

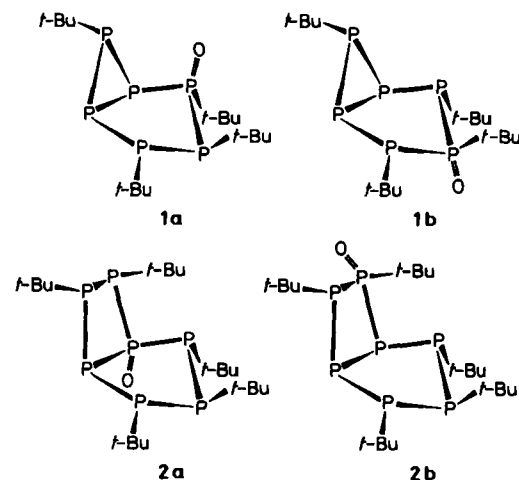
- [13] A. H. Cowley, J. C. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1493.  
 [14] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreißl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 77.  
 [15] G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 113.

## **P<sub>6</sub>tBu<sub>4</sub>O und P<sub>7</sub>tBu<sub>5</sub>O – die ersten Polycyclophosphanoxide\*\***

Von Marianne Baudler\*, Michael Michels,  
Manfred Pieroth und Josef Hahn

Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet

Polycyclische Organophosphane P<sub>n</sub>R<sub>m</sub> (m < n)<sup>[1]</sup> werden im allgemeinen durch Luftsauerstoff – vor allem in Lösung – oxidativ angegriffen. Über die dabei gebildeten Polycyclophosphanoxide war noch nichts bekannt. Insbesondere stellt sich die Frage, ob Sauerstoff unter Insertion in das P<sub>n</sub>-Gerüst wie bei der Bildung von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> aus P<sub>4</sub> oder unter exocyclischer Addition an das intakte Polycyclophosphan reagiert. Wir haben jetzt Tetra-*tert*-butylbicyclohexaphosphan-monoxid **1** und Penta-*tert*-butylbicycloheptaphosphan-monoxid **2** rein gewinnen können; nach kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen handelt es sich jeweils um zwei Konstitutionsisomere.



**1** und **2** werden durch Reaktion von P<sub>6</sub>tBu<sub>4</sub><sup>[2]</sup> bzw. P<sub>7</sub>tBu<sub>5</sub><sup>[3]</sup> in Lösung mit trockener Luft im Unterschuß erhalten und von nicht umgesetztem Polycyclophosphan chromatographisch getrennt<sup>[4]</sup>. Bei Anwendung stöchiometrischer Mengen Luftsauerstoff entstehen daneben die entsprechenden Dioxide und weitere, noch nicht näher charakterisierte Folgeprodukte, wodurch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erschwert wird. Während **1a** und **1b** (Häufigkeitsverhältnis 4.5:1) getrennt isolierbar sind, konnten **2a** und **2b** (Häufigkeitsverhältnis ca. 1:1) auch durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie nicht voneinander getrennt werden.

[\*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. M. Michels, Dr. M. Pieroth, Dr. J. Hahn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 165. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 164. Mitteilung: M. Baudler, L. de Riese-Meyer, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

**1a**, **1b** und das Gemisch **2a, b** sind blaßgelbe Feststoffe (**1a**: Fp = 132°C; **1b**: Fp = 134°C; **2a, b**: Erweichungsbereich 122–130°C), die bei Raumtemperatur unter Luft- und Lichtausschluß beständig sind. Sie lösen sich gut in Kohlenwasserstoffen, Tetrahydrofuran (THF) und Methanol; die Lösungen sind oxidationsempfindlicher als die Festsubstanzen. Die Zusammensetzung von **1a**, **1b** und **2a, b** ist durch Elementaranalyse und Molmassebestimmung (MS) gesichert. Im IR-Spektrum tritt jeweils eine intensive Bande im Bereich der P=O-Valenzschwingungen auf.

