Säuredissoziation $[\text{HNi}_4(\text{CO})_9]^\ominus \rightleftharpoons [\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2\ominus} + \text{H}^\oplus$
 erhält man für die Dissoziationskonstante K_s der Säure $[\text{HNi}_4(\text{CO})_9]^\ominus$:

$$K_s = \frac{a_{\text{H}^\oplus}^2 \cdot C \cdot \gamma}{K_w} \quad a_{\text{H}^\oplus} = \text{Aktivität von } \text{H}^\oplus \text{ (gemessen),}$$

K_w = Ionenprodukt des Wassers.

$$K_s = 1,12 \cdot 10^{-10} \sim 10^{-10}; \quad pK_s = 10.$$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Ebenso danken wir der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen/Rhein, für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.

Über die IR-Spektren ungesättigter *N*-heterocyclischer Verbindungen

II. Mitt.: Über die CH-Valenzschwingungen monomethylsubstituierter *N*-Heterocyclen*

Von A. RODERS und H.-H. PERKAMPUS

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
 der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. **18 b**, 600—604 [1963]; eingegangen am 9. Mai 1963)

Die Lage der Banden von $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ und $\nu\text{-CH}_{\text{ar}}$ und ihre maximalen Extinktionskoeffizienten von vierzehn monomethylsubstituierten *N*-Heterocyclen wurde bestimmt. Ein Zusammenhang zwischen der Lage der $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ und der Kondensationsfähigkeit der Methylgruppe besteht nicht, jedoch deutet sich ein Zusammenhang mit der Intensität an.

Die Absorptionsspektren von vierzehn monomethylsubstituierten *N*-Heterocyclen werden im Bereich $2800 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ mit einem hochauflösenden Gitterspektralphotometer aufgenommen und die Lage der Banden der aliphatischen und aromatischen CH-Valenzschwingung bestimmt. Es wurde versucht, eine Korrelation zwischen der Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe und der Lage der Banden der aliphatischen CH-Valenzschwingung herzuleiten.

Bei der Bestimmung der Bandenlage der $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ ** von Methylgruppen in polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen fanden BADGER und MORITZ¹ einen Zusammenhang zwischen der Bandenlage und der freien Valenzzahl (free valence number)² des Ringkohlenstoffatoms, das eine Methylgruppe als Substituenten trägt. Es lag nahe, die Untersuchungen auf methylsubstituierte *N*-Heterocyclen auszuweiten. Vorerst wurden vierzehn Verbindungen vermessen und zwar: 2-, 3-, 4-Methylpyridin, Methylpyrazin, 2-, 4-, 6-, 7-, 8-Methylchinolin, 1-, 3-Methylisochinolin, 2-, 5-, 6-Methylchinoxalin. Die IR-Spektren dieser Verbindungen sind bekannt³⁻⁸, je-

doch sind eingehende Untersuchungen des Bereichs der $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ im Hinblick auf eine Korrelation zwischen der Reaktivität der Methylgruppe und der Lage der Banden der $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ nicht vorgenommen worden.

Die freie Valenzzahl ist nach der MO-Theorie eine der Größen, die eine Abschätzung der Reaktivität der verschiedenen Positionen z. B. in einem aromatischen Kohlenwasserstoff oder einem Heterocyclen erlaubt. Die freien Valenzzahlen der Stammkörper, der hier untersuchten methylsubstituierten *N*-Heterocyclen, sind z. T. bekannt. Da aber genügend experimentelles Material über die Reaktivität der Methylgruppen vorliegt, soll im folgenden die freie Valenzzahl nicht zur Charakterisierung der Reaktivität herangezogen werden. Als Kriterium für die Reaktivität dient die Fähigkeit, mit aromatischen Aldehyden je nach Reaktionsbedingung zu Carbinolen bzw. Styrylverbindungen zu kondensieren.

