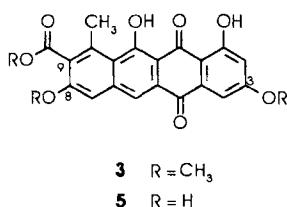
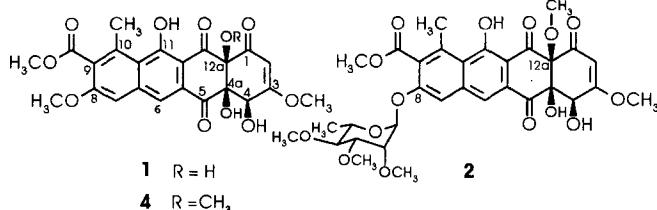


Biosynthetische Herkunft der Sauerstoffatome von Tetracenomycin C^{**}

Györgyi Udvarnoki, Christina Wagner,
Reinhard Machinek und Jürgen Rohr*

Professor Wolfgang Lütke zum 75. Geburtstag gewidmet

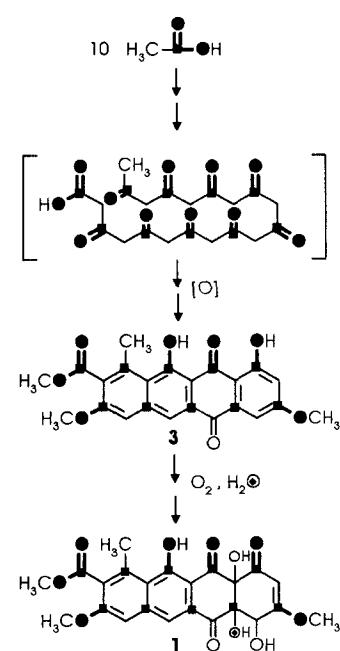
Gegenwärtig besteht ein großes Interesse an Details des Polyketid-Biosyntheseweges, eine der wichtigsten Routen der Natur, um eine Vielfalt verschiedenartiger biologisch aktiver Naturstoffe aufzubauen^[1]. Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit polycyclischen, aromatischen Polyketiden^[2–4], sogenannten Typ-II-Polyketiden^[5]. Dabei konnten insbesondere durch Untersuchungen der Herkunft der Sauerstoffatome der Metabolite neuartige Erkenntnisse gewonnen werden; z.B. existieren prä-aromatische Desoxygenierungsschritte beim Aufbau solcher Metabolite^[3, 4]. Tetracenomycine (z.B. Tetracenomycin C 1) und Elloramycine (z.B. Elloramycin A 2) bilden eine kleine, besondere Gruppe tetracyclischer, aromatischer Polyketide, deren Biosynthesen umfassend untersucht wurden^[6–12]. Dennoch blieben Oxygenierungsreaktionen unklar und wurden kontrovers diskutiert, und zwar die für die Transformation der letzten Biosyntheseschritte des vorgeschlagenen^[9–12] unmittelbaren 1-Vorläufers Tetracenomycin A₂ 3 in 1. Wir haben jetzt erstmalig die biosynthetische Herkunft aller Sauerstoffatome von Tetracenomycin C 1 geklärt und dabei unseres Wissens auch zum ersten Mal einen experimentellen Beweis für die Herkunft eines Sauerstoffatoms aus H₂O geliefert.



In einer Einbaustudie mit ¹⁸O₂ zeigten Rickards et al.^[12], daß nur drei Sauerstoffatome von Tetracenomycin X 4, einem von *Nocardia mediterranea* produzierten engen 1-Verwandten, aus Luftsauerstoff stammen, nämlich 4-O, 5-O und 12a-O. Dieses Ergebnis schien dem von Hutchinson et al. abgeleiteten generellen Biosyntheseweg für die Tetracenomycine zu widersprechen^[9], ebenso unseren Untersuchungsergebnissen mit Block-mutanten^[11], denn das an C-4a geknüpfte Sauerstoffatom

