

- [24] Übersicht zu β -Hydrideliminierungen von σ -Alkylübergangsmetallkomplexen: J. Cross in *The Chemistry of the Metal–Carbon Bond*, Vol. 2 (Hrsg.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, New York, **1985**, Kap. 8.
- [25] Der sechsgliedrige Palladacyclus trägt vermutlich auch zur Stabilität von **19** bei.^[11, 24]
- [26] Für *syn*- ebenso wie *anti*- β -Alkoxideliminierungen als abschließender Schritt bei intramolekularen Heck-Reaktionen siehe: a) J.-F. Nguen-fack, V. Bolitt, D. Sinou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1893–1894; b) K. Bedjeglal, L. Joseph, V. Bolitt, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 87–90.

Oxoammoniumharze als metallfreie, hochreaktive, vielseitige polymere Oxidationsreagentien**

Steffen Weik, Graeme Nicholson, Günther Jung und Jörg Rademann*

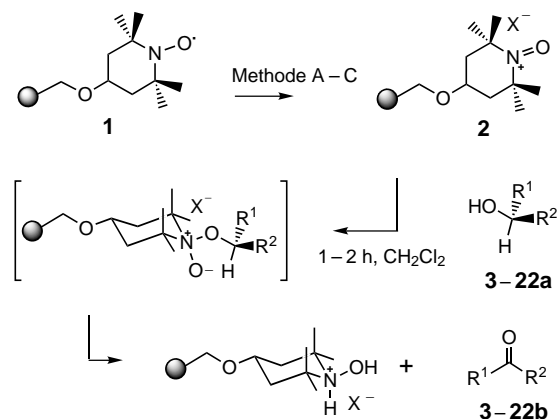
Komplexe organische Moleküle können entweder in Lösung oder angebunden an einen unlöslichen polymeren Träger hergestellt werden. Die polymerunterstützte Synthese in Lösung (PASP)^[1–3] mit polymeren Reagentien und Abfangreagentien bietet eine attraktive Ergänzung zu diesen Konzepten, wobei die Vorteile beider traditioneller Methoden kombiniert werden können. Polymere Reagentien^[4, 5] können in großem Überschuss eingesetzt und durch Filtration entfernt werden, wobei die Produkte leicht analysiert und in Lösung weiter umgesetzt werden können. Sie sind darüber hinaus hervorragend für die parallele kombinatorische Synthese^[6, 7] geeignet. Sie ermöglichen die Herstellung von komplexen Verbindungsbibliotheken durch mehrstufige Synthesen in Lösung, können in automatisierten wie auch in Durchflusssystemen verwendet werden, und schließlich können sie – wie wir hier demonstrieren – eingesetzt werden, um Einzelverbindungen wie auch komplexe Gemische umzusetzen.^[8]

Die Oxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen ist eine der wichtigsten Reaktionen in der organischen Synthese, vor allem auf Grund der großen Produktvielfalt, die ausgehend von Aldehyden und Ketonen erhalten werden kann.^[9] Zu den gebräuchlichen Oxidationsmitteln für diese Umsetzung zählen Dimethylsulfoxid (DMSO),^[10] Periodinan^[11] und verschiedene Schwermetallreagentien, letztere zumeist auf der Basis entweder von Chrom-^[12] oder von Rutheniumoxiden.^[13] Es gibt einige polymerunterstützte Oxidationsreagentien,^[14] z. B. Schwermetalloxide, die an Ionenaustauscherharze gebunden sind.^[15, 16] Ein Harz dieses Typs wurde kürzlich in

einer Reaktionssequenz eingesetzt, die zu Heterocyclen führt.^[17] Allerdings schränkt die niedrige Reaktivität gegenüber anderen als Benzylalkoholen, der mögliche Verbleib von hochtoxischen Schwermetallen in den Produkten und die mögliche Überoxidation von Aldehyden die Anwendung von festphasengebundenen Metalloxiden in Parallelsynthesen ein.