Es ist bekannt, daß Methylgruppen in *N*-Heterocyclen in α - und γ -Stellung zum Stickstoff kondensationsfähig sind; sie sind nicht reaktionsfähig in

* I. Mitt.: Z. Naturforschg. **15 b**, 1 [1960].

** $\nu\text{-CH}_{\text{al}} \triangleq$ aliphatische CH-Valenzschwingung; $\nu\text{-CH}_{\text{ar}} \triangleq$ aromatische CH-Valenzschwingung.

¹ G. M. BADGER u. A. G. MORITZ, Spectrochim. Acta [London] **15**, 675 [1959].

² S. Z. B. A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, New York, London **1961**, S. 329.

³ A. R. KATRITZKY u. A. R. HANDS, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2202.

⁴ D. A. LONG u. a., Trans. Faraday Soc. **53**, 1171 [1957].

⁵ A. R. KATRITZKY u. R. A. JONES, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2942.

⁶ D. P. BIDDISCOMBE u. a., J. chem. Soc. [London] **1954**, 1957.

⁷ E. BAUMGARTEN, Dissertation, Hannover 1962.

⁸ H.-H. PERKAMPUS u. A. RODERS, Z. Naturforschg. **15 b**, 1 [1960], I. Mitt. und A. RODERS, Diplomarbeit, Hannover 1959.

β -Stellung. Methylgruppen in homocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen sind ebenfalls nicht kondensationsfähig⁹. Von den hier untersuchten Verbindungen haben eine reaktive Methylgruppe 2-, 4-Methylpyridin, Methylpyrazin, 2-, 4-Methylchinolin, 1-, 3-Methylisochinolin, 2-Methylchinoxalin; eine nichtreaktive Methylgruppe haben 3-Methylpyridin, 6-, 7-, 8-Methylchinolin, 5- und 6-Methylchinoxalin. Die vorgenommene Einteilung kann im allgemeinen als gesichert gelten, so kondensiert 2-Methylchinoxalin mit aromatischen Aldehyden, nicht aber 5- und 6-Methylchinoxalin¹⁰; jedoch liegen in zwei Fällen sich widersprechende Befunde vor: nach PHILLIPS¹¹ kondensiert das Methojodid des 3-Methylpyridins nicht mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, während CRIPPA und VERDI¹² eine Kondensation beobachtet haben. Ebenso ist nach MILLS und SMITH¹³ 3-Methylisochinolin nicht reaktionsfähig; neuere Untersuchungen von ERLÉNMEYER¹⁴ beweisen die Reaktionsfähigkeit.

Es soll im folgenden untersucht werden, ob diese Unterschiede in der Kondensationsfähigkeit sich auf die Lage der Banden der ν -CH_{al} auswirkt. Der Vollständigkeit halber werden auch die Bandenlagen der ν -CH_{ar} angegeben.

Experimentelles

Die Methylpyridine, Methylchinoline, Methylisochinoline, das Methylpyrazin und 2-Methylchinoxalin sind im Handel erhältlich. Sie wurden durch Destillation bzw. Umkristallisation gereinigt. 5-Methylchinoxalin wurde aus 2,3-Diaminotoluol und Glyoxalnatriumbisulfit dargestellt¹⁵. Die Darstellung des 6-Methylchinoxalins ist früher beschrieben worden⁸. Der als Lösungsmittel verwendete Tetrachlorkohlenstoff wurde durch zweimalige fraktionierte Destillation weitgehend von Verunreinigungen befreit, die im Bereich der ν -CH absorbieren. Unter Verwendung von 0,10-cm-Küvetten aus Infrasil wurden 0,12–0,24 molare Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff vermessen. Die Spektren wurden mit dem Unicam SP 700 Spektralphotometer unter Benutzung des Gitters aufgenommen. Die untere Grenze der Registriermöglichkeit liegt bei 2800 cm⁻¹. Die Temperatur betrug 22 °C. Zur Wellenlängeneichung des Meßbereichs wurde unmittelbar vor jeder

Messung das Spektrum des Polystyrols aufgenommen. Bei scharfen Banden ist die Lage des Maximums auf ± 2 cm⁻¹ genau angebbbar.

