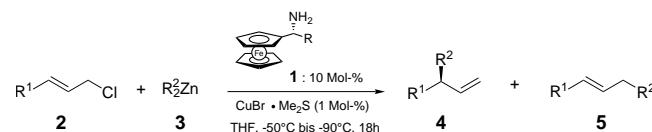


- [3] C. Chen, G. Henkel, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1064.
 [4] S. Weißgräber, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1368.
 [5] K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 649.
 [6] A. Silver, M. Millar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 948.
 [7] J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1178.
 [8] a) P. P. Power, S. C. Shoner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 330; b) K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 594; c) F. M. MacDonnell, K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. H. Holm, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1815.
 [9] G. Henkel, S. Weißgräber, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [10] R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782.
 [11] N. Bochmann, A. K. Powell, X. Song, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 400.
 [12] H. Grützmacher, K. Steiner, H. Pritzkow, L. Zsolnai, G. Huttner, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2199.
 [13] M. H. Chisholm, J. F. Corning, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 38.
 [14] Kristallstrukturanalysen: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, Drehanoden-Generator, Szintillationszähler, 150 K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELLXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter. – **1**: $C_{60}H_{70}N_2Si_4Fe_2Se_2$, $M_r = 1201.16$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.822(1)$, $b = 17.705(3)$, $c = 15.720(2)$ Å, $\beta = 106.34(1)$ °, $V = 2890.35$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.380$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K\alpha) = 1.88$ mm $^{-1}$, Transmissionsbereich 0.818–0.754, Kristallabmessungen ca. $0.77 \times 0.32 \times 0.28$ mm 3 , ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 48$ °, 4729 symmetrieeunabhängige Reflexe, $R = 0.0266$, $R_w = 0.0285$ für 3833 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 323 Variable, alle Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. – **2**: $C_{96}H_{68}Fe_2Se_4$, $M_r = 1649.04$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.073(4)$, $b = 18.531(7)$, $c = 16.563(6)$ Å, $\beta = 98.39(3)$ °, $V = 3665.90$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.494$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K\alpha) = 2.43$ mm $^{-1}$, Transmissionsbereich 0.654–0.471, Kristallabmessungen ca. $0.62 \times 0.25 \times 0.19$ mm 3 , ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 54$ °, 7953 symmetrieeunabhängige Reflexe, $R = 0.0461$, $R_w = 0.0376$ für 4749 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 462 Variable, alle Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101550 and -101551“ (**1** bzw. **2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [15] A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1984**.
 [16] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2547.
 [17] a) J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553; b) J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1667; c) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1993**, *260*, 792; d) J. T. Bolin, A. E. Ronco, T. V. Morgan, L. E. Mortenson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 1078; e) H. Schindelin, C. Kisker, J. L. Schlessman, J. B. Howard, D. C. Rees, *Nature* **1997**, *387*, 370.
 [18] R. Hauptmann, R. Kliß, J. Schneider, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1927.

Kupfer(I)-katalysierte enantioselektive Substitutionen von Allylchloriden mit Dialkylzinkverbindungen**

Frank Dübner und Paul Knochel*

Die katalytische asymmetrische allylische Substitution ist eine sehr aussichtsreiche Methode zur Herstellung vieler chiraler Verbindungen. So wurden in den letzten Jahren zahlreiche hohenantioselektive Palladium(0)-katalysierte allylische Substitutionen beschrieben,^[1] meistens jedoch nur mit symmetrischen Substraten. Erst kürzlich gelangen erste regioselektive, Palladium(0)-katalysierte, asymmetrische Allylierungen mit unsymmetrischen Substraten.^[2] Alternativ können Kupfer(I)-katalysierte Allylierungen durchgeführt werden. Diese verlaufen mit hohen S_N2'-Regioselektivitäten, und daher können auch unsymmetrische Allylsubstrate als Reaktanten verwendet werden. Ein weiterer Vorteil ist die Vielfalt an metallorganischen Reagentien (Organolithium-, Grignard- und Organozinkreagentien), die bei diesen allylischen Substitutionen eingesetzt werden können.^[3] Unglücklicherweise verlaufen die Kupfer(I)-katalysierten Substitutionen normalerweise nur mäßig enantioselektiv.^[4] Um eine asymmetrische Variante einer solchen Reaktion zu entwickeln, haben wir in Vorabexperimenten viele Liganden getestet (Amine, Diamine, Phosphane, Phosphite, Schwefelverbindungen) und dabei festgestellt, daß primäre Amine katalytisch am aktivsten waren. Genauere Untersuchungen von chiralen primären Aminen ergaben, daß chirale Aminoferrocene des Typs **1** hochaktive Liganden sind. Verwendete man diese und CuBr·Me₂S als Katalysatoren (10 bzw. 1 Mol-%), gelangen Substitutionen von verschiedenen unsymmetrischen Chloriden des Typs **2** mit Organozinkreagentien **3** unter Bildung der gewünschten allylierten Produkte **4**. Die Reaktion ist hochregioselektiv (Verhältnis **4:5** > 90:10) und liefert die Produkte **4** mit bis zu 87% ee (Schema 1 und Tabelle 1).