Hier berichten wir über die Herstellung von Oxoammoniumhalogeniden als oxidierende reaktive Gruppen auf einem festen Trägermaterial und die Verwendung dieses Reagens bei der Oxidation von einzelnen Alkoholen und von komplexen Verbindungskollektionen. Oxoammoniumsalze wurden als reaktive Intermediate bei Oxidationen unter Verwendung des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxylradikals (TEMPO) postuliert, welches üblicherweise unter Phasentransferbedingungen verwendet wird, z. B. mit Natriumhypochlorit als aktivierendem Oxidationsmittel in der wässrigen Phase.^[18, 19] Kürzlich wurde TEMPO in Lösung zusammen mit einem polymergebundenen Oxidationsmittel^[20] sowie als Katalysator auf Kieselgel^[21] eingesetzt. Über die Verwendung von Oxoammoniumsalzen auf unlöslichen, quervernetzten Polymeren, die eine Integration in die übliche festphasenunterstützte Lösungssynthese zulassen, gibt es bis heute keine Berichte.^[22] Wir entschieden uns, Oxoammoniumsalze im wasserfreien System zu verwenden, um hochreaktive Oxidationsmittel zu erhalten, die eine Überoxidation zu Säuren durch den Ausschluss von Sauerstoffdonoren vermeiden.^[23]

Das 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl-Radikal wurde mit Natriumhydrid als Base an mit 1 % Divinylbenzol quervernetztes Polystyrolharz gebunden (Schema 1).^[24] Die



Schema 1. Das Oxoammoniumharz **2** wurde in einer dreistufigen Synthese ausgehend von chlormethyliertem Polystyrolharz hergestellt und in der Oxidation der Alkohole **3a–22a** eingesetzt. Die Oxidation des Harzes **1** wurde mit Br₂, Cl₂ oder NCS/HCl durchgeführt (Methoden A–C).

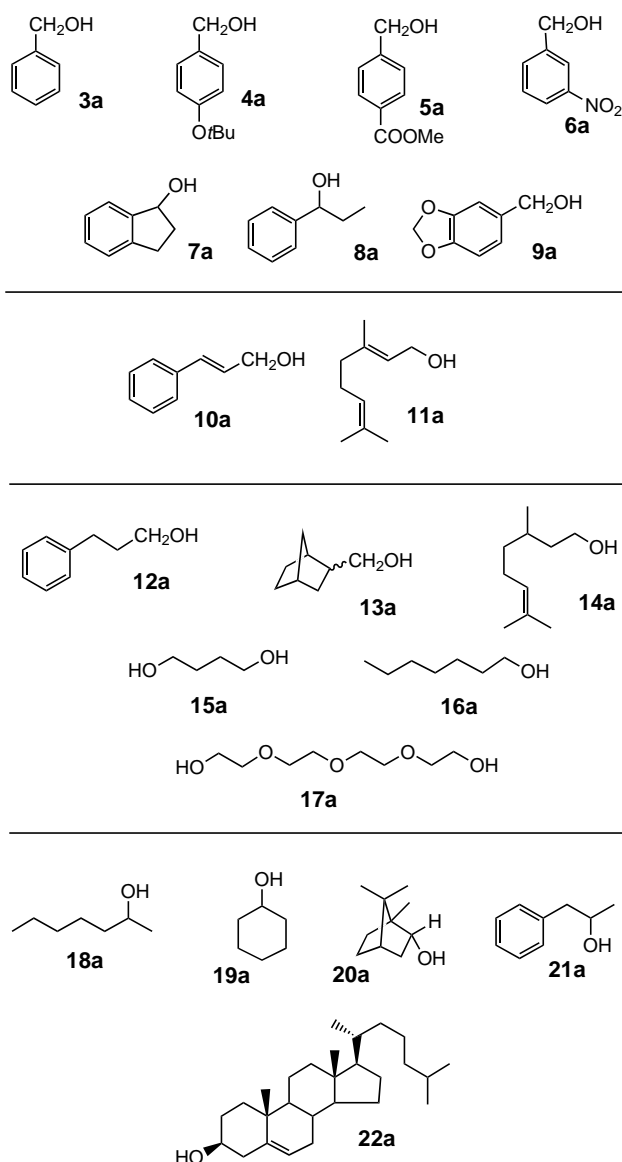
Elementaranalyse des so erhaltenen Harzes **1** ergab eine Beladung von 0.93 mmol g^{–1} mit Radikal; ESR-spektroskopisch wurde die Anwesenheit des freien Radikalelektrons belegt, dabei wurde das charakteristische Triplettssignal detektiert, welches durch die Kopplung mit dem ¹⁴N-Kern entsteht. Dementsprechend war im HR-MAS-NMR-Spektrum eine deutliche Linienverbreiterung beobachtbar, die durch die verstärkte Relaxation der Kernmagnetisierung auf Grund der Wechselwirkung mit den persistenten Elektronen-