Tabelle 1. <sup>31</sup>P-NMR-Parameter [a] von **1a** [b] und **1b** [c], jeweils in [D<sub>6</sub>]Benzol bei 25°C.



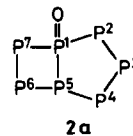
δ	J(PP)	δ	J(PP)
– 103.7 (P <sup>1</sup> )	– 361.1 (P <sup>1</sup> P <sup>2</sup> )	– 129.1 (P <sup>1</sup> )	– 363.5 (P <sup>1</sup> P <sup>2</sup> )
+ 161.9 (P <sup>2</sup> )	– 370.9 (P <sup>2</sup> P <sup>3</sup> )	+ 27.5 (P <sup>2</sup> )	– 385.0 (P <sup>2</sup> P <sup>3</sup> )
+ 25.1 (P <sup>3</sup> )	– 349.7 (P <sup>3</sup> P <sup>4</sup> )	+ 185.1 (P <sup>3</sup> )	– 385.0 (P <sup>3</sup> P <sup>4</sup> )
+ 68.3 (P <sup>4</sup> )	– 304.5 (P <sup>4</sup> P <sup>5</sup> )	+ 27.5 (P <sup>4</sup> )	– 363.5 (P <sup>4</sup> P <sup>5</sup> )
– 167.7 (P <sup>5</sup> )	– 194.3 (P <sup>5</sup> P <sup>6</sup> )	– 129.1 (P <sup>5</sup> )	– 168.1 (P <sup>5</sup> P <sup>6</sup> )
– 131.5 (P <sup>6</sup> )	– 171.6 (P <sup>1</sup> P <sup>6</sup> )	– 133.8 (P <sup>6</sup> )	– 168.1 (P <sup>1</sup> P <sup>6</sup> )
	– 250.8 (P <sup>1</sup> P <sup>5</sup> )		– 198.5 (P <sup>1</sup> P <sup>5</sup> )
	+ 48.8 (P <sup>1</sup> P <sup>3</sup> )		– 20.9 (P <sup>1</sup> P <sup>3</sup> )
	+ 24.6 (P <sup>1</sup> P <sup>4</sup> )		+ 23.4 (P <sup>1</sup> P <sup>4</sup> )
	+ 34.9 (P <sup>2</sup> P <sup>4</sup> )		– 57.5 (P <sup>2</sup> P <sup>4</sup> )
	+ 4.9 (P <sup>2</sup> P <sup>5</sup> )		+ 23.4 (P <sup>2</sup> P <sup>5</sup> )
	+ 39.3 (P <sup>2</sup> P <sup>6</sup> )		+ 123.7 (P <sup>2</sup> P <sup>6</sup> )
	+ 2.4 (P <sup>3</sup> P <sup>5</sup> )		– 20.9 (P <sup>3</sup> P <sup>5</sup> )
	+ 116.7 (P <sup>4</sup> P <sup>6</sup> )		+ 123.7 (P <sup>4</sup> P <sup>6</sup> )
	– 0.1 (P <sup>3</sup> P <sup>6</sup> )		– 2.5 (P <sup>3</sup> P <sup>6</sup> )

[a] J [Hz]; Vorzeichen unter Voraussetzung negativer <sup>1</sup>J(PP)-Kopplungen. [b] RMS-Wert der Spektrenberechnung: 1.0; sämtliche Übergänge zugeordnet. [c] RMS-Wert: 0.4; 165 von 184 Übergängen zugeordnet.

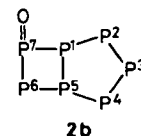
Konstitutionsbeweisend für **1a**, **1b**, **2a** und **2b** ist neben den <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>[5]</sup> vor allem die vollständige Analyse der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (Tabellen 1 und 2). Beim <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Gemisches **2a, b** war zunächst eine Separierung in die Teilspektren der Isomere durch „Selective-Population-Transfer“-Experimente<sup>[6]</sup> erforderlich, die auch die Vorzeichenkombination der Kopplungskonstanten ergaben. Die Superposition der berechneten Einzelspektren gibt das experimentelle Spektrum von **2a, b** sehr befriedigend wieder (Abb. 1).