Ergebnisse

Das vermessene Intervall von 2800–3200 cm⁻¹ läßt sich in den Erwartungsbereich der ν -CH_{al} von ca. 2800–3000 cm⁻¹ und den der ν -CH_{ar} von ca. 3000–3200 cm⁻¹ einteilen¹⁶. Insbesondere sind Banden bei 2872 $\pm$ 10 cm⁻¹ und 2962 $\pm$ 10 cm⁻¹ charakteristisch für die ν -CH der Methylgruppe¹⁷.

Bei den untersuchten Verbindungen beobachtet man, wie aus den Abb. 1–14 hervorgeht, im Bereich der ν -CH_{al} eine Gruppe von drei Einzelbanden und zwar bei 2987 $\pm$ 10 cm⁻¹, 2956 $\pm$ 10 cm⁻¹ und 2924 $\pm$ 6 cm⁻¹; letzterer Bande ist eine schwache Vorbande bzw. Schulter bei 2865 $\pm$ 15 cm⁻¹ vorgeklagert. (Die Wellenzahlangaben bezeichnen das Intervall, in dem alle Verbindungen absorbieren. Die Werte sind das arithmetische Mittel aus der jeweils größten und kleinsten Wellenzahl, bei der eine deutlich erkennbare Bande bzw. Schulter auftritt.) Eine zusätzliche Absorption in Form einer schwach ausgeprägten Schulter um 2900 cm⁻¹ zeigen die Verbindungen 4-Methylpyridin, 5-Methylchinoxalin, 4-, 8-Methylchinolin und 3-Methylisochinolin, während die Bande 2987 $\pm$ 10 cm⁻¹ beim 2-Methylpyridin, Methylpyrazin, 2-Methylchinolin, 1-Methylisochinolin und 5-Methylchinoxalin nicht beobachtet wird. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß die Schulter bei 2900 cm⁻¹ außerdem beim 1-Methylnaphthalin auftritt und daß fast alle Methylderivate, die diese Bande zeigen, bezüglich der Stellung der Methylgruppe am Ringsystem dem 1-Methylnaphthalin ähneln. Die Lage der Absorptionsmaxima der ν -CH_{al} ist in Tab. 1 zusammengestellt.

Im Bereich der ν -CH_{ar} beobachtet man eine Gruppe von vier Einzelbanden und zwar: bei 3082 $\pm$ 12 cm⁻¹, 3062 $\pm$ 12 cm⁻¹, 3034 $\pm$ 8 cm⁻¹ und 3013 $\pm$ 7 cm⁻¹, jedoch gibt es mehrere Verbindungen, die in einem oder zwei dieser Bereiche nicht

⁹ E. H. RODD, Chemistry of Carbon Compounds, Amsterdam, London, New York, Princeton 1957, Bd. 4, Teil A.

¹⁰ G. M. BENNETT u. G. H. WILLIS, J. chem. Soc. [London] 1928, 1960.

¹¹ A. P. PHILLIPS, J. Amer. chem. Soc. 74, 3296 [1952].

¹² G. B. CRIPPA u. T. VERDI, Ann. chim. applicata 26, 418 [1936].

¹³ W. H. MILLS u. J. L. B. SMITH, J. chem. Soc. [London] 1921, 2724.

¹⁴ H. ERLÉNMEYER u. a., Helv. chim. Acta 31, 1978 [1948].

¹⁵ J. K. LUNDQUIST, J. chem. Soc. [London] 1953, 2816.

¹⁶ E. D. SCHMID, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 53 [1962].

¹⁷ L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1955.

Abb. 1. Banden der CH-Valenzschwingungen von 2-Methylpyridin, $c=0,24$ -molar; in Tetrachlorkohlenstoff, $T=22^\circ\text{C}$, $d=0,10$ cm (gilt für alle Abbildungen).

