

## Sila-Analoga des Mebrophenhydramins

Sila-Pharmaka, 3. Mitt.<sup>1</sup>

Von

Reinhold Tacke<sup>2</sup> und Ulrich Wannagat

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig,  
Bundesrepublik Deutschland

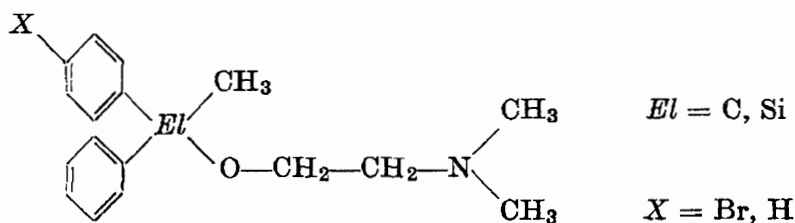
(Eingegangen am 24. September 1975)

### *Sila-Analogues of Mebrophenhydramine*

Sila-analogues A 2, B 2 and C 2 of the drug mebrophenhydramine from the class of benzhydryl ethers were synthesized for the first time by the steps shown in scheme 1, and they and their precursors I–III were characterized by their physical (Table 1) and chemical properties, and their structures confirmed by NMR, mass and infrared spectroscopy (Tables 3–5). The histaminolytic and anticholinergic effects of A 2 and C 2 were investigated and compared with some structure—activity relationships of analogue carbon compounds.

### 1. Einführung

Vergleichende pharmakologische Untersuchungen<sup>3</sup> der Antihistaminika Mebrophenhydramin ( $El = C$ ,  $X = Br$ ) und Mephenhydramin ( $El = C$ ,  $X = H$ ) haben ergeben, daß die brom-substituierte Verbindung bei verschiedenen Testmethoden und Applikationsarten eine bedeutend größere Antihistamin-Wirkung besitzt. Außerdem tritt diese Wirkung rascher ein und ist weitaus protrahierter. Untersuchungen der akuten Toxizität an Mäusen zeigten, daß das Mebrophenhydramin nur halb so giftig ist wie das Mephenhydramin, so daß die brom-substituierte Verbindung insgesamt den besseren therapeutischen Index aufweist<sup>3</sup>.



In Fortführung unserer Untersuchungen über Sila-Pharmaka stellten wir weitere Silicium-Analoga der Antihistaminika des Colamin-Typs (vgl. 2. Mitt.<sup>1</sup>) her. In früheren Mitteilungen hatten wir bereits über die Darstellung und Eigenschaften eines Sila-Mephenhydramins<sup>4</sup>, Sila-Chlorphenoxamins<sup>1</sup> und Sila-Clofenetamins<sup>1</sup> berichtet. Es sollen nun die Ergebnisse der Untersuchungen über ein Sila-Mebrophenhydramin („Si-Membryl“,  $El = Si$ ,  $X = Br$ ) und dessen Homologe (Variationen der Aminogruppe) mitgeteilt werden.

## 2. Zur Darstellung des Sila-Mebrophenhydramins (A 2) sowie seiner Homologen B 2 und C 2

Die Benzhydryläther Mebrophenhydramin (A 1) und das Homologe B 1 wurden, von p-Brombenzophenon ausgehend, durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid, Metallierung mit Natriumamid und NaCl-Eliminierung mit 1-Chlor-2-dialkylaminoäthan dargestellt<sup>5</sup> (Skizze 1).

Die Synthese des Sila-Mebrophenhydramins erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen:

1. Umsetzung des Methyltrichlorsilans mit Phenylmagnesiumbromid führt über Rk. (1) zum bereits bekannten Methyl-phenyl-dichlorsilan (Darstellung und Eigenschaften sind in <sup>4</sup> beschrieben), das sich durch erneute Umsetzung mit p-Bromphenylmagnesiumbromid (Rk. 2) in das p-Bromphenyl-methyl-phenyl-chlorsilan (I) überführen läßt. Dieses reagiert mit 2-Dimethylaminoäthanol (Rk. 3) in guter Ausbeute zu A 2.