stammt nicht aus Luftsauerstoff (vgl. Schema 1). Falls dieses Sauerstoffatom bereits mit der dort eingebauten Acetateinheit eingebracht würde, wie man aus seiner Position und aus Studien an verwandten aromatischen Tetracyclen mit ähnlichen angularen Hydroxygruppen schließen könnte^[3, 13], würde die Biosynthese von Tetracenomycin C 1 nicht über aromatische Zwischenprodukte, wie Tetracenomycin D₃ 5 und A₂ 3 verlaufen^[12, 14]. Leider versäumten Rickards et al., diese Uneindeutigkeit durch weitere Fütterungsexperimente, z.B. mit ¹⁸O-markiertem Acetat, auszuräumen.

Um optimale Einbaubedingungen zu finden, führten wir Fütterungsexperimente mit [1-¹³C]Acetat an einer Kultur von *Streptomyces glaucescens* (Stamm Tü 49)^[15] – dem Produzenten von Tetracenomycin C 1 – durch (Tabelle 1). Das Signal des kritischen C-Atoms 4a erschien jedoch als breites Singulett unter den Standard-NMR-Bedingungen. Damit wäre die notwendige Auflösung zur Detektion einer ¹⁸O-Hochfeldverschiebung nach Markierung von 4a-OH nicht zu verwirklichen. Systematische



Schema 1. Biosynthese von Tetracenomycin C 1.

Tabelle 1. ¹³C-NMR-Daten für Tetracenomycin C 1. δ-Werte relativ zu internem TMS in [D₆]Aceton, -30 °C, 125.7 MHz, Multiplicitäten aus den APT- (attached proton test) und C,H-COSY-Experimenten (A [a]), Spezifische Einbauraten (B) [b] des Einbauproblems mit [1-¹³C]Acetat, Hochfeld ($\Delta\delta^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$) in 1 nach Einbau von [1-¹³C, ¹⁸O]₂Acetat (C) und nach Fermentation in H₂¹⁸O (D, ¹⁸O-Anreicherungen in % [c]).

	A	B	C	D
C-1	190.8 s	10.5	0.05 (53)	–
C-2	99.7 d	–	–	–
C-3	175.3 s	8.5	0.02 (54)	–
3-OCH ₃	57.2 q	–	–	0.02 (8)
C-4	70.3 d	–	–	–
C-4a	85.2 s	11.3	–	0.02 (15)
C-5	194.1 s	–	–	–
C-5a	141.2 s	5.5	–	–
C-6	120.7 d	–	–	–
C-6a	129.0 s	5.7	–	–
C-7	108.4 d	–	–	–
C-8	158.3 s	7.5	0.02 (53)	–
8-OCH ₃	56.6 q	–	–	0.02 (8)
C-9	129.6 s	–	–	–
9-C=O	168.0 s	11.8	0.04 (32)	–
9-OCH ₃	52.8q	–	0.01 (25)	0.02 (5)
C-10	137.9 s	5.2	–	–
10-CH ₃	21.1 q	–	–	–
C-10a	121.0s	–	–	–
C-11	167.5 s	6.3	0.01 (47)	–
C-11a	109.8 s	–	–	–
C-12	197.9s	10.1	0.04 (50)	–
C-12a	83.6 s	–	–	–

[a] Die Zuordnungen der C-Atome sind weiterhin durch beobachtete C,H-Fernkopplungen (COLOC, HMBC) gestützt [25]. [b] Einbauraten ($\pm 1\%$) wurden nach Townsend, Scott et al. berechnet [26]. [c] ¹⁸O-Anreicherung = $\frac{I_{13}\text{C}-^{18}\text{O}}{I_{13}\text{C}-^{16}\text{O} + I_{13}\text{C}-^{18}\text{O}} \times 100\%$.

