

Zum Einfluß von arylständigen Substituenten auf die Komplexbildung von Monobenzokronenethern mit Alkalimetallionen in Methanol und Aceton

Rainer Trültzsch und Jörg Beger

Freiberg, Institut für Organische Chemie der Bergakademie

Gert Wolf

Freiberg, Institut für Physikalische Chemie der Bergakademie

Hans-Jürgen Buschmann

Krefeld, Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e. V.

Eingegangen am 23. Oktober 1992 bzw. 17. März 1993

Influence of Aryl-bonded Substituents on Complex Formation of Benzocrown Ethers with Alkali Metal Ions in Methanol and Acetone Solutions

Abstract. The influence of aryl-bonded substituents upon the complex formation of monobenzocrown ethers towards alkali metal ions in methanol and acetone solutions are investigated by using calorimetric and potentiometric titration. A different complexation behaviour of the ligands in acetone and methanol was found. In the case of the 1:1 complexation of Na^+ a correlation between substituent effects and stability constants in acetone was noticed, however, the influence of substituents

upon complex stability is weak. In methanol solutions no similar correlation could be established. During sandwich complexation of K^+ in methanol, no significant substituent influences on K_1 and K_2 were observed. On the other hand, a considerable increase of ΔH_2 for both the electron accepting and electron releasing substituents was found, probably caused by changes in ligand-cation solvation due to the substituents.

Einleitung

Die Komplexbildung von Kronenverbindungen mit Metallionen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Publikationen [1]. Durch Strukturvariationen kann das Komplexierungsverhalten dieser Wirtsmoleküle oft erheblich verändert werden [2,3]. Eine Möglichkeit der Strukturvariation und der gezielten Beeinflussung des komplexchemischen Verhaltens ist die Einführung funktionalisierter aromatischer Gruppen in das Wirtsmolekül [4]. Zweck dieser Funktionalisierung am Aromaten ist in erster Linie eine Veränderung der Basizität von Donorstellen und damit des Komplexbildungsverhaltens des Liganden.

Viele Untersuchungen zum komplexchemischen Verhalten von Kronenethern in Lösung wurden bisher an einfachen und synthetisch gut zugänglichen Verbindungen, wie [15]Krone-5 und [18]Krone-6, durchgeführt. Von diesen einfach gebauten Kronenethern existieren zu einem Ligand-Ion-Solvens-System viele Parallelbestim-

mungen zumeist guter Übereinstimmung, so daß diese thermodynamischen Größen eine hohe Zuverlässigkeit haben. Die Verlässlichkeit der Daten ist bei Kronenethern etwas komplizierterer Struktur oft geringer.

Dabei werden Stabilitätskonstanten weit häufiger angegeben als die entsprechenden Reaktionsenthalpien oder -entropien [1]. Mit deren Kenntnis können jedoch weiterführende Aussagen hinsichtlich der Wechselwirkung der Kationen mit den Donorzentren von Liganden getroffen werden [6]. Auch Solvationsaspekte von Ligand und Kation sind bei Kenntnis der thermodynamischen Größen ΔH und $T\Delta S$ besser diskutierbar.

Zum Substituenteneinfluß auf die thermodynamischen Größen von Benzokronenether-Metallionen-Gleichgewichten in Lösung sind einige Arbeiten bekannt, die sich Extraktionsuntersuchungen [7] bzw. der konduktometrischen Bestimmung von Stabilitätskonstanten bedienen [8]. In weiteren Publikationen wird die Komplexbildung substituierter Benzo[15]krone-5-ether mit Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallionen in verschiedenen

In Abb. 1 sind die Stabilitätskonstanten K_1 der Na^+ - und Cs^+ -Komplexe der Verbindungen **1a–h** in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Acyl- bzw. Alkylsubstituenten dargestellt. Es wurden dabei nur die Kohlenstoffatome berücksichtigt, die Bestandteil der linearen Alkylkette sind.

