

Zur Deutung der Regelmäßigkeiten in den Spektren substituierter Benzole

Von THEODOR FÖRSTER

(7. Naturforschg. 2a, 149—153 [1947]; aus Göttingen eingegangen am 29. Dezember 1946)

Hermann Braune zum 60. Geburtstag gewidmet

Einige empirisch lange bekannte Regelmäßigkeiten in den Frequenzen und Intensitäten der ultravioletten Absorptionsspektren substituierter Benzole werden mit Hilfe der quantenmechanischen Valenztheorie gedeutet.

Die ultravioletten Absorptionsspektren mehrfach substituierter Benzole zeigen einige auffällige, aber bisher ungedeutete Regelmäßigkeiten. Schon Hartley¹ und später Baly² beobachteten die fast identischen Spektren von *o*- und *m*-di-substituierten Benzolen und die bei gleichartigen Substituenten längerwellige und meist intensivere Absorption des *p*-Derivats. Die in neuerer Zeit durchgeführten quantitativen Absorptionsmessungen, z.B. die von Wolf und Herold³ sowie Wolf und Straßer⁴, bestätigen diese Regel an einer großen Zahl von Beispielen. Darüber hinaus zeigte Conrad-Billroth⁵, daß auch von mehrfach substituierten Benzolen sich jeweils nur diejenigen Isomeren in ihren Spektren wesentlich unterscheiden, die eine verschiedene Zahl von Substituenten in *p*-Stellung zueinander besitzen.

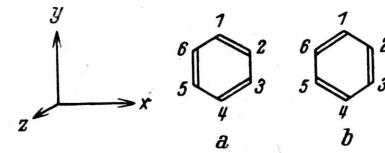
Die Methoden der quantenmechanischen Valenztheorie gestatten die Berechnung der Energiewerte und Eigenfunktionen der stationären Moleküllzustände und sollten daher auch zu einem Verständnis dieser Regelmäßigkeiten führen. Die Eigenfunktionen von Grund- und Anregungszuständen des Benzolmoleküls selbst sind bereits von E. Hückel in seiner grundlegenden Arbeit über dieses Molekül⁶ angegeben worden. Grund- und niedrigster Anregungszustand lassen sich näherungsweise durch Kombinationen zweier „Valenzfunktionen“ χ_a und χ_b beschreiben, welche den beiden Kekulé-Formeln *a* und *b* des Moleküls zugeordnet sind.

¹ W. N. Hartley, J. Chem. Soc. [London] **47**, 685 [1885].

² E. C. C. Baly u. E. K. Ewbank, J. Chem. Soc. [London] **87**, 1355 [1905].

³ K. L. Wolf u. W. Herold, Z. physik. Chem. Abt. B **13**, 201 [1931].

⁴ K. L. Wolf u. O. Straßer, Z. physik. Chem. Abt. B **21**, 389 [1933].



Es ist für das Weitere wesentlich, daß mit *a* stets diejenige Formel bezeichnet wird, welche die Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 trägt. Die analytischen Ausdrücke für die diesen Formeln entsprechenden Funktionen χ_a und χ_b (eine übersichtliche Form derselben findet sich z.B. bei Sklar⁷) sind für die folgenden Betrachtungen belanglos, wesentlich ist nur, daß sie die gleichen Symmetrieeigenschaften wie die entsprechenden Valenzformeln besitzen. Aus jenen Valenzfunktionen setzen sich die genäherten Eigenfunktionen ψ_0 des Grundzustandes und ψ_1 des niedrigsten Anregungszustandes folgendermaßen zusammen:

$$\psi_0 = \chi_a + \chi_b \quad \psi_1 = \chi_a - \chi_b.$$

Der Übergang 0 → 1, der nach Sklar⁷ als reiner Elektronenübergang verboten ist, ergibt das längstwellige Absorptionsgebiet des Benzolmoleküls bei etwa 2500 Å. Das Übergangsverbot ist durch Symmetrieüberlegungen leicht zu begründen. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional dem Quadrat des Betrages des mit dem Elektronenübergang verbundenen elektrischen Moments

$$M = -e \int \psi_0^* r \psi_1 dr. \quad (1)$$

⁵ H. Conrad-Billroth, Z. physik. Chem. Abt. B **29**, 170 [1936] und frühere Arbeiten.

⁶ E. Hückel, Z. Physik **70**, 204 [1931].

⁷ A. L. Sklar, J. chem. Physics **5**, 669 [1937].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

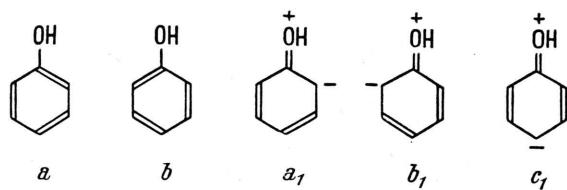
Dabei ist \mathbf{r} die Summe der Ortsvektoren sämtlicher Elektronen des Moleküls (es genügt, allein die nicht in festen Bindungen lokalisierten $2p\pi$ -Elektronen der sechs Kohlenstoffatome zu betrachten), das Integral ist über deren Konfigurationsraum zu erstrecken.

Das Molekül besitzt in seiner Kerngleichgewichtslage neben anderen Symmetrieelementen die Symmetrieebene $x = 0$ senkrecht zur Molekülebene durch die Atome 1 und 4. Bei der Spiegelung S_x an dieser Ebene gehen die Kekulé-Formeln a und b sowie die zugehörigen Valenzfunktionen χ_a und χ_b ineinander über. ψ_0 ist daher symmetrisch, ψ_1 antisymmetrisch gegenüber S_x . Nun sind die y - und z -Komponente des Ortsvektors \mathbf{r} invariant gegen S_x , die Produkte $\psi_0^*y\psi_1$ und $\psi_0^*z\psi_1$ daher antisymmetrisch. Diese sind aber nach Gl. (1) die Integranden der einzelnen Komponenten des Momentintegrals. Da die Ausübung der Symmetrieeoperation eine Koordinatentransformation darstellt, die den Wert eines solchen Integrals nicht ändert, sind allein die Werte $M_y = 0$ und $M_z = 0$ mit der Antisymmetrie verträglich. Weil wegen der sechszähligen Symmetriearchse senkrecht zur Molekülebene noch weitere der y -Achse gleichberechtigte Richtungen in der x - y -Ebene existieren, muß auch $M_x = 0$ sein. Da somit keine der Komponenten des Übergangsmoments einen von Null verschiedenen Wert hat, tritt der reine Elektronenübergang weder in Absorption noch in Emission auf.

Die dennoch vorhandene geringe Absorption ist auf eine Störung der Symmetrie durch unsymmetrische Kernschwingungen zurückzuführen. Da die in Frage kommenden Grundschwingungen die ebene Atomanordnung des Moleküls nicht zerstören (vergl. z. B. Sponer⁸), liegt das durch sie erzeugte Übergangsmoment in der Molekülebene. Durch Kombinationsschwingungen entsteht jedoch auch ein noch schwächeres Übergangsmoment *senkrecht* zur Molekülebene. Beide Komponenten sind von Scheibe⁹ durch Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht an kristallisiertem Hexamethylbenzol nachgewiesen worden.

Am substituierten Benzolmolekül sind die Eigenfunktionen durch die Beteiligung weiterer Valenzfunktionen verändert. Z. B. sind die Eigenfunktionen des Phenolmoleküls (Substitution am

Kohlenstoffatom 1 angenommen) aus Valenzfunktionen zusammengesetzt, die den folgenden fünf Formeln entsprechen:



Zu den Kekulé-Formeln a und b treten dabei die „Oxonium“-Formeln $a1$ — $c1$ mit einer positiven Ladung des Sauerstoffatoms. Durch die gewählte Bezeichnung sind dabei $a1$ und $b1$ denjenigen Kekulé-Formeln zugeordnet, mit denen sie in der Lokalisierung zweier Ringbindungen übereinstimmen.

Auch das substituierte Molekül besitzt die Symmetrieebene $x = 0$. Bei der zugehörigen Spiegelung S_x transformieren sich die Valenzformeln und die ihnen entsprechenden Valenzfunktionen folgendermaßen: $a \leftrightarrow b$, $a1 \leftrightarrow b1$, $c1 \leftrightarrow c1$. Die gegenüber S_x symmetrische Eigenfunktion des Grundzustandes und die antisymmetrische Eigenfunktion des Anregungszustandes haben daher folgende Form:

$$\begin{aligned}\psi_0 &= \chi_a + \chi_b + \alpha(\chi_{a1} + \chi_{b1}) + \beta\chi_{c1}, \\ \psi_1 &= \chi_a - \chi_b + \gamma(\chi_{a1} - \chi_{b1}).\end{aligned}$$

Dabei sind α , β und γ Zahlenwerte, deren Festlegung nur durch vollständige Durchführung der quantenmechanischen Rechnung möglich wäre. Wie bei dem unsubstituierten Benzolmolekül folgt aus dem Symmetrieverhalten gegenüber S_x das Verschwinden der Momentkomponenten M_y und M_z . Dagegen ist $M_x \neq 0$, da die höhere Symmetrie, aus welcher das Verschwinden auch dieser Komponente abzuleiten wäre, im substituierten Molekül nicht vorhanden ist. Die verschiedene Lokalisierung der Ladungen in den Formeln $a1$ und $b1$ bedingt sogar einen großen Wert dieser Momentkomponente, wenn nur die zugehörigen Valenzfunktionen stark an den Eigenfunktionen beteiligt sind. Im Gegensatz zum unsubstituierten Benzolmolekül besitzt also in einem derart substituierten der reine Elektronenübergang einen von 0 verschiedenen Momentwert, und dieses Moment ist *senkrecht* zur Bindungsrichtung des Substituenten orientiert. Dieses Resultat ist bereits von anderer Seite erhalten worden und stimmt mit

⁸ H. Sponer, J. chem. Physics 8, 705 [1940].

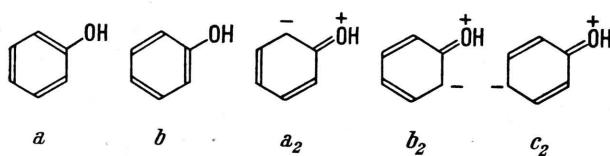
⁹ G. Scheibe, St. Hartwig u. R. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 372 [1943].

der Struktur der Dampfspektren von Halogenbenzolen überein¹⁰.

Es ist auch aus einer einfachen korrespondenzmäßigen Überlegung heraus verständlich. Der Übergang $0 \rightarrow 1$ entspricht in klassisch-physikalischer Betrachtungsweise einem periodischen Wechsel zwischen den durch die Formeln a und b dargestellten Bindungsweisen (Kekulé-Oscillation). Im substituierten Molekül nehmen die Formeln a_1 und b_1 daran teil und bedingen so einen periodischen Wechsel der Ladung zwischen den Atomen 2 und 6, also senkrecht zur Bindungsrichtung.

Das Vorzeichen des Moments ergibt sich daraus, daß beim Übergang von a in b eine negative Ladung von 2 nach 6 wandert, was der entgegengesetzten Bewegung einer positiven Ladung äquivalent ist. Das Moment ist also ein von 6 nach 2, in Richtung der positiven x -Achse des zugrundegelegten Koordinatensystems, gerichteter Vektor.

Bei einer Substitution am Kohlenstoffatom 2 sind die entsprechenden Formeln die folgenden:



Aus denjenigen des bei 1 substituierten Moleküls gehen sie durch eine 60° -Drehung, verbunden mit einer Vertauschung von a und b , hervor. Das Übergangsmoment ist demgemäß ein von 3 nach 1 gerichteter Vektor, es geht aus dem Moment des bei 1 substituierten Moleküls durch eine mit Richtungsumkehr verbundene 60° -Drehung hervor. Bei Substitution am Atom 3 ergibt sich analog eine 120° -Drehung ohne Richtungsumkehr, am Atom 4 eine 180° -Drehung mit Richtungsumkehr usw.

Für ein mehrfach substituiertes Molekül ergibt sich in erster Näherung, die so lange brauchbar ist, als die Koeffizienten α , β und γ und mit ihnen die Substituentenwirkungen klein sind, das Gesamtmoment durch vektorielle Addition der Einzelmomente. Sei m_k der Betrag des vom Substituenten am Kohlenstoffatom k herrührenden Teilmoments und δ_{kl} der Winkel zwischen den Bindungsrichtungen k und l , so ergibt sich das Qua-

drat des Gesamtmoments zu

$$M^2 = \sum_k m_k^2 + 2 \sum_{k>l} (-1)^{k+l} m_k m_l \cos \delta_{kl}.$$

Der Faktor $(-1)^{k+l}$ entspricht dabei der oben begründeten Richtungsumkehr der Momente beim Übergang zwischen benachbarten Stellungen am Benzolring. Für die verschiedenen Stellungen zweier Substituenten zueinander hat der Faktor $(-1)^{k+l} \cos \delta_{kl}$ folgende Werte:

$$\text{ortho: } -\frac{1}{2}, \quad \text{meta: } -\frac{1}{2}, \quad \text{para: } +1.$$

Die Gleichwertigkeit der *o*- und *m*-Stellung, eine in der Physik und Chemie des Benzolmoleküls sonst ganz ungewohnte Tatsache, kommt hierin zum Ausdruck. Der Wert von M^2 hängt also außer von Zahl und Art der Substituenten nur noch davon ab, welche sich in *p*-Stellung zueinander befinden. Und zwar ist

$$M^2 = \sum_k m_k^2 - \sum_{k>l} m_k m_l + 3 \sum_p m_k m_l, \quad (2)$$

wobei die erste Summe über alle Substituenten, die zweite über alle Paare von solchen, und die dritte über alle Substituentenpaare in *p*-Stellung zu erstrecken ist.

Für n gleichartige Substituenten mit dem Einzelmoment m , von denen p Paare in *p*-Stellung zueinander sich befinden, ergibt Gl. (2) :

$$M^2 = \left(\frac{n(n-p)}{2} + 3p \right) m^2. \quad (2')$$

Die Absorptionsintensität J setzt sich aus einem von der Kernschwingungsdeformation herrührenden Anteil J_0 und einem M^2 proportionalen Anteil zusammen und ist daher

$$J = J_0 + \left(\frac{n(n-p)}{2} + 3p \right) A, \quad (3)$$

wo J_0 und A Konstanten sind, von denen A von der Art des Substituenten abhängt.

Aus Gl. (3) ergibt sich z. B. für das vicinal (1, 2, 3) sowie das symmetrisch (1, 3, 5) mit gleichen Gruppen tri-substituierte Benzol mit $n=3$ und $p=0$, sowie für das sechsfach-substituierte Benzol mit $n=6$ und $p=3$ die gleiche Intensität $J = J_0$ wie für das unsubstituierte Ben-

¹⁰ H. Sponer u. S. H. Wollman, Physic. Rev. 57, 1078 [1940].

zol. Die größten Werte von J ergeben sich für das p -di-substituierte (1,4) Benzol mit $n=2$ und $p=1$ sowie für das vierfach unter p -Stellung je zweier Gruppen (1, 2, 4, 5) substituierte Benzol mit $n=2$ und $p=2$. Für beide ist $J=J_0+4A$.

Außer der Intensität wird auch die Frequenz des Absorptionsgebiets durch die Substitution geändert, und zwar mit zunehmender Substituentenzahl zu niederen Werten (also dem Sichtbaren zu). Auch hierin unterscheiden sich Isomere mit gleicher Zahl von Substituentenpaaren in p -Stellung nur unwesentlich, während die Verschiebung mit zunehmender Zahl p wächst. Eine empirische Rechenregel zur Wiedergabe dieser Verschiebungen hat bereits Conrad-Billroth¹¹ aufgestellt. In der gleichen Näherung, in welcher die Substituentenmomente vektoriell additiv sind, ergibt die quantenmechanische Rechnung eine der Zahl gleichartiger Substituenten proportionale Verringerung der Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand, welche die Verschiebung der Absorptionsfrequenz erklärt. Die größere Verschiebung bei p -Stellung der Substituenten folgt erst bei Mitberücksichtigung der Polarisation des Elektronensystems unter der Wirkung des resultierenden Moments. Hiernach lässt sich die Absorptionsfrequenz eines mit mehreren gleichen Gruppen substituierten Benzolmoleküls darstellen durch die Formel

$$\nu = \nu_0 - nB - \left(\frac{n(3-n)}{2} + 3p \right) C. \quad (4)$$

Dabei ist ν_0 die entsprechende Frequenz des unsubstituierten Moleküls, B und C sind durch die Art der Substituenten gegebene positive Konstanten. Auch diese Formel gilt gemäß ihrer Ableitung nur für schwache Substituentenwirkungen.

Zur Prüfung der Gln. (3) und (4) seien die bereits von Conrad-Billroth¹¹ zur Diskussion seiner empirischen Regel benutzten Spektren der Chlorbenzole herangezogen. Bei sinngemäßer Anwendung der Theorie wären die Frequenzen des schwingungslosen Elektronenübergangs (0-0-Banden) und die integralen Extinktionen der Absorptionsgebiete zu vergleichen. Vereinfachend beschränken wir uns hier wie Conrad-Billroth auf den Vergleich der den Messungen unmittelbar zu entnehmenden Maxima der zweiten

Teilbanden (vom Sichtbaren aus), die in den meisten Fällen auch die stärksten sind. Wir berücksichtigen dabei noch, daß die entsprechende Bande des Benzolmoleküls infolge der Überlagerung der oben schon erwähnten unsymmetrischen Kernschwingung einen um 520 cm^{-1} höheren Wert besitzt (vergl. etwa⁸). Eine analoge Frequenzverschiebung ist auch bei den substituierten Benzolen mit verbotenem Elektronenübergang (vicinal und symmetrisch dreifach sowie sechsfach substituiertes Benzol) zu erwarten. Mangels genauer Daten sei angenommen, daß dort die Verschiebung den gleichen Wert besitzt.

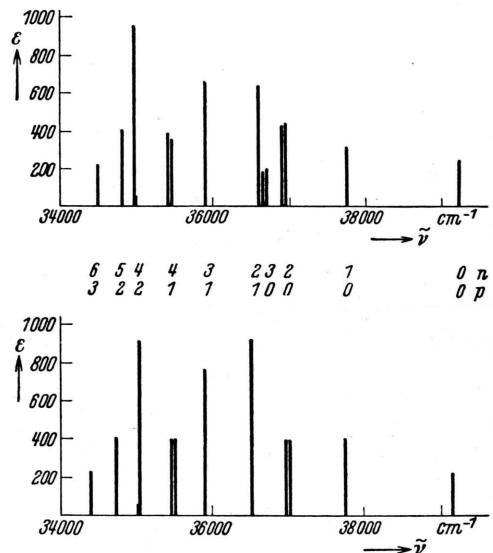


Abb. 1. Frequenzen und Intensitäten der zweiten Schwingungsbanden der 13 verschiedenen Chlorbenzole. Oben: gemessene Werte nach Conrad-Billroth. Unten: nach Gln. (3) und (4) berechnete Werte. n : Zahl der Substituenten, p : Zahl der Substituentenpaare in p -Stellung.

Aus den in Hexanlösung gemessenen Absorptionsmaxima von Benzol und seinen 12 Chlor-substitutionsprodukten ergeben sich folgende Werte der Konstanten:

$$\begin{aligned} J_0 &= 220 \text{ cm}^2/\text{mMol}, \quad A = 180 \text{ cm}^2/\text{mMol}, \\ \nu_0 &= 38616 \text{ cm}^{-1}, \quad B = 749 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 152 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die hiermit berechneten Frequenzen und dekadischen Extinktionskoeffizienten sind in Abb. 1 den gemessenen Werten gegenübergestellt. Diese Darstellung der 26 empirischen Daten durch 5 Modellkonstanten dürfte genügen, um die Anwendbarkeit der Formeln zu belegen. Die mittleren Abweichungen zwischen gemessenen und berech-

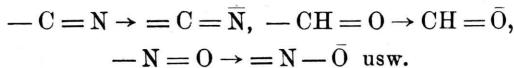
¹¹ H. Conrad-Billroth, Z. physik. Chem. Abt. B 20, 227 [1933].

neten Frequenzen sind nicht größer als bei dem rein empirischen Conrad-Billroth-Rechenverfahren.

Auch für die anderen Halogenbenzole, die allerdings weniger vollständig untersucht sind, ergibt sich ähnlich gute Übereinstimmung. Größere Abweichungen bei den Oxy- und Aminobenzolen sind in Anbetracht der Größe der Substituentenwirkungen verständlich¹². Überraschend ist, daß die methylsubstituierten Benzole⁵ sich ebenfalls den Regeln fügen, obwohl die Beteiligung der Methylgruppe an den Eigenfunktionen des Benzolrings valenzmäßig nicht in der gleichen Weise darstellbar ist wie bei den anderen Gruppen, die sämtlich an Bindungen nicht beteiligte (sog. einsame) Elektronenpaare besitzen. Möglicherweise fungiert hier das 1s-Elektronenpaar als solches.

Bei den Substituenten $-Cl$, $-OH$, $-NH_2$ usw. beruht die Beteiligung an den Eigenfunktionen des Benzolrings darauf, daß sie durch *Abgabe* eines Elektrons homöopolar zweiwertig werden:

$=\overset{+}{Cl}$, $=\overset{+}{OH}$, $=\overset{+}{NH}_2$ usw. Diese Substituenten erster Art sind dem Chemiker dadurch bekannt, daß sie weitere Substitutionen am Benzolring erleichtern und in *o*- und *p*-Stellung dirigieren. Ihnen gegenüber stehen die Substituenten zweiter Art, welche die Substitution erschweren und in *m*-Stellung dirigieren. Elektronentheoretisch sind diese dadurch gekennzeichnet, daß sie durch *Aufnahme* eines Elektrons aus einwertigen zu zweiwertigen Gruppen werden. Beispiele sind:



Im Rahmen der hier gegebenen Theorie sind diese analog den Gruppen erster Art zu behandeln, mit dem einzigen Unterschied, daß die Vorzeichen der Ladungen und damit der Momente sich umkehren. In Gl. (2) sind also für diese Substitutionen negative Momente anzunehmen. Bei alleiniger Anwesenheit von Substituenten zweiter Art ist dies auf die Endformeln, in die nur quadratische Ausdrücke eingehen, ohne Einfluß. Bei gleichzeitiger

¹² Die in diesem Zusammenhang interessierenden Absorptionskurven sind zum großen Teil wiedergegeben in Landolt-Börnsteins Tabellen, III. Erg.-Bd. S. 1368, 1375, 1377, 1388.

Anwesenheit von Gruppen erster und zweiter Art ergibt jedoch Gl. (2) für *p*-Stellung ein geringeres Momentquadrat als für *o*- und *m*-Stellung und damit sowohl geringere Absorptionsstärke als auch höhere Absorptionsfrequenz. Das Zusammenwirken der Substituenten verschiedener Art führt also zu Veränderungen, die den durch gleichartige Substituenten bewirkten entgegengesetzt sind. Die von Wolf und Straßer¹³ gemessenen Absorptionsspektren der Chlorbenzonitrile und -isonitrile, Tolunitrile und Toluylsäureester, in deren Molekülen $-Cl$ und $-CH_3$ als Substituenten erster, $-N=C$, $-C\equiv N$ und $-COOCH_3$ als solche zweiter Art vorhanden sind, liefern schöne Beispiele für dieses Verhalten. Dies ist um so bemerkenswerter, als das Conrad-Billroth-Rechenverfahren außerstande war, dies zu beschreiben.

In diesem Zusammenhang mögen auch die Grenzen der hier gegebenen Theorie festgelegt werden. Sie versagt, wie auch das Conrad-Billroth-Verfahren⁵, in allen Fällen einer sterischen Beeinflussung *o*-ständiger Substituenten. Vor allem gilt dies für Gruppen wie die Dimethylaminogruppe $-N(CH_3)_2$, deren Elektronen nur dann mit denen des Benzolrings in Wechselwirkung treten können, wenn sie annähernd in dessen Ebene liegt¹⁴. Wie bereits hervorgehoben, sind im übrigen gerade bei stark wirkenden Substituenten Abweichungen von den Gln. (3) und (4) zu erwarten. Dies zeigt sich vor allem bei der Nitrogruppe, die als Substituent zweiter Art aufzufassen ist. Bei den Nitrophenolen unterscheiden sich die langwelligen Absorptionsmaxima der *o*- und *m*-Verbindung schon beträchtlich, noch mehr bei den Nitrophenolaten und Nitraminen¹⁵. Die schwache zu erwartende Kekulé-Absorption der *p*-Verbindung ist außerdem durch ein starkes Absorptionsgebiet überlagert, das nach der quantenmechanischen Theorie für diese Moleküle zu erwarten ist und einem Elektronenübergang mit Moment *in* der Bindungsrichtung zugehören sollte.

¹³ K. L. Wolf u. O. Straßer⁴. Die Spektren sind auch wiedergegeben in Landolt-Börnsteins Tabellen, III. Erg.-Bd. S. 1366, 1419, 1420.

¹⁴ Vergl. Th. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, insbes. S. 560 [1939].

¹⁵ Vergl. etwa Landolt-Börnsteins Tabellen, III. Erg.-Bd. S. 1391 bis 1397.