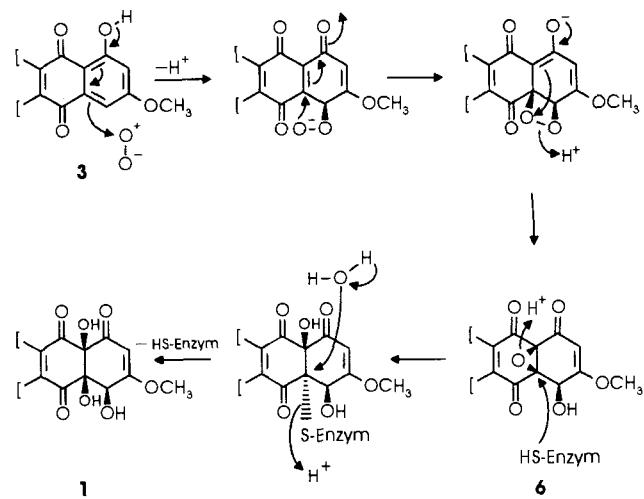
[*] Priv.-Doz. Dr. J. Rohr, Dipl.-Ing. G. Udvarnoki, Dipl.-Chem. R. Machinek
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-9660

Dr. C. Wagner
Hans-Knöll-Institut für Naturstoff-Forschung e.V., Jena

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

NMR-Studien an **1** ergaben letztendlich Bedingungen (Aceton als Lösungsmittel, $T = -30^\circ\text{C}$), unter denen C-4a als scharfes Singulett herauskam. Nach Durchführung aller NMR-Experimente zur eindeutigen Zuordnung der C-Atome von **1** (A in Tabelle 1)^[16] wurde das Fütterungsperiment mit [$1\text{-}^{13}\text{C}, \text{ }^{18}\text{O}_2$]Acetat vorgenommen. Die daraus resultierende Probe von Tetracenomycin C **1** zeigte ^{18}O -Hochfeldverschiebungen der erwarteten Größenordnung für die Signale von C-1, C-3, C-8, 9-C=O, 9-OCH₃, C-11 und C-12, aber eindeutig nicht für C-4a (C in Tabelle 1). Demzufolge stammt 4a-OH entweder aus Luftsauerstoff, was einen Widerspruch zum früheren Befund bedeutete^[12], oder aus Wasser. Auf Luftsauerstoff als Quelle für ähnlich angulare Sauerstoffatome der Tetracycline (strukturell mit **1** verwandte tetracyclische aromatische Polyketide) wurde bereits geschlossen^[17]; Wasser dagegen konnte noch nie im Zusammenhang mit Studien an polycyclischen aromatischen Polyketiden gefunden werden. Wir entschieden uns, die attraktivere letztere Alternative zu prüfen, indem wir eine Fermentation von *Streptomyces glaucescens* (Tü 49) in 500 mL H₂¹⁸O (10% ^{18}O) durchführten. Die daraus resultierende **1**-Probe^[18] zeigte ^{18}O -Hochfeldverschiebungen für die Signale von 3-OCH₃, C-4a, 8-OCH₃, und 9-OCH₃, wobei die ^{18}O -Anreicherungen etwa zehnfach niedriger ausfielen als im Experiment mit [$1\text{-}^{13}\text{C}, \text{ }^{18}\text{O}_2$]Acetat (wegen der zehnfach geringeren ^{18}O -Anreicherung des markierten Vorläufers; D in Tabelle 1). Die an den OCH₃-Gruppen beobachteten Hochfeldverschiebungen erscheinen zunächst überraschend, können aber durch teilweisen ^{18}O -Austausch auf der Stufe der Biosynthesebausteine (Acetat) und/oder der Zwischenprodukte (z.B. Tetracenomycin C_D, **3**) erklärt werden. Dieser unbeabsichtigte ^{18}O -Austausch ist aber gering: Die Verschiebungen sind auch nur an OCH₃-Gruppen zu sehen, die wesentlich intensiver im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen als die quartären Kohlenstoffatome. Das Sauerstoffatom am quartären C-4a scheint jedoch direkt vom ^{18}O -markierten Wasser herzurühren, da hier kein ^{18}O -Austausch erfolgen kann; außerdem ist die ^{18}O -Anreicherung von 4a-OH nach dem Experiment mit dem markierten Wasser bei weitem am höchsten (D in Tabelle 1).