Arylständige Acylsubstituenten vermindern die Stabilitätskonstante K_1 der Alkalikomplexe. Der Grad der Stabilitätsverringering ist für Na^+ und Cs^+ erwartungsgemäß nur wenig von der Alkylrestkettenlänge des Acylsubstituenten abhängig. Acylreste mit geringer Kettenlänge setzen die Stabilität der Na^+ - und Cs^+ -Komplexe etwas stärker herab als solche mit größerer Kettenlänge. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens der Acylbenzokronenether **1b–e** wurde stellvertretend nur der Ligand **1b** bezüglich der Komplexbildung mit K^+ umfassender untersucht. Die Verringerung der Stabilitätskonstante K_1 des K^+ -Komplexes von Ligand **1b** ordnet sich in die Resultate ein, die für Na^+ und Cs^+ erhalten wurden.

Die Verminderung der Stabilitätskonstanten K_1 der Alkalikomplexe der Verbindungen **1b–e** im Vergleich zu Ligand **1a** ist auf die Abnahme von ΔH_1 zurückzuführen (Abb. 2). Die Reaktionsenthalpie, als Ausdruck der Stärke der Ladungs-Dipol-Wechselwirkungen, wird durch den -I- bzw. -M-Effekt der Carbonylgruppe vermindert. Die Reaktionsentropie ΔS_1 nimmt durch die Einführung von Acylfunktionen im Vergleich zu Verbindung **1a** in Methanol leicht zu (Tab. 2).

Die Stabilitätskonstante K_2 der Alkalikomplexe wird im Schnitt durch Acylsubstituenten nur unwesentlich verringert (Abb. 3). Die Stabilitätskonstanten K_2 der Verbindungen **1b–e** liegen fast innerhalb des experimentellen Fehlers des K_2 -Wertes von Ligand **1a**. Mit zunehmender Größe des Kations beeinflußt die Acylgruppe die Stabilitätskonstante K_2 allerdings etwas mehr.

Bei den kalorimetrischen Titrationsexperimenten zur Bestimmung von K_2 wird als Relativwert eine Bruttore-

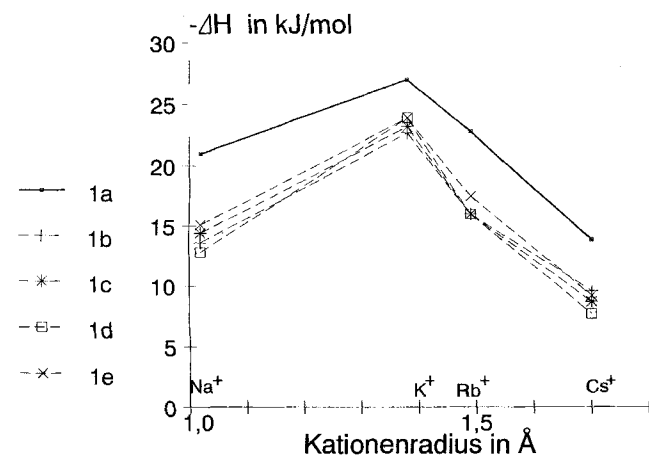


Abb. 2 Reaktionsenthalpie ΔH_1 der Komplexbildung von Acylbenzokronenethern (**1b–e**) mit Alkaliionen in Methanol bei 25 °C (zum Vergleich mit Ligand **1a**)

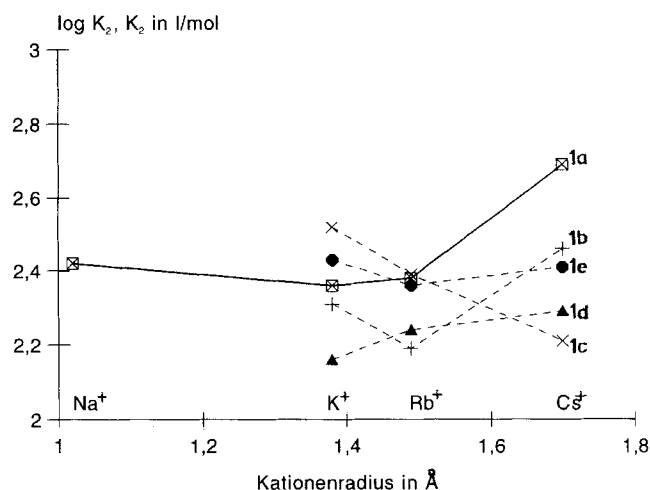


Abb. 3 Stabilitätskonstante K_2 der Komplexe der Monobenzokronenether **1a–e** mit Alkaliionen in Methanol bei 25 °C

aktionswärme Q_t erhalten, die durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$Q_t = \Delta n_{1,t} \Delta H_1 + \Delta n_{2,t} (\Delta H_1 + \Delta H_2) \quad (1)$$