[*] Dr. J. Rademann, Dipl.-Chem. S. Weik, G. Nicholson, Prof. Dr. G. Jung
Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-29-5560
E-mail: joerg.rademann@uni-tuebingen.de

[**] J.R. bedankt sich bei Prof. M. E. Maier, Tübingen, dem Strukturfonds der Universität Tübingen und der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, für großzügige Unterstützung.

spins erklärbar ist. Die Oxidation des Radikals wurde mit elementarem Brom, Chlor und *N*-Chlorsuccinimid/HCl (Methoden A–C) durchgeführt (Schema 1). Das so erhaltene Harz **2** zeigte im FT-ATR-IR-Spektrum eine starke Absorptionsbande bei 1700 cm⁻¹, die vermutlich für die N-O-Doppelbindung der reaktiven Zwischenstufe charakteristisch ist (ATR = attenuated total reflection). Die Oxidation wird durch eine deutliche Farbänderung von Farblos zu einem hellen Orangerot im Falle von Chlorid als Gegenion und Braunrot im Falle des Bromids begleitet.

Wir untersuchten die Reaktivität des Reagens **2** gegenüber einer Auswahl von 20 verschiedenen Alkoholen, **3a–22a**, welche Benzyl-, Allyl-, primäre und sekundäre aliphatische Alkohole sowie Dirole repräsentieren. Chlorid als Gegenion



erwies sich als reaktiver als Bromid und führte zu weniger Nebenprodukten, vermutlich auf Grund der Br₃⁻-Ionen, die im Bromidharz anwesend sind. Verschiedene Temperaturen wurden getestet, alle Vergleichsreaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt (Tabelle 1). Analyse und Quantifi-

Tabelle 1. Ergebnisse der Oxidation der Alkohole **3a–22a**.

Ausgangsalkohol	Hauptprodukt ^[a]	Produktreinheit [%]	GC-EI-MS-Analyse (charakteristische Signale m/z) ^[b]
3a	3b	> 95	106 [M^+], 105, 77, 51
4a	4b	> 95	178 [M^+], 163, 121, 93, 77, 65, 57, 41
5a	5b	> 95	164 [M^+], 133, 119, 105, 77, 51
6a	6b	> 95	151 [M^+], 150, 105, 77, 51
7a	7b	85	132 [M^+], 104, 78, 63, 51
8a	8b	> 95	134 [M^+], 105, 77, 51
9a	9b	> 95	150 [M^+], 149, 121, 91, 63
10a	10b	> 95	132 [M^+], 131, 103, 77, 51
11a	11d	83	150 [M^+], 135, 122, 107, 95, 91, 82, 77, 54, 39
12a	12b	90	134 [M^+], 105, 91, 78, 65, 51, 39
13a	13b	72 ^[c]	124 [M^+], 106, 95, 91, 80, 67, 55
14a	14c	60 ^[d]	154 [M^+], 139, 136, 121, 111, 95, 84, 81, 71, 55, 41
15a	15c	65	86 [M^+], 56, 42, 41, 39
16a	16b	> 95	96, 86, 81, 70, 57, 55, 44, 41
17a	17c	30 ^[e]	146, 102, 86, 73, 58, 45, 43, 32
18a	18b	90	114 [M^+], 99, 85, 71, 58, 43, 39
19a	19c	85	112 [M^+], 97, 83, 70, 55, 51, 43, 39
20a	20b	> 95	152 [M^+], 137, 108, 95, 81, 69, 55, 41
21a	21c	76	148 [M^+], 105, 77, 51, 43
22a	22c	79	398 [M^+], 383, 370, 356, 285, 243, 137

[a] Ketone oder Aldehyde, die durch primäre Oxidation erhalten wurden, werden als Verbindungen **3b–22b** bezeichnet. [b] In Übereinstimmung mit den EI-Massenspektren der NIST-Spektrenbibliothek. Für weitere Produkte siehe Schema 2. [c] Decarbonyliertes Nebenprodukt. [d] 20% **14b**. [e] Hauptsächlich nicht umgesetztes Diol.

zierung aller Reaktionen wurden mittels GC vorgenommen, entweder mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) oder einem massensensitiven Detektor (EI-MS, 70 eV). Die Verbindungen wurden durch den Vergleich mit reinen Substanzproben, durch Software-unterstützte Strukturaufklärung unter Verwendung der erhaltenen Massenspektren und der NIST-Spektralbibliothek sowie durch NMR-Analyse identifiziert.