Die hier vorgestellten Ergebnisse (Schema 1) ergänzen alle Resultate früherer Biosynthesestudien an den Tetracenomycinen^[8–12]. Die Untersuchungen wurden auch durchgeführt, um Oxygenierungsschritte bei der Biosynthese von Tetracenomycinen und anderen tetracyclischen Decaketiden (Angucycline oder Anthracyclinen) vergleichen zu können. Tetracenomycin C **1** ist das erste Beispiel unter den polycyclischen aromatischen Polyketiden, das ein Molekül H₂O für die Bildung seines Sauerstoffmusters benötigt. Dieses Novum bedeutet eine enzymatische Besonderheit, die interessant sein dürfte für Ansätze, Hybrid-Antibiotika durch Kombination der Biosynthesegene des Tetracenomycin-Produzenten *S. glaucescens* mit verwandten Polyketid-Synthasen anderer Produzenten von polycyclischen, aromatischen Polyketiden zu erzeugen^[19, 20]. Für die Oxygenierung bei der biosynthetischen Umwandlung von **3** in **1** muß eine Epoxid-Zwischenstufe wie **6** (Schema 2) angenommen werden, wobei unklar ist, ob **6** durch zwei Monooxygenasen oder nur eine Dioxygenase entsteht. Letzteres könnte mit einem Mechanismus erklärt werden, wie er bei Modellstudien zur Oxygenierung aromatischer Verbindungen vorgeschlagen wurde^[21a] und wie er auch vor allem im Zusammenhang mit der Wirkungsweise von Vitamin K diskutiert wird^[9c, 21b–e]. Die Epoxid-Zwischenstufe erfordert allerdings eine interessante, enzymatisch kontrollierte, wenn auch chemisch unwahrscheinliche *cis*-Öffnung, um die Stereozentren von **1** zu erzeugen^[6]. Die alles in allem notwendige „*cis*-Öffnung“ des Epoxids kann aber aus einem zunächst stattfindenden *trans*-Angriff einer Enzym-



Schema 2. Details der Oxygenierung bei der biosynthetischen Umwandlung von **3** in **1**.

SH-Gruppe und deren Ersatz durch Wasser im zweiten Schritt ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion) resultieren^[22].

Experimentelles

Kultivierung des Mikroorganismus: *Streptomyces glaucescens* (Tü 49) wurde auf Schrägaröhrchen (20% Agar-Agar, 10% Malzextrakt, 4% Glucose, 4% Hefeextrakt, pH 7.0 vor dem Autoklavieren) bei 28 °C bis zur Sporulierung kultiviert, dann bei 4 °C aufbewahrt. Zehn 250-mL-Erlenmeyerkolben (mit drei Schikanen) wurden mit je 100 mL R2YENG-Medium [23] gefüllt und für die Fermentation direkt aus den Schrägröhrchen geimpft. Sodann wurde der Ansatz in den zehn Kolben 96 h bei 30 °C und 250 U min⁻¹ auf einer rotierenden Schüttelmaschine (Typ Multitron, Infors AG, Schweiz) inkubiert.

Isolierung von Tetracenomycin C **1**: Die vereinigten Kulturen wurden mit 300 mL MeOH versetzt und über Celite abgefiltert. Das Kulturfiltrat wurde mit 1 L Ethylacetat extrahiert und der Extrakt eingedampft. Der Rückstand wurde in MeOH aufgenommen und an Sephadex LH 20 (Säule, 2.5 × 100 cm, MeOH) chromatographiert; Ausbeute ca. 20 mg **1**.

Einbauexperimente mit markierten Vorläufern: a) Einbau von [$1\text{-}^{13}\text{C}$]Acetat: Das markierte Substrat (750 mg L⁻¹ Kultur) wurde in 75 mL steriles Wasser gelöst und mit 0.1 M HCl neutralisiert. Je 1/6 (12.5 mL) dieser Lösung wurde alle acht Stunden (von 36 h bis 76 h nach Animpfen) auf zehn Erlenmeyerkolben, die je 100 mL Kultur von *S. glaucescens* Tü 49 enthielten, verteilt. b) Einbau von [$1\text{-}^{13}\text{C}, \text{ }^{18}\text{O}_2$]Acetat (1 g L⁻¹): Wie a); um einen ^{18}O -Austausch mit dem Lösungsmittel Wasser zu vermeiden, wurden hier jeweils 166 mg (1/6) des markierten Materials unmittelbar vor der Fütterung in 10 mL steriles Wasser gelöst und sofort mit 5 N NaOH neutralisiert. c) Einbau von H₂¹⁸O: Die Kultivierung (hier nur 500 mL) wurde wie oben durchgeführt, und zwar in H₂¹⁸O (10% ^{18}O , das sowohl für die Herstellung der Nährösungen als auch als Kulturlösungsmittel verwendet wurde).

Markierte Verbindungen: [$1\text{-}^{13}\text{C}$]Acetat (99% ^{13}C) wurde von Cambridge Isotope Laboratories (Cambridge, MA, USA) bezogen, H₂¹⁸O (97.9% ^{18}O oder 10% ^{18}O) von Isotec Inc. (Miamisburg, OH, USA). [$1\text{-}^{13}\text{C}, \text{ }^{18}\text{O}_2$]Acetat wurde aus [$1\text{-}^{13}\text{C}$]Acetat und H₂¹⁸O (97% ^{18}O) synthetisiert [24].

Eingegangen am 22. September 1994 [Z 7342]

Stichworte: Biosynthese · Naturstoffe · Tetracenomycin

- [1] D. E. Cane, *Science* **1994**, *263*, 338–340, zit. Lit.; D. O'Hagan, *The Polyketide Metabolites*, 1. Aufl. Horwood, Chichester, **1991**.
- [2] J. Rohr, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5217–5223; J. Rohr, M. Schönewolf, G. Udvardoki, K. Eckhardt, G. Schumann, C. Wagner, J. M. Beale, S. D. Sorey, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2547–2551.
- [3] G. Udvardoki, T. Henkel, R. Machinek, J. Rohr, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1274–1276.
- [4] H. Bockholt, G. Udvardoki, J. Rohr, U. Mocek, J. M. Beale, H. G. Floss, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2064–2069; S. Weber, C. Zolke, J. Rohr, J. M. Beale, *ibid.* **1994**, *59*, 4211–4214, zit. Lit.
- [5] D. A. Hopwood, D. A. Sherman, *Annu. Rev. Genet.* **1990**, *24*, 37–66.

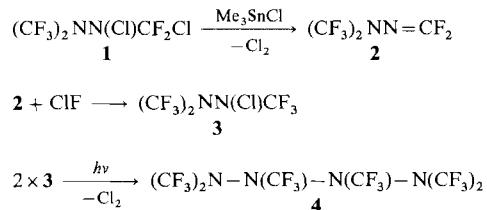
- [6] E. Egert, M. Noltemeyer, J. Siebers, J. Rohr, A. Zeeck, *J. Antibiot.* **1992**, *45*, 1190–1192, zit. Lit.
- [7] J. Rohr, A. Zeeck, *J. Antibiot.* **1990**, *43*, 1169–1178, zit. Lit.
- [8] B. Shen, H. Nakayama, C. R. Hutchinson, *J. Nat. Prod.* **1993**, *56*, 1288–1293.
- [9] a) S. Yue, H. Motamedi, E. Wendt-Pienkowski, C. R. Hutchinson, *J. Bacteriol.* **1986**, *167*, 581–586; b) H. Motamedi, E. Wendt-Pienkowski, C. R. Hutchinson, *ibid.* **1986**, *167*, 575–580; c) H. Decker, H. Motamedi, C. R. Hutchinson, *ibid.* **1993**, *175*, 3876–3886.
- [10] H. Decker, R. G. Summers, C. R. Hutchinson, *J. Antibiot.* **1994**, *47*, 54–63, zit. Lit.
- [11] J. Rohr, S. Eick, A. Zeeck, P. Reuschenbach, H. Zähner, H. P. Fiedler, *J. Antibiot.* **1988**, *41*, 1066–1073.
- [12] M. G. Anderson, C. L.-Y. Khoo, R. W. Rickards, *J. Antibiot.* **1989**, *42*, 640–643.
- [13] A. E. de Jesus, W. E. Hull, P. S. Steyn, F. R. van Heerden, R. Vleggaar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 902–904.
- [14] Die Studien von Hutchinson et al. bauen auf Co-Syntheseexperimenten unter Verwendung verschiedener Blockmutanten des Tetracenomycin-Produzenten auf, die unserer Erfahrung nach manchmal nicht eindeutig sind.
- [15] Wir möchten Prof. Dr. H. Zähner, Universität Tübingen, für die Überlassung einer Kultur des Tetracenomycin-Produzenten *Streptomyces glaucescens* (Stamm Tü 49) danken.
- [16] Eine Kombination von homo- und heteronuclearen (Korrelations)-experimenten ($^1\text{H-NMR}$; $^{13}\text{C-NMR}$; C,H-COSY; COLOC [25a] = correlation spectroscopy vis long range couplings, HMBC [25b] = hetero multiple bond connectivity spectroscopy) mit 1 und 1-Derivaten ergab eindeutige Zuordnungen; frühere $^{13}\text{C-NMR}$ -Zuordnungen [6, 7] sind teilweise zu korigieren.
- [17] L. A. Mitscher, J. K. Swayze, T. Höglberg, I. Khanna, G. S. Raghav Rao, *J. Antibiot.* **1983**, *36*, 1405–1407; R. Thomas, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 802–803.
- [18] Da die Homogenisierung des Magnetfeldes (Shim) bei den NMR-Experimenten bei -30°C nur für ca. 1 h stabil blieb, wurden fünf 1 h-Experimente addiert, um ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten.
- [19] Dies wird gegenwärtig von uns in Zusammenarbeit mit Dr. H. Decker, Universität Tübingen, untersucht.
- [20] a) L. Katz, S. Donadio, *Annu. Rev. Microbiol.* **1993**, *44*, 875–912, zit. Lit.; b) R. McDaniel, S. Ebert-Khosla, D. A. Hopwood, C. Khosla, *Science* **1993**, *262*, 1546–1550; e) R. McDaniel, S. Ebert-Khosla, D. A. Hopwood, C. Khosla, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11671–11675; d) H. Fu, S. Ebert-Khosla, D. A. Hopwood, C. Khosla, *ibid.* **1994**, *116*, 4166–4170.
- [21] a) H. Greenland, J. T. Pinhey, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 325–331; b) S. W. Ham, P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1660–1661; c) P. Dowd, S. W. Ham, S. J. Geib, *ibid.* **1991**, *113*, 7734–7743; d) P. Dowd, S. W. Ham, R. Hershline, *ibid.* **1992**, *114*, 7613–7617; e) P. Dowd, S. W. Ham, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3514–3516.
- [22] a) R. B. Silverman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5939–5941; b) P. C. Preusch, J. W. Suttie, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3301–3305.
- [23] G. Hintermann, R. Cramer, M. Vogtli, R. Hüttner, MGG Mol. Gen. Genet. **1984**, *196*, 513–520.
- [24] P. D. Boyer, O. J. Koeppe, W. W. Luchsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 356–357.
- [25] a) H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, H. R. Loosli, *J. Magn. Reson.* **1984**, *57*, 331–336; b) A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093–2094.
- [26] A. I. Scott, C. A. Townsend, K. Okada, M. Kajiwara, R. J. Cushley, P. J. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 8069–8080.

Hexakis(trifluormethyl)tetraazan **

Burkhard Krumm, Ashwani Vij, Robert J. Kirchmeier*, Jeanne M. Shreeve* und Heinz Oberhammer*

Kein Element des Periodensystems kann mit Kohlenstoff konkurrieren, wenn es um die Zahl der in Reihe gebundenen Atome in gesättigten Verbindungen geht. Es gibt aber auch stabile Kettenverbindungen aus anderen Elementen, besonders in Anwesenheit von Fluor, fluorierten Gruppen oder anderen elektronegativen Substituenten, z.B. $\text{CF}_3(\text{O})_n\text{CF}_3$ ($n=1–3$) und O_nF_2 ($n=1, 2, 4$). Auch fluorierte Kettenverbindungen mit Stickstoff zeigen überraschende hydrolytische, thermische und chemische Stabilität, während die entsprechenden Wasserstoffverbindungen Diazan, Triazan und Tetraazan mit wachsender Kettenlänge zunehmend instabil sind. Während Tris(perfluoralkyl)amine $\text{N}(\text{R}_f)_3$ ^[1–3] und Tetrakis(perfluoralkyl)diazane $(\text{R}_f)_2\text{NN}(\text{R}_f)_2$ ^[4, 5] gut bekannt sind und auch ihre Strukturen in der Gasphase bestimmt wurden, sind Synthese und Eigenschaften von per- und polyfluoralkylsubstituierten Tetraazanen erst kürzlich beschrieben worden^[5, 6]. Alle bekannten fluorierten Tetraazane bilden relativ dichte Flüssigkeiten geringer Flüchtigkeit und erstarren glasartig, wodurch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen nicht möglich sind. Deshalb wurde die kleinste und höchstsymmetrische Verbindung dieses Typs, Hexakis(trifluormethyl)tetraazan **4** für eine Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung in der Gasphase ausgewählt^[7].

Unsere Synthese von **4** unterscheidet sich von der von Emeleus et al.^[8] und bietet einen einfachen Zugang zu dieser N_4 -Verbindung (Schema 1). Die Umwandlung von *N*-Chlor-*N*-chlorodifluormethyldiazan **1** in das Difluormethylen diazan **2** erreicht



Schema 1.

man durch Einsatz katalytischer Mengen von Chlortrimethylstannan mit Benzonitril als Lösungsmittel. Chlor wird ohne Bildung von Nebenprodukten auf einfache Weise entfernt. Das intermediaire Trimethylstannyldiazan spaltet Chlortrimethylstannan ab und ergibt **2**. Das Chlorstannan reagiert erneut mit **1** unter Entstehung von Cl_2 . Dieser Vorgang setzt sich fort, bis **1** vollständig verbraucht ist. Dies ist eine bequeme Methode zur Herstellung von perfluorierten Difluormethylenaminen (oder -azanen). Die Doppelbindung kann mit ClF unter Bildung des *N*-Chlor-*N*-trifluormethyldiazans **3** chlorfluoriert werden. Es ist bekannt, daß *N*-Chlordiazane bei Photolyse Chlor abgeben und zu Tetraazanen dimerisieren^[9]. Auf diesem Wege wird Hexa-

[*] Prof. R. L. Kirchmeier, Prof. J. M. Shreeve, Dr. B. Krumm, Dr. A. Vij
Department of Chemistry, University of Idaho
Moscow, ID 83843 (USA)

Prof. Dr. H. Oberhammer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
D-72076 Tübingen
Telefax: Int. + 7071/296910

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (CHE-9003509) und dem Air Force Office of Scientific Research (91-0189) gefördert.