Unbekannt ist dabei, wieviel $\text{LM}^{n+} \cdot (\Delta n_{1,t})$ und wieviel L_2M^{n+} -Komplex ($\Delta n_{2,t}$) jeweils in der Lösung vorliegen. Da ΔH_2 der K^+ -, Rb^+ - und Cs^+ -Komplexe von Ligand **1a** jeweils wesentlich größer ist als ΔH_1 [15], sollten für die Acylverbindungen **1b–e** in etwa ähnliche Größenverhältnisse zwischen ΔH_1 und ΔH_2 erwartet werden. Die Bruttoreaktionswärme Q_t zeigt nun für die K^+ -, Rb^+ - und Cs^+ -Komplexe der Liganden **1b–e** höhere Werte als für die unsubstituierte Verbindung **1a**. Dafür kämen zwei Ursachen in Betracht. Einmal kann der Anteil an gebildetem Sandwichkomplex steigen, indem sich K_2 erhöht. Zum anderen kann aber auch der Wert ΔH_2 durch den Acylsubstituenten zunehmen. Da aber K_2 nicht größer wird, muß sich der Wert von ΔH_2 erhöhen. Im Falle des K^+ -Komplexes von Ligand **1b** erhöht sich ΔH_2 um ca. 7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, bei gleichzeitiger Verringerung von $T\Delta S_2$ um etwa 7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber Ligand **1a**.

Tabelle 2 Reaktionsentropien der 1:1-Komplexbildung von Benzo[15]krone-5-ethern mit Alkaliionen in Methanol bei 25 °C^{a)} ($T\Delta S$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Ligand	Parameter	Na^+	Cs^+
1a	$T\Delta S$	-2,9	6,2 ^{b)}
1b	$T\Delta S$	1,5	7,3
1c	$T\Delta S$	0,4	10,3
1d	$T\Delta S$	3,6	12,6
1e	$T\Delta S$	-0,6	9,2

^{a)}Kalorimetrische Titration

^{b)}Lit. [15]

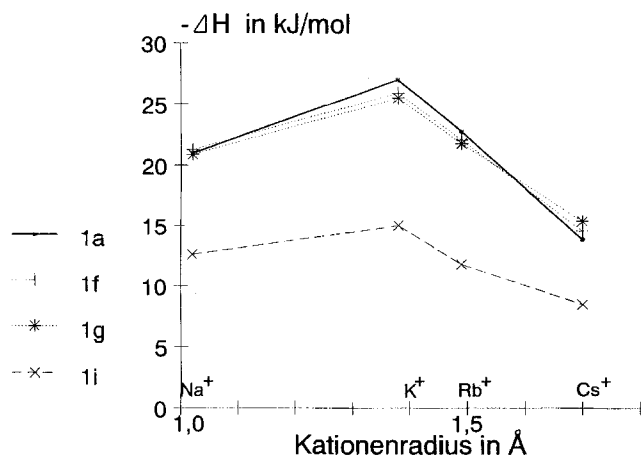


Abb. 4 Reaktionsenthalpie ΔH_1 der Komplexbildung der Alkylbenzokronenether **1f**, **1g** und **1i** mit Alkaliionen in Methanol bei 25 °C (zum Vergleich mit Ligand **1a**)

Tertiäre Alkylsubstituenten (Liganden **1f–h**) verändern die Stabilitätskonstante K_2 der Na^+ - und Cs^+ -Komplexe im Durchschnitt weniger als Acylfunktionen in der gleichen Stellung (Abb. 1 und Tab. 1). Es werden zwei gegenläufige Effekte erwartet, welche die Stabilitätskonstante der Alkalikomplexe beeinflussen, einmal der elektronische +I-Effekt der Alkylgruppe und zum anderen der sterische Effekt durch die voluminösen Substituenten. Der elektronische Einfluß der Alkylgruppe wirkte sich nicht auf K_1 aus. Als Trend ist bei den Liganden **1f–h** sogar eine leichte Verringerung von K_1 mit steigender Anzahl von C-Atomen der Substituenten feststellbar. Größere sterische Einflüsse auf K_1 werden erst bei Verbindung **1i** mit zwei tertiären Butylgruppen beobachtet. K_1 der Na^+ - und K^+ -Komplexe ist bei diesem Liganden von allen untersuchten Derivaten am kleinsten.

ΔH_1 und ΔS_1 der Alkalikomplexe werden durch eine tertiäre Butylgruppe kaum, von zwei dagegen merklich beeinflusst. Dies führt bei Ligand **1i** zu stark verminderten Werten von ΔH_1 und ΔS_1 (Abb. 4). Die Bildung von Sandwichkomplexen mit größeren Kationen, wie z. B. K^+ , wird bei Verbindung **1i** ebenfalls sterisch behindert (Tab. 3). Das findet seinen Ausdruck in entsprechend niedrigen Werten von ΔH_2 und K_2 .

Andere arylständige Substituenten, wie z. B. $-\text{NH}_2$ oder $-\text{NO}_2$, beeinflussen K_1 und ΔH_1 der Na^+ - und K^+ -Komplexe ebenfalls. Eine Korrelation zwischen dem Substituenteneinfluß von K_1 bzw. K_2 kann in Methanol nicht beobachtet werden. K_1 wird von Substituenten mit -I- bzw. -M-Effekt ($-\text{NO}_2$, $-\text{CO}-\text{CH}_3$) eindeutig herabgesetzt, dagegen von Substituenten mit +I- bzw. +M-Effekt ($-\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) nicht erhöht.

Die Reaktionsenthalpie ΔH_1 ändert sich differenzierter. Substituenten mit -I- bzw. -M-Effekt führen zu einer starken Verminderung, Substituenten mit +I- bzw. +M-Effekt dagegen nur zu einer schwachen Erhöhung von ΔH_1 . Inwieweit sie dem Substituenteneinfluß

Tabelle 3 Komplexbildung von Benzo[15]-kronen-5-ethern mit Alkaliionen in Methanol bei 25 °C (log K, K in l mol^{-1} ; ΔH , ΔS in kJ mol^{-1})

Ligand	Parameter	Na^+	K^+
1a	log K_1	3,16 ^{a)}	2,75 ^{c)}
	ΔH_1	-21,0	-27,0 ^{a)}
	ΔS_1	3,0	-11,3
	log K_2	2,42 ^{d)}	2,36 ^{c)}
	ΔH_2	~ 0	-43,1 ^{b)}
	ΔS_2		-29,6
1b	log K_1	2,63 ^{a)}	2,48 ^{b)}
	ΔH_1	-13,6	-22,7 ^{a)}
	ΔS_1	1,4	-8,5
	log K_2	- ^{e)}	2,13 ^{a)}
	ΔH_2		-49,9 ^{b)}
	ΔS_2		-36,7
1i	log K_1	2,60 ^{a)}	2,48 ^{c)}
	ΔH_1	-12,0	-15,0 ^{a)}
	ΔS_1	2,2	-0,6
	log K_2	- ^{e)}	2,21 ^{c)}
	ΔH_2		-32,4 ^{b)}
	ΔS_2		-19,8
1k	log K_1	2,95 ^{a)}	3,05 ^{c)}
	ΔH_1	-22,4	-25,0 ^{a)}
	ΔS_1	5,6	-7,6
	log K_2	- ^{c)}	3,09 ^{c)}
	ΔH_2		-48,8 ^{b)}
	ΔS_2		-31,2
1l	log K_1	2,68 ^{a)}	2,55 ^{c)}
	ΔH_1	-10,4	-19,9 ^{a)}
	ΔS_1	4,9	-5,3
	log K_2	- ^{c)}	2,62 ^{c)}
	ΔH_2		-46,3 ^{b)}
	ΔS_2		-31,3

^{a)}Kalorimetrische Titration

^{b)}Kalorimetrische Verdrängungstitration mit Kryptand (222)

^{c)}Potentiometrische Titration mit K^+ -sensitiver Elektrode

^{d)}Lit. [15]

^{e)}Varierte Konzentrationsverhältnisse von Ligand und Na^+ führten stets zu log K- und ΔH -Werten, wie sie bei der Bestimmung des 1:1-Komplexes erhalten wurden. Siehe auch Lit. [15]

entspricht, ist schwer zu bestimmen, da der Substituent differenziert auf die Elektronendichte der benzolgebundenen Sauerstoffatome wirkt.

Die geringe Erhöhung von ΔH_1 wird aber durch entropische Effekte kompensiert, so daß sich die durch elektronenrückende Substituenten hervorgerufene Steigerung der Elektronendichte im Aromaten in Methanol nicht signifikant steigend auf K_1 auswirken kann. Substituenten, wie $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ und $-\text{CO}-\text{CH}_3$, führen bei den K^+ -Komplexen trotz gegenläufigen Einflusses auf die Elektronendichte im Aromaten aber stets zu einer Erhöhung von ΔH_2 . Die gleichzeitige fast adäquate Verringerung von ΔS_2 bewirkt, daß K_2 von den Substituenten fast unbeeinflusst bleibt. ΔH_2 wird offenbar kaum von induktiven

oder mesomeren Effekten der Substituenten auf die elektronische Struktur des Aromaten beeinflusst. Die differenzierten Werte von ΔS_2 sind einmal Ausdruck sterischer Beanspruchung der Ligandmoleküle bei der Sandwichkomplexbildung [15], andererseits wird dadurch auch wahrscheinlich, daß der Substituent hauptsächlich über Solvateffekte an Ligand und Kation zur Zunahme des Wertes von ΔH_2 beiträgt (Tab. 3).

Diese Beobachtungen waren Anlaß, Untersuchungen an Na^+ -Komplexen der Liganden **1a–b** sowie **1k–l** in Aceton durchzuführen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Stabilitätskonstanten K_1 der Na^+ -Komplexe ändern sich in Aceton je nach Substituent um einen Faktor von etwa 4. Es liegt somit, bedingt durch entropische Effekte, ein deutlich geringerer Einfluß des Substituenten auf K_1 vor, als in der Literatur beschrieben [8]. Eine Korrelation von Substituenteneffekten und K_1 kann jedoch in Aceton im Gegensatz zu Methanol festgestellt werden. Die in Aceton erhaltenen thermodynamischen Größen für die 1:1-Komplexbildung unterscheiden sich allerdings nicht sehr von den in Methanol erzielten Ergebnissen. Hier beträgt der Faktor zwischen der niedrigsten und der höchsten Stabilitätskonstante etwa 3.

Tabelle 4 Substituenteneinfluß auf die 1:1-Komplexbildung von Benzo[15]-krone-5-ethern mit Na^+ -Ionen in Methanol und Aceton bei 25 °C^{a)}
(log K_1 , K_1 in l mol^{-1} ; ΔH_1 , ΔS_1 in kJ mol^{-1})

Ligand	log K_1	ΔH_1	ΔS_1	$K_1/K_{1(\text{lb})}$
in Methanol				
1a	3,16	–21,0	–2,9	3,4
1b	2,63	–13,6	1,4	1
1k	2,95	–22,4	–5,6	2,1
1l	2,68	–10,4	4,9	1,1
in Aceton				
1a	3,69	–21,4	–0,3	3,1
1b	3,20	–19,1	–0,8	1
1k	3,79	–23,4	–1,8	3,9
1l	3,50	–12,0	8,0	2,0

^{a)}Kalorimetrische Titration

Die Reaktionsenthalpien und -entropien der untersuchten Kronenetherkomplexe verändern sich in Aceton ebenfalls substituentenabhängig. Substituenten mit +I- bzw. +M-Effekt führen zu einer Erhöhung, solche mit -I- bzw. -M-Effekt zu einer verhältnismäßig starken Verringerung von ΔH_1 . Diese Differenzen von ΔH_1 sind größer als in Methanol. Die Verminderung von ΔS_1 fällt dafür jedoch geringer aus, wodurch letztendlich die bessere Korrelation von K_1 und den Substituenteneinflüssen zustande kommt.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines, Geräte und Methodenangaben

Die Salze NaCl , KI , RbCl und CsI (alle Merck) waren wasserfrei und von der Qualität p. a. Sie wurden vor der Verwendung 12 Stunden bei 120 °C getrocknet und anschließend 24 Stunden unter Vakuum gehalten. Methanol p. a. (Merck), Wassergehalt < 0,01 %, und Aceton p. a. (Aldrich), Wassergehalt < 0,03 %, wurden als Lösungsmittel verwendet. Die Stabilitätskonstante K_1 der Komplexe mit 1:1-Stöchiometrie wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\text{M}^{n+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}^{n+} \quad K_1 = \frac{[\text{ML}^{n+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{L}]} \quad (2)$$

Liegt ein gekoppeltes Gleichgewicht der Form



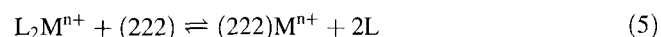
vor, ist

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2^{n+}]}{[\text{ML}^{n+}][\text{L}]} \quad \text{und} \quad \beta_2 = K_1 K_2 \quad (4)$$

($K_{1,2}$ in l mol^{-1} , β_2 in $\text{l}^2 \text{mol}^{-2}$)

Die kalorimetrischen Titrations wurden mit einem Kalorimeter durchgeführt, dessen Kalibrierung nach einem internationalen Standard (Certified Reference Material) erfolgte. Sein Aufbau wurde bereits beschrieben [13]. Zu Vergleichszwecken erfolgten Messungen an einem Kalorimeter Tronac Modell 458. Zur Bestimmung von K_1 wurde eine Ligandlösung (0,08M) zu 50 ml einer Salzlösung ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) titriert. K_2 konnte bestimmt werden, indem eine Salzlösung (0,08M) zu 50 ml einer Ligandlösung ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) titriert wurde. Die Ausgangsvolumina im Reaktionsgefäß des Kalorimeters Tronac Modell 458 betrugen statt 50 ml jeweils 40 ml. Die experimentelle Durchführung und die Auswertung der Thermogramme sind ausführlich in den Publikationen [13–15] dargelegt worden.

Zur Ermittlung der Summe ($\Delta H_1 + \Delta H_2$), aus der dann ΔH_2 durch Differenzbildung berechnet werden kann, ist ein weiteres unabhängiges Experiment erforderlich [16], welches unter Ausnutzung folgender Verdrängungsreaktion abläuft:



Zu einer Lösung (50 ml), die $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ Alkalisalz und einen ca. 30-fachen Überschuß des Liganden L enthält, wird eine 0,08 M Lösung von Kryptand (222) (Merck) titriert. Die Auswertung dieser Thermogramme erfolgte analog [16].

Alle potentiometrischen Titrations wurden mit einer K^+ -sensitiven Elektrode (Ingold pK 201-S7) durchgeführt. Die experimentellen Details und die Auswertung der potentiometrischen Meßkurven wurden bereits beschrieben [5].

Synthese der substituierten Monobenzokronenether

Die Synthese der Ausgangsverbindung **1a** erfolgte nach einer bekannten Methode [4]. Für die Untersuchungen zur Komplexbildung von Monobenzokronenethern mit Alkaliionen wurden die Verbindungen **1b–e** nach [10], **1f–i** in Anlehnung an [11] und **1l** gemäß [8] dargestellt. Die Verbindung **1l**, $\text{Fp. Lit.} = 84,85^\circ\text{C}$ (Ethanol), hatte einen Schmelzpunkt von $94,95^\circ\text{C}$ (Methanol). Bei allen anderen Liganden war der Schmelzpunkt identisch mit den Literaturangaben. Die Darstellung von Ligand **1k** erfolgte aus der Verbindung **1l** durch Reduktion mit Raney-

Nickel/Hydrazinhydrat entsprechend einer bekannten Vorschrift zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen [12].

Die Struktur aller dargestellten Verbindungen (Formelbild 1) wurde durch Elementaranalyse und ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt.

Literatur

- [1] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **91** (1991) 1721
- [2] Siehe z. B. S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.), in: *Crown Ethers and Analogs*, J. Wiley, Chichester **1989**
- [3] Siehe u. a. Y. Inoue, G. W. Gokel (Hrsg.), in: *Cation Binding by Macrocycles*, M. Dekker, New York **1990**; R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1875
- [4] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7017; C. J. Pedersen, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 254; S. Kopolew, T. E. Hogen Esch, J. Smid, *Makromolecules* **6** (1973) 133; F. Vögtle, B. Jansen, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4895; F. Vögtle, K. Frensch, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* **15** (1976) 685
- [5] H. J. Buschmann, *Inorg. Chim. Acta* **195** (1992) 51
- [6] H. J. Buschmann, *Thermochim. Acta* **107** (1986) 219
- [7] H. Tsukube, K. Takagi, T. Higashiyama, T. Iwachido, N. Hayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 3659
- [8] R. Ungaro, B. El Haj, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5198; N. A. Parpiev, Sh. K. Norov, B. A. Tashmukhamedov, L. M. Mamadzhanov, A. K. Tashmukhamedova, *Bioorg. Khim.* **9** (1983) 1429
- [9] Y. Liu, L. Tong, Y. Inoue, T. Hakushi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1247; W. Xiao, Z. Yi, Z. Qin, *Huaxue Xuebao* **44** (1986) 704; *Chem. Abstr.* **105** (1986) 140 818j; W. Xiao, Z. Ji, R. Lou, N. Dong, Y. Ren, X. Liu, S. Yu, X. Ni, Z. Qin, *New Front. Rare Earth Sci. Appl., Proc. Int. Conf. Rare Earth Dev. Appl.* **1** (1985) 208; *Chem. Abstr.* **106** (1987) 226301 t; V. P. Soloóev, A. E. Vnuk, O. A. Raevskij, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1988**, 776; V. P. Soloóev, N. N. Strakhova, O. A. Raevskij, *Dokl. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **304** (1989) 1374; M. Berthet, E. Sonveaux, *Biopolymers* **25** (1986) 189
- [10] J. Beger, M. Meerbote, *J. Prakt. Chem.* **329** (1987) 923
- [11] J. Beger, M. Meerbote, *J. Prakt. Chem.* **327** (1985) 2
- [12] Houben-Weyl, *Methoden der präparativen organischen Chemie*, Bd. IV/lc Stuttgart: Georg Thieme Verlag **1980**, 511
- [13] G. Wolf, *Sci. Instr.* **1** (1986) 79; C. Günther, R. Pfestorf, M. Rother, J. Seidel, R. Zimmermann, G. Wolf, V. Schröder, *J. Thermal Anal.* **33** (1988) 359
- [14] R. M. Izatt, D. J. Eatough, J. J. Christensen, R. L. Snow, *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 1208; J. J. Christensen, J. Ruckman, D. J. Eatough, R. M. Izatt, *Thermochim. Acta* **3** (1972) 203; D. J. Eatough, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *ibid.* 219; D. J. Eatough, R. M. Izatt, J. J. Christensen, *ibid.* 233
- [15] H. J. Buschmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2746
- [16] H. J. Buschmann, *Thermochim. Acta* **102** (1986) 179
- [17] D. G. Parsons, M. R. Truter, J. N. Wingfield, *Inorg. Chim. Acta* **47** (1980) 81; D. Ph. Zollinger, E. Bulten, A. Chistehusz, M. Bos, W. E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta* **198** (1987) 207

Korrespondenzanschrift:

Dr. Rainer Trültzsch
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-45470 Mülheim a. d. Ruhr