Zuerst wurde der Alkohol **9a** mit verschiedenen Äquivalenten von **2** umgesetzt. Vollständige Umsetzung innerhalb einer Stunde wurde mit 3 Äquiv. von **2** erreicht (Abbildung 1). Die Ergebnisse der Oxidationen (Tabelle 1) können wie folgt zusammengefasst werden: Saubere und schnelle quantitative Umsetzung der Alkohole wurde generell beobachtet, nur im Falle von **17a** wurde das Ausgangsmaterial nach der Reaktion detektiert. Alle Benzyl- und Allylalkohole lieferten Aldehyd- oder Ketonprodukte in sehr guter Reinheit. Gleiches wurde für offenkettige primäre und sekundäre Alkohole gefunden. Repräsentative Ausbeuten für die weniger flüchtigen Produkte wie die Aldehyde **9b**, **10b** oder **20b** wurden durch Wiegen bestimmt und lagen bei 90%. Die Identität der isolierten Verbindungen wurde durch NMR-Analyse (250 MHz, CDCl₃) bestätigt.^[24]

Die sehr leicht enolisierbaren Ketone, die ausgehend von Cyclohexanol **19a**, 1-Phenylpropan-2-ol **21a** und Cholesterin **22a** erhalten wurden, konnten weiter zu den Dionen **19c**, **21c** bzw. **22c** umgesetzt werden (Schema 2). Bei dieser Reaktion wurde das primäre Oxidationsprodukt, z. B. Cyclohexanon, über eine Enolform als Intermediat weiter zum Diketon als Endprodukt umgewandelt.^[25] Dagegen wurden die Dirole **15a** und **17a** im sekundären Oxidationsschritt in Lactone überführt (→**15c**, **17c**). Interessanterweise wurden bei Terpen-

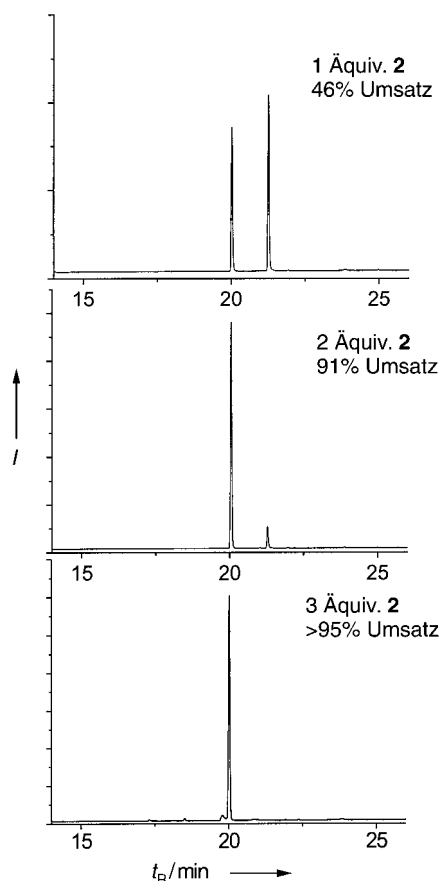
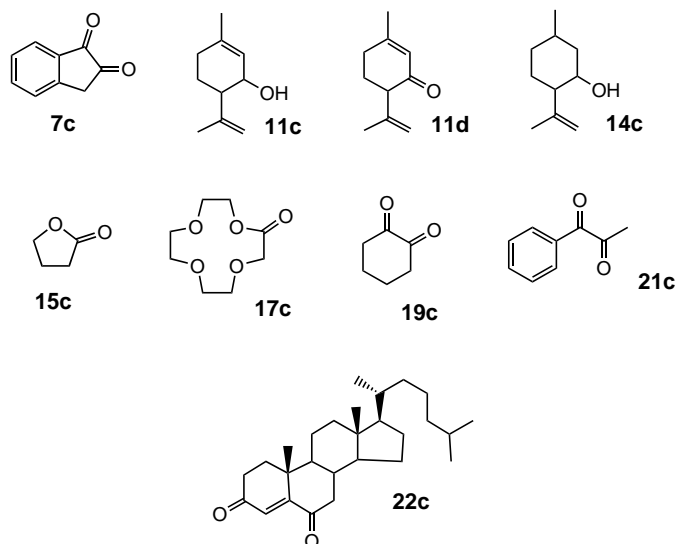