Schema 1. Kupfer(I)-katalysierte enantioselektive Allylierung. Die Reste R^1 und R^2 sind in Tabelle 1, die Reste R in Schema 2 aufgeführt.

Die Liganden **1** sind einfach aus den Ferrocenylketonen **6** durch Corey-Bakshi-Shibata(CBS)-Reduktion zugänglich,^[5] wobei die Ferrocenylalkohole **8** mit hohen Enantioselektivitäten erhalten werden. Acetyliert man diese mit Essigsäureanhydrid, entstehen quantitativ die intermediären Acetate

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Chem. F. Dübner
 Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
 Fax: (+49) 6421-28-21-89
 E-mail: knochel@ps1515.chemie.uni-marburg.de

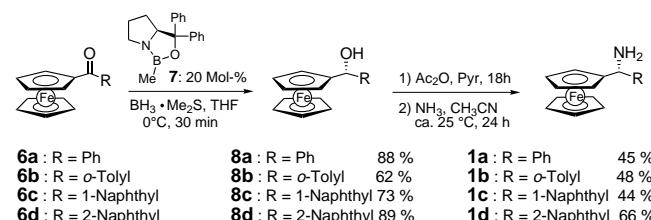
[**] Diese Arbeit wurde von Zeneca (Stipendium für F.D.) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Firmen BASF, Degussa, Bayer und Chemetall danken wir für Chemikalienspenden.

Tabelle 1. Kupfer(I)-katalysierte Substitution von Allylchloriden **2** mit Dialkylzinkverbindungen **3** in Gegenwart des Ferrocenylamins **1d** bei -90°C .

Nr.	R ¹	R ²	Produkt	S _N 2':S _N 2	ee [%] ^[a]	Ausb. [%] ^[b]		
1	2a	Ph	3a	Neopentyl	4a	95:5	82	68
2	2b	4-CF ₃ C ₆ H ₄	3a	Neopentyl	4b	97:3	87	72
3	2c	1-Naphthyl	3a	Neopentyl	4c	94:6	71	65
4	2d	2-Naphthyl	3a	Neopentyl	4d	91:9	70	60
5	2e	c-C ₆ H ₁₁	3a	Neopentyl	4e	98:2	76	67
6	2f	3-Thienyl	3a	Neopentyl	4f	94:6	63	70
7	2g	(Z)-TIPSOCH ₂ ^[c]	3a	Neopentyl	4g	>99:1	64	45
8	2a	Ph	3b	PhMe ₂ SiCH ₂	4h	90:10	42	50 ^[d]
9	2a	Ph	3c	Me ₃ SiCH ₂	4i	94:6	67	52 ^[d]
10	2a	Ph	3d	(+)-Myrtanyl	4j	97:3	41	65 ^[d]
11	2a	Ph	3e	(-)-Myrtanyl	4k	98:2	37	60 ^[d]

[a] Enantiomerenüberschüsse wurden gaschromatographisch bestimmt (CP-Chirasil-Dex CB, 40–80°C mit 2 bis 4°C min⁻¹). [b] Ausbeute an isolierten Produkten **4** + **5**. [c] TIPS = Triisopropylsilyl. [d] Die Reaktion wurde bei -50°C durchgeführt.

9, die durch Umsetzung mit wässriger Ammoniaklösung in CH₃CN (Raumtemperatur, 24 h) in 44–66 % Ausbeute zu den gewünschten Ferrocenylaminen **1** reagieren (Schema 2).



