

Produktes ausgeschieden haben, wird i. Vak. eingedampft. Zur Entfernung etwa vorhandener anorganischer Produkte wird mit 150 ccm Wasser aufgenommen. Bis auf eine geringe Menge eines bräunlich gefärbten Produktes geht nun die gesamte Substanz in Lösung. Hieraus wird der Bitterstoff 5mal mit je 50 ccm Essigester ausgeschüttelt. Die gefärbten Anteile gehen nur in geringer Menge in den Essigester, der stark bitter ist. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein schwach gefärbter Schaum, aus dem das Amarogentin isoliert werden kann.

Beim Lösen dieses Schaumes in Aceton und anschließender Fällung mit Benzol fällt der Bitterstoff sofort in flockiger Form aus. Nach mehrfachem Umfällen erhält man Amarogentin vom Schmp. 168–170°, Ausb. 50 mg. Durch weiteres Umfällen erhält man 40–45 mg Amarogentin mit dem Schmp. 170–172°. Die Identität mit Amarogentin wird durch Misch-Schmp., IR-Spektrum und Bitterwert ($1:6 \cdot 10^7$) bestätigt.

Spaltung des Amarogentin-tetraacetates: 360 mg Acetatsirup werden in 10 ccm Methanol gelöst und mit einer katalytischen Menge CH_3ONa versetzt. Nach 40stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird mit Essigsäure neutralisiert und i. Vak. eingedampft. Der in Chloroform unlösliche Sirup wird in wenig Methanol gelöst und mit 150 ccm Wasser versetzt. Nach 5 Extraktionen mit je 50 ccm Essigester ist die gelb gefärbte wäßrige Lösung nicht mehr bitter. Nach dem Eindampfen des Essigesters wird aus dem verbleibenden Sirup mit Benzol aus Acetonlösung das Amarogentin gefällt. Schmp. 166–168°. Nach weiterem mehrfachem Umfällen aus Dioxan mit Cyclohexan war der Schmp. 169–171°. Ausb. 30 mg; Bitterwert $1:6 \cdot 10^7$.

Titration des Amarogentins: 18.9 mg Amarogentin werden mit 10 ccm $n/10$ NaOH versetzt, wobei sich die Substanz auflöst. Nach 2 Stdn. wird mit $n/10$ HCl zurücktitriert. 2 Moll. NaOH pro 1 Mol. Amarogentin werden verbraucht. Konduktometrisch und mit Phenolphthalein als Indikator werden gleiche Ergebnisse erzielt.

Stabilität: Amarogentin ist gegenüber $n/5$ NaOH instabil, gegenüber $n/10$ NaOH einige Minuten beständig. Beim Erhitzen mit $2n$ HCl verliert es die Bitterkeit nur langsam. Nach 6 Stdn. sind etwa 60% hydrolysiert. 30% können zurückgewonnen werden.

Alle Spektren wurden im Bereich von 190–400 μ mit dem Gitterspektrophotometer Optica gemessen.

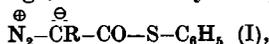
342. Theodor Wieland und Heinz Peil¹⁾: Umsetzungsprodukte aliphatischer Diazoverbindungen mit Ammoniak

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 7. Juli 1956)

Durch Anwendung der mikropräparativen Papierelektrophorese wird gezeigt, daß sich Diazoessigester mit Ammoniumhydroxyd außer zu Diazoacetamid auch zu Glycinamid, Glycin, Asparaginsäure und deren Diamid umsetzt. Diazomethan liefert erwartungsgemäß Mono- und Di-methylamin und in Gegenwart von Luft Colamin, außerdem weitere bisher nicht aufgeklärte Amine. Die Colaminbildung hängt mit der Anwesenheit von Formaldehyd zusammen, der aus Diazomethan durch Autoxydation entsteht.

Als Zwischenprodukt zur Synthese von *S*-Lactyl-glutathion wurde von uns vor einiger Zeit *S*-Lactyl-thiophenol verwendet, das wir aus *S*-Alanyl-thiophenol durch Behandeln mit Salpetriger Säure herstellten²⁾. Bei dieser Gelegenheit erhob sich die Frage, ob Diazoacyl-thiophenole,



¹⁾ Dissertat. Frankfurt a. M. 1956.

²⁾ Th. Wieland u. H. Köppe, Liebigs Ann. Chem. 581, 1 [1953].

ebenso wie ihre *O*-Analoge, die Diazoester, in Substanz erhältlich seien. Als Ergebnis zahlreicher, im Prinzip negativer Versuche stellte sich heraus, daß beim Diazotieren von α -Aminoacyl-thiophenolen, auch des aussichtsreichsten Glycyl-thiophenols, gelbe Öle entstanden, die wegen ihrer großen Empfindlichkeit in keinem Fall bis zum analysenreinen Produkt gereinigt werden konnten, sondern unter stetiger Stickstoff-Entwicklung zerfielen. Bei diesen Untersuchungen setzten wir aus analytischen Gründen die Diazotierungsansätze gelegentlich mit Hydroxylamin um, da vom Diazoessigester bekannt ist³⁾, daß das nucleophile Ammoniak aus ihm unter Ignorierung der Diazogruppe Diazoacetamid erzeugt. Vom Hydroxylamin wurde am reaktiveren Thioester eine so rasche Reaktion erwartet, daß man den Diazoacylrest in Form seiner Hydroxamsäure papierchromatographisch aufzufinden hoffte. Tatsächlich setzte sich Hydroxylamin mit dem Diazotiergemisch von Glycyl-thiophenol zu wenigstens 5 papierchromatographisch trennbaren, mit Eisenchlorid nachweisbaren Hydroxamsäuren⁴⁾ um.

In der am schnellsten wandernden Substanz vermuten wir die *S*-Phenylthioglykol-hydroxamsäure, $C_6H_5S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHOH$, die durch Alkylierung von hydrolytisch abgespaltenem Thiophenol durch den intermediär gebildeten Diazoessigsäure-thiophenylester (I, R = H) und anschließende Reaktion mit Hydroxylamin entstanden sein konnte. Über die Alkylierung von Mercaptanen durch Diazoverbindungen ist zwar wenig bekannt⁵⁾, wir konnten uns aber leicht durch einen (von Dr. R. Müller ausgeführten) Versuch überzeugen, daß auch aliphatische Mercaptane wie Cystein mit Diazoessigester schnell zu Thioäthern, hier der *S*-Carbäthoxymethyl-Verbindung, $H_5C_2O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, reagieren^{*)}.

Weiterhin war unter den Fe^{III} -positiven Substanzen α -Hydroxylaminoacethydroxamsäure aufzufinden, die man auch bei der Reaktion von Halogenessigester mit Hydroxylamin erhält. Die Verbindung konnte nur bei einer Substitution der Diazogruppe durch $NHOH$ im Diazoessigester entstanden sein. Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Reaktion von Diazoessigester und Diazomethan mit dem einfacheren Ammoniak nochmals näher zu untersuchen.

Diazoessigester

Th. Curtius, der Entdecker des Diazoessigesters, hat nach mehrwöchiger Einwirkung von 10-proz. wäßr. Ammoniak daraus 26.6% Diazoacetamid erhalten, den braunen klebrigen Rest aber nicht weiter bearbeitet³⁾. Wir haben

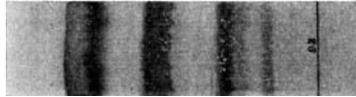
³⁾ Th. Curtius, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 958 [1884]; J. prakt. Chem. [2] 88, 411 [1888]; Th. Curtius, A. Darapsky u. A. Bockmühl, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 344 [1908].

⁴⁾ Th. Wieland u. H. Köppe, Liebigs Ann. Chem. 588, 15 [1954].

⁵⁾ z. B. Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit H_2S : H. Staudinger u. J. Siegwart, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1918 [1916].

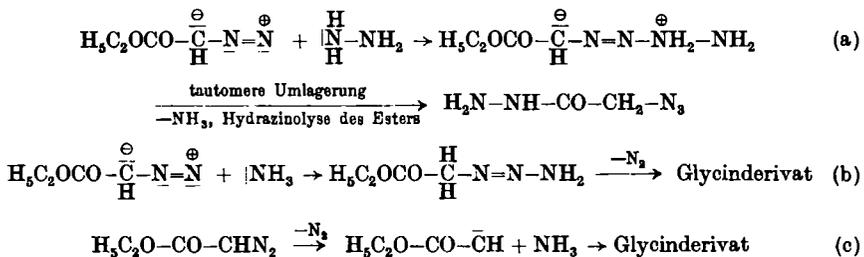
^{*)} Es erscheint uns nicht unwahrscheinlich, daß die Hemmwirkung der natürlichen Diazoverbindungen Azaserin und Diazo-oxonorleucin auf einer Alkylierung von Protein-SH-Gruppen beruht. Diesbezügliche Versuche sind im Gange. Giftigkeit des Diazomethans!