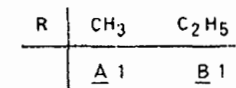
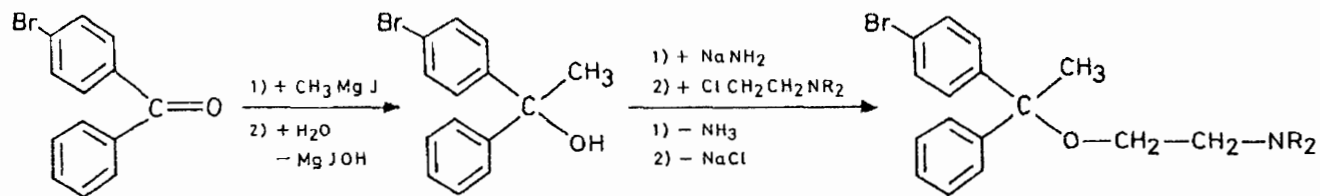
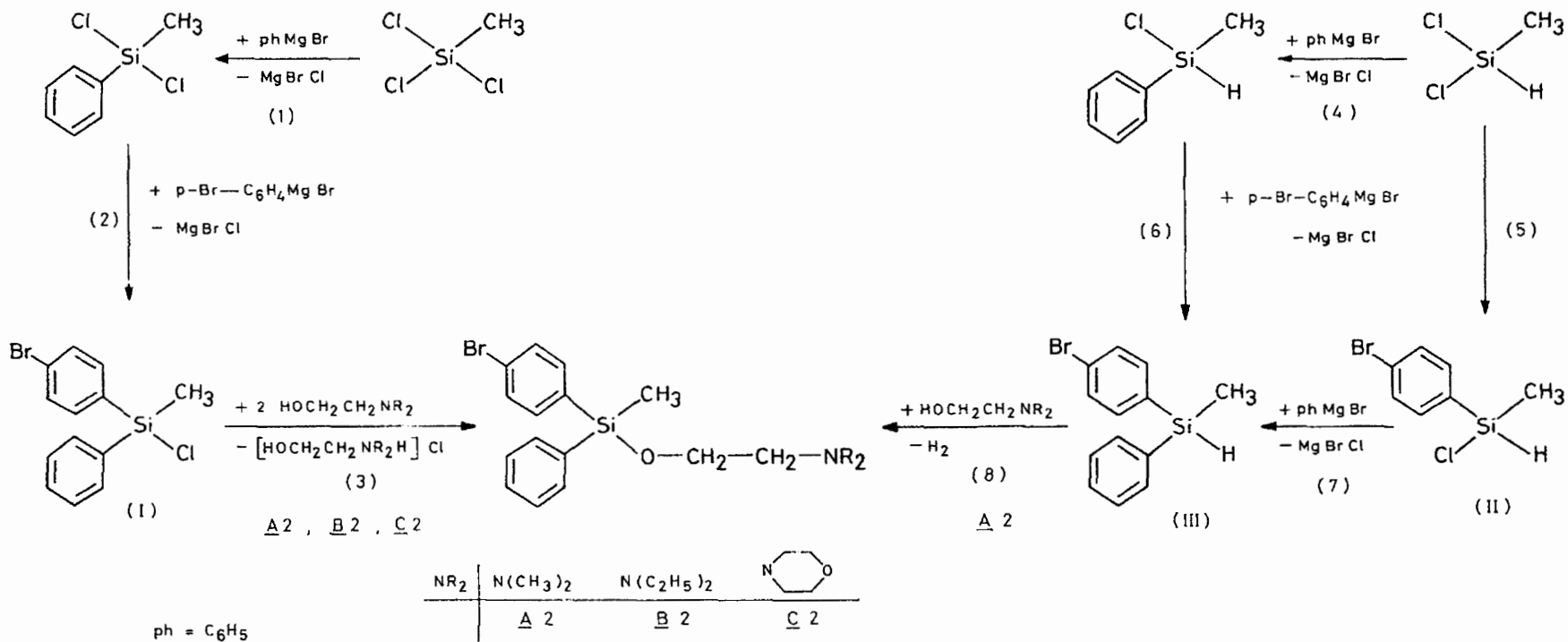
Analog wurden B 2 und C 2 durch Umsetzung von I mit 2-Diäthylaminoäthanol bzw. 2-Morpholinoäthanol dargestellt.