Aus den <sup>31</sup>P-NMR-Parametern, vor allem den Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(PP), ergibt sich zweifelsfrei, daß Sauerstoff in den Monoxiden jeweils exocyclisch an das P<sub>n</sub>-Gerüst der Stammverbindung gebunden ist. Welches der P-Atome als λ<sup>5</sup>-Phosphor vorliegt, geht aus der drastischen Tieffeldverschiebung des Signals für den betreffenden P-Kern gegenüber der Ausgangsverbindung hervor (**1a**: Δδ(P<sup>2</sup>) = 46.3; **1b**: Δδ(P<sup>3</sup>) = 41.5; **2a**: Δδ(P<sup>1</sup>) = 62.2; **2b**: Δδ(P<sup>7</sup>) = 107.6). Außerdem sind die oxidierten P-Atome an der Größe und dem Vorzeichen der Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(P<sup>v</sup>P<sup>iii</sup>) erkennbar<sup>[7]</sup>. Demnach sind **1a** und **1b** 2,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-2-oxo- bzw. -3-oxobicyclo[3.1.0]hexaphosphane, **2a** und **2b** 2,3,4,6,7-Penta-*tert*-butyl-1-oxo- bzw. -6-oxobicyclo[3.2.0]heptaphosphane<sup>[8]</sup>. Die großen positiven P,P-Fernkopplungen (**1a**: <sup>2</sup>J(P<sup>1</sup>P<sup>6</sup>); **1b**: <sup>2</sup>J(P<sup>2</sup>P<sup>6</sup>), <sup>2</sup>J(P<sup>4</sup>P<sup>6</sup>); **2a**: <sup>2</sup>J(P<sup>4</sup>P<sup>6</sup>); **2b**: <sup>2</sup>J(P<sup>4</sup>P<sup>6</sup>)) zeigen an, daß die freien Elektronenpaare an den betreffenden P-

Tabelle 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter [a] von **2a** [b] und **2b** [c] [8], Isomeren-gemisch, in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei  $25^\circ\text{C}$ .



$\delta$	$J(\text{PP})$
+ 113.5 ( $\text{P}^1$ )	– 416.3 ( $\text{P}^1\text{P}^2$ )
+ 61.0 ( $\text{P}^2$ )	– 334.3 ( $\text{P}^2\text{P}^3$ )
+ 74.8 ( $\text{P}^3$ )	– 319.2 ( $\text{P}^3\text{P}^4$ )
+ 38.2 ( $\text{P}^4$ )	– 359.2 ( $\text{P}^4\text{P}^5$ )
+ 27.6 ( $\text{P}^5$ )	– 135.1 ( $\text{P}^5\text{P}^6$ )
– 82.5 ( $\text{P}^6$ )	– 174.2 ( $\text{P}^6\text{P}^7$ )
+ 40.4 ( $\text{P}^7$ )	– 271.9 ( $\text{P}^1\text{P}^7$ )
	– 252.9 ( $\text{P}^1\text{P}^5$ )
	– 29.6 ( $\text{P}^1\text{P}^3$ )
	+ 17.6 ( $\text{P}^1\text{P}^4$ )
	+ 50.3 ( $\text{P}^1\text{P}^6$ )
	– 13.6 ( $\text{P}^2\text{P}^4$ )
	– 21.8 ( $\text{P}^2\text{P}^5$ )
	– 10.3 ( $\text{P}^2\text{P}^7$ )
	– 6.2 ( $\text{P}^3\text{P}^5$ )
	+ 151.1 ( $\text{P}^4\text{P}^6$ )
	+ 110.3 ( $\text{P}^5\text{P}^7$ )
	+ 20.9 ( $\text{P}^2\text{P}^6$ )
	– 0.9 ( $\text{P}^3\text{P}^6$ )
	+ 1.7 ( $\text{P}^3\text{P}^7$ )
	– 22.3 ( $\text{P}^4\text{P}^7$ )