Schema 2. Synthese der Ferrocenylliganden **1a**–**d**.

Die Art der Gruppe R im Liganden ist maßgebend für das Erreichen hoher Enantioselektivitäten. So führt unter Standardbedingungen (5 Mol-% CuBr·Me₂S, 5 Mol-% Ligand **1a**–**d**) die Reaktion von Cinnamylchlorid **2a** (1.0 Äquiv.) mit Dineopentylzink **3a** (1.2 Äquiv.) zu (+)-(S)-5,5-Dimethyl-3-phenyl-1-hexen **4a**, wobei unter Verwendung von **1a**, **1b**, **1c** und **1d** als Liganden ee-Werte von 32 %, 16 %, 33 % bzw. 42 % erhalten werden. Beim optimalen Verhältnis von CuBr·Me₂S zum Amin (1:10) kann die Enantioselektivität mit **1d** als Ligand auf 67 % ee erhöht werden. In weiteren Experimenten wurde nur noch das Amin **1d** verwendet. Eine Analyse der Abgangsgruppen (Cl, Br, Carbonat, Xanthogenat, Phosphat) ergab, daß Cinnamylchlorid das beste Substrat war, und bei Untersuchungen des Einflusses des Zinkreagens wurde festgestellt, daß bei Verwendung von RZnCl und RZnI anstelle von R₂Zn die Produkte **4** nur als Racemate entstanden. Außerdem wurde eine nahezu lineare Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses von der Temperatur nachgewiesen. So lieferte die Reaktion von **1a** mit **3a** bei -90°C (Badtemperatur) **4a** mit 82 % ee, bei $+25^{\circ}\text{C}$ betrug der ee-Wert hingegen nur 25 % (Abbildung 1)! Die asymmetrische Reaktion wurde mit verschiedenen Allylchloriden **2** und Dialkylzinkverbindungen **3** durchgeführt. Dabei lieferten **2b** (Tabelle 1, Nr. 2), das den elektronenziehenden Trifluormethylphenylsubstituenten enthält, und **3a** das gewünschte Produkt **4b** mit der besten Enantioselektivität (87 % ee) und in 72 % Ausbeute.

Naphthyl-substituierte Substrate reagieren weniger stereo-selektiv als Phenyl-substituierte. Man erhält die Produkte **4c** und **4d** mit ee-Werten von 70 % bzw. 71 % (Nr. 3 und 4). Das

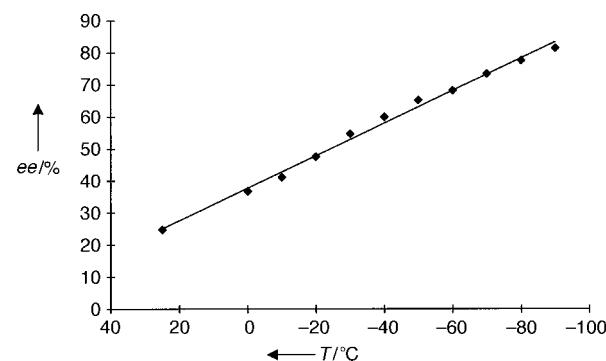


Abbildung 1. Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses von der Temperatur.

Allylchlorid **2e** mit einem Cyclohexylsubstituenten reagiert zum Substitutionsprodukt **4e** mit ähnlicher Enantioselektivität wie **2a** (Nr. 1 und 5). Funktionelle Gruppen wie Thienylreste und Siloxygruppen als R¹ mindern die Enantioselektivität etwas; so reagierten **2f** und **2g** mit 63 bzw. 64 % ee (Nr. 6 und 7). Weiterhin stellten wir fest, daß sterisch anspruchsvolle Organozinknukleophile für eine gute asymmetrische Induktion nötig sind. So reagieren auch die weniger reaktiven Bis(trialkylsilylmethyl)zink-Verbindungen **3b** und **3c** mit **2a** zu den gewünschten Substitutionsprodukten mit 42 bzw. 67 % ee. Matched/mismatched-Stereoselektivität liegt bei der Reaktion von Bismyrtanylzink vor, das durch Hydroborierung von (+)- und (–)- β -Pinen^[6] mit Et₂BH^[7] erhalten wurde. Man erhielt die beiden diastereomeren Produkte **4j** und **4k** mit 41 % bzw. 37 % ee.