2. p-Bromphenyl-(methyl)-phenyl-(hydrido)silan (III) wurde, von Dichlor-(methyl)-(hydrido)silan ausgehend, durch stufenweise Umsetzung (Rkk. 5—7) mit Phenyl- und p-Bromphenylmagnesiumbromid über das p-Bromphenyl-chlor-(methyl)-(hydrido)silan (II) bzw. Chlor-(methyl)-phenyl-(hydrido)silan (beschrieben in <sup>4</sup>) dargestellt. Die weitere Umsetzung von III mit 2-Dimethylaminoäthanol in Gegenwart katalytischer Mengen des entsprechenden Lithiumalkoxids führt unter Wasserstoffentwicklung in nahezu quantitativer Ausbeute zu A 2.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung von I—III sowie A 2—C 2 erfolgte in der gleichen Weise wie bei den in <sup>1</sup> beschriebenen analogen p-chlor-substituierten Verbindungen. Für experimentelle Details sei auf die entsprechenden Arbeitsvorschriften in <sup>1</sup> verwiesen.

Skizze 1. Zur Darstellung des Mebrophenhydroamins (A 1), des Homologen B 1 sowie der Sila-Analoga A 2—C 2



*p*-Bromphenyl-methyl-phenyl-chlorsilan (I): Gemäß Rk. (2) durch Zutropfen einer aus 29,2 g (1,2 Mol) Mg und 283,1 g (1,2 Mol) 1,4-Dibrombenzol in 900 ml Diäthyläther (= *Ä*) bereiteten Grignardlösung zu 200,7 g (1,05 Mol) Methyl-phenyl-dichlorsilan in 500 ml *Ä*. Ausb. 95 g (29%).

*p*-Bromphenyl-methyl-chlor-(hydrido)silan (II): Gemäß Rk. (5) durch Zutropfen einer aus 12,4 g (0,51 Mol) Mg und 118 g (0,5 Mol) 1,4-Dibrombenzol in 450 ml *Ä* bereiteten Grignardlösung zu 57,5 g (0,5 Mol) Methyl-dichlor-(hydrido)silan in 250 ml *Ä*. Ausb. 30,6 g (26%).

*p*-Bromphenyl-methyl-phenyl-(hydrido)silan (III): a) Gemäß Rk. (7) durch Zutropfen von 117,8 g (0,5 Mol) II in 100 ml *Ä* zu einer aus 12,4 g (0,51 Mol) Mg und 78,5 g (0,5 Mol) Brombenzol in 450 ml *Ä* bereiteten Grignardlösung. Ausb. 117,8 g (85%).

b) Gemäß Rk. (6) durch Zutropfen von 78,3 g (0,5 Mol) Methyl-phenyl-chlor-(hydrido)silan in 100 ml *Ä* zu einer aus 12,4 g (0,51 Mol) Mg und 118 g (0,5 Mol) 1,4-Dibrombenzol in 450 ml *Ä* bereiteten Grignardlösung. Ausb. 40,2 g (29%).

*N,N*-Dimethyl-2-(*p*-bromphenyl-methyl-phenylsilyloxy)-äthylamin (Sila-Mebrophenhydramin, A 2): a) Gemäß Rk. (3) durch Zutropfen von 31,2 g (0,1 Mol) I in 150 ml Petroläther (40/60 °C) (= *PÄ*) zu 53,5 g (0,6 Mol) 2-Dimethylaminoäthanol in 200 ml *PÄ*. Ausb. 27,3—29 g (75—80%).

b) Gemäß Rk. (8) aus 27,7 g (0,1 Mol) III und 17,8 g (0,2 Mol) 2-Dimethylaminoäthanol in 35 ml *PÄ* nach Zugabe katalytischer Mengen an Butyllithium. Ausb. 34,6 g (95%).