$\delta$	$J(\text{PP})$
+ 88.4 ( $\text{P}^1$ )	– 285.3 ( $\text{P}^1\text{P}^2$ )
+ 100.4 ( $\text{P}^2$ )	– 306.8 ( $\text{P}^2\text{P}^3$ )
+ 122.7 ( $\text{P}^3$ )	– 325.2 ( $\text{P}^3\text{P}^4$ )
+ 97.5 ( $\text{P}^4$ )	– 314.1 ( $\text{P}^4\text{P}^5$ )
+ 8.5 ( $\text{P}^5$ )	– 126.2 ( $\text{P}^5\text{P}^6$ )
+ 48.5 ( $\text{P}^6$ )	– 246.0 ( $\text{P}^6\text{P}^7$ )
+ 73.7 ( $\text{P}^7$ )	– 223.1 ( $\text{P}^1\text{P}^7$ )
	– 194.7 ( $\text{P}^1\text{P}^5$ )
	– 17.1 ( $\text{P}^1\text{P}^3$ )
	+ 5.3 ( $\text{P}^1\text{P}^4$ )
	– 25.8 ( $\text{P}^1\text{P}^6$ )
	– 16.3 ( $\text{P}^2\text{P}^4$ )
	+ 2.3 ( $\text{P}^2\text{P}^5$ )
	+ 40.4 ( $\text{P}^2\text{P}^7$ )
	– 8.2 ( $\text{P}^3\text{P}^5$ )
	+ 150.5 ( $\text{P}^4\text{P}^6$ )
	+ 30.0 ( $\text{P}^5\text{P}^7$ )
	+ 29.5 ( $\text{P}^2\text{P}^6$ )
	– 0.1 ( $\text{P}^3\text{P}^6$ )
	– 0.4 ( $\text{P}^3\text{P}^7$ )
	+ 37.8 ( $\text{P}^4\text{P}^7$ )