Wir haben hiermit neue Kupfer(I)-katalysierte Substitutionen unsymmetrischer Allylchloride mit Dialkylzinkverbindungen unter Verwendung eines neuartigen chiralen Liganden, des Ferrocenylamins **1d**, vorgestellt. Die allylierten Produkte werden mit mäßigen bis guten Enantioselektivitäten (bis 87 % ee) und ausgezeichneten S_N2'-Regioselektivitäten erhalten. Zur Zeit untersuchen wir den Anwendungsbereich der Reaktion und versuchen, die Aktivität des Katalysators zu erhöhen.^[8]

Experimentelles

Synthese von **1d**: Eine Lösung von **6d** (4.5 g, 13.2 mmol) in THF (30 mL) sowie Boran-Dimethylsulfid-Komplex (1.4 mL, 14 mmol) wurden gleichzeitig bei 0°C unter Argon über einen Zeitraum von 30 min zu einer

Lösung des CBS-Katalysators **7** (0.7 g, 2.5 mmol) in THF (80 mL) gegeben. Man ließ noch 30 min röhren und versetzte die Reaktionsmischung dann mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (70 mL). Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Pentan/Diethylether 1/1) gereinigt. Man erhielt den Ferrocenylalkohol **8d** (4.0 g, 89 %, 99.5 % ee) als orangefarbenden Feststoff (Schmp. 117 °C). **8d** (4.0 g, 11.6 mmol) wurde in wasserfreiem Pyridin (30 mL) gelöst und mit Essigsäureanhydrid (20 mL) versetzt. Nach 18 h bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile bei 50 °C im Ölumpenvakuum entfernt. Der zähe Rückstand (4.5 g, 100 %), der langsam zu einem roten Feststoff kristallisierte, bestand aus dem reinen Acetat **9** (Schmp. 127 °C). Dieses Acetat (3.0 g, 8 mmol) wurde in Acetonitril (200 mL) gelöst und mit 37proz. Ammoniaklösung (40 mL) versetzt. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und dann in 10proz. Salzsäure (200 mL) gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether (4 × 20 mL) nachgewaschen. Der Rückstand wurde in 20proz. NaOH (200 mL) gelöst und das freie Amin mit Diethylether extrahiert (3 × 50 mL). Die organische Phase wurde getrocknet (MgSO_4) und im Vakuum eingeengt. Man erhielt reines **1d** (1.8 g, 66 %) als orangegelben Feststoff (Schmp. 97 °C).

Enantioselektive Allylierung von **2b** zu **4b** (Tabelle 1, Nr. 2): Der Ligand **1d** (70 mg, 0.2 mmol) und $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ (3 mg, 0.02 mmol) wurden in THF (5 mL) gelöst und auf –90 °C gekühlt. Anschließend gab man nacheinander **3a** (0.3 mL, 2.4 mmol) und **2b** (440 mg, 2.0 mmol) zu. Man ließ 18 h bei dieser Temperatur röhren und arbeitete dann mit gesättigter Ammoniumchloridlösung auf. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Diethylether/Pentan 1/50) gereinigt. Ausbeute: 370 mg (72 %, $S_{N2}/S_{N2} = 97:3$) farblose Flüssigkeit. Der Enantiomerenüberschuss des chiralen Produktes wurde durch GC (CP-Chirasil-Dex CB) zu 87 % ee bestimmt.

Eingegangen am 27. August 1998 [Z12344]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 379–381

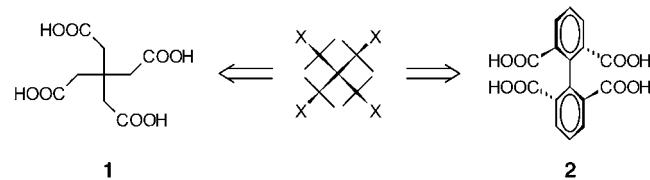
Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Ferrocene • Kupfer • Substitutionen

