

Diphenylphosphin-substituiertes, chirales Polyepichlorhydrin, ein Träger für die heterogene, asymmetrische Katalyse

Diphenylphosphine-Substituted, Chiral Polyepichlorohydrin, a Support for the Heterogeneous, Asymmetric Catalysis

H. P. Fritz*, J. Blümel, D. Dengler

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **48b**, 1589–1594 (1993); eingegangen am 9. Juli 1993

Chiral Polyepichlorohydrin, Heterogenized Rhodium Complex, Asymmetric Hydrogenation, ³¹P Solid State NMR

Chiral polyepichlorohydrin was obtained as a crystalline, optically active powder by coordinative polymerization of S(+)-epichlorohydrin. Subsequent reaction with lithium diphenylphosphide in THF resulted in substitution of about 90% of the chlorine atoms by the P(C₆H₅)₂ group to give an insoluble polymer, which was characterized by elemental analysis, ³¹P CP MAS NMR, and IR spectroscopy. On addition of solutions of bis(1.5-cyclooctadiene)-rhodium tetrafluoroborate to the polymer "heterogenization" of the complex occurred. The reason for the as yet short operational life time during the hydrogenation of α -acetamido cinnamic acid is the leaching of the metal complex moiety. The rhodium atom is coordinated to only one phosphorus atom of the polymer in the side group and rather weakly to one oxygen atom of the polymer chain.

1. Einleitung

Durch Fixierung von homogenen Katalysatorsystemen an Trägermaterialien können Heterogen-Katalysatoren entstehen. Sie bieten die Möglichkeit einer vereinfachten Abtrennung vom Produkt. Im Bereich der asymmetrischen Katalyse wurde daher in den letzten Jahren die Fixierung von chiralen Katalysatorsystemen, die sich bei homogenen Katalysen bewährt haben, intensiv untersucht [1, 2]. Das Problem der hohen Kosten der optisch aktiven, zweizähligen Liganden wurde dabei jedoch nicht befriedigend gelöst. Unter anderem wurde versucht, katalytisch aktive Zentren an chiralen Biopolymeren [3] oder an Polymerisationsprodukten chiraler „Biomonomere“ [4] zu erzeugen, das heißt auf den „chiral pool“ zurückzugreifen. Uns schien es reizvoll, chirale Polymere als Trägermaterialien für Metallkomplexe zu synthetisieren. Dazu bot sich an, a) durch enantioselektive Polymerisation prochiraler Monomere mittels chiraler Initiatoren zu chiralen Makromolekü-

len zu gelangen oder b) aus chiralen Monomeren Polymere zu erzeugen, die durch Nutzung der enantioelektiven Polymerisation [5] in Zukunft auch aus dem Racemat zugänglich werden könnten. Wir haben zunächst das helical aufgebaute Polychloral, [-O-C(CCl₃)-]_n, durch kryptochensische Polymerisation hergestellt [6]. Von diesem Polymer weiß man aus den Arbeiten von O. Vogl *et al.*, daß für die bei Verwendung chiraler Initiatoren erhältlichen (R)- oder (S)-Helices hohe Drehwerte gemessen werden [7]. Es wäre zu hoffen, daß die C₂-Chiralität der Kette sich auf ein katalytisch aktives Zentrum in der Seitengruppe auswirkt. Trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen gelang es uns nicht, durch Substitution von Chloratomen der Seitengruppen koordinationsfähige Substituenten, wie etwa die Diphenylphosphin-Gruppe, ins Polymer einzuführen.

Um die Variante b) zu realisieren, haben wir die prinzipielle Eignung der bei der ringöffnenden Polymerisation von Oxiranan entstehenden Polyether als „chiral supports“ – nach Modifikation durch geeignete Substituenten – für Rhodiumkomplexe überprüft. Über unsere Ergebnisse mit optisch aktivem Polyepichlorhydrin, PECH, wird im folgenden berichtet.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. P. Fritz.

2. Experimenteller Teil

Für die Aufnahme der *Infrarotspektren* wurden KBr-Preßlinge der Feststoffe an folgenden Geräten vermessen: Nicolet FT-IR-Spektrometer Modell DX, Perkin Elmer 1600 Series FTIR.

Die in deuterierten Lösungsmitteln gemessenen *Kernspinresonanzspektren* wurden an einem Gerät der Firma Jeol JNM-GX 270 aufgenommen. Bei den NMR-Spektren wird die chemische Verschiebung δ durch Vergleich mit bekannten Lösungsmittelsignalen auf Tetramethylsilan bezogen.

Zur Aufnahme der ^{31}P -Festkörperkernspinresonanzspektren mit Kreuzpolarisation (CP) und Drehung um den „Magischen Winkel“ (MAS) wurde ein Bruker Puls-FT-NMR-Spektrometer MSL 300 P benutzt. Die chemische Verschiebung δ wurde gegen $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ als externem Standard ermittelt, das auch zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingung diente. Die Kontaktzeit betrug 1 ms, der ^{31}P -90°-Puls 4 μs und die Wiederholrate 4 s. Ca. 1000 Pulse waren üblicherweise ausreichend für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Die Proben wurden in 7 mm ZrO_2 -Rotoren bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 4 kHz vermessen. Die isotropen Signale wurden durch Änderung der Rotationsgeschwindigkeit ermittelt.

Die *polarimetrischen Messungen* wurden an einem Polarimeter der Firma Perkin Elmer 241 MC vorgenommen.

Die *GC/MS-Messungen* wurden an Geräten der Firma Hewlett-Packard 5890 Series II (GC) und 5971 A (Mass selective detector) mit folgendem Temperaturprogramm durchgeführt: Injector: 280 °C; Säule: 100 °C \rightarrow 270 °C in 10 °C-Abständen; Transferline: 280 °C; Säulenmaterial: Methylpolysiloxan.

Alle *Elementaranalysen* wurden vom Mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt.

Darstellung von chiraalem Polyepichlorhydrin, PECH

Die Polymerisation wird in Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift von E. J. Vandenberg [8] durchgeführt.

Abweichend haben wir chirales S(+)-Epichlorhydrin als Monomer und das System $\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Acetylaceton}$ (Molverhältnis: 1/0,6/0,6) als Polymerisationskatalysator eingesetzt, jedoch nicht mit dem Antioxidationsmittel 4,4'-Thiobis-(2-tert.-butyl-5-methylphenol) gewaschen.

Ansatzgröße: 14 g S(+)-Epichlorhydrin und ins-

gesamt eine Katalysatormenge entsprechend 6 mmol AlEt_3 .

Ausbeute an isotaktischem Poly-[S(+)-epichlorhydrin]: 9,23 g entsprechend 65,9% der Theorie.

Smp. (°C): 117. – ^1H -NMR (C_6D_6) (60 °C) δ (ppm): 3,53 m. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) (60 °C) δ (ppm): 79,74, 70,25, 44,00. – IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2922 m, 2853 m, 1438 m, 1340 w, 1117 s, 905 w, 838 w, 747 m, 717 m, 619 m, 529 w.

Polarimetrische Messung: 0,207 g PECH in 7 ml Chlorbenzol, Meßwert: 0,410°, Temperatur = 74 °C, Wellenlänge = 546 nm; α = 13,86°, Küvettenlänge: 1 dm.

EA	[%]:	C	H	O	Cl
	Ber.	38,94	5,45	17,29	38,32
	Gef.	39,03	5,45	17,89	37,74

Derivatisierung von PECH zu Polypropylenoxid

PECH wird gemäß Literaturvorschrift [9] mittels Tributylzinnhydrid zu Polypropylenoxid reduziert.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ (ppm): 73,96, 75,90, sowie Signale von PECH und $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$.

Umsetzung von PECH mit Lithiumdiphenylphosphid

Man ließ 6,26 g PECH in 50 ml THF quellen und gab eine aus 16,59 g Diphenylphosphinigsäurechlorid frisch hergestellte THF-Lösung von Lithiumdiphenylphosphid langsam zu. Die Lösung entfärbte sich innerhalb von 30 min unter mäßiger Wärmeentwicklung. Überschüssiges Lithiumdiphenylphosphid wurde durch Zugabe von 5 ml Wasser zersetzt. Das Polymer wurde durch weitere Wasserzugabe (ca. 50 ml) koaguliert, abfiltriert, fünfmal mit jeweils 10 ml Wasser sowie zweimal mit je 10 ml THF nachgewaschen und bei 0,02 mTorr mehrere Tage getrocknet. Das Polymer war in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

Auswaage: 9,43 g feines, kristallines, farbloses Pulver entsprechend 61,4% Ausbeute bei 90-proz. Substitutionsgrad (aus der Elementaranalyse gefolgert).

EA	[%]:	C	H	O	P	Cl
	Ber.	74,37	6,24	6,60	12,79	0,0
	Gef.	70,82	6,46	9,74	12,26	1,58

Analytische Daten: Smp. (°C): 212. – ^{31}P -CP-MAS-NMR δ (ppm): –27. – IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3069 m, 2959 m, 2924 m, 2853 m, 1435 s, 1271 m, 1120 ss, 1096 s, 1053 s, 1025 m, 738 s, 695 s.

Oxidation von diphenylphosphin-substituiertem PECH

0,14 g Diphenylphosphin-substituiertes PECH (37,5 mmol P) werden in 10 ml Aceton gequollen, mit 0,06 ml 30-proz. Wasserstoffperoxidlösung versetzt und auf 50 °C erwärmt. Das Gemisch wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, filtriert und das polymere Phosphinoxid im HV bei 60 °C getrocknet.

^{31}P -CP-MAS-NMR δ (ppm): 30. – IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3053 m, 2961 m, 2915 m, 1438 ss, 1261 m, 1180 ss br, 1100 s, 1069 s, 1023 m, 807 s, 746 s, 715 s, 690 s, 507 s.

Fixierung von μ -Dichlorotetraethylendihydridorhodium(I) an diphenylphosphin-substituiertem PECH

Diphenylphosphin-substituiertes PECH wurde in THF gequollen und der Cramer-Komplex in verschiedenen molaren Verhältnissen bezogen auf polymergebundenen Phosphor zugegeben. Die Suspensionen wurden über Nacht gerührt und anschließend die orangen Feststoffe abfiltriert, mit THF gewaschen und im HV getrocknet.

^{31}P -CP-MAS-NMR δ (ppm): 66,5 (nur bei Rh:P = 1:1), 30, –27. – EA (%):

Eingesetztes Rh:P-Verhältnis	Rh	P	C	H	O	Cl
1:1	Ber. 26,46 Gef. 13,5	4,19 7,08	45,97 53,92	5,1 5,59	3,73 –	11,45 6,17
1:2,11	Ber. 17,01 Gef. 7,8	5,68 –	53,57 60,58	5,45 5,47	5,05 –	9,04 –
1:3,4	Ber. 12,03 Gef. 4,4	6,48 11,74	57,58 –	5,64 –	5,76 –	7,76 –

Fixierung von Bis-(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-tetrafluoroborat an diphenylphosphin-substituiertem PECH

51 mg Diphenylphosphin-substituiertes PECH (0,2 mmol P) wurden in 10 ml THF oder Ethanol gequollen und mit 42,4 mg des Rhodiumkomplexes (0,1 mmol) versetzt. Es wurde über Nacht gerührt und der gelbe Feststoff dann von der farblosen Lösung getrennt. Er wurde zweimal mit THF oder Ethanol gewaschen und im HV getrocknet.

Aus THF: ^{31}P -CP-MAS-NMR δ (ppm): 7, –26. – Aus Ethanol: ^{31}P -CP-MAS-NMR δ (ppm): 7, –26. – IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3053 m, 2921 m, 2853 m, 1435 s, 1092 ss, 1082 ss, 742 s, 696 s. – EA:

Die bei polymer-analogen Reaktionen stets auftretende Problematik bei der Elementaranalyse der unvollständig umgesetzten und nicht durch übliche Laborverfahren zu reinigenden Produkte erlaubt hier aus den Analysenwerten nur die Feststellung eines Rh:P-Verhältnisses von 1:2 und keine weitere Aussage.

Hydrierung mit polymerfixiertem Bis-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-tetrafluoroborat

2 g α -Acetamidozimtsäure (9,7 mmol) wurden in 60 ml THF oder Ethanol gelöst und die Lösung mit Wasserstoff gesättigt. Der gelbe, polymergebundene Katalysator (0,097 mmol Rh) wurde zugegeben und die Lösung unter einem konstanten Wasserstoffdruck von 1,1 atm. gerührt. Die Lösung verfärbte sich langsam gelblich, und es wurde Wasserstoff verbraucht. Nach zwei Tagen ließ man den Feststoff sich absetzen, zog eine Probe der Lösung und veresterte mit Diazomethan.

Vergleichswerte: Enantiomerenreines N-Acetyl-L-phenylalanin in THF gemessen: $[\alpha]^{589} = 79,90$. – α -Acetamidozimtsäuremethylester: M = 219. – N-Acetylphenylalaninmethylester: M = 221.

Rh:P = 1:2.

a) Lösungsmittel: THF

Rh:Substrat = 1:100. – GC/MS (m/z)/Integral (%): 219/70,32, 221/29,68. – Polarimetrische Messung des nicht veresterten Produkts: $\alpha^{589} = 27,10$. ee = 35%.

Rh:Substrat = 1:30. – GC/MS (m/z)/Integral (%): 219/9,87, 221/90,13.

b) Lösungsmittel: Ethanol

Rh:Substrat = 1:100. – GC/MS (m/z)/Integral (%): 219/70,58, 221/29,42. – Polarimetrische Messung des nicht veresterten Produkts: α sehr gering.

Der bei den Ansätzen zurückbleibende Feststoff wurde mit dem jeweiligen Lösungsmittel gewaschen und im HV getrocknet.

^{31}P -CP-MAS-NMR δ (ppm): –26.

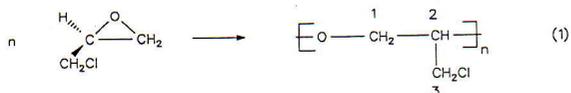
c) Der beschriebene Versuchsablauf wurde auch mit dem Lösungsmittel Benzol durchgeführt. Dieses verfärbte sich auch nach mehreren Tagen nicht.

GC/MS (m/z)/Integral (%): 219/100.

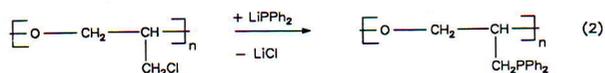
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Darstellung des chiralen Trägers

Durch koordinative Polymerisation von S(+)-Epichlorhydrin mit dem Katalysatorsystem $\text{AlEt}_3/0,6 \text{ M H}_2\text{O}/0,6 \text{ M Acac}$ haben wir optisch aktives Polyepichlorhydrin (PECH) in einer Ausbeute von 65% erhalten (Gl. (1)).



Das kristalline Polymer zeigt bei 60 °C in C_6D_6 gelöst im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 44$ (C3), 70 (C1) und 79 (C2) ppm. Durch Derivatisierung zum Polypropylenoxid und anschließende Untersuchung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde anhand der Signalmultiplizität die Isotaktizität des Polymers belegt [9]. In Chlorbenzol wurde bei 74 °C und $\lambda = 546 \text{ nm}$ ein spezifischer Drehwert $\alpha = 13,86^\circ$ gemessen. Die Umsetzung mit einer Lösung von Lithiumdiphenylphosphid in THF führt, wie durch Elementaranalyse belegt wurde, zu einer *ca.* 90-proz. Substitution der Chloratome durch Diphenylphosphinreste (Gl. (2)).



Das erstmals synthetisierte Polymer ist in allen geprüften Lösungsmitteln unlöslich. Im IR-Spektrum beweisen Banden bei 3069, 1435, 738 und 695 cm^{-1} den Einbau von PPh_2 -Einheiten. Abb. 1

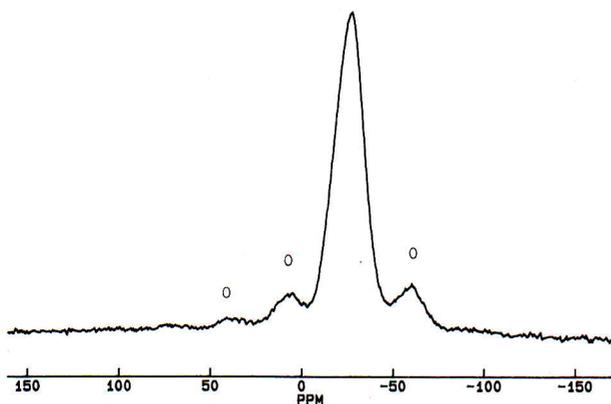
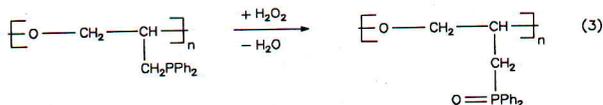


Abb. 1. 121,5 MHz- ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum von diphenylphosphinsubstituiertem Polyepichlorhydrin; die Kreise bezeichnen Rotationsseitenbanden.

zeigt das ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum des Polymers mit nur einem Signal für die polymergebundene Diphenylphosphingruppe bei einer isotropen Verschiebung von $\delta = -27 \text{ ppm}$.

Durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid wurde das polymere Phosphinoxid erhalten (Gl (3)), das im ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 30 \text{ ppm}$ und im IR-Spektrum die charakteristische, breite $\text{P}=\text{O}$ -Schwingung bei 1186 cm^{-1} aufweist, womit die Natur des $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Substituenten gesichert ist.



Insofern war die Voraussetzung zur Fixierung von Metallkomplexen geschaffen.

3.2. Fixierung von Metallkomplexen

Substitutionslabile Rhodium(I)-Komplexe werden nach Koordination von P-Liganden hydrieraktiv. Als typische Vertreter haben wir μ -Dichlorotetraethylendichloridrhodium(I), den „Cramer-Komplex“ [10], und Bis-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-tetrafluorborat mit dem Polymer umgesetzt.

Bei $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ wurde stets nur ein Rhodiumatom pro dimerem Komplex unter Bildung eines rotbraunen Feststoffs mit einem stark anisotropen ^{31}P -CP-MAS-NMR-Signal bei $\delta = 30 \text{ ppm}$ fixiert.

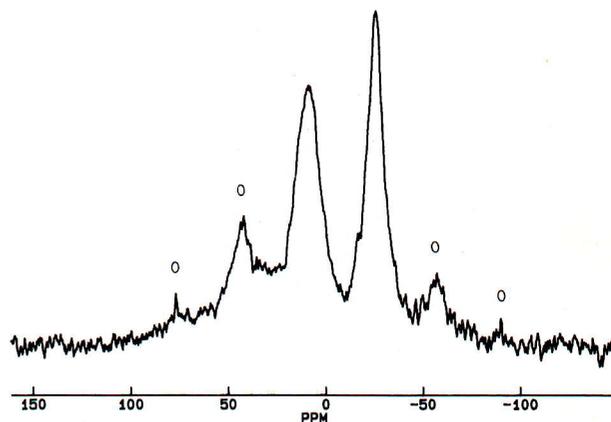


Abb. 2. 121,5 MHz- ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum von polymerfixiertem Bis-(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-tetrafluorborat ($\text{Rh}:\text{P} = 1:2$); die Kreise bezeichnen Rotationsseitenbanden.

Bei der Umsetzung einer gelben Lösung von $[(C_8H_{12})_2Rh]BF_4$ in THF mit dem Polymer im Verhältnis Rh:P = 1:2 wurde der Komplex fixiert, wobei sich der Feststoff gelb färbt. Abb. 2 zeigt das ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum des Feststoffs, in dem neben dem Signal von freien, nicht koordinierenden Diphenylphosphingruppen ein neues Signal mit $\delta = 7$ ppm für an Rhodium koordinierte $P(C_6H_5)_2$ -Gruppen erscheint. Struktur bislang noch nicht bekannt ist, wird durch Lösungsmittel wie THF oder Ethanol nicht vom Träger gelöst.

2.3. Hydrierungen von α -Acetamidozimtsäure

Bei homogenen, asymmetrischen Hydrierungen mit Rhodiumkomplexen werden hohe Enantiomerenüberschüsse nur mit zweizählig gebundenen Substraten erzielt [11]. Es wurde deshalb beispielhaft die Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure untersucht.

Der fixierte Cramer-Komplex erbringt das Hydrierungsprodukt N-Acetylphenylalanin nur bei sehr hohen Rh:P-Verhältnissen, bei denen offensichtlich Reduktion von nicht phosphingebundenem Rhodiumkomplex zum Metall stattfindet, das als feiner, schwarzer Niederschlag zu erkennen ist. Der Grund für das Ausbleiben der Hydrierung könnte in der Blockierung einer benötigten Koordinationsstelle am Rhodium durch das zu fest gebundene Chloratom liegen.

Der festgelegte COD-Komplex erlaubt in THF Hydrierung, wobei jedoch bei einem Katalysator: Substrat-Verhältnis von 1:100 nur 30% N-Acetylphenylalanin gebildet werden. Die polarimetrische Untersuchung des Produkts ergab einen Enantiomerenüberschuß von 35% an N-Acetyl-L-phenylalanin. Die kurze Standzeit und geringe Aktivität des Katalysatorsystems ist auf die Ablösung des Metallkomplexes vom polymeren Träger zurückzuführen, die durch ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektroskopie belegt wird. Setzt man den Erhalt der be-

kannten, helicalen Topologie des Polyepichlorhydrins [12] bei der Substitutionsreaktion mit Lithiumdiphenylphosphid voraus, ergibt sich sterisch nur die Möglichkeit der Bindung eines Phosphinrestes an ein Rhodiumzentrum. Zusätzlich koordiniert Rhodium an ein Ethersauerstoffatom des Polyethers, was an einer langwelligen Verschiebung der C-O-C-Schwingung im IR-Spektrum um *ca.* 30 cm^{-1} nach der Metallfixierung erkannt wird. Diese aus Modellkomplexen bekannte Bindung [13, 14] wird leicht gespalten. Deshalb ist die Fixierung von Rhodiumatomen über ein P,O-Chelat nicht ausreichend stabil, so daß während des Katalysezyklus irreversible Abspaltung des Metallkomplexes vom Polymer erfolgt, und somit Desaktivierung des Katalysatorsystems stattfindet. Das Substrat allein bewirkt in Abwesenheit von Wasserstoff keine Metallabspaltung vom Polymer.

Im polaren Ethanol resultiert bei der Hydrierung eine gleich hohe Produktausbeute, jedoch nur ein sehr geringer Enantiomerenüberschuß. Hierfür kann eine geringere Stabilität der chelatartigen Bindung von Rhodium an das Polymer in diesem Lösungsmittel verantwortlich gemacht werden. In Benzol konnte keine Hydrieraktivität des komplexbeladenen Polymers festgestellt werden. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß chirale Polyether prinzipiell als Trägermaterialien in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können. Um eine ausreichende Fixierung von Metallkomplexen zu gewährleisten, muß jedoch eine stabile, chelatartige Bindung an das Polymer vorliegen. Zukünftige Untersuchungen zur Herstellung chiraler Trägermaterialien werden die Polymertopologie und die Verfügbarkeit genügend nahe benachbarter $P(C_6H_5)_2$ -Gruppen berücksichtigen.

Die Förderung dieser Untersuchung durch die Herbert-Quandt-Stiftung, Bad Homburg, und den Fonds der Chemischen Industrie sei dankend erwähnt.

- [1] H. Brunner, *Top. Stereochem.* **18**, 129 (1988).
[2] H.-U. Blaser, *Chem. Rev.* **92**, 935 (1992).
[3] S. Akabori, S. Sakurai, Y. Izumi, Y. Fujii, *Nature* **178**, 323 (1956).
[4] C. U. Pittman, in Sir Geoffrey Wilkinson (ed.): *Comprehensive Organometallic Chemistry* **8**, S. 581, Pergamon Press, Oxford (1982).
[5] C. Coulon, N. Spassky, P. Sigwalt, *Polymer* **17**, 821 (1976).
[6] J. Zhang, G. D. Jaycox, O. Vogl, *Polymer* **29**, 707 (1988).
[7] O. Vogl, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **A29** (11), 1085 (1992).
[8] E. J. Vandenberg, in W. J. Bailey (ed.): *Macromolecular Synthesis* **4**, S. 49, Wiley, New York (1972).
[9] A. Dworak, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **6**, 665 (1985).
[10] R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1**, 722 (1962).
[11] K. E. Koenig, in J. D. Morrison (ed.): *Asymmetric Synthesis* **5**, S. 71, Academic Press, Orlando (1985).
[12] G. Perego, M. Cesari, *Makromol. Chem.* **133**, 133 (1970).
[13] E. Lindner, B. Anders, *Chem. Ber.* **120**, 761 (1987).
[14] H. Werner, A. Hampp, K. Peters, E. M. Peters, I. Walz, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **45b**, 1548 (1990).