Abbildung 1. GC-Analyse (FID) der Reaktion von **9a** in CH_2Cl_2 (1 mgmL^{-1}) für 1 h mit 1, 2 und 3 Äquiv. des polymeren Oxoammoniumsalzes **2**.



Schema 2. Sekundäre Oxidationsprodukte, die durch Behandlung von Alkoholen mit dem Harz **2** erhalten wurden.

alkoholen wie Geraniol **11a** und Citronellol **14a** kaskaden-ähnliche Reaktionen beobachtet. Reaktionskontrolle mittels GC-MS ergab, dass die primären Oxidationsprodukte, die offenkettigen Terpenaldehyde (**11b**, **14b**), bei einem Überschuss des Reagens **2** in einer En-Reaktion cyclisierten und dabei die sekundären Alkohole (**11c**, **14c**) bildeten.^[26] Im Fall von Geraniol konnte dieses sekundäre Produkt in

hoher Reinheit weiter zum Terpen-Keton **11d** oxidiert werden.

Schließlich wurde eine Verbindungskollektion bestehend aus 15 Alkoholen (**3a–10a**, **12a**, **13a**, **15a**, **16a**, **18a–20a**) verwendet, um die Umsetzung von komplexen Gemischen der chemisch diversen Alkohole zu untersuchen (Abbildung 2). Das Gemisch (1 mgmL^{-1} pro Alkohol) wurde sowohl mit GC-FID als auch mit GC-MS analysiert. Im

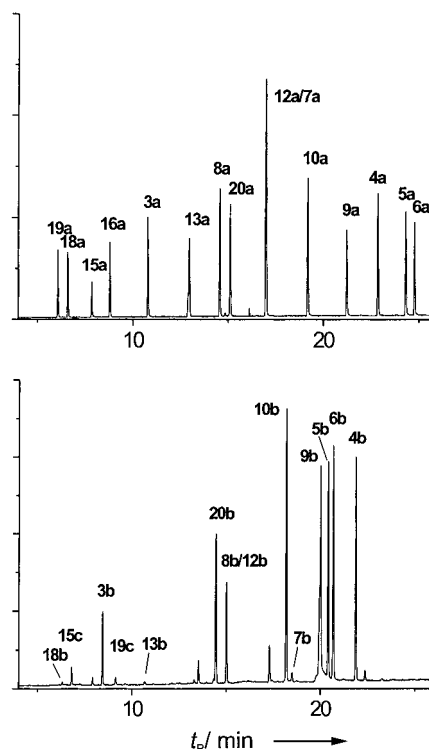


Abbildung 2. GC-Analyse (FID) eines Gemisches von 15 Alkoholen (oben) und nach der Oxidation mit dem Harz **2** erhaltenes Produktgemisch (unten).

Ausgangsgemisch konnten alle Alkohole getrennt und durch ihr Massenspektrum identifiziert werden. Im Anschluss an die Behandlung mit dem Harz **2** für zwei Stunden ergab die GC-Analyse den vollständigen Umsatz aller Alkohole. Alle bis auf eines der erwarteten Aldehyd-, Keton-, Lacton- oder Dionprodukte konnten getrennt und identifiziert werden; **8b** und **12b** koeluierten, wohingegen **16b** überhaupt nicht detektiert wurde. Die Konzentration der Produkte mit einem niedrigen Siedepunkt, die zuerst bei der GC eluieren, war reduziert, wohingegen die Konzentration der höher siedenden Aldehyde und Ketone im komplexen Gemisch unverändert blieb.