Abb. 2. Banden der CH-Valenzschwingungen von 3-Methylpyridin, $c=0,18$ -molar.

Abb. 3. Banden der CH-Valenzschwingungen von 4-Methylpyridin, $c=0,17$ -molar.

Abb. 4. Banden der CH-Valenzschwingungen von 2-Methylquinolin, $c=0,14$ -molar.

Abb. 5. Banden der CH-Valenzschwingungen von 4-Methylquinolin, $c=0,14$ -molar.

Abb. 6. Banden der CH-Valenzschwingungen von 6-Methylquinolin, $c=0,14$ -molar.

Abb. 7. Banden der CH-Valenzschwingungen von 7-Methylquinolin, $c=0,14$ -molar.

Abb. 8. Banden der CH-Valenzschwingungen von 8-Methylquinolin, $c=0,12$ -molar.

absorbieren, wie auch aus Tab. 2 hervorgeht. Bei folgenden Verbindungen treten in den angegebenen Bereichen keine Banden auf:

Bereich $3082 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$: 2-Methylchinolin, 3-Methylisochinolin, Methylpyrazin; Bereich $3062 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$: 4-Methylpyridin, 4-Methylchinolin; Bereich $3034 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$: 2-Methylpyridin, 2-Methylchinolin, 2-Methylchinoxalin, 1-Methyl-, 3-Methylisochinolin; Bereich $3013 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$: 3-Methyl-, 4-Methylpyridin, 7-Methylchinolin, 5-Methyl-, 6-Methylchinoxalin. Es dürfte auch nicht ganz ausgeschlossen sein, daß die $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ des 3- und 4-Methylpyridins bei 2988 und 2993 cm^{-1} bereits $\nu\text{-CH}_{\text{ar}}$ zuzuordnen sind.

Zusätzliche Banden bzw. Schultern um 3105 cm^{-1} werden beobachtet beim 7-Methyl-, 8-Methylchinolin, 5-Methylchinoxalin und 4-Methylpyridin.

Diskussion

In reaktiven Methylgruppen sind die H-Atome weniger fest gebunden als in nicht reaktiven Methylgruppen. Diese geringere Bindungsfestigkeit sollte sich auch auf die Kraftkonstante der $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ auswirken.

Abb. 9. Banden der CH-Valenzschwingungen von 1-Methylisochinolin, $c=0,12$ -molar.Abb. 10. Banden der CH-Valenzschwingungen von 3-Methylisochinolin, $c=0,12$ -molar.Abb. 11. Banden der CH-Valenzschwingungen von Methylpyrazin, $c=0,13$ -molar. Abb. 12. Banden der CH-Valenzschwingungen von 2-Methylchinoxalin, $c=0,23$ -molar.Abb. 13. Banden der CH-Valenzschwingungen von 5-Methylchinoxalin, $c=0,16$ -molar.Abb. 14. Banden der CH-Valenzschwingungen von 6-Methylchinoxalin, $c=0,12$ -molar.

ken. Eine kleinere Kraftkonstante ihrerseits bedingt eine langwellige Verschiebung der Banden der $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$. Untersucht man daraufhin die Lage der Absorptionsmaxima, so läßt sich eine Rotverschiebung bei den Verbindungen mit reaktiver Methylgruppe nicht erkennen. Als Beispiel sei die Bande $2924 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ der drei Methylpyridine gewählt: 2-Methyl- und 4-Methylpyridin haben eine reaktive Methylgruppe. Eine Bande der $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ liegt bei 2925 bzw. 2924 cm^{-1} . 3-Methylpyridin hat eine nicht reaktive Methylgruppe. Die entsprechende Bande der $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ wird bei 2924 cm^{-1} beobachtet. Ein ähnliches Resultat ergibt sich beim Vergleich der Bandenlage der reaktiven und nicht reaktiven Methylderivate der übrigen *N*-Heterocyclen, wie aus Tab. 1 zu ersehen ist.