in solchen Ansätzen kürzerer Einwirkungsdauer konz. Ammoniaks nach dem Abdampfen durch Papierelektrophorese⁶⁾ die ninhydrinpositiven Bestandteile, die grob geschätzt etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge ausmachten, analysiert und folgende (in abnehmender Menge, v. l. n. r. in Abbild. 1) gefunden: Glycinamid, Glycin, Asparaginsäure, ihr Diamid und ein aus Glycin und der Dicarbonsäure bestehendes Peptid, über das noch nichts Näheres berichtet werden kann. Hierbei wurde auf die bereits bekannten Reaktionsprodukte⁷⁾ nicht geachtet.



Abbild. 1. Papierelektropherogramm des Reaktionsansatzes von Diazoessigester mit NH_4OH , mit Ninhydrin entwickelt

Glycin und sein Amid, die im Pherogramm durch Vergleich mit authentischen Proben und durch ihre zunächst gelb auftretende Ninhydrinfärbung identifiziert wurden, sind sehr wahrscheinlich durch eine Alkylierungsreaktion des NH_4 -Ions entstanden. Bei der Erklärung ihrer Bildung hätte man auch an einen nucleophilen Angriff des NH_3 auf die elektrophile Azenium-carbeniat-Grenzstruktur des Diazokörpers denken können (b). Ein Vorbild hierfür wäre die Reaktion des Diazoessigesters mit Hydrazin zu Azido-acetylhydrazid⁸⁾, für die man den ersten Schritt in einer Anlagerung der Base an das äußere N-Atom zu einem Tetrazen erblickt (a)⁹⁾.



Da die Umsetzung aber in Gegenwart stärkerer Basen, wie Hydroxylionen, bei höherer Konzentration von NH_3 also, nach



langsamer verläuft, wie wir auch am Diazomethan beobachteten, so möchten wir einen nucleophilen Angriff des Ammoniaks ausschließen. Auch die Reaktion des Diazoesters als Metylen (c), wie sie bei der Bildung des Anilinoessigesters aus Anilin bei 70° formuliert wird⁹⁾, erfordert ein nucleophiles Amin

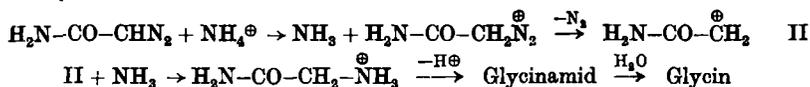
⁶⁾ Th. Wieland u. G. Pfeleiderer, *Angew. Chem.* **67**, 257 [1955].

⁷⁾ Zusammenstellung der möglichen Einwirkungsprodukte von Alkali auf Diazoessigester: Th. Curtius, A. Darapsky u. E. Müller, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **41**, 3140 [1908].

⁸⁾ Vergl. hierzu die Zusammenfassungen von B. Eistert, *Angew. Chem.* **54**, 99, 124, 308 [1941]; **55**, 118 [1942], und R. Huisgen, ebenda **67**, 439 [1955].

⁹⁾ Th. Curtius, *J. prakt. Chem.* **38**, 396 [1888].

und kann wegen der langsameren Reaktion des Ammoniumhydroxyds im stark basischen Milieu als Mechanismus ausscheiden. Es bleibt daher als naheliegend ein Alkylierungsmechanismus übrig, bei dem das NH_4 -Ion als Säure zuerst ein Proton auf die Diazoverbindung überträgt, diese somit ihrer Stabilität beraubt, so daß unter N_2 -Abspaltung das wohlbekannte Carbonium-Ion II entsteht, das seine Elektronenlücke mit einer nucleophilen Komponente, vorwiegend dem NH_3 , verschließt. Da wir Glycinester niemals unter den Reaktionsprodukten entdeckten, nehmen wir an, daß die geschilderte Alkylierung durch Diazoacetamid besorgt wird (Glycinamid), und daß das ebenfalls in großer Menge gefundene Glycin seine Entstehung einer nachträglichen Hydrolyse des Amids verdankt.



Die einleitend erwähnte Reaktion mit Hydroxylamin muß ebenso formuliert werden. Mit Methylamin konnte deutlich Sarkosinbildung beobachtet werden. 2,4-Dinitro-anilin setzte sich auch im inerten Lösungsmittel und bei höherer Temperatur nicht mit Diazoessigester um, wahrscheinlich weil die schwache Base nur im stark sauren Milieu ein zur Protonenabgabe befähigtes Kation gibt. Entsprechend dem vermuteten Mechanismus tritt bei Einwirkung von gasförmigem NH_3 auf Diazoessigester keine der oben beschriebenen Aminoverbindungen auf.

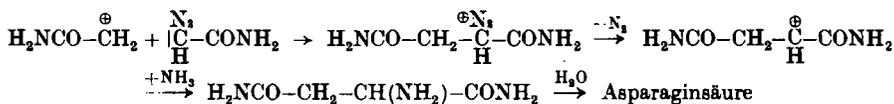
Asparaginsäure und ihr Dianid: Die Aminosäure ließ sich ebenfalls durch pherographischen Vergleich mit einer definierten Probe erkennen. Zur Sicherung des Befunds haben wir eine Mikromenge aus den Pherogrammen eluiert und im enzymatischen spezifischen Test¹⁰⁾ eindeutig den Identitätsbeweis erbracht. Man fand hierbei, daß etwa $\frac{1}{6}$ der gesamten ninhydrinpositiven Substanzen aus Asparaginsäure bestand. Als Weg zu ihrer Bildung erschien uns u. a. eine Anlagerung von NH_3 an Fumarester in Frage zu kommen, da sich dieser bekanntlich aus Diazoessigester, wenn auch unter anderen Bedingungen¹¹⁾, bilden kann. An die recht aktive Doppelbindung kann man bei 100° unter gleichzeitiger Ammonolyse der Estergruppen und Ausbildung des Diketopiperazins NH_3 anlagern¹²⁾. Wir setzten deshalb die aus dem eingesetzten Diazoessigester theoretisch zu erwartende Menge an Fumarester (die sich in unseren milden, wasserhaltigen Ansätzen selbstverständlich bei weitem nicht bildet) mit konz. Ammoniak bei 60° um und prüften papierelektrophoretisch den Asparaginsäuregehalt des entstandenen Fumarsäurediamids. Hierbei wurde eine so geringe Menge der Aminosäure aufgefunden, daß wir den skizzierten Bildungsweg völlig ausschließen können. An seiner Stelle möchten wir auch hier das Carbonium-Ion II für die Synthese verantwortlich machen. Neben seiner Reaktion mit Ammoniak geht eine solche mit einer zweiten Molekel des nucleophilen Diazoacetamids einher; das labile Kation

¹⁰⁾ G. Pfleiderer, W. Gruber u. Th. Wieland, *Biochem. Z.* **326**, 446 [1955].

¹¹⁾ A. Loose, *J. prakt. Chem.* **79**, 507 [1909].

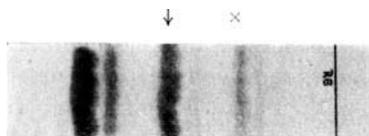
¹²⁾ M. S. Dunn u. S. W. Fox, *J. biol. Chemistry* **101**, 493 [1933].

verliert Stickstoff und lagert wie oben NH_3 in die Elektronenlücke ein. Das Diamid wird anschließend fast völlig zur Säure hydrolysiert; auf den Pherogrammen konnte es nur manchmal in ganz kleiner Konzentration erkannt werden.



Diazomethan

Daß Diazomethan Aminogruppen, besonders wenn sie im Ammoniumzustand vorliegen, methylieren kann, ist bei den Aminosäuren in wäßr. Lösung wohlbekannt¹³⁾. Es war deshalb nicht verwunderlich, daß unter den etwa 6 ninhydrinpositiven Reaktionsprodukten des Diazomethans mit konz. wäßr. Ammoniak vorwiegend Methylamin (zum Teil auch als Verunreinigung des Diazomethans) und etwa halb so viel Dimethylamin aufgefunden wurden. Ihre Entstehung läßt sich wie beim Diazoessigester als Alkylierung verstehen. Erniedrigt man die Konzentration der NH_4 -Ionen durch Zugabe von Natronlauge, so dauert die Entfärbung, die normalerweise in wenigen Stunden vollendet ist, einige Tage, und zwar um so länger, je alkalischer der Ansatz eingestellt ist. Das analog der Asparaginsäurebildung aus Diazoessigester erwartete Äthylamin konnte bisher nicht beobachtet werden. Dafür sahen wir aber fast regelmäßig im Elektropherogramm und im senkrecht hierzu ausgeführten „zweidimensionalen“ Chromatogramm eine langsamer wandernde Komponente hoher Konzentration (\downarrow in Abbild. 2), die durch mehrere Vergleiche eindeutig als Aminoäthanol (Colamin) identifiziert werden konnte. Als Quelle für



Abbild. 2. Papierelektropherogramm des Reaktionsansatzes von Diazomethan mit NH_4OH , mit Ninhydrin entwickelt

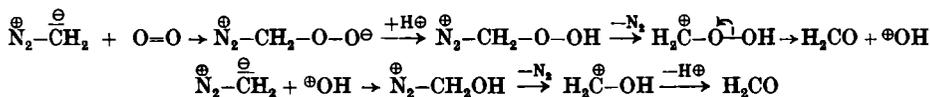
den darin enthaltenen Sauerstoff konnte der etwaige Peroxydgehalt des Äthers, vor allem aber der Luftsauerstoff ermittelt werden. Bei der Gewinnung des Diazomethans aus Nitrosomethylharnstoff wurde nämlich anfänglich in Gegenwart von Luft mit Äther ausgeschüttelt. Solche Lösungen enthalten stets kleine Mengen Formaldehyd, auch wenn mit peroxydfreiem Äther gearbeitet wird, die Aldehydmenge steigt beim Durchperlen mit Luft so stark an, daß das 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert werden kann. Wahrscheinlich ist der von H. Meerwein und Mitarbb.¹⁴⁾ nach Belichtung ätherischer Diazomethan-

¹³⁾ H. Biltz u. H. Paetzold, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1066 [1922]; R. Kuhn u. W. Brydówna, ebenda 70, 1333 [1937]; R. Kuhn u. H. W. Ruelius, Chem. Ber. 88, 420 [1950].

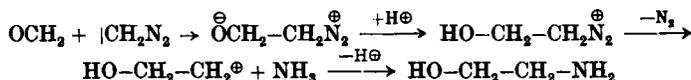
¹⁴⁾ H. Meerwein, H. Rathjen u. H. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1618 [1942].

lösungen im Polymethylen aufgefundene Polyoxymethylengehalt auf diese Autoxydation zurückzuführen. Eine langsame Autoxydation des Diphenyldiazomethans zu Benzophenon, besonders im Licht, ist von Staudinger beobachtet worden¹⁵).

Die Autoxydation des Diazomethans kann als Ionenreaktion, beginnend mit einem nucleophilen Angriff des Diazokörpers auf den elektrophilen Sauerstoff, folgendermaßen formuliert werden:



Zweifellos bildet der so entstandene Aldehyd einen Baustein für das von uns beobachtete Colamin, indem er mit Diazomethan in Gegenwart von NH_3 reagiert, nach



Vermeidet man bei sämtlichen Umsetzungen den Luftzutritt, so bleibt die Colaminbildung aus. Es tritt dann von den in untergeordneter Menge zusätzlich gebildeten Aminen eines (\times in Abbild. 2) besonders deutlich hervor, mit dessen Isolierung und Konstitutionsaufklärung wir zur Zeit beschäftigt sind.

Beschreibung der Versuche

α -Hydroxylamino-acethydroxamsäure: 2 g Diazoessigester wurden mit einem geringfügigen Überschuß von Hydroxylamin in pyridinhaltiger, wäßriger Lösung versetzt und bei etwa 40° mehrere Stunden stehengelassen. Wie das mit Eisen(III)-chloridlösung sichtbar gemachte Papierchromatogramm zeigt, entstehen hierbei die Flecken fünf verschiedener Hydroxamsäuren, von denen die am langsamsten wandernde Substanz mit einer der aus Chloressigester bei der Behandlung mit Hydroxylamin erhaltenen Hydroxamsäuren übereinstimmt. Damit ist gezeigt, daß nicht nur das α -ständige Halogen, sondern auch die Diazogruppe des Esters durch Hydroxylamin substituiert wird.

R_F -Wert: 0.14 im Lösungsmittel H (sek.-Butanol, Ameisensäure, Wasser, 75:10:15).

Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigester: 100 ccm konz. wäßriges Ammoniak ließ man bei 60–70° auf 5 g Diazoessigester etwa 10 Stdn. einwirken. Nachdem das dunkelbraune Reaktionsprodukt durch Einengen bei 40° i. Vak. bis auf einige ccm vom überschüss. Ammoniak und Wasser befreit worden war, konnte mit Hilfe der Papierelektrophorese die Auftrennung in die einzelnen Komponenten erreicht werden. Im Vergleich mit authent. Substanzen stellte sich in der Reihenfolge ihrer mengenmäßigen Entstehung die Bildung von Glycinamid, Glycin, Asparaginsäure und einem aus Glycin und Asparaginsäure bestehenden Peptid heraus (Abbild. 1). Glycinester war als Reaktionsprodukt nicht zu beobachten. Die Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigester kann mit gleichem Erfolg im Verlauf mehrerer Tage auch bei niedriger Temperatur durchgeführt werden.

¹⁵) H. Staudinger, E. Anthes u. F. Pfenninger, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1928 [1916].

Der Glycinbildung entsprechend, konnte bei der Behandlung von Diazoessigestern mit einem kleinen Überschuß einer alkohol. wäßrigen Methylamin-Lösung die Entstehung von *N*-Methyl-glycin nachgewiesen werden. Nach 5stdg. Kochen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß beobachteten wir im Papierelektrophoro- und -chromatogramm völlige Übereinstimmung mit authent. Substanz. Versuche, die bekannte Reaktion der Phenylglycinesterbildung aus Anilin und Diazoessigsäure auf 2,4-Dinitro-anilin zu übertragen, waren ohne Erfolg.

Einwirkung von Ammoniak auf Diazomethan: 50 ccm einer etwa 1,5 g Diazomethan enthaltenden äther. Lösung wurden mit 100 ccm konz. wäßrigem Ammoniak versetzt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Die unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung bei Zimmertemperatur verlaufende Reaktion war nach 1–2 Stdn. beendet, was die Entfärbung der gelben ätherischen Diazomethan-Lösung anzeigte. Das Reaktionsgemisch wurde bei 20° i. Vak. vom überschüss. Ammoniak und Lösungsmittel befreit und vorsichtig auf dem Wasserbad konzentriert. Versuche, einzelne Reaktionskomponenten als Pikrat zu isolieren, mißlingen, da fast alle entstandenen Amine Pikratbildung zeigten. Bei der papierelektrophoretischen Auftrennung des Gemisches konnte durch Vergleich mit authent. Aminen neben viel Methylamin die Bildung geringer Mengen Dimethylamin nachgewiesen werden. Den an dritter Stelle im Papierelektrophorogramm nach der Kathode wandernden Streifen haben wir durch Vergleich als Colamin identifiziert. Wie im Falle des Diazoessigesters trat auch bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Diazomethan keine Reaktion ein.

Formaldehyd als Reaktionsprodukt der Einwirkung von Sauerstoff auf äther. Diazomethan: 20 ccm einer äther. Diazomethan-Lösung wurden 2 Stdn. mit Luft durchperlt und der gebildete Formaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert (Schmp. 153°).

Wegen des Formaldehydgehaltes äther. Diazomethan-Lösungen haben wir nunmehr gasförmiges Diazomethan mit Ammoniak umgesetzt. 10 g Nitrosomethylurethan wurden in alkohol. Lösung und unter ständigem sauerstoff-freiem Stickstoffstrom tropfenweise mit der entspr. Menge Kaliumhydroxyd versetzt und das gebildete gasförmige Diazomethan, mit Stickstoff verdünnt, in wäßriges konz. Ammoniak eingeleitet. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte kein Colamin beobachtet werden. Dafür war die an vierter Stelle im Papierelektrophorogramm nach der Kathode wandernde Substanz deutlich verstärkt aufzufinden.

343. Gerhard Hesse und Helmut Stahl¹⁾: Dimethylreduktion

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 10. Juli 1956)

Diacetylcarbinol steht im Gleichgewicht mit Dimethylreduktion; das isomere 2-Hydroxy-3,4-diketo-pentan enolisiert sich nur in Anwesenheit von H^{\ominus} - und OH^{\ominus} -Ionen. Dimethylreduktion zeigt alle Reduktionreaktionen und ist ein besonders starkes Reduktionsmittel.

Die Kenntnis eines beiderseitig substituierten Triosereduktions verspricht wesentliche Beiträge zum Verständnis der Feinstruktur des Grundkörpers zu liefern. Sie wird weiterhin zur Lösung der Frage beitragen, welchen Einfluß die Ringweite²⁾ auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Re-

¹⁾ Dissertat. Erlangen 1956.

²⁾ G. Hesse u. G. Krehbiel, Liebigs Ann. Chem. **593**, 42 [1955].