*N,N*-Diäthyl-2-(*p*-bromphenyl-methyl-phenylsilyloxy)-äthylamin (B 2): Gemäß Rk. (3) in Analogie zur Darstellung von A 2 aus 31,2 g (0,1 Mol) I und 70,3 g (0,6 Mol) 2-Diäthylaminoäthanol. Ausb. 29,4—31,4 g (75—80%).

*N*-Morpholino-2-(*p*-bromphenyl-methyl-phenylsilyloxy)-äthylamin (C 2): Gemäß Rk. (3) in Analogie zur Darstellung von A 2 aus 31,2 g (0,1 Mol) I und 78,7 g (0,6 Mol) 2-Morpholinoäthanol. An Stelle von *PÄ* wurde Benzol als Lösungsmittel verwandt. Ausb. 30,5—32,5 g (75—80%).

### 3. Chemische und physikalische Eigenschaften des Sila-Mebrophenhydramins, seiner Vorstufen und Homologen

I—III sind wasserklare, ihrer SiCl- bzw. SiH-Gruppierungen wegen hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die — mit Ausnahme von III — an der Luft rauchen. Sie lösen sich gut in den üblichen inerten organischen Lösungsmitteln und sind unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar (Siedepunkte siehe Tab. 1).

I und III wurden bereits in der Literatur<sup>6, 7</sup> beschrieben. Die von uns ermittelten Siedepunkte, Brechungsindices und Dichten stimmen weitgehend mit den Literaturangaben überein.

Tabelle 1. *Physikalische Daten und Ausbeuten der Verbindungen I—III sowie A 2—C 2*

Lfd. Nr.	Sdp. °C	Torr	$D_4^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_L^a$		$MR_E^a$		Ausbeute	
					ber.	gef.	ber.	gef.	Rk.	%
I	128 <sup>b</sup>	0,5	1,3737 <sup>b</sup>	1,5978 <sup>b</sup>	77,50	77,39	492,9	498,0	2	29
II	100	20	1,4308	1,5595	53,15	53,20	366,2	367,4	5	26
III	89 <sup>c</sup>	0,01	1,2813 <sup>c</sup>	1,5960 <sup>c</sup>	73,56	73,62	441,0	442,5	7	85
									6	29
A 1	135—140	0,3 <sup>c</sup>								
A 2	126—127	0,01	1,2171	1,5590	96,36	96,66	566,5	568,1	3	75—80
									8	95
B 1	150—155	0,5 <sup>d</sup>								
B 2	141—143	0,01	1,1778	1,5505	105,6	106,2	607,7	608,5	3	75—80
C 2	179—180	0,01	1,2628	1,5685	105,3	105,4	635,4	637,4	3	75—80

<sup>a</sup> Für die C—Br-Bindung (C aromatisch) wurden die entsprechenden Bindungsinckremente aus den physikalischen Daten folgender Verbindungen berechnet: Brombenzol, p-Bromtoluol, m-Bromtoluol, o-Bromtoluol, 1-Brom-4-isopropylbenzol. Zur Berechnung der erforderlichen  $n_D^{20}$ - und  $D_4^{20}$ -Werte dienten Literaturwerte (Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Ohio 1971). Berechnete Mittelwerte:  $MR_E$  (C—Br) = 130,23;  $MR_L$  (C—Br) = 9,45.

<sup>b</sup> Literaturwerte<sup>6</sup>: Sdp.<sub>1</sub> 130—131 °C,  $D_{20}$  1,3575,  $n_D^{20}$  1,5950.

<sup>c</sup> Literaturwerte<sup>7</sup>: Sdp.<sub>1</sub> 138—140 °C,  $D_{20}$  1,2841,  $n_D^{20}$  1,5970.

<sup>d</sup> L. Novák und M. Protiva, Chem. Abstr. 54, 8766 (1960).

Tabelle 2. *Elementaranalytische Daten der Verbindung II sowie A 2—C 2*

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew. ber. <sup>a</sup>	% C	% H	% Cl	% Br	% N
			ber. gef.	ber. gef.	ber. gef.	ber. gef.	ber. gef.
II	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> BrClSi	235,59	35,69 36,77	3,42 3,64	15,05 14,95	33,92 33,74	
					% Si		
A 2	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> BrNOSi	364,37	56,04 55,90	6,09 6,10	7,71 7,89	21,93 22,15	3,84 3,92
B 2	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> BrNOSi	392,42	58,15 57,95	6,68 6,59	7,16 6,83	20,36 20,40	3,57 3,85
C 2	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> BrNO <sub>2</sub> Si	406,40	56,15 55,15	5,95 5,72	6,91 6,55	19,66 19,48	3,45 3,20

<sup>a</sup> Bestätigt durch Molpeak im Massenspektrum (Tab. 4).