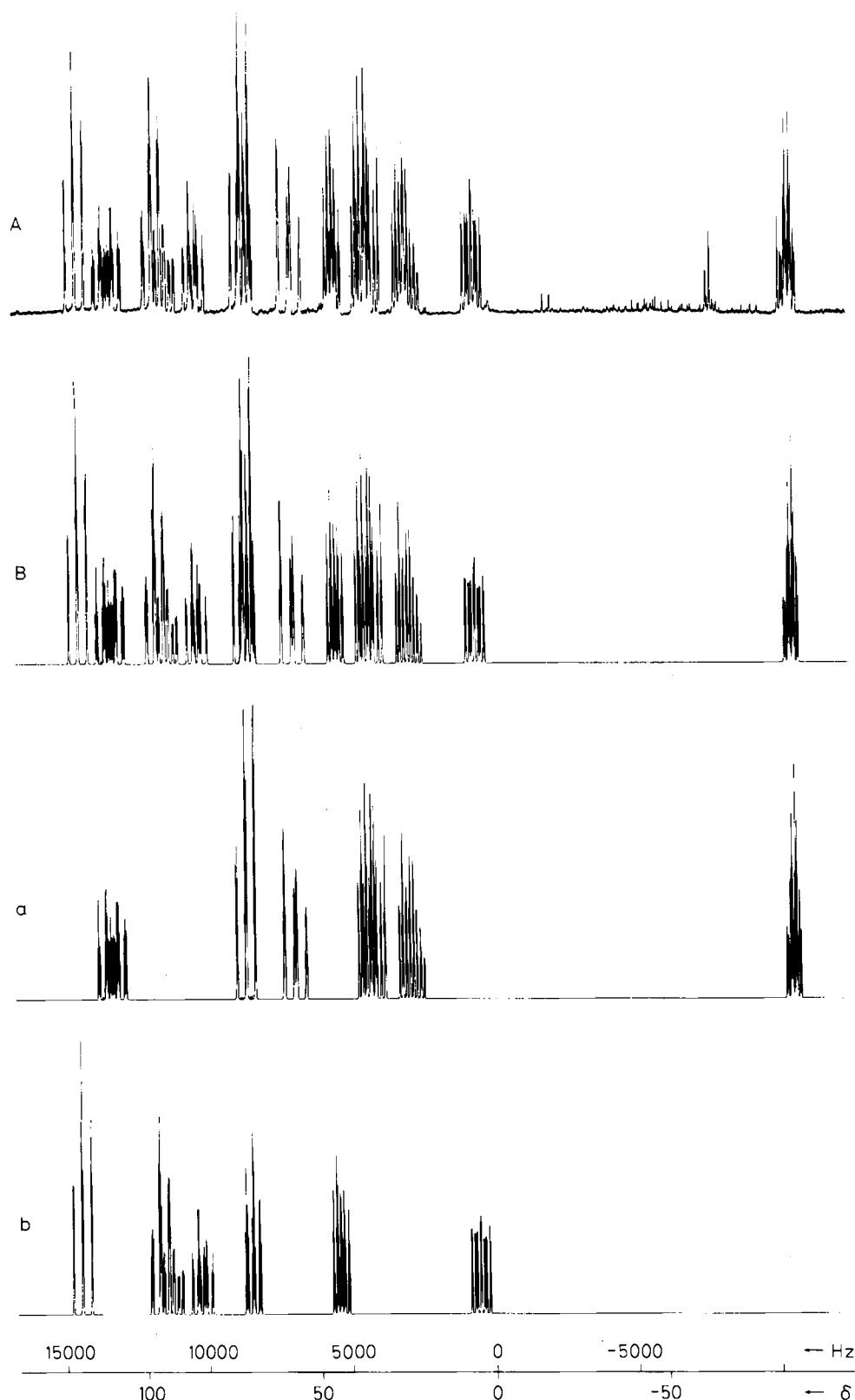


Abb. 1. Beobachtetes (A) und berechnetes (B)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2a**, **b** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei  $25^\circ\text{C}$  (121.497 MHz); a, b: berechnete Spektren der Isomere **2a** bzw. **2b**.

[a] Siehe Tabelle 1. [b] RMS-Wert der Spektrenberechnung: 0.5; 200 von 512 Übergängen zugeordnet. [c] RMS-Wert: 0.4; 122 von 484 Übergängen zugeordnet.

Atomen einander zugewandt<sup>[2,3,9]</sup>, d. h. Dreiring und Vier-ring zum Fünfring hin stark aufgerichtet sind. Die Organogruppen weisen die gleiche räumliche Anordnung wie in den Ausgangsverbindungen auf, wie aus der Ähnlichkeit einander entsprechender Kopplungskonstanten hervorgeht

(z. B. **2a** (vgl. [3]):  $^1J(\text{P}^3\text{P}^4)$ ,  $^2J(\text{P}^5\text{P}^7)$ ,  $^3J(\text{P}^3\text{P}^6)$ ; **2b** (vgl. [3]):  $^1J(\text{P}^2\text{P}^3)$ ,  $^1J(\text{P}^3\text{P}^4)$ ,  $^3J(\text{P}^3\text{P}^6)$ ). Als Folge der unsymmetrischen Substitution ist bei **1a** der Fünfring deutlich verzerrt ( $^2J(\text{P}^1\text{P}^3) \gg ^2J(\text{P}^3\text{P}^5)$ ). **1a**, **2a** und **2b** liegen als Enantiomerepaare vor.

Die Ergebnisse machen deutlich, daß der Angriff des Sauerstoffs auf ein polycyclisches Organophosphan im wesentlichen durch sterische Faktoren bestimmt wird. Die beobachtete Isomerenhäufigkeit **1a** : **1b** = 4.5 : 1 (statistisch 2 : 1) ist ein Indiz, daß in  $P_6tBu_4$  das Fünfringatom  $P^3$  durch die *tert*-Butylgruppen stärker abgeschirmt wird als die Nachbaratome  $P^2$  und  $P^4$ . Bei  $P_7tBu_5$  ist die exocyclische Bindung von Sauerstoff an  $P^1$  und  $P^7$  offensichtlich gleich günstig, an  $P^2$  oder  $P^4$  dagegen durch die *endo*-Stellung der *t*Bu-Gruppe an  $P^7$  behindert. Daß bei **1** keine Isomere mit Sauerstoff am Dreiring gefunden wurden, dürfte auf den überwiegenden s-Charakter des freien Elektronenpaars an den betreffenden P-Atomen der Stammverbindung zurückzuführen sein.

Eingegangen am 10. Januar 1986 [Z 1615]

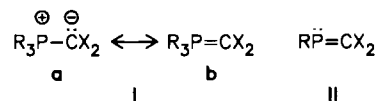
- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 275; c) M. Baudler, *Z. Chem.* 24 (1984) 352.
- [2] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967.
- [3] M. Baudler, M. Michels, J. Hahn, M. Pieroth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 504.
- [4] **1a**, **1b**: In eine Lösung von 23.5 g (56.7 mmol)  $P_6tBu_4$  in 500 mL Benzol werden unter Rühren innerhalb von 2 h 6.24 L trockene Luft eingeleitet. Das Fortschreiten der Oxidation wird  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, löst den Rückstand (ca. 40% **1a**, **1b**, 60%  $P_6tBu_4$ ) in 20 mL Benzol und chromatographiert unter Schutzgas an  $Al_2O_3$  (im Vakuum ausgeheizt);  $P_6tBu_4$  wird mit *n*-Pentan, danach **1a**, **1b** mit Benzol/Methanol (80:20) eluiert. Zur Isomerentrennung wird nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches erneut mit Benzol über eine kurze Säule (8 cm) chromatographiert. Man vereinigt die Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **1a** und kristallisiert aus wenig Pentan/THF (2:1) bei  $-30^\circ C$  um; Ausbeute 0.16 g **1a** (0.7%, bezogen auf  $P_6tBu_4$ ). Eine zuvor eluierte Fraktion enthält hauptsächlich **1b** (ca. 55%), das durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Nucleosil-5-C18-Säule, Acetonitril, Auffangkolben:  $-78^\circ C$ , rasches Abkondensieren des Lösungsmittels bei  $-30^\circ C$ ) isoliert wird; Ausbeute 0.11 g **1b** (0.5%, bezogen auf  $P_6tBu_4$ ). - **2a**, **2b**: Das Isomerengemisch wurde bei der Endreinigung von  $P_7tBu_5$  durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie [3] als Nebenprodukt gewonnen (0.21 g). Eine Trennung von **2a** und **2b** war wegen sehr ähnlicher Retentionszeiten nicht möglich.
- [5]  $^1H$   $^{31}P$ -NMR ( $[D_6]Benzol$ ,  $25^\circ C$ , 300.133 MHz): **1a**:  $\delta$  = 1.44 ( $P^2tBu$ ,  $P^4tBu$ ), 1.21 ( $P^3tBu$ ), 0.89 ( $P^6tBu$ ); **1b**:  $\delta$  = 1.55 ( $P^2tBu$ ,  $P^4tBu$ ), 1.37 ( $P^3tBu$ ), 0.88 ( $P^6tBu$ ); **2a**:  $\delta$  = 1.62 ( $P^2tBu$ ), 1.31 ( $P^3tBu$ ), 1.36 ( $P^4tBu$ ), 1.19 ( $P^6tBu$ ), 1.40 ( $P^7tBu$ ); **2b**:  $\delta$  = 1.29 ( $P^2tBu$ ), 1.46 ( $P^3tBu$ ), 1.30 ( $P^4tBu$ ), 1.36 ( $P^6tBu$ ), 1.40 ( $P^7tBu$ ).
- [6] K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 1038.
- [7] Beim Übergang von  $H(tBu)P-P(tBu)H$  zu  $H(tBu)(O)P-P(tBu)H$  wird für beide Isomere eine deutliche Zunahme des Betrages der negativen Kopplungskonstante  $^1J(PP)$  beobachtet (M. Baudler, H. Heumüller, unveröffentlicht).
- [8] Die Bezeichnung von **2b** als 7-Oxo-Derivat erleichtert den systematischen Vergleich mit der Stammverbindung und mit **2a**.
- [9] a) M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 847; b) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 955; c) M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *ibid.* B 38 (1983) 537.

## Ein 2-Phosphonio-substituiertes 1-Phospha-1-alken: Mesomerie zwischen $P^{III}$ -Alken und $P^V$ -Ylid\*\*

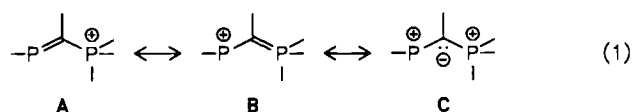
Von Hans H. Karsch\*, Hans-Ulrich Reisacher und Gerhard Müller

Während Verbindungen mit einer  $P^VC$ -„Doppelbindung“ I lange bekannt sind, jedoch am besten durch die

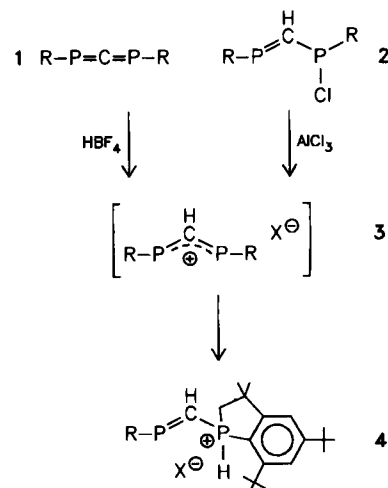
Ylid-Form **Ia** beschrieben werden<sup>[1]</sup>, sind die erst in jüngerer Zeit zugänglichen Verbindungen **II** mit einer  $P^{III}C$ -Doppelbindung als wesentlich weniger polarisiert aufzufassen<sup>[2]</sup>.



Wir haben nun untersucht, ob die 2-Phosphonio-Substitution eines 1-Phospha-1-alkens zu einer Mesomeriebeziehung gemäß Gleichung (1) führt. Dadurch würden der Charakter und die Reaktivität der  $P^{III}C$ -Doppelbindung entscheidend beeinflusst. Ein 2-Phosphonio-substituiertes 1-Phospha-1-alken **4** haben wir sowohl über das Diphosphaallen **1**<sup>[3]</sup> als auch über das Phosphino-substituierte Phosphaalken **2**<sup>[3b]</sup> erhalten.



Aus der als Zwischenstufe anzunehmenden 1,3-Diphosphaallyl-Spezies **3** entsteht **4** durch die bekannte C,H-Addition einer *tert*-Butylgruppe in Nachbarschaft zu einem elektropositiven Zentrum unter Ringbildung<sup>[4]</sup>. Die gelben, kristallinen Verbindungen **4a**<sup>[5]</sup> und **4b**<sup>[6]</sup> sind überraschend gut in Toluol löslich.



R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

a, X = AlCl<sub>4</sub>; b, X = BF<sub>4</sub>

Die Mesomeriebeziehung gemäß Gleichung (1) zeigt sich in den NMR-Daten: Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **4** tritt das Resonanzsignal des  $P^{III}$ -Atoms bei ungewöhnlich tiefem Feld auf (vgl. <sup>[3b]</sup>) und erreicht damit den Bereich von Phosphenium-Ionen<sup>[7]</sup>. Dagegen hat im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum das Signal des verbrückenden  $sp^2$ -C-Atoms den niedrigsten bisher bei Phosphaalkenen gefundenen Verschiebungswert<sup>[8]</sup>:  $\delta$  = +109.94 (**4a**) und +116.25 (**4b**)<sup>[9]</sup>. Auch das Alken-H ist entsprechend abgeschirmt

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. H.-U. Reisacher, Dr. G. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] 3. Mitteilung über Hauptgruppenelementverbindungen mit Phosphinidensubstituenten. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 2. Mitteilung: [3a].