Das hier beschriebene polymergebundene Oxoammoniumreagens dürfte von großem Wert für polymerunterstützte Umsetzungen in Lösung, für die automatisierte Parallelsynthese und für Durchflussanwendungen bei Produktionsprozessen mit größeren Ansätzen sein. Wir haben hier ausschließlich die vorgebildeten Oxoammoniumsalze als reaktive Spezies betrachtet, doch sollte das Potential des TEMPO-Harzes darüber hinaus auch in Form von in situ generierten

Oxoammoniumsalzen nutzbar sein, die mit einem der bekannten Regenerationssysteme (z. B. $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{O}_2$), in Mehrphasensystemen oder mit elektrochemischen Mitteln zugänglich sind.

Eingegangen am 4. Oktober 2000,
veränderte Fassung am 26. Januar 2001 [Z15900]

- [1] S. W. Kaldor, M. G. Siegel, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 101–106.
- [2] D. L. Flynn, R. V. Devraj, W. Naing, J. J. Parlow, J. J. Weidner, S. L. Yang, *Med. Chem. Res.* **1998**, *8*, 219–243.
- [3] S. V. Ley, I. R. Baxendale, R. M. Bream, P. S. Jackson, A. G. Leach, D. A. Longbottom, M. Nesi, J. S. Scott, R. I. Storer, S. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, *23*, 3815–4195.
- [4] S. J. Shuttleworth, S. M. Allin, P. K. Sharma, *Synthesis* **1997**, 1217–1239.
- [5] S. J. Shuttleworth, S. M. Allin, R. D. Wilson, D. Nasturica, *Synthesis* **2000**, 1035–1074.
- [6] *Combinatorial Chemistry – Synthesis, Analysis, Screening* (Hrsg.: G. Jung), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [7] *Combinatorial Peptide and Nonpeptide Libraries* (Hrsg.: G. Jung), VCH, Weinheim, **1996**.
- [8] J. Rademann, J. Smerdka, G. Jung, P. Grosche, D. Schmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 390–393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *39*, 381–385.
- [9] *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 1 und 2* (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**.
- [10] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165–185.
- [11] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4156–4158.
- [12] E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647–2650.
- [13] A. I. Meyers, K. Higashiyama, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4592–4597.
- [14] A. Akelah, D. C. Sherrington, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 557–587.
- [15] G. Gardillo, M. Orena, S. Sandri, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3985–3988.
- [16] B. Hinzen, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1907–1910.
- [17] M. Caldarelli, J. Habermann, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 107–110.
- [18] P. L. Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2559–2562.
- [19] P. L. Anelli, S. Banfi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2970–2972.
- [20] G. Sourkouni-Argirusi, A. Kirschning, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3781–3784.
- [21] C. Bolm, T. Pey, *Chem. Commun.* **1999**, 1795–1796.
- [22] A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *Synthesis* **1996**, 1153–1174.
- [23] M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortes, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1119–1122.
- [24] Experimentelle Vorschriften: a) Herstellung des TEMPO-Harzes **1**. Natriumhydrid (1.28 g, stabilisiert mit Paraffinöl, 60 %, 32.1 mmol) wurde in trockenem DMF (40 mL) in einem 100-mL-Rundhalskolben suspendiert. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (3.57 g, 20.7 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Nach Verschließen des Kolbens mit einem Trockenrohr wurde 3 h gerührt. Chlormethyliertes Divinylbenzol (1 %) / Polystyrol-Harz (Beladung 1.07 mmol g⁻¹, 100–200 mesh, 2 g, 2.14 mmol) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung 3 d bei RT geschüttelt. Das Harz wurde abfiltriert und gründlich mit Wasser, Wasser/DMF (1:1), DMF, THF, CH_2Cl_2 und MeOH gewaschen und in vacuo getrocknet. Beladung: 0.93 mmol g⁻¹. Chlorgehalt: 0.07 %. b) Oxidation zum Oxoammoniumharz **2** (Methode C; Schema 1). *N*-Chlorsuccinimid (6 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 gelöst, 4 M HCl in Dioxan wurde hinzugefügt (5 Äquiv.). Nach 5 min wurde die Lösung zum Harz **1** (1 Äquiv.) gegeben, das in trockenem CH_2Cl_2 vorgequollen war. Nach 15 min Schütteln wurde das Harz abfiltriert und mit trockenem CH_2Cl_2 gewaschen. Die Halbwertslebenszeit ($t_{1/2}$) der aktivierten Form, gelagert in vacuo bei 4 °C, wurde durch Aktivitätsmessungen bestimmt und lag bei etwa 1 Woche. c) Oxidation der Alkohole. Die Alkohole **3a–22a** (1 Äquiv.) wurden in trockenem CH_2Cl_2 gelöst. Frisch hergestelltes Oxoammoniumharz **2** (5 Äquiv., berechnet nach der Beladung von Harz **1**) wurde hinzugegeben und bei RT geschüttelt, 1 h im Falle der primären Alkohole und