Das Sila-Mebrophenhydramin (A 2) sowie die Homologen B 2 und C 2 sind wasserklare, ölige Flüssigkeiten, die sich unzeretzt im Vak. destillieren lassen. Sie sind in den gängigen organischen Solventien leicht löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist dagegen sehr schlecht. Es kommt zur Ausbildung von Zweiphasensystemen, an deren Grenzflächen Hydrolysereaktionen ablaufen: Durch Spaltung der Si—OC-Gruppierungen entstehen das entsprechende Silanol und die dazuge-

Tabelle 3.  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  der Verbindungen I—III sowie A 2—C 2. Chemische Verschiebung in  $\delta$  [ppm], relative Intensitäten in Klammern, S Singulett, D Dublett, T Triplett, Q Quartett, M Multiplett. Lösungsmittel:  $\text{CCl}_4$  (I—III) bzw.  $\text{CDCl}_3$  (A 2—C 2), Lock extern:  $\text{H}_2\text{O}$ , Standard intern: TMS

Lfd. Nr.	aromatische Protonen	SiH	$\text{OCH}_2\text{C}$	$\text{NCH}_2\text{C}$	$\text{NCH}_3$	$\text{CCH}_3$	$\text{SiCH}_3$
I	7,8—7,1 M (9)						0,84 S (3)
II	7,50 M (4) <sup>f</sup>	5,27 Q (1) <sup>a</sup>					0,64 D (3) <sup>a</sup>
III	7,7—6,9 M (9)	4,89 Q (1) <sup>b</sup>					0,54 D (3) <sup>b</sup>
A 2	7,9—7,0 M (9)		3,76 T (2) <sup>c</sup>	2,43 T (2) <sup>c</sup>	2,12 S (6)		0,61 S (3)
B 2	7,9—7,0 M (9)		3,75 T (2) <sup>d</sup>	2,57 T (2) <sup>d</sup>		0,92 T (6) <sup>e</sup>	0,60 S (3)
				2,48 Q (4) <sup>e</sup>			
C 2	7,8—7,0 M (9)		3,4—4,0 M (6)	2,2—2,7 M (6)			0,62 S (3)

Kopplungskonstanten  $J_{\text{vic}}$  H—Si—C—H. <sup>a</sup> 3,3. <sup>b</sup> 3,8; H—C—C—H. <sup>c</sup> 6,0. <sup>d</sup> 6,5. <sup>e</sup> 7,0, alle  $\pm 0,2$  Hz. <sup>f</sup> Zentrum eines symmetrischen Multipletts vom  $AA'BB'$ -System.

hörigen Aminoalkohole. Bei einer guten Verteilung und einer kleinen Konzentration ( $10^{-6}$  Mol/l) der Verbindungen in Tyrode-Lösung (Wasser, gepuffert auf pH 7,4; Temp. 37 °C) erfolgt der hydrolytische Abbau relativ rasch, wie sich an Hand pharmakologischer Messungen erkennen ließ (vgl. Kap. 5).

#### 4. Die Strukturermittlung des Sila-Mebrophenhydramins und seiner Homologen

sowie ihrer Vorstufen erfolgte wie bei den zuvor beschriebenen basischen Sila-Benzhydryläthern<sup>1, 4</sup> neben den Elementaranalysen (Tab. 2) hauptsächlich über die Protonenresonanz- und Massenspektren. Die entsprechenden spektroskopischen Daten von I—III sowie A 2—C 2 sind in Tab. 3 und 4 aufgeführt. Für eine nähere Beschreibung der Spek-

Tabelle 4. *m/e*-Werte der Massenspektren der Verbindungen I—III sowie A 2 bis C 2. In runden Klammern relative Intensitäten (Basispeak = 100), ferner Halogenisotopenmuster sowie Zuordnung der Peaks zu charakteristischen Schlüsselbruchstücken. Probeneinführung durch Direkteinlaß (A 2—C 2) oder Hochtemperatureinlaß (I, II, III), Elektronenstoßionisierung mit 70 eV

Lfd. Nr.	<i>m/e</i>	relative Intensität	Halogenisotopenmuster	Fragment
I	310/312/314	(26/35/11)	BrCl	$M^+$
	295/297/299	(75/100/30)	BrCl	$M^+ - \text{CH}_3$
	77	(5)		$\text{C}_6\text{H}_5^+$
	63/65	(20/8)	Cl	$\text{SiCl}^+$
II	234/236/238	(28/37/11)	BrCl	$M^+$
	233/235/237	(14/22/11)	BrCl	$M^+ - \text{H}$
	219/221/223	(82/100/28)	BrCl	$M^+ - \text{CH}_3$
	183/185	(3/3)	Br	$\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Br}^+$
	77	(22)		$\text{C}_6\text{H}_5^+$
	63/65	(72/27)	Cl	$\text{SiCl}^+$
III	43	(99)		$\text{SiCH}_3^+$
	276/278	(29/28)	Br	$M^+$
	275/277	(14/19)	Br	$M^+ - \text{H}$
	261/263	(99/100)	Br	$M^+ - \text{CH}_3$
	120	(96)		$M^+ - (\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} + \text{H})$
	183/185	(33/29)	Br	$\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Br}^+$
	105	(90)		$\text{SiC}_6\text{H}_5^+$
43	(31)		$\text{SiCH}_3^+$	
A 2	363/365	(41/44)	Br	$M^+$
	348/350	(7/7)	Br	$M^+ - \text{CH}_3$
	277/279	(46/16)	Br	$\text{Si}(\text{BrC}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}^+$
	275/277	(32/46)	Br	$M^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	105	(20)		$\text{SiC}_6\text{H}_5$
	77	(6)		$\text{C}_6\text{H}_5^+$
	58	(100)		$\text{CH}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2^+$
B 2	391/393	(9/10)	Br	$M^+$
	376/378	(1/1)	Br	$M^+ - \text{CH}_3$
	277/279	(7/1)	Br	wie bei A 2
	275/277	(4/7)	Br	wie bei A 2
	105	(3)		wie bei A 2
	77	(1)		wie bei A 2
	86	(100)		$\text{CH}_2 = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$
	58	(32)		$\text{CH}_2 = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$
C 2	405/407	(75/78)	Br	$M^+$
	390/392	(2/2)	Br	$M^+ - \text{CH}_3$
	277/279	(62/26)	Br	wie bei A 2
	275/277	(41/62)	Br	wie bei A 2
	105	(27)		wie bei A 2
	77	(8)		wie bei A 2
	100	(100)		$\text{CH}_2 = \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}^+$

tren sei auf die früheren Mitteilungen<sup>1, 4</sup> verwiesen, in denen die Spektren analoger Verbindungen etwas ausführlicher erläutert werden. Besonders erwähnenswert ist die gute Übersichtlichkeit und Deutbarkeit der Massenspektren auf Grund der Halogen-Isotopenmuster.

Die Infrarotspektren sind schwierig zuzuordnen (tabellarische Aufzählung vgl. <sup>2</sup>). Strukturbeweisend für II und III ist die  $\nu$  SiH-Schwingung bei 2185 bzw. 2125  $\text{cm}^{-1}$ , für alle die Anwesenheit der  $\delta_s$ -SiCH<sub>3</sub>-Schwingung bei 1250—1260  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5. Pharmakologische Eigenschaften der Sila-Pharmaka A 2 und C 2

Pharmakologische Untersuchungen — sie wurden in enger Zusammenarbeit am Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Technischen Universität Braunschweig von *H.-U. Rossée* und *F. Meyer* durchgeführt; für ausführliche Informationen sei auf die Originalarbeit *Rossée/Meyer* verwiesen<sup>8</sup> — der Sila-Pharmaka A 2 und C 2 am isolierten Meerschweinchen-Ileum ergaben, daß beide Verbindungen pharmakodynamisch als kompetitive Antagonisten der Spasmodika Histamin und Carbachol wirksam sind, wobei der Histamin-Antagonismus am stärksten ausgeprägt ist. Die Verbindungen erfüllen damit — ebenso wie die schon früher von uns beschriebenen Sila-Antihistaminika — die von der Struktur her an sie gestellten Erwartungen.

Das Sila-Mebrophenhydramin ist sowohl histaminolytisch als auch cholinolytisch schwächer wirksam als das Sila-Mephenhydramin und Sila-Chlorphenoxamin. In diesem Zusammenhang überrascht, daß der Antihistamin-Effekt des Sila-Mebrophenhydramins deutlich schwächer ist als der des Sila-Mephenhydramins, während für die beiden analogen C-Muttersubstanzen eine genau entgegengesetzte Struktur—Wirkungs-Beziehung beschrieben wird<sup>3</sup>.

Der direkte Vergleich zwischen A 2 und C 2 zeigt, daß die Dimethylamino-Verbindung bezüglich beider Wirkkomponenten die aktivere ist. Analoge Struktur—Wirkungs-Beziehungen fanden *Arnold et al.*<sup>9</sup> beim Vergleich des Diphenhydramins (Benzhydryl-dimethylamino-äthyläther) mit der strukturanalogen Morpholino-Verbindung.

Bezüglich ihrer Wirkdauer unterscheiden sich A 2 und C 2 ebenfalls — wie die schon früher von uns beschriebenen Sila-Pharmaka — ganz erheblich von ihren C-Muttersubstanzen. Infolge der Hydrolyse-labilität der Si—OC-Gruppierung nimmt die Wirkintensität mit der Zeit schnell ab. Die von *Rossée*<sup>8</sup> auf biologischem Wege gemessenen Hydrolysezeiten (Konzentration der Sila-Pharmaka:  $10^{-6}$  Mol/l) in Tyrode-Lösung betragen für A 2 14 Min. und für C 2 etwa 20 Min.



Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln, der Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen, sowie Prof. Dr. *F. Meyer* und Dr. *H.-U. Rossée* für viele wertvolle Hinweise und Diskussionen. Ebenso danken wir Herrn Dr. *H. M. Schiebel* für die Hilfestellung bei der Messung und Auswertung der Massenspektren.

### Literatur

- <sup>1</sup> 2. Mitt.: *R. Tacke* und *U. Wannagat*, Mh. Chem. **107**, 111 (1976)
- <sup>2</sup> Mit Auszügen aus der Dissertation *R. Tacke*, Techn. Univ. Braunschweig 1974.
- <sup>3</sup> *Z. Votava*, *J. Metyšová* und *Z. Horáková*, Arzneimittel-Forsch. **11**, 531 (1961).
- <sup>4</sup> *R. Tacke* und *U. Wannagat*, Mh. Chem. **106**, 1005 (1975).
- <sup>5</sup> *L. Novák* und *M. Protiva*, Collect. Czech. Chem. Commun. **24**, 3966 (1959).
- <sup>6</sup> *K. A. Andrianov*, *V. E. Nikitenkov* und *N. N. Sokolov*, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1960**, 1224; Chem. Abstr. **55**, 429 (1961).
- <sup>7</sup> *N. S. Nametkin*, *N. A. Pritula*, *A. V. Topchiev* und *T. I. Chernysheva*, Neftekhimiya **2**, 632 (1962); Chem. Abstr. **58**, 11392 (1963).
- <sup>8</sup> *H.-U. Rossée* und *F. Meyer*, unveröffentlicht, *H.-U. Rossée*, Dissertation Technische Universität Braunschweig 1974.
- <sup>9</sup> *H. Arnold*, *N. Brock*, *E. Kühn* und *D. Lorenz*, Arzneimittel-Forsch. **4**, 189 (1954).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. R. Tacke*  
*Institut für Anorganische Chemie*  
*Technische Universität Braunschweig*  
*Pockelsstraße 4*  
*D-3300 Braunschweig*  
*Bundesrepublik Deutschland*