1025 cm^{-1} (m); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$: C 73.81, H 9.29, N 10.76; gef.: C 73.83, H 9.50, N 10.95.

Eingegangen am 26. Juni 2000 [Z15333]

- [1] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483; A. Suzuki in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reaction* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 49–97.
- [2] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J. F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 805–818; J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1417–1423; J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2154–2177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2047–2067; J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1144–1157.
- [3] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 104, 17–85; H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation. Direct Synthesis of Carbonyl Compounds*, Plenum, New York, **1991**; D. J. Thompson in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1015.
- [4] a) M. Kosugi, T. Ogata, H. Tamura, H. Sano, T. Migita, *Chem. Lett.* **1986**, 1197–1200; b) T. Ishiyama, T. Oh-e, N. Miyaura, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4465–4468.
- [5] J. V. Greenhill, P. Lue, *Prog. Med. Chem.* **1993**, 30, 203–326.
- [6] Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die Optimierungsversuche erfolgten bei der jeweiligen Temperatur in thermostatisierten Schlenk-Kolben (Stem ReactoStation, Model RS900).
- [7] Einzelheiten zu den Optimierungen und den mechanistischen Studien werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [8] Die Abspaltung von *tert*-Butylgruppen aus Amidinen ist unseres Wissens neu, sieht man von der entsprechenden Reaktion heterocyclischer Verbindungen mit eingebautem Amidinfragment ab: G. Morel, E. Marchand, A. Foucaud, L. Toupet, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1185–1191.

(CuI)₂P₈Se₃: ein Addukt von D₃-symmetrischen P₈Se₃-Käfigmolekülen an Cu₂I₂-Rhomben**

Arno Pfitzner,* Sara Reiser und Tom Nilges

Kupfer(I)-halogenide ermöglichen den präparativen Zugang zu neutralen und niedrig geladenen Molekülen von Elementen der 15. und 16. Gruppe. So konnte eine Reihe von Addukten von Phosphor- und Chalkogenpolymeren in Form kristalliner Feststoffe hergestellt und charakterisiert werden.^[1] Auch der β -P₄Se₄-Käfig, der bisher nicht zugänglich war, konnte auf diesem Weg in Form von (CuI)₃P₄Se₄ erhalten werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Addukt eines neutralen Phosphorselenids mit Kupferiodid.^[2] Erfolgt

die Umsetzung der Edukte Kupferiodid, Phosphor und Selen bei niedrigerer Temperatur, so erhält man (CuI)₂P₄Se₄,^[3] in dem Phosphor und Selen in Form von Polymeren aus norbornananalog, durch Selenatome verknüpften P₄Se₃-Käfigen vorliegen. Dieses Verhalten entspricht dem reiner äquimolarer Mischungen von Phosphor und Selen, welche bei niedrigen Temperaturen ebenfalls polymerisieren^[4] und bei höheren Temperaturen depolymerisieren.^[5] Die Depolymerisation in solchen Phosphor-Selen-Schmelzen war Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen.^[5] So wurde durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen, dass in P-Se-Schmelzen mit einem Gehalt von 48 % P die Depolymerisation und die Bildung von Oligomeren oberhalb von 375 °C signifikant wird.^[6] Bis heute konnten jedoch erst vier weitere Phosphorselenide kristallographisch charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um P₂Se₅,^[7] P₁₄Se,^[8] P₄Se₃^[9] und P₄Se₃.^[10] Damit ist die Kenntnis über die molekularen Strukturen von Phosphorseleniden im Vergleich zu Phosphorsulfiden recht gering.^[11] Offenbar ist die Tendenz zur Bildung amorpher Polymere beim Abkühlen das Hauptproblem bei der Synthese von Phosphorseleniden. Die Möglichkeit bei verschiedenen Temperaturen sowohl oligomeres als auch polymeres P₄Se₄ in Kupferiodid zu erhalten war Anlass, das System CuI-P-Se hinsichtlich der Existenz weiterer Adduktverbindungen von oligomeren oder polymeren Phosphorseleniden mit Kupferiodid zu untersuchen. Hier berichten wir über die Synthese und die strukturelle Charakterisierung von (CuI)₂P₈Se₃.

(CuI)₂P₈Se₃ wurde in Form eines roten kristallinen Feststoffs aus stöchiometrischen Mengen an CuI, P und Se (CuI:P:Se = 2:8:3) erhalten. Die Kristallstruktur wurde aus Einkristalldaten bestimmt.^[12] Sie besteht aus Cu₂I₂-Rauten und P₈Se₃-Käfigmolekülen. Cu₂I₂-Rauten kennt man aus einer Reihe von Verbindungen. Kürzlich wurde die Anpassungsfähigkeit dieser Baugruppe an die jeweiligen Koordinationsverhältnisse aufgrund der Flexibilität der Bindungswinkel \angle (Cu-I-Cu) und \angle (I-Cu-I) diskutiert.^[3] Charakteristische Größen für diese Rauten sind z. B. der Abstand d (Cu-Cu) und die genannten Winkel. Für (CuI)₂P₈Se₃ wurden folgende Werte erhalten: d (Cu-Cu) = 3.039 Å, \angle (Cu-I-Cu) = 69.36° (I1) und 71.79° (I2), \angle (I-Cu-I) = 109.39° (Cu1) und 109.46° (Cu2). Der Grund für die leichte Abweichung von einer idealen Raute ist, dass die beiden Kupferatome und die beiden Iodatome jeder Raute kristallographisch nicht äquivalent sind. So sind die Abstände d (I1-Cu) um etwa 0.08 Å länger als die entsprechenden Abstände d (I2-Cu). Wie Abbildung 1 zeigt, ist die Koordination der Kupferatome an je zwei Phosphoratome der Grund für diese unterschiedlichen Bindungslängen. Aufgrund der Anordnung in der Kristallstruktur sind die Winkel \angle (I-Cu-P) für I2 größer als für I1. So kann die Abstoßung durch die großen P₈Se₃-

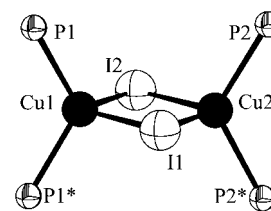


Abbildung 1. Nummerierung und Koordinationsmuster der Cu₂I₂-Rauten und der an Cu koordinierten P-Atome in (CuI)₂P₈Se₃ (symmetriegeneseierte Atome sind durch einen Stern gekennzeichnet). Die Abstände d (Cu-I) sind für I1 etwas länger als für I2. Der Grund dafür sind die größeren Winkel \angle (I-Cu-P) für I2.

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Pfitzner, Dipl.-Chem. S. Reiser, Dipl.-Chem. T. Nilges
Universität Siegen, Anorganische Chemie
57068 Siegen (Deutschland)
Fax: (+49) 271-740-2555
E-mail: pfitzner@chemie.uni-siegen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. H. J. Deiseroth für seine Unterstützung; S.R. dankt der Landesgraduiertenförderung NRW für ein Stipendium.