- [1] a) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395; b) O. Reiser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 547.
- [2] a) T. Hayashi, M. Kawatasura, Y. Kozumi, *Chem. Commun.* **1997**, 562; b) J. P. Janssen, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8025; c) R. Pretot, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 323; d) B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104.
- [3] a) A. Commercon, M. Bourgoin, M. Delaumeny, J. F. Normant, J. Villieras, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3837; b) P. Barsantai, V. Calo, L. Lopez, G. Marchese, F. Naso, G. Pesce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 1085; c) C. C. Tseng, S. D. Paisley, H. L. Goering, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2884; d) J.-E. Bäckvall, M. Sellen, B. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6615; e) J.-E. Bäckvall, E. S. M. Persson, A. Bombrun, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4126; f) E. S. M. Persson, M. van Klaveren, D. M. Grove, J.-E. Bäckvall, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 351.
- [4] Der beste ee-Wert bei Kupfer(I)-katalysierten Allylierungen ist 42 % ee: M. van Klaveren, E. S. M. Persson, A. del Villar, D. M. Grove, J.-E. Bäckvall, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3059.
- [5] L. Schwink, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 950.
- [6] R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 672, 1.
- [7] F. Langer, L. Schwink, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8229.
- [8] Ein Patentantrag mit Zeneca Ltd. wurde eingereicht.
- [9] Die absolute Konfiguration der Produkte **4** wurde in Analogie zu Literaturangaben bestimmt: a) L. Lardicci, P. Salvadori, A. M. Caporaso, R. Menicagli, E. Belgodere, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, *102*, 64; b) L. Lardicci, R. Menicagli, P. Salvadori, *Gazz. Chim. Ital.* **1968**, *98*, 738.

Selbstorganisation von 1,1'-Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarbonsäure unter Bildung eines achiralen Netzes mit chiralen Einheiten**

Petr Holý, Jiří Závada,* Ivana Císařová und Jaroslav Podlaha

Supramolekulare Selbstorganisation ist die spontane Assoziation molekularer Untereinheiten (Tektone) zu strukturell wohldefinierten, über nichtkovalente Bindungen (Synthone) verknüpften Aggregaten.^[1, 2] Die vielseitigsten Synthone für die Selbstorganisation organischer Tektone sind intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Nach diesem Konzept untersuchte man bisher vierfach funktionalisierte Moleküle mit tetraedrisch angeordneten Substituenten und konnte dabei deren faszinierende Fähigkeit zur Bildung diamantartiger Netze zeigen.^[3] Methantetraessigsäure **1** ist hierfür ein sehr typisches Beispiel.^[4] Wir interessieren uns für die über eine spontane Bildung von H-Brücken ablaufenden Selbstorganisation von 2,2',6,6'-tetrasubstituierten Biarylen,^[5, 6] die mit den vierfach substituierten Methanen topologisch verwandt sind. Denn wenn man z. B. das Konformer des Tektons **1** mit D_{2d} -Symmetrie entlang der Hauptachse streckt, entsteht allmählich (nach einer weiteren Änderung) das Gerüst der 1,1'-Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarbonsäure **2** (Schema 1).



Schema 1. Stereochemische Beziehungen zwischen den beiden Tektonen **1** und **2**.

Modellbetrachtungen mit einem H-Brücken-Paar als Synthon legen nahe, daß die Selbstorganisation der beiden topologisch verwandten Tektone **1** und **2** zu völlig unterschiedlichen Produkten führen sollte. Während das tetraedrische Tektton **1** von sich aus zur Bildung sesselförmiger, verzerrter cyclischer Hexamere neigt, aus denen ein dreidimensionales, diamantartiges Netz entsteht,^[3, 4] sollte das Biaryl **2** bevorzugt cyclische Tetramere bilden, was schließlich zu einem einschichtigen, „quadratischen“ Netz führen sollte (Abbildung 1).

In Übereinstimmung mit dieser A-priori-Analyse ergab die Kristallstrukturbestimmung^[7] der Tetrasäure **2**, daß die aromatischen Ringe der einzelnen Tektone nahezu senkrecht zueinander ausgerichtet^[10] sind (Abbildung 2) und ihre

[*] Dr. J. Závada, P. Holý

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
Academy of Sciences of the Czech Republic
16610 Prag 6 (Tschechische Republik)

Fax: (+420) 2-3111733

E-mail: zavada@uochb.cas.cz

I. Císařová, J. Podlaha

Charles-University, Department of Inorganic Chemistry
128 40 Prag 2 (Tschechische Republik)

[**] Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel der Tschechischen Republik gefördert (203/97/0025 und 203/96/0111).