Neben der Verringerung der Bindungsfestigkeit kann die gesteigerte Reaktivität der Methylgruppe auch auf eine Änderung der Polarität in den CH-Bindungen zurückgeführt werden. Diese Änderung sollte sich auf die integrale Absorptionsintensität auswirken. Da die integrale Absorptionsintensität der Gesamtbande sicherlich der Summe der maximalen Extinktionskoeffizienten der Teilbanden proportional ist, sollten auch Unterschiede in den Extinktionskoeffizienten der Teilbanden zu erkennen sein. Die angegebenen Extinktionskoeffizienten sind zwar keine absoluten Intensitätsmaße, da aber bei allen Messungen die Aufnahmebedingungen gleich waren, dürften für einen Vergleich untereinander keine Bedenken bestehen. Wie die Tab. 1 erkennen läßt, zeigen sich bei den Extinktionskoeffizienten in der Tat größere Unterschiede als bei der Lage der Maxima der Teilbanden. So ist z. B. bei den Banden der $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ in den Bereichen 2956 ± 10 und 2924 ± 6 eine Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von der Stellung der Methylgruppe am *N*-heterocyclischen Ringsystem zu erkennen. Die Banden der reaktionsfähigsten Methylgruppen, z. B. die des Methylpyrazins und 2-Methylchinoxalins, weisen in diesen Bereichen die kleinsten Extinktionskoeffizienten auf. Eine Ausnahme im Bereich $2956 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ macht nur das 4-Methylchinolin, das sich jedoch in dem zweiten Bereich dieser Abstufung relativ gut einfügt.

Dieser Zusammenhang zwischen Reaktivität und Extinktionskoeffizient wird deutlich, wenn man die Summe der Extinktionskoeffizienten der Teilbanden der $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ bildet, s. Tab. 1.

Verbindung	Lage der Absorptionsmaxima in cm^{-1} und molare dekadische Extinktionskoeffizienten										
	$[\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$[\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$[\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$[\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$[\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$\Sigma \epsilon$
2-Methylpyridin			2962	12,4	2925	16,1	2870	5,4			34
3-Methylpyridin	2988 ?	22,1	2945	14,2	2924	18,3	2860	7,5			58
4-Methylpyridin	2993 ?	22,7	2966	12,5	2924	14,7	2873	4,0 sh	2895	5,0 sh	59
2-Methylchinolin			2952	11,9	2923	15,8	2860	2,9 sh			31
4-Methylchinolin	2987	20,4	2958	18,6	2929	13,4	2860	3,3	2910	7,0 sh	63
6-Methylchinolin	2983	20,5	2950	17,6	2924	23,8	2860	11,7			74
7-Methylchinolin	2997	18,2	2955	16,5	2929	20,7	2866	10,6			66
8-Methylchinolin	2980	20,4 sh	2959	22,3	2927	26,8	2847	9,1	2900	10,5	89
1-Methylisochinolin			2954	16,6	2923	14,6	2861	7,4			39
3-Methylisochinolin	2986	29,8	2957	19,3	2923	23,4	2875	9,0	2900	10,9 sh	93
Methylpyrazin			2963	9,6	2928	11,1	2855	4,8			26
2-Methylchinoxalin	2979	10,6	2955	10,9	2923	12,3	2855	3,8 sh			38
5-Methylchinoxalin			2959	13,7	2923	19,5	2850	1,2	2900	6,1 sh	41
6-Methylchinoxalin	2977	15,8	2946	12,8	2918	16,7	2880	5,3 sh			51
1-Methylnaphthalin	2972	21,6	2947	23,6	2932	20,6 sh	2861	12,7	2910	16,8	95
2-Methylnaphthalin	2973	20,5	2946	19,3	2923	25,6	2861	13,2			79

Tab. 1. Lage der Banden der $\nu\text{-CH}_{\text{aliphatisch}}$ einiger methylsubstituierter *N*-heterocyclischer Verbindungen.

