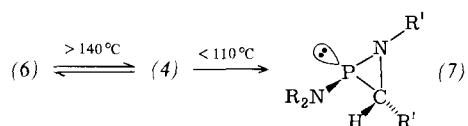


peraturstudien an Toluol-Lösungen des Imino(methylen)phosphorans. Hierbei wird die Bildung des Phosphor-Dreirings bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur von (6) beobachtet.



Die Verbindungen (3), (4), (6) und (7) wurden durch Elementaranalyse, Massenspektren und anhand der IR- und NMR-Daten (Tabelle 1) charakterisiert.

Tabelle 1. ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen (3), (4), (6) und (7) [a].

	(3)	(4)	(6)	(7)
$\delta(^{31}\text{P})$	17.8	77.2	21.5	-73.3
$\delta(^1\text{H}) (J_{\text{HP}} [\text{Hz}]$				
PNC $\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases}$ Me	0.92 (2.6) [b]	1.08 (<0.2)	1.38 [c]	1.05 (<0.2) [b]
PNCH $\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases}$ Me	1.00 (2.8) [b]			1.09 (<0.2) [b]
PNCH	2.63 (10.1) [c]	3.33 (14.8) [c]	4.70 (12.5)	3.10 (8.0) [c]
PNCMe ₃	1.51 (<0.4)	1.32 (1.2)	1.61 (<0.2)	1.19 (<0.2)
PCCMe ₃	1.08 (<0.3)	1.28 (1.5)	1.39 (0.7) [d]	0.92 (0.7)
PCH	4.39 (2.8)	2.71 (18.2)	1.84 (15.0)	2.30 (3.4)
$\delta(^{13}\text{C}) (J_{\text{CP}} [\text{Hz}]$				
PNC $\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases}$ C	21.3 (14.8) [b]	23.0 (2.1)	26.0 (1.8) [d]	23.6 (6.2) [b]
PNC $\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases}$	24.3 (18.5) [b]			24.3 (10.3) [b]
PNCC $\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases}$	49.0 (6.5)	48.5 (1.8)	48.7 (3.7) [d]	47.4 (8.3)
PNCC ₃	30.6 (2.3)	34.6 (12.6)	35.5 (4.3) [d]	30.6 (3.7)
PNC $\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases}$	56.1 (6.2)	53.5 (12.4)	54.2 (<0.2)	52.4 (5.4)
PCCC ₃	26.6 (2.3)	33.1 (13.0)	32.2 (4.1) [d]	28.8 (5.0)
PCC $\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases}$	35.3 (31.2)	43.1 (11.8)	32.6 (2.9) [d]	45.9 (5.1)
PC	91.8 (24.9)	79.2 (199.5)	38.2 (208.7) [d]	49.4 (9.8)

[a] 30proz. Lösungen in C_6D_6 oder C_7D_8 ; H_3PO_4 als externer (^{31}P) bzw. TMS (^1H , ^{13}C) als interner Standard. [b] Anisochrone Methylengruppen in einer prochiralen Einheit. [c] $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz. [d] $|J_{\text{HP}} + J_{\text{HP}^*}|$ bzw. $|J_{\text{CP}} + J_{\text{CP}^*}|$.

Die Konstitution von (7) als die des cyclischen Valenzisomers von (4) ergibt sich zweifelsfrei aus einem Vergleich ihrer NMR-Daten. So zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von (4) die für den sp^2 -hybridisierten λ^3 -Phosphor typische Tieffeldverschiebung, während die Lage des Methylenkohlenstoffresonanzsignals im $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum den für Imino(methylen)phosphorane beobachteten Werten entspricht. Mit der Änderung der Hybridisierung des Phosphors und des Methylenkohlenstoffs sowie der Bildung des gespannten λ^3 -Azaphosphoridins (7) erfährt der Phosphor und der Methylenkohlenstoff die zu erwartende starke Abschirmung. Damit verbunden ist eine drastische Verringerung der P-C-Kopplungskonstanten [199.5 Hz in (4), 9.8 Hz in (7)]. In Übereinstimmung mit dieser Valenzisomerisierung am Phosphor steht die zu beobachtende Verdopplung der Methylenresonanzen der Isopropylgruppe in der nun prochiralen Einheit. Die Phosphor-Ylid-Struktur des [2+2]-Cycloadduktes (6) äußert sich in den ähnlich großen P-C-Kopplungskonstanten von (4) und (6), wobei Modellbetrachtungen für das Vorliegen der sterisch begünstigten *trans*-Form mit einer *Z*-Konfiguration im $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{CHR}'$ -Fragment sprechen.

Der geringe Absolutbetrag von $^2J_{\text{PC}}$ in (3) und (7) ist aufgrund der signifikanten Abhängigkeit dieser Wechselwirkung vom Interplanarwinkel^[15] als Indiz für eine *trans*-Beziehung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom zum Wasserstoffatom anzusehen. Diese Untersuchungen zeigen, daß wie im C-P-C-System auch noch im C-P-N-Sy-

stem die Bildung der cyclischen gegenüber der acyclischen, dipolaren Form energetisch begünstigt ist.

Während jedoch die bisher beschriebenen Amin-silylierten Amino(imino)methylenphosphoran-Derivate thermisch durch 1,3-Silylgruppenverschiebung zum Diimino-phosphoran^[6] der Bildung eines λ^3 -Azaphosphoridins ausweichen, wird im alkylierten System die Reaktion in Richtung einer entsprechenden Valenzisomerisierung gelehnt^[7].

Arbeitsvorschrift:

(3): Zu einer Lösung von ca. 50 mmol (2) in 20 mL Tetrahydrofuran (THF) werden bei -30°C unter Röhren 8 g (40 mmol) (1) getropft. Es wird 2 h bei -30°C gerührt und die Lösung wird anschließend bei -30°C auf das halbe Volumen eingeengt. Der hierbei ausfallende kristalline Feststoff wird bei -30°C abgenutscht und mit wenig kaltem THF gewaschen. Man erhält 7.3 g (63%) (3); Zers. ab ca. 45°C .

(4): 6 g (20 mmol) (3) werden solange bei 50°C pyrolysiert, bis keine N_2 -Entwicklung mehr zu beobachten ist. Das erhaltene hellgelbe, flüssige Rohprodukt (ca. 85%) wird sofort durch Kurzwegdestillation gereinigt und das Destillat in der Vorlage bei -30°C ausgefroren. $K_p = 52-53^\circ\text{C}/0.01$ Torr; Ausbeute 3.8 g (70%) (4).

(6): Aus 1.5 g (5 mmol) (4) erhält man bei 0°C innerhalb von 6 h nahezu quantitativ das entsprechende [2+2]-Cycloaddukt (6) als farblosen kristallinen Feststoff. $F_p = 147-149^\circ\text{C}$ (Zers.).

(7): 3 g (10 mmol) (4) werden kurzzeitig (ca. 5 min) auf 140°C erhitzt. Die anschließende Destillation ergibt 1.7 g (57%) (7) als farblose Flüssigkeit. $K_p = 53-55^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

Ein eingegangen am 4. März 1981 [Z 814]

- [1] Übersicht: E. Fluck, Top. Phosphorus Chem. 10, 194 (1980); E. Niecke, D.-A. Wildbrett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 72.
- [2] Übersicht: M. Baudler, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980), zit. Lit.; E. Niecke, A. Nicklowitz-Lüke, R. Rüger, Angew. Chem. 93, 406 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 385 (1981).
- [3] E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbrett, Angew. Chem. 93, 119 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 131 (1981).
- [4] E. Niecke, D.-A. Wildbrett, Chem. Ber. 113, 1549 (1980).
- [5] W. Mc. Fairlane, Proc. R. Soc. London, Ser. A 306, 185 (1968); J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Rogert, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 40.
- [6] E. Niecke, D.-A. Wildbrett, noch unveröffentlicht.
- [7] Zur Valenzisomerisierung dieses Typs in anderen Systemen vgl. F. D. Greene, S. S. Hecht, J. Org. Chem. 35, 2482 (1970); R. Huisgen, Angew. Chem. 89, 589 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 572 (1977); R. M. Kellogg, Tetrahedron 32, 2165 (1976). Zur Problematik im Phosphor-System vgl. H. Quast, M. Heusmann, Liebigs Ann. Chem. 1981, 967.
- [8] Anmerkung bei der Korrektur: Die elektrocyclische Ringöffnung zum Ylid, (B) \rightarrow (A) ist uns kürzlich im 1,2,3 λ^3 -Diazaphosphoridin-System gelungen; E. Niecke, K. Schwichtenhövel, B. Krebs, Angew. Chem., im Druck.

Gaschromatographische Trennung enantiomerer Kohlenhydrate an einer neuen chiralen stationären Phase

Von Wilfried A. König, Ingrid Benecke und Hagen Bretting^[1]

Mikromethoden zur Konfigurationsanalyse niedermolekulärer chiraler Verbindungen sind von großem Interesse

[*] Prof. Dr. W. A. König, Dipl.-Chem. I. Benecke
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
Dr. H. Bretting
Zoologisches Institut und Zoologisches Museum der Universität
Martin-Luther-King-Platz 3, D-2000 Hamburg 13

für die Strukturaufklärung von Naturstoffen^[1,2]. Während das Problem der gaschromatographischen Konfigurationsermittlung für die Bausteine der Peptide und Proteine gelöst zu sein scheint^[2], gilt dies nicht für die Bausteine der Polysaccharide. Da Zucker in der Natur noch häufiger als Aminosäuren in beiden Konfigurationen auftreten^[3], wäre auch für deren Analyse ein einfaches gaschromatographisches Verfahren von Interesse.

Pollock und Jermany schlügen schon 1968 ein Verfahren vor, das auf der Oxidation der Aldosen zu Aldonsäuren und deren Veresterung mit einem chiralen Alkohol zu diastereomeren Aldonsäureestern beruht. Diese Ester konnten nach Acetylierung gaschromatographisch getrennt werden^[4]. Ähnlich gelang die Herstellung diastereomerer Derivate durch Glycosidierung von Aldosen mit (–)-2-Butanol und die Trennung der trimethylsilylierten Derivate an Glaskapillarsäulen^[5]. Abgesehen von den nicht ganz einfachen Derivatbildungsverfahren ist jedoch die quantitative Bestimmung der Enantiomerenanteile über diastereomere Derivate immer mit einem systematischen Fehler behaftet, da die chiralen Reagentien nicht vollständig enantiomerren rein sind.

Wir haben jetzt erstmals eine temperaturstabile, chirale stationäre Phase hergestellt, an der flüchtige Derivate enantiomerer Zucker getrennt werden können. Dazu wurde das Methyl(cyanethyl)silicon XE-60^[6] alkalisch verseift, und die entstandenen Carboxygruppen wurden nach herkömmlichen Methoden mit L-Valin-(S)-α-phenylethylamid gekoppelt. Mit diesem modifizierten Polymer wurden Glaskapillaren belegt und daran die trifluoracetylierten Zucker^[7] oder deren Methylglycoside getrennt. Die Säulen zeigten bei einer Temperaturbelastung bis 180 °C im Dauerbetrieb über mehrere Wochen bisher keine Trennleistungsverluste.

Die Trifluoracetylierung der Zucker (TFA = Trifluoracetetyl) führte jeweils zu einem Gemisch der isomeren α- und β-Furanoside sowie α- und β-Pyranoside, deren Zuordnung durch GC/MS-Untersuchung gelang^[7]. Bei den TFA-Methylglycosiden (hergestellt durch Umsetzung der Zucker bei 100 °C mit methanolischer 1.5 N HCl und anschließende Trifluoracetylierung) traten Isomerengemische auf, deren Zusammensetzung Literaturangaben entspricht^[8].

Tabelle 1. Gaschromatographische Enantiomerenuntrennung von Kohlenhydraten an einer Glaskapillarsäule, belegt mