

Kristall- und Molekülstruktur von Pentacarbonyl[äthoxy-(phenyläthynyl)carben]chrom(0), $(\text{CO})_5\{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})\text{C}\}\text{Cr}$

Gottfried Huttner* und Hans Lorenz

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 25. November 1974

Die Titelverbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Zelle. Ihre Struktur wurde röntgenographisch bestimmt (795 unabhängige, von Null verschiedene Strukturaktoren, $R_1 = 0.088$). Der Cr–C_{carben}-Abstand beträgt 200(2) pm. Alle Atome des Carben-Liganden einschließlich des Phenylrings liegen innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene.

The Crystal and Molecular Structure of Pentacarbonyl[ethoxy(phenylethynyl)carbene]chromium(0), $(\text{CO})_5\{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})\text{C}\}\text{Cr}$

The title compound crystallizes in space group $P2_1/c$ with four molecules per unit cell. Its structure has been analyzed by X-ray methods (795 independent non zero structure factors, $R_1 = 0.088$). The Cr–C_{carbene} distance is 200(2) pm. All atoms of the carbene ligand including those of the phenyl ring are coplanar within the limits of error.

Die Art der Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom von Übergangsmetall-Carben-Komplexen besitzt eine große Variationsbreite. Neben Liganden mit Heteroatomen sind diejenigen von besonderem Interesse, die ein zur Konjugation befähigtes π -Elektronensystem in α,β -Stellung zum Carbenkohlenstoff aufweisen. Ein solcher Ligand kann in Konkurrenz mit freien Elektronenpaaren eines Heteroatoms durch Delokalisierung von π -Elektronen das Elektronendefizit des Carbenkohlenstoffs verringern. Dies sollte natürlich nicht ohne Einfluß sowohl auf die Bindung Carbenkohlenstoff-Heteroatom als auch auf die Mehrfachbindung in α,β -Stellung bleiben. Wie weit dies der Fall ist, sollte die Untersuchung an Pentacarbonyl[äthoxy(phenyläthynyl)carben]chrom(0)¹⁾, das neben der Dreifachbindung auch den Phenylring in die Konjugation mit einbeziehen könnte, klären helfen.

1. Kristalldaten und Sammeln der Meßdaten

$(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5\}$, Mol.-Masse 350.25, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 718.8 \pm 0.8$, $b = 1231.3 \pm 1$, $c = 1877.8 \pm 1$ pm, $\beta = 93.9 \pm 0.1^\circ$, $Z = 4$, $V = 1658 \pm 6 \cdot 10^6$ pm³; $d_{\text{ber.}} = 1.336 \pm 0.005$, $d_{\text{gem.}} = 1.39^{2)}$ gcm⁻³.

Die Gitterkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen ermittelt (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm)³⁾.

¹⁾ E. O. Fischer und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 35, C47 (1972).

²⁾ Zu hoher Wert, da Reaktion mit der zur Flotation verwendeten wäßrigen K_2HgJ_4 -Lösung eintritt.

³⁾ Für die Züchtung von Einkristallen danken wir Herrn Dr. F. Kreißl.

Ein Spaltstück (Abmessungen $0.5 \times 0.3 \times 0.15$ mm) der in langen, dunkelviolett, metallisch glänzenden Nadeln kristallisierenden Verbindung wurde unter Stickstoff in einer Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Zweikreis-Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoé) montiert. In den Schichten Hkl für $0 \leq H \leq 6$ wurden die Reflexintensitäten im Bereich von $0 < \sin\theta/\lambda \leq 0.65$ gesammelt ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Graphitmonochromator) und nach Lorentz- und Polarisationskorrektur in Strukturfaktoren umgerechnet. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Es ergaben sich 795 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, die die Grundlage der Strukturanalyse bilden.

Tab. 1. Atomparameter

a) Laxparameter und isotrope Temperaturfaktoren ^{a)}					b) anisotrope Temperaturfaktoren ^{a,b)} ($\cdot 10^3$)						
Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
Cr	0,1823(5)	0,2050(2)	0,2945(2)		Cr	14,9(7)	2,9(2)	1,4(1)	0,1(5)	0,7(2)	0,6(1)
O(1)	0,205(3)	0,105(1)	0,153(1)		O(1)	42(6)	10(1)	3(1)	1(3)	-1(1)	-2(1)
O(2)	0,526(3)	0,342(2)	0,281(1)		O(2)	45(9)	17(4)	8(1)	-15(4)	3(2)	4(1)
O(3)	-0,045(3)	0,400(1)	0,250(1)		O(3)	28(6)	11(2)	6(1)	6(2)	1(2)	4(1)
O(4)	-0,132(2)	0,091(1)	0,321(1)		O(4)	11(4)	10(1)	6(1)	-6(2)	0(1)	0(1)
O(5)	-0,404(3)	0,014(1)	0,362(1)		O(5)	30(6)	12(2)	5(1)	6(2)	-1(2)	4(1)
O(6)	0,160(2)	0,186(1)	0,452(1)		O(6)	22(4)	4(1)	2(1)	3(2)	2(1)	1(1)
C(1)	0,195(3)	0,149(2)	0,208(1)	3,3(4)							
C(2)	0,407(4)	0,289(2)	0,283(1)	4,5(5)							
C(3)	0,043(4)	0,328(2)	0,267(1)	4,6(6)							
C(4)	-0,044(4)	0,128(2)	0,313(1)	3,3(4)							
C(5)	0,323(4)	0,085(2)	0,338(1)	3,9(5)							
C(6)	0,186(3)	0,257(1)	0,401(1)	2,6(4)							
C(7)	0,171(3)	0,221(2)	0,529(1)	3,5(4)							
C(8)	0,168(4)	0,117(2)	0,570(1)	5,5(6)							
C(9)	0,204(3)	0,364(2)	0,421(1)	3,9(5)							
C(10)	0,238(3)	0,128(2)	0,434(1)	3,6(4)							
C(11)	0,270(3)	0,572(1)	0,469(1)	2,6(4)							
C(12)	0,293(3)	0,047(2)	0,334(1)	3,5(5)							
C(13)	0,449(4)	0,254(2)	0,408(1)	6,4(7)							
C(14)	0,329(3)	0,288(3)	0,470(2)	7,4(8)							
C(15)	0,308(3)	0,222(2)	0,353(1)	4,4(5)							
C(16)	0,283(4)	0,410(2)	0,520(1)	4,7(5)							

c) Berechnete Laxparameter der Wasserstoffatome ^{c)}			
Atom	x/a	y/b	z/c
H(7)	0,0502	0,2718	0,5404
H(71)	0,2971	0,2667	0,5432
H(8)	0,0264	0,0353	0,5674
H(81)	0,2103	0,1327	0,6258
H(92)	0,2607	0,0596	0,5472
H(12)	0,2832	0,6177	0,3389
H(13)	0,3687	0,3101	0,3642
H(14)	0,3525	0,8753	0,4861
H(15)	0,3102	0,7544	0,5872
H(16)	0,2751	0,5532	0,5643

a) Die einklammernten Zahlen bedeuten die Standardabweichung in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

[C 462/74, Tab.1]

b) Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:

$$T = \exp - (h^2 b_{11} + k^2 b_{22} + l^2 b_{33} + 2hkb_{12} + 2hlb_{13} + 2klb_{23})$$

c) Für die H-Atome wurde der isotrope Temperaturfaktor mit

$$B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2 \text{ eingesetzt.}$$

2. Strukturanalyse und Verfeinerung

Nachdem die Peaks einer Patterson-Synthese nicht eindeutig zuzuordnen waren⁴⁾, wurde die Lösung der Struktur mit direkten Methoden (symbolische Addition^{5)) erreicht. Eine auf dieser Grundlage berechnete Elektronendichteverteilung in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle ließ außer dem Metall noch sechs C- bzw. O-Atome erkennen. Einer anschließenden Fourier-Analyse ($R_1 = 0.41$) konnten dann alle anderen Atompositionen entnommen werden bis auf die H-Atome und zwei Atome des Phenylrings, der jedoch entsprechend seiner Symmetrie ergänzt wurde. Die blockweise isotrope Verfeinerung dieses Modells brachte den Übereinstimmungsfaktor auf $R_1 = 0.21$. Fünf weitere Zyklen blockweiser Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Cr verbesserten den R-Faktor auf $R_1 = 0.12$. Im Fortgang der Berechnung erwiesen sich}

⁴⁾ H. Lorenz, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1972.

⁵⁾ J. Karle und I. L. Karle, Acta Crystallogr. 21, 849 (1966).

anisotrope Temperaturfaktoren nur noch für die Sauerstoffatome als physikalisch sinnvoll, die b_{ij} der Kohlenstoffatome waren wegen der geringen Zahl der F_o dem Betrag nach kleiner als ihre Standardabweichungen. Beim Stande von $R_1 = 0.093$ wurden die H-Atome entsprechend der Hybridisierung der C-Atome (sp^2 im Phenylring und sp^3 in der Äthylgruppe) berechnet ($d_{C-H} = 109$ pm). Zwei Verfeinerungszyklen mit voller Matrix bei festgehaltenen H-Positionen brachten die Übereinstimmung auf den endgültigen Stand von $R_1 = 0.088$.

3. Strukturbeschreibung

In Pentacarbonyl[äthoxy(phenyläthynyl)carben]chrom(0) ist eine Carbonylgruppe des Hexacarbonylchroms durch den Carbenrest $C_2H_5O-C-C\equiv C-C_6H_5$ ersetzt. Die Ebene des Carbenrestes steht annähernd senkrecht auf der durch die äquatorialen Carbonylgruppen CO(2)...CO(5) gebildeten Ebene und halbiert ungefähr den Winkel zwischen den Carbonylgruppen CO(2) und CO(3) bzw. CO(4) und CO(5). Der Cr-C_{Carben}-Abstand beträgt 200(2) pm. Der Phenylrest der Phenyläthynylgruppe liegt in der Ebene des Carbensystems.

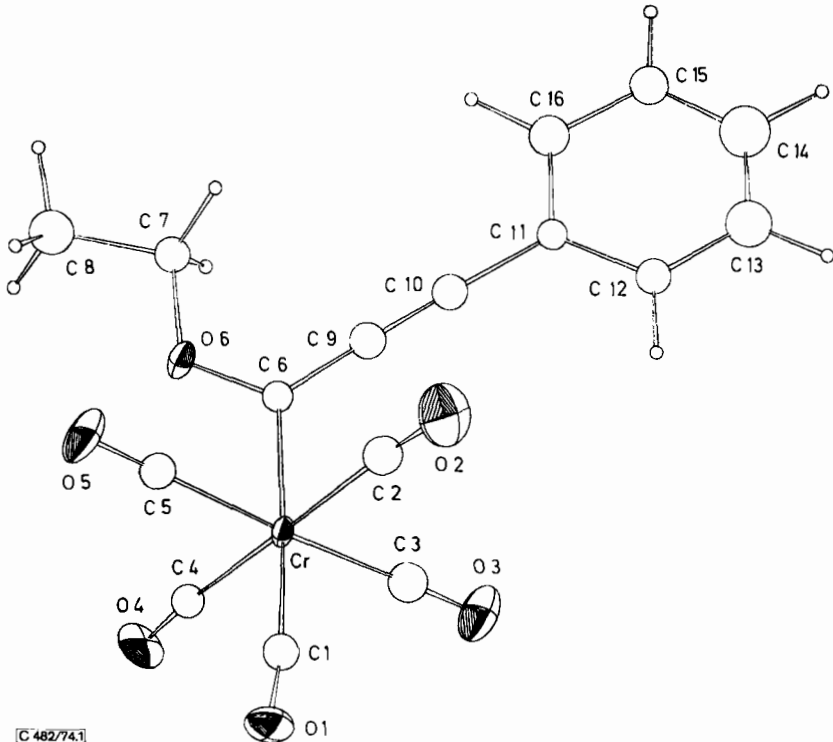


Abb. 1. Bau des Moleküls mit maßstabsgetreu gezeichneten 68%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoiden (ausgenommen Wasserstoff)

3. 1. Das Carbonylgerüst $\text{Cr}(\text{CO})_5$

Die Geometrie des $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Restes weicht in der Weise von der ideal oktaedrischen Anordnung ab, daß die Winkel zwischen den vier äquatorialen CO-Gruppen und der axialen alle größer als 90° sind (Mittelwert $91.9 \pm 1.8^\circ$ ⁶⁾). Dementsprechend liegt das Cr-Atom auf der dem Carbenrest gegenüberliegenden Seite der durch die äquatorialen C_{CO} -Atome definierten besten Ebene (Abstand 6 pm). Dieser Befund steht im Gegensatz zu der in anderen Carben- $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexen beobachteten Lage des Cr-Atoms auf der dem Carbenrest zugewandten Seite der Ebene⁷⁾.

Die Carbonylgruppen weichen geringfügig von der Linearität ab (Mittelwert 176° mit statistisch nicht signifikanten Differenzen von max. 3 Grad). Die Abwinkelung der äquatorialen CO-Gruppen erfolgt im wesentlichen senkrecht zu der Ebene der Carbonylgruppen, und zwar in Richtung zum Carbenliganden hin. Auch das steht im Gegensatz zu der in anderen Carbenkomplexen beobachteten Konfiguration⁸⁾.

Tab. 2. Abstände in pm und Winkel in $^\circ$

Abstände		Winkel									
		Winkel am Zentralatom									
		C(2)	C(5)	C(4)	C(5)	O(6)					
Cr-C(1)	186(2)	C(1)-O(1)	117(2)	C(11)-O(12)	139(3)	C(1)	90,5(10)	95,7(10)	95,0(9)	90,4(9)	175,4(10)
Cr-C(2)	194(3)	O(2)-O(7)	109(3)	C(12)-O(13)	137(3)	C(2)		88,1(11)	176,3(10)	91,9(10)	88,5(9)
Cr-C(3)	186(3)	O(3)-O(3)	112(3)	C(13)-O(14)	134(4)	C(3)			90,3(10)	175,9(10)	90,8(9)
Cr-C(4)	195(2)	O(4)-O(4)	110(2)	C(14)-O(15)	137(4)	C(4)				89,5(10)	88,2(8)
Cr-C(5)	191(2)	O(5)-O(5)	112(2)	C(15)-O(16)	142(3)	C(5)					85,2(8)
				C(16)-O(11)	141(3)						
				Mittel	138						
Cr-O(6)	200(2)	O(6)-O(6)	152(2)			Cr-C(1)-O(1)	174(2)	Cr-C(6)-O(6)		119(1)	
C(6)-O(9)	137(3)	O(9)-O(10)	119(3)	C(10)-O(11)	147(3)	Cr-C(2)-O(2)	175(2)	Cr-C(6)-O(9)		125(2)	
O(6)-O(7)	151(2)	O(7)-O(8)	150(3)			Cr-C(3)-O(3)	178(2)	O(6)-O(6)-O(9)		116(2)	
						Cr-C(4)-O(4)	176(2)	O(6)-O(9)-O(10)		172(2)	
						Cr-C(5)-O(5)	173(2)	O(7)-O(10)-O(11)		178(2)	
						Mittel	176				
								O(6)-O(6)-O(7)		121(1)	
								O(6)-O(7)-O(8)		105(2)	

C 482/74, Tab. 2

Auch in der Länge der Cr-C_{CO}-Bindungen zeigen sich merkliche Unterschiede. Während in bereits bekannten Chrom-Carben-Komplexen der Cr-C_{CO}-Abstand durchwegs kleiner als 190 pm ist (z. B. 185(2), 187(1), 188(1), 189(1), 187,9 pm^{7, 8)}), findet man hier im Mittel 191 pm, wobei dieser Wert wegen der relativ hohen Standardabweichungen und der Schwankungen um den Mittelwert jedoch mit gewissem Vorbehalt betrachtet werden muß. Das gleiche gilt für die Cr-C-Bindung der axialen CO-Gruppe (186(2) pm), die nicht signifikant vom Mittelwert der Cr-C_{CO}-Bindungen abweicht, so daß nicht eindeutig zwischen den Cr-C-Bindungslängen der axialen und der äquatorialen CO-Gruppen unterschieden werden kann. Der erwartete *trans*-Effekt des Carbenliganden zeigt sich jedoch beim Vergleich der CO-Bindungslängen: Der C-O-Abstand beträgt für die axiale Carbonylgruppe 117(2) pm, während für die äquatorialen CO-Gruppen eine mittlere Bindungslänge von 111(2) pm beobachtet wird.

⁶⁾ Der angegebene Fehler ist die größte Abweichung vom Mittelwert. Die berechneten Standardabweichungen der Einzelwerte sind alle kleiner (1°).

⁷⁾ G. Huttner und B. Krieg, Chem. Ber. **105**, 67 (1972).

⁸⁾ M. R. Churchill in Perspectives in Structural Chemistry, Bd. III, S. 130ff, Herausg. J. D. Dunitz und J. A. Ibers, J. Wiley & Sons, New York, London, Sidney, Toronto 1970.

3.2. Der Carben-Ligand

Der Abstand $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ beträgt 200(2) pm und liegt damit am unteren Ende der Skala der $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindungslängen⁷⁾. Das heißt, das Carbenkohlenstoffatom besitzt ein sehr starkes π -Akzeptorverhalten gegenüber den d-Elektronen des Metalls, was neben der verringerten Rückbindung zwischen Cr und CO_{aq} . (verlängerter $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Abstand!) ein weiteres Indiz für ein elektronenarmes Zentralmetall ist. Dies ist verständlich, da die Äthynylgruppierung am Carbenkohlenstoff selbst in hohem Maße elektrophil ist und das Elektronendefizit nicht allein durch den Sauerstoff der Äthoxygruppe ausgeglichen werden kann. Die Bindung zum Sauerstoff ist deshalb auch relativ kurz (132(2) pm), während der Abstand $\text{O}(6)-\text{C}(7)$ geringfügig länger erscheint als sonst: 151(2) pm gegenüber 146(3) pm in $(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}\}$ ⁹⁾ oder 149(3) pm in $(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Cr}\{\text{C}(\text{OMe})\text{Me}\}$ ¹⁰⁾.

Die Bindung $\text{C}(6)-\text{C}(9)$ vom Carbenkohlenstoff zum Phenylacetylen ist 137(3) pm lang. Damit unterscheidet sie sich erheblich von den $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}$ -Bindungen in allen anderen Komplexen des Typs $\text{LM}-\text{C}(\text{X})\text{R}$ ($\text{X} = \text{Heterosubstituent}$, $\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl), die durchwegs die für $\text{C}-\text{C}$ -Einfachbindungen charakteristischen Werte aufweisen. Betrachtet man die kovalenten Radien für sp^2 - und sp -hybridisierte Kohlenstoffatome (74 bzw. 69 pm¹¹⁾), dann erscheint deren Summe um 6 pm länger als der hier gefundene Abstand. Dies deutet auf eine Konjugation zwischen dem π -Elektronensystem der Dreifachbindung und dem p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffs hin. Vergleichbar ist dieser Abstand mit Einfachbindungen zwischen konjugierten Dreifachbindungen (z. B. Cyanacetylen 137.8 pm, Dimethyldiacetylen 137.7 pm^{11, 12)}.

Die Länge der Dreifachbindung (119(3) pm) stimmt mit den in zahlreichen Alkinverbindungen gefundenen Werten gut überein¹³⁾. Allerdings scheint die Verschiebung der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung zu höheren Wellenzahlen eine gewisse Verkürzung gegenüber dem freien Acetylen anzudeuten¹⁰⁾. Dies sollte besonders bei elektronegativen Substituenten auftreten (z. B. $\text{HC}\equiv\text{CF}$ 119.8 pm¹²⁾), was sich hier zwanglos mit dem Elektronendefizit am Carbenkohlenstoff erklären läßt.

Der Phenylring $\text{C}(11)-\text{C}(16)$ ist innerhalb der Fehlergrenzen eben (maximale Abweichung $\pm 2 \text{ pm} \leq \sigma$). Die $\text{C}-\text{C}$ -Abstände betragen im Mittel 138 pm und entsprechen damit dem für Aromaten zu erwartenden Wert. Die Bindung $\text{C}(10)-\text{C}(11)$ ist 147(3) pm lang. Sie unterscheidet sich praktisch nicht von den in vergleichbaren Phenylacetylenverbindungen gefundenen Werten [z. B. *trans*-Bis(phenyläthynyl)bis(triäthylphosphin)nickel 146(2) pm¹³⁾].

Bemerkenswert ist, daß auch die Ebene des Phenylrings mit der Ebene des Carbensystems annähernd zusammenfällt. Der Winkel zwischen beiden Ebenen beträgt nur 2.6°. Legt man eine beste Ebene durch alle Atome des Carbensystems [Cr , $\text{C}(6)$, $\text{O}(6)$ und $\text{C}(9)$] und dessen Substituenten (Äthylgruppe und Phenyläthynyl), so erhält man die in Abb. 2 gezeigten Abweichungen, die bis auf diejenige der Methylgruppe alle innerhalb von drei Standardabweichungen liegen. Damit besteht die Möglichkeit eines ausgedehnten,

⁹⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 642.

¹⁰⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1969, 1274.

¹¹⁾ O. Bastiansen und M. Traetteberg, Tetrahedron 17, 147 (1962).

¹²⁾ B. P. Stoicheff, Tetrahedron 17, 135 (1962).

¹³⁾ G. R. Davies, R. H. B. Mais und P. G. Owston, J. Chem. Soc. A 1967, 1750.

konjugierten π -Elektronensystems vom Cr bis zum Phenylring (Entfernung $\text{Cr}\cdots\text{C}(14)$ ca. 870 pm). In Carbenkomplexen mit Phenylsubstituenten ist eine an sich denkbare Coplanarität von Ring und Carbensystem wohl nur deshalb nicht verwirklicht, weil die *o*-ständige CH-Position zu weit in das Carbonylgerüst ragen würde.

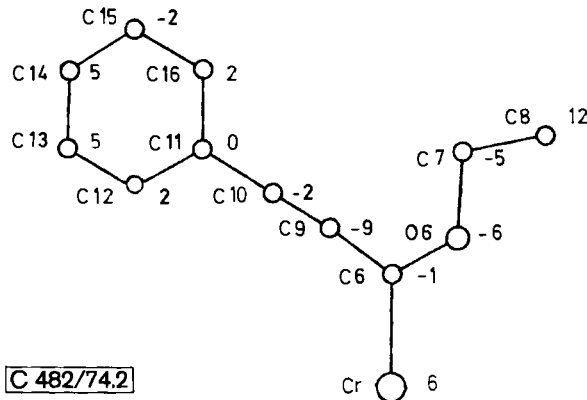


Abb. 2. Projektion des gesamten Carbenliganden auf die durch dessen Atome definierte beste Ebene. Die Zahlen geben die Abweichungen von dieser Ebene an (in pm)

Die Gruppierung $\text{C}(6) - \text{C}(9) - \text{C}(10) - \text{C}(11)$ ist annähernd linear. Die geringen Deformationen [$172(2)^\circ$ an $\text{C}(9)$ und $178(2)^\circ$ an $\text{C}(10)$] dürften auf Packungseffekte im Gitter zurückzuführen sein, wobei der lange Substituent gut als Hebel wirken kann. Auch andere Phenyläthynylverbindungen sind nicht streng linear (vgl. l. c.¹³⁾).

Die Ebene des Carbensystems steht erwartungsgemäß senkrecht auf der Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen (89°). Sie verläuft wie auch in anderen Carbenkomplexen⁷⁾ annähernd als Winkelhalbierende zwischen den äquatorialen Carbonylgruppen, und zwar teilt sie Winkel $\text{CO}(2) - \text{Cr} - \text{CO}(3)$ bzw. $\text{CO}(4) - \text{Cr} - \text{CO}(5)$ im Verhältnis $40^\circ : 50^\circ$.

Der Winkel β , den die organischen Reste am Carbenkohlenstoff einschließen, kommt mit $116(2)^\circ$ dem Wert für ein ideal sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom recht nahe. Auch dies könnte ein Hinweis auf die gleichmäßige Beteiligung aller drei Bindungspartner des Kohlenstoffatoms am π -Elektronensystem sein. Eine Korrelation zwischen β und der Metall-Carben-Bindung konnte bisher nicht festgestellt werden. Es finden sich kurze und lange $\text{M} - \text{C}$ -Abstände sowohl bei kleinen als auch großen Werten für β (vgl. l. c.⁷⁾).

4. Kristallbau

Der Kristall besteht aus isolierten Molekülen. Keiner der intermolekularen Abstände ist kleiner als die Summe der van der Waals-Radien der entsprechenden Atome. Die Ebene des Carbensystems ist ungefähr parallel zur kristallographischen *bc*-Ebene (Abb. 3).

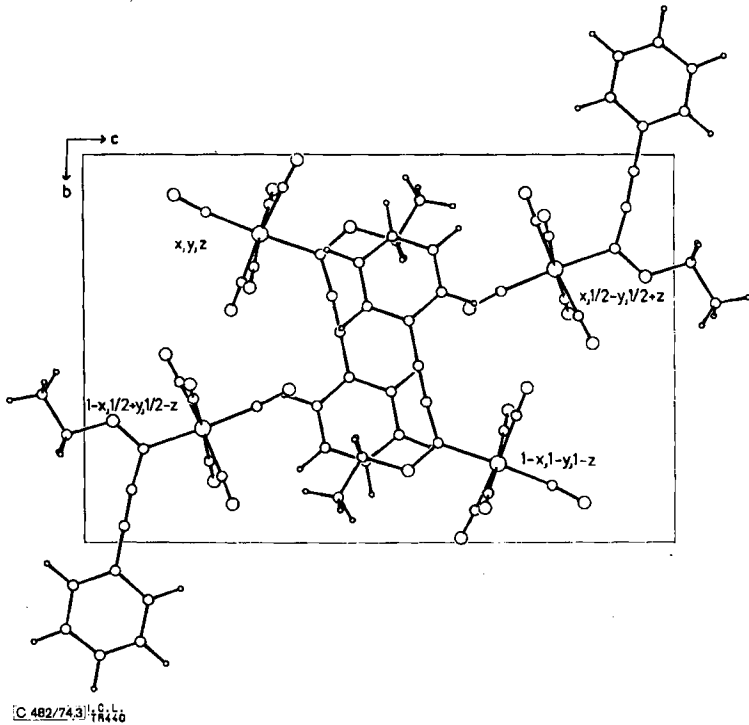


Abb. 3. Kristallbau. Projektion auf die bc -Ebene

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer und Herrn Dr. F. R. Kreißl für ihr Interesse an dieser Arbeit. Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sind wir für die Bewilligung von Rechenzeit am Leibniz-Rechenzentrum München zu Dank verpflichtet. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Fonds der Chemischen Industrie stellten wertvolle Sachmittel zur Verfügung.

[482/74]