

218. Helmuth Scheibler, Erich Marhenkel und David Bassanoff: Umsetzungen der Ester-Enolate mit Halogen-alkyl- und Halogen-acyl-Verbindungen. (IV.¹) Mitteilung über die Metallverbindungen der Enolformen von Monocarbonylverbindungen und ihre Verwendung zu Synthesen.)

(Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.)

(Eingegangen am 8. April 1925.)

Es ist bereits in verschiedenen Fällen gelungen, Alkylierungen von Carbonsäure-estern durchzuführen. Meist handelt es sich hier um solche Ester, die infolge ihrer Konstitution zur Bildung besonders stabiler Metallderivate befähigt sind, so daß die Alkylierung bisweilen sogar in alkohol. Lösung gelingt. Außer dem Malonsäureester kommen hier der Glutaconsäureester²), ferner der Phenyl-thioglykolsäureester³), der Diphenyl-essigester⁴), der Diphenyl-essigester⁵) und als Vertreter der als innere Ester aufzufassenden Lactone das 3-Phenyl-2-oxy-cumaron⁶) in Betracht. In den vier zuletzt genannten Fällen sind die Metallverbindungen allerdings nur in Abwesenheit hydroxylhaltiger Lösungsmittel dargestellt worden. Bei den Alkylierungen entstehen durchgängig die C-Substitutionsprodukte; es handelt sich also um denselben Reaktionsverlauf, wie er bei den Ketonen⁷) und vor allem bei den β -Ketonsäureestern, z. B. beim Acetessigester, vielfach beobachtet wurde.

Mit mehr oder weniger Recht konnte man bei den angeführten Estern die Fähigkeit zur Bildung von Metallderivaten dem Einfluß „reaktiverer Gruppen“ zuschreiben, die im Verein mit der Estergruppe den sauren Charakter der benachbarten Methylen-Wasserstoffatome bedingte. Es gelang nun, den Nachweis zu führen, daß auch die einfachen Fettsäureester zur Bildung von Metallderivaten befähigt sind, wenn nur an dem der Estergruppe benachbarten Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom unmittelbar an Kohlenstoff gebunden ist⁸). Unter Verwendung des als besonders wirksam erkannten Kaliummetalls in fein verteilter Form, das in Gegenwart von Äther mit den Estern in Reaktion gebracht wurde, konnten Lösungen oder Emulsionen der Kaliumverbindungen erhalten werden. Da diese Metallderivate sich augenscheinlich von der tautomeren Enolform der Ester ableiten, so wurden sie als „Ester-Enolate“ bezeichnet.

Um die Alkylierung des Essigesters durchzuführen, wurde eine Lösung von „Kalium-Essigester“, die allerdings noch verschiedene andere, durch Kondensation und Hydrierung entstandene Produkte enthielt, mit einer Halogen-alkyl-Verbindung, und zwar mit Äthylbromid, in Reaktion gebracht. Aus dem komplizierten Gemisch der Reaktionsprodukte konnte

¹) vergl. die voranstehende III. Mitteilung.

²) F. Henrich, B. **32**, 670 [1899]. ³) R. Pummerer, B. **43**, 1407 [1910].

⁴) W. Wislicenus und Mocker, B. **46**, 2772 [1913].

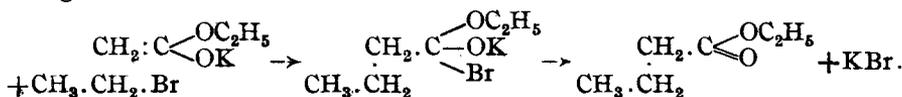
⁵) H. Staudinger und P. Meyer, Helv. **5**, 657 [1922].

⁶) A. Löwenbein und H. Simonis, B. **57**, 2040 [1924].

⁷) L. Claisen, B. **38**, 697 [1905], A. Haller und E. Bauer, C. r. **152**, 551 (C. **1911**, I 1286).

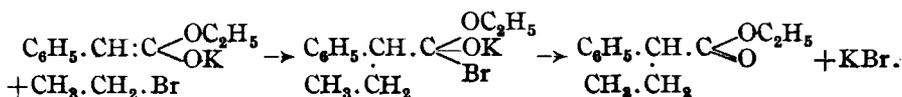
⁸) H. Scheibler und J. Voß, B. **53**, 388 [1920], H. Scheibler, H. Ziegner und E. Pfeffer, B. **55**, 3921 [1922].

n-Buttersäure-äthylester durch fraktionierte Destillation abgetrennt und durch Überführung in Calciumbutyrat identifiziert werden. Es hat also Umsetzung von Kalium-Essigester mit Äthylbromid unter *C*-Substitution stattgefunden:



Die *C*-Substitution bei der Alkylierung der Ester kann mithin als der normale Vorgang angesprochen werden, der nicht etwa durch besondere reaktivierende Gruppen bedingt ist.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Ester-Enolate erwies sich der Kalium-Phenylessigester weit geeigneter als der Kalium-Essigester. Die Umsetzung des Esters mit dem Alkalimetall verlief nämlich hier besonders glatt, weil keine Nebenreaktionen durch Hydrierung eintraten⁹⁾. Allerdings ließ sich die Selbstkondensation des Kalium-Phenylessigesters zu α, γ -Diphenyl-acetessigester¹⁰⁾ nicht vollständig vermeiden, doch konnte diese hochsiedende und leicht krystallisierende Verbindung ohne Mühe von anderen bei der Umsetzungsreaktion entstandenen Produkten abgetrennt werden. So lieferte Kalium-Phenylessigester mit Äthylbromid unter *C*-Substitution den α -Phenyl-*n*-buttersäureester:



Es tritt dagegen nebenher keine *O*-Substitution ein, die zur Bildung des als ungesättigte Verbindung leicht zu charakterisierenden Phenyl-keten-Acetals, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, hätte führen müssen, das auf anderem Wege von Staudinger dargestellt wurde¹¹⁾.

Erwähnt sei noch, daß Phenyl-essigester sich nicht wie Malonsäureester und Glutaconsäureester in alkohol. Lösung in Gegenwart von Natrium-äthylat alkylieren läßt¹²⁾.

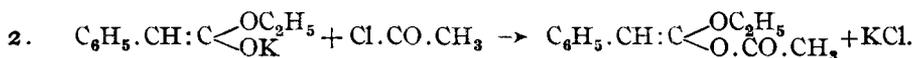
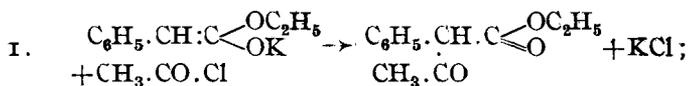
Außer der Umsetzung mit einer Halogenalkylverbindung konnte beim Kalium-Phenylessigester auch das Verhalten gegenüber Halogenacylverbindungen studiert werden. Acetylchlorid führt zur Bildung von zwei Reaktionsprodukten: des durch *C*-Substitution entstandenen α -Phenyl-acetessigesters und der isomeren *O*-Verbindung. Ersterer konnte in Form seines Phenyl-hydrazons isoliert werden, das durch Umwandlung in 3-Methyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5) noch weiter charakterisiert wurde. Mit α -Phenyl-acetessigester destilliert gleichzeitig eine stark ungesättigte Verbindung über, die beim Schütteln mit verd., wäßriger Kalilauge in Phenylessiger und Kaliumacetat gespalten wird; es handelt sich hier augenscheinlich um das Acetat der Enolform des Phenyl-essigesters. Die Umsetzung von Acetylchlorid mit Kalium-Phenylessigester vollzieht sich demnach im Sinne folgender beiden Reaktionsgleichungen:

⁹⁾ siehe die voranstehende Mitteilung.

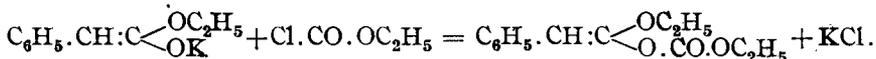
¹⁰⁾ J. Volhard, A. 296, 1 [1997]; vergl. auch die voranstehende Mitteilung.

¹¹⁾ H. Staudinger und Rathsam, Helv. 5, 652 [1922].

¹²⁾ F. Henrich, B. 32, 671 [1899].



Im Gegensatz hierzu entstand bei der Einwirkung von Chlor-ameisensäureester auf Kalium-Phenylessigester ein einheitlicher Körper, der sich durch Vakuum-Destillation leicht reinigen ließ. Es stellte sich heraus, daß ausschließlich *O*-Substitution eingetreten war:



Das Reaktionsprodukt, ein Derivat der Enolform des Phenyl-essigesters, kann als Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal bezeichnet werden. Die Molekularrefraktion lieferte Werte, die mit den für einen Körper der angenommenen Konstitution übereinstimmten, während die isomere Verbindung: Phenyl-malonsäureäthylester infolge der Abwesenheit einer Äthylenbindung ein geringeres Brechungsvermögen besitzen mußte:

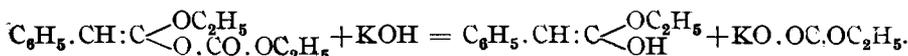
Ber. für Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal $M_n = 62.70$.

Ber. für Phenyl-malonsäureäthylester $M_n = 61.01$.

Gef.

$M_n = 62.70$.

Einen weiteren Beweis für die angenommene Konstitution und für die Einheitlichkeit der Verbindung lieferte das Verhalten gegenüber alkohol. Kalilauge. Bei Behandlung mit der äquimolekularen Menge reiner, aus dem Metall frisch hergestellter Kalilauge trat bereits in der Kälte Spaltung in Phenyl-essigester und äthoxy-ameisensaures Kalium (K-Äthyl-Carbonat) ein, das sich infolge seiner Unlöslichkeit in Alkohol quantitativ abschied:



Es wurde festgestellt, daß sich aus 1 Mol. Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal genau 1 Mol. äthoxy-ameisensaures Kalium bildete.

Phenyl-malonsäureäthylester war auch in dem bei der Destillation zurückbleibenden Rückstand nicht enthalten; denn die bei der Verseifung gebildeten sauren Anteile bestanden ausschließlich aus Phenyl-essigsäure, die bei der „Säurespaltung“ des α, γ -Diphenyl-acetessigesters entstanden war.

Verschiedene Versuche, Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal zu hydrieren, um so zu einem Derivat des Phenyl-acetaldehyds zu gelangen, führten nicht zum Ziele, da hierbei entweder sofort Verseifung oder Umlagerung erfolgte¹³⁾.

Beschreibung der Versuche¹⁴⁾.

Einwirkung von Äthylbromid auf Kalium-Essigester.

Zu einer ätherischen Lösung bzw. Suspension von Kalium-Essigester, die aus 10.0 g Kaliumpulver und 22.5 g Essigester unter Zusatz von 200 ccm

¹³⁾ vergl. die folgende Mitteilung.

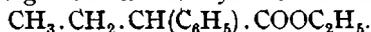
¹⁴⁾ Der erste Versuch ist von E. Marhenkel, die übrigen von D. Bassanoff ausgeführt worden.

Äther frisch bereitet worden war¹⁵⁾, wurden 30 g Äthylbromid unter Eiskühlung auf einmal zugegeben. Nach 24-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde von dem als dicker, weißer Krystallbrei abgeschiedenen Kaliumbromid abfiltriert, der Äther verdampft und der Rückstand fraktioniert. Die von 60° bis 90° übergehenden Anteile reduzierten soda-alkalische Permanganat-Lösung nicht, enthielten also kein Keten-acetal¹⁶⁾. Von 90° bis 140° wurde eine Fraktion von 1.6 g erhalten, die zum Nachweis des darin enthaltenen Buttersäureesters durch Kochen mit alkohol. Kalilauge verseift wurde und bei der Aufarbeitung einen stark nach Buttersäure riechenden Sirup lieferte. Zur Identifizierung derselben wurde das Calciumsalz durch Kochen der wäßrigen Lösung mit frischgefälltem Calciumcarbonat dargestellt. Es wurde im Vakuum-Trockenapparat bei 100° getrocknet.

0.3147 g Sbst.: 0.1991 g CaSO₄. — C₈H₁₄O₄Ca (214.18). Ber. Ca 18.71. Gef. Ca 18.62.

Einwirkung von Äthylbromid auf Kalium-Phenylessigester.

Darstellung von α -Phenyl-buttersäureester,



7.8 g Kalium in pulverisierter Form wurden unter 350 ccm absol. Äther tropfenweise mit einer ätherischen Lösung (1:1) von 32.8 g Phenyl-essigester versetzt und auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erwärmt. Unter stürmischer mit Wasserstoff-Entwicklung verbundener Reaktion verwandelte sich das Kalium in ein hellgelbes, bröckliges Pulver. Nachdem aller Phenyl-essigester zugegeben worden war, wurde noch 1/2 Stde. erwärmt und dann bei Zimmertemperatur 25.0 g (ber. 21.8 g) Äthylbromid auf einmal zugegeben, wobei keine auffallende Erscheinung eintrat. Nach 12-stdg. Aufbewahren wurde vorsichtig mit soviel Wasser versetzt, bis das ausgeschiedene Kaliumbromid sich gelöst hatte, und dann die ätherische von der wäßrigen Schicht getrennt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl (24.5 g) einer Vakuum-Destillation unterworfen, wobei nach einem aus unverändertem Phenyl-essigester bestehenden Vorlauf von 8.0 g der α -Phenyl-buttersäureester bei 130—140° (Hauptmenge bei 135°) unter 15 mm Druck überdestillierte. Die Ausbeute betrug 13.0 g oder 35% der Theorie. Im Kolben blieb ein Rückstand von 3.0 g als teilweise verharzte Masse, die nicht untersucht wurde. (Sie müßte α, γ -Diphenyl-acetessigester oder dessen Äthyl-Substitutionsprodukt enthalten.)

Zur Identifizierung des α -Phenyl-buttersäureesters wurden 2.0 g durch 1/2-stdg. Kochen mit alkohol. Kalilauge verseift. Die anfänglich ölig abgeschiedene Säure krystallisierte nach 12-stdg. Stehen aus Wasser. Nach dem Umkrystallisieren zunächst aus Wasser und dann aus Äther und Petroläther war die α -Phenyl-buttersäure rein und hatte den Schmp. 47.5° in Übereinstimmung mit der Literatur¹⁷⁾.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Kalium-Phenylessigester.

Zur Anwendung gelangten wie beim vorausgehenden Versuche 7.8 g Kaliumpulver unter 350 ccm Äther und 32.8 g Phenyl-essigester gelöst in 50 ccm Äther, die nach Beendigung der Umsetzung allmählich mit 15.7 g

¹⁵⁾ H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 398 [1920].

¹⁶⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 801 [1922].

¹⁷⁾ R. Dittig und Jayne, A. 216, 108.

Acetylchlorid in Reaktion gebracht wurden. Die Umsetzung verlief im Gegensatz zu der mit Äthylbromid recht stürmisch. Die ätherische Lösung färbte sich hierbei orangerot. Nach 12-stdg. Stehen wurde vom Kaliumchlorid abfiltriert, die nicht mit Wasser in Berührung gebrachte ätherische Lösung eingengt und der Rückstand unter 18 mm Druck destilliert. Nach einem hauptsächlich aus Acetylchlorid und Essigsäure bestehenden Vorlauf wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

1. Fraktion Sdp. ₁₀	151—125°:	11.5 g.
2. „ „	140—160°:	4.8 g.
3. „ „	160—170°:	3.0 g.
4. „ „	190—240°:	6.0 g.

Die erste Fraktion siedete unter normalem Druck in der Hauptsache konstant bei 225—226°. Es handelte sich um Phenyl-essigester.

Die zweite Fraktion enthielt die durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kalium-Phenylessigester entstandenen Reaktionsprodukte. Sie gab folgende Reaktionen: Eisenchlorid färbte die alkohol. Lösung violett, soda-alkalische Permanganat-Lösung wurde stark entfärbt, eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde im zerstreuten Tageslicht langsam, im Sonnenlicht augenblicklich entfärbt. Mit Phenyl-hydrazin entstanden in alkohol. Lösung Krystalle, die den Schmp. 104° des Phenyl-hydrazons des α -Phenyl-acetessigesters zeigten. Beim Erhitzen entstand hieraus 3-Methyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5) vom Schmp. 196^{0.18}).

Durch die letzte Reaktion ist nachgewiesen worden, daß α -Phenyl-acetessigester (*C*-Acetyl-phenyl-essigester), $C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$, vorlag. Um festzustellen, ob auch die isomere *O*-Verbindung $C_6H_5 \cdot CH : C(OC_2H_5)O \cdot CO \cdot CH_3$ in dieser Fraktion enthalten war, wofür der stark ungesättigte Charakter sprach, wurde das Verhalten gegenüber verd. wäßriger Kalilauge geprüft.

Aus ätherischer Lösung ließ sich α -Phenyl-acetessigester durch verd. Kalilauge ausschütteln. Das beim Ansäuern der alkohol. Lösung abgeschiedene Öl gab starke Eisenchlorid-Reaktion und schwache Reaktion mit Permanganat und Soda. Beim Stehen krystallisierte Phenyl-essigsäure aus, ein Zeichen dafür, daß die „Säurespaltung“ bereits zum Teil eingetreten war. In der ätherischen Lösung war, wie aus dem schwach ungesättigten Verhalten geschlossen werden kann, nur noch spurenweise die *O*-isomere Verbindung enthalten. Aus dieser hatte sich durch Verseifung Phenyl-essigester gebildet.

Der Versuch wurde mit 2.5 g wiederholt. Diese wurden mit überschüssiger kalter 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Kalilauge versetzt, öfters umgeschüttelt und 24 Stdn. stehen gelassen. Es hatte sich nun ein Öl abgeschieden, das ausgeäthert wurde und sich als Phenyl-essigester erwies (1.0 g). Die in der wäßrig-alkoholischen Lösung enthaltenen sauren Verbindungen wurden nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Sie bestanden aus Essigsäure und Phenyl-essigsäure; letztere wurde aus Ligroin umkrystallisiert und schmolz bei 76°. Aus der erhaltenen Ausbeute an Phenyl-essigester kann man schließen, daß die zweite Fraktion zu mindestens 50% aus dem Acetat der Enolform des Phenyl-essigesters bestand.

¹⁸⁾ W. Beckh, B. 31, 3164 [1898].

Die dritte Fraktion erstarrte krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 2.7 g α, γ -Diphenyl-acetessigester gewonnen (Schmp. 79°), der mit Phenyl-hydrazin 1.4-Diphenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5) (Schmp. 229°) lieferte¹⁹⁾. Auch aus der vierten Fraktion krystallisierte nach längerem Stehen α, γ -Diphenyl-acetessigester aus. Von einer öligen Beimengung wurde durch Verreiben mit kaltem Alkohol getrennt. Die Mutterlauge lieferte mit Phenyl-hydrazin weitere Mengen des Pyrazolons.

Einwirkung von Chlor-ameisensäure-ester auf Kalium-Phenyl-essigester. Darstellung von Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal, $C_6H_5 \cdot CH : C(OC_2H_5)O \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Der unter Verwendung gleicher Mengen wie bei den beiden vorher beschriebenen Versuchen hergestellte Kalium-Phenylessigester wurde mit 21.7 g Chlor-ameisensäure-ester umgesetzt. Bei der äußerst heftig verlaufenden Reaktion färbte sich die ätherische Lösung dunkelbraun, nach 12-stdg. Stehen rotbraun. Es wurde vom abgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert, der Äther verdampft und der rotgelb gefärbte, sirupöse Rückstand (45.0 g) unter 18 mm Druck destilliert:

1. Fraktion Sdp. ₁₈	45—120°:	21.0 g.
2. " "	130—180°:	7.5 g.
	(Hauptmenge 150—160°)	
Rückstand		16.5 g.

Die erste Fraktion bestand, wie sich bei der erneuten Destillation unter normalem Druck herausstellte, aus Chlor-ameisensäure-ester (Sdp. 93°) und Phenyl-essigester (Sdp. 226°).

Die zweite Fraktion zeigte stark ungesättigten Charakter: Sie entfärbte Brom in Tetrachlorkohlenstoff und soda-alkalische Permanganat-Lösung augenblicklich. Bei nochmaliger Destillation wurden 6.9 g vom Sdp.₁₈ 155—160° erhalten.

0.1732 g Sbst.: 0.4207 g CO₂, 0.1061 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄ (236.13). Ber. C 66.06, H 6.83. Gef. C 66.24, H 6.86.

Refraktometrische Bestimmung:

$d_{20}^{20} = 1.0970$, $d_4^{20} = 1.0950$. — Bei 20° wurde gefunden: $n_D = 1.49366$, $n_D = 1.49766$; $n_B = 1.50730$.

	M _r	M _D	M _B	M _{3-α}
Gef. ²⁰⁾	62.74	63.17	64.21	1.47
Ber.	62.70	63.10	64.02	1.32
E.M.	+0.04	+0.07	+0.19	+0.15
E.Σ.	+0.02	+0.03	+0.08	+11.3 %.

Zur Verseifung wurden 2.0 g der analysierten Substanz mit überschüssiger alkohol. Kalilauge 24 Std. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Es hatte eine reichliche Krystallabscheidung stattgefunden, die auf Zusatz von Wasser in Lösung ging, worauf der Alkohol verdampft wurde. Durch Ausäthern wurde eine geringe Menge von nicht verseiftem Phenyl-essigester entfernt. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung fand starke Kohlensäure-Entwicklung statt. Die ausgeschiedene Säure wurde mit Äther

¹⁹⁾ J. Volhard, A. 206, 12 [1897].

²⁰⁾ für Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal, C₁₃H₁₆O₄ · O · 4

extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erstarrte die ganze Menge zu einer Krystallmasse, die aus Phenyl-essigsäure (Schmp. 76°) bestand. Auch beim Umkrystallisieren aus Ligroin schieden sich keine höher schmelzenden Bestandteile (Phenyl-malonsäure²¹⁾ ab.

Um nachzuweisen, daß bei der Einwirkung von alkohol. Kalilauge zunächst Spaltung in Phenyl-essigester und äthoxy-ameisensaures Kalium erfolgt, wurden 1.81 g mit Kalilauge verseift, die aus 0.33 g Kalium durch Auflösung in 60 ccm absol. Alkohol unter nachheriger Zugabe von zwei Tropfen Wasser frisch dargestellt worden war. Nach 2-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurden die Krystalle abfiltriert, mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Sie wogen 0.94 g.

0.9403 g Sbst.: 0.6382 g K_2SO_4 . — $C_8H_5O_3K$ (128). Ber. K 30.47. Gef. K 30.46.

Es handelt sich also um äthoxy-ameisensaures Kalium. Die erhaltene Menge entspricht nahezu der von der Theorie geforderten. Beim Einengen der alkoholischen Lösung blieben 0.90 g Phenyl-essigester zurück, der durch den Siedepunkt (226°) identifiziert wurde.

Der Rückstand bei der Destillation des Reaktionsproduktes von Chlor-ameisensäure-ester auf Kalium-Phenylessigester enthielt neben α, γ -Diphenylacetessigester noch Phenylketen-Äthylcarbäthoxyacetal. Dies zeigte sich bei der Verseifung mit alkohol. Kalilauge, wobei äthoxy-ameisensaures Kalium, Phenyl-essigester und Phenyl-essigsäure erhalten wurden. Phenyl-malonsäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

Versuche zur Hydrierung von Phenylketen-Äthylcarbäthoxyacetal.

1.0 g wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Natrium-amalgam geschüttelt. Wasserstoff-Aufnahme konnte nicht festgestellt werden. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat war nur Phenyl-essigester, aber kein Phenyl-acetaldehyd enthalten.

1.0 g wurde in ätherischer Lösung mit Aluminium-amalgam aus 5.0 g Aluminium geschüttelt und zeitweise einige Tropfen Wasser zugegeben. Nachdem sich das Aluminium vollständig in Aluminiumhydroxyd umgewandelt hatte, wurde die ätherische Lösung abgetrennt. Diese enthielt nur Phenyl-essigester, aber keinen Phenyl-acetaldehyd.

Auch die Versuche, Wasserstoff in Gegenwart von Platin- und Palladium-Katalysatoren anzulagern, führten nicht zum Ziele²¹⁾.

Für diese Untersuchungen standen uns Mittel der van 't-Hoff-Stiftung zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen.

²¹⁾ vergl. die folgende Mitteilung.