2 h im Falle der sekundären Alkohole. Das Harz wurde abfiltriert und mit CH_2Cl_2 gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde GC-analytisch untersucht, wozu eine Fused-Silica-Kapillare verwendet wurde (25 m × 0.32 mm Permabond SE 54, $d_i = 1.0 \mu$). Temperaturprogramm: 50 °C, 2 min isotherm, 5 °C min⁻¹ bis 200 °C. H_2 wurde als Trägergas für die FI-Detektion verwendet ($p_i = 50$ kPa) und He für GC-MS im EI-Modus (70 eV). Reinheiten sind in Tabelle 1 angegeben. Beispielhafte Ausbeuten für 10 mg Alkohol nach 1 h Reaktionszeit, viermaligem Waschen mit je 3 mL CH_2Cl_2 und Verdampfung des Lösungsmittels bei RT: **9b**: 8.9 mg, 90 %; **10b**: 8.7 mg, 88 %; **20b**: 9.2 mg, 91 %. Die Identität der isolierten Verbindungen wurde durch NMR-Analyse (250 MHz, CDCl_3) bestätigt.

- [25] D. H. Hunter, D. H. R. Barton, W. J. Motherwell, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 603–606.
- [26] Y. Nakatani, K. Kawashima, *Synthesis* **1978**, 147–148.

Kristallstrukturen aus dem Baukasten: die ersten Boridcarbide des Niobs**

Harald Hillebrecht* und Knuth Gebhardt

Professor Gerhard Thiele zum 65. Geburtstag gewidmet

Boride und Carbide der „frühen“ Übergangsmetalle zeichnen sich neben ihrer großen chemischen Stabilität durch einzigartige physikalische Eigenschaften wie hohe Schmelzpunkte (NbB_2 : 3036 °C, NbC_{1-x} : 3600 °C), große Härte (TiB_2 : 33 GPa, TiC : 27 GPa) und metallische Leitfähigkeit aus. Seit der Entwicklung von Methoden zur Erzeugung hoher Temperaturen^[1] sind diese Verbindungen auch präparativ zugänglich. Die strukturelle Charakterisierung ergab, dass sich die Carbide als Einlagerungsverbindungen verstehen lassen, in denen die Kohlenstoffatome Oktaederlücken der dichtest gepackten Metallatome besetzen.^[2] Es dominiert der NaCl-Typ, wobei häufig eine erhebliche Phasenbreite bezüglich des Kohlenstoffgehaltes beobachtet wird und auch eine Reihe von Ordnungsvarianten beschrieben sind.^[3] Dagegen sind in den Boriden die Boratome meist trigonal-prismatisch koordiniert. Die verschiedenen Zusammensetzungen werden durch unterschiedliche Verknüpfung der trigonalen Prismen über die Rechteckfläche erhalten, wobei je nach Verknüpfungsgrad Zickzack-Ketten (Monoboride MB), Einfach- (M_3B_4) bzw. Doppelketten (M_2B_3) aus Bor-Sechsecken oder graphitähnliche Schichten aus Sechsecken (Diboride MB_2 , AlB_2 -Typ) gebildet werden. Die Bor-Bor-Abstände liegen mit ca. 1.8 Å durchweg im Bereich von Einfachbindungen (z. B. V_3B_4 , Nb_3B_4 , CoB).^[4, 5]

Eine weitere Steigerung der besonderen Eigenschaften, oder deren Modifizierung, könnte in ternären Verbindungen der Systeme M/B/C auftreten. Ihre intensive Untersuchung mit konventionellen Methoden (direkte Umsetzung der

[*] Prof. Dr. H. Hillebrecht, Dr. K. Gebhardt
Laboratorium für Anorganische Chemie, NW I
95447 Bayreuth (Deutschland)
Fax: (+49) 921-55-2788
E-mail: harald.hillebrecht@uni-bayreuth.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.