Verbindung	Lage der Absorptionsmaxima in cm^{-1} und molare dekadische Extinktionskoeffizienten										
	$[\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$[\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$[\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$[\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$[\text{cm}^{-1}]$	ϵ	
2-Methylpyridin	3083	17,9	3068	19,4			3013	27,9			
3-Methylpyridin	3092	11,0	3056	17,5 sh	3031	31,1	2988 ?	22,1			
4-Methylpyridin	3071	26,4			3030	22,2	2993 ?	22,7	3100	6,2 sh	
2-Methylchinolin			3057	34,2			3011	12,8			
4-Methylchinolin	3071	26,9			3042	28,9	3010	15,8			
6-Methylchinolin	3086	22,0	3050	23,6 sh	3038	29,4	3020	31,1			
7-Methylchinolin	3082	15,1 sh	3062	39,1	3028	23,7			3107	4,9	
8-Methylchinolin	3081	19,8 sh	3063	26,2 sh	3044	41,9	3015	26,3	3104	6,7 sh	
1-Methylisochinolin	3094	10,2 sh	3056	55,4			3008	17,9			
3-Methylisochinolin			3058	38,1			3010	15,2 sh			
Methylpyrazin			3058	25,8	3039	14,8 sh	3006	17,1			
2-Methylchinoxalin	3087	10,5 sh	3068	22,4			3019	22,8			
5-Methylchinoxalin	3093	11,7 sh	3073	14,8	3026	31,0			3110	4,2 sh	
6-Methylchinoxalin	3084	4,3 sh	3068	15,2 sh	3036	26,6					
1-Methylnaphthalin	3070	42,7	3053	39,3			3011	17,4	3101	10,6	
2-Methylnaphthalin	3090	11,9 sh	3057	57,1	3023	27,4					

Tab. 2. Lage der Banden der $\nu\text{-CH}_{\text{ar}}$ einiger methylsubstituierter *N*-heterocyclischer Verbindungen.

Bei Verbindungen mit einer reaktiven Methylgruppe, z. B. Methylpyrazin ($\Sigma \epsilon_{\text{max}} = 26$) ist die Summe der Extinktionskoeffizienten im allgemeinen kleiner als bei den Verbindungen mit nicht reaktiven Methylgruppen, z. B. 7-Methoxylchinolin ($\Sigma \epsilon_{\text{max}} = 66$). In dieses Schema lassen sich nicht einordnen: 4-Methylpyridin ($\Sigma \epsilon_{\text{max}} = 59$), 4-Methylchinolin ($\Sigma \epsilon_{\text{max}} = 63$) und 3-Methylisochinolin ($\Sigma \epsilon_{\text{max}} = 93$), deren $\Sigma \epsilon_{\text{max}}$ weit höher liegen als die der anderen Verbindungen mit reaktiver Methylgruppe. Es ist aber bekannt, daß 4-Methylpyridin, 4-Methylchinolin und 3-Methylisochinolin nicht so reaktionsfähig sind wie die entsprechenden 2-Methyl-Derivate bzw. das 1-Methyl-Derivat. Von den Verbindungen

mit nichtreaktiver Methylgruppe fügen sich 5-Methylchinoxalin ($\Sigma \epsilon_{\text{max}} = 41$) und 6-Methylchinoxalin ($\Sigma \epsilon_{\text{max}} = 51$) nicht so gut in das Schema. Berücksichtigt man, daß beim 4-Methylpyridin die $\nu\text{-CH}_{\text{al}}$ bei 2993 cm^{-1} evtl. einer $\nu\text{-CH}_{\text{ar}}$ entspricht, so würde sich $\Sigma \epsilon$ erniedrigen und damit mit dem Wert für 2-Methylpyridin übereinstimmen.

Für das Interesse an dieser Arbeit danken wir dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. SUHRMANN, sehr herzlich. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die apparative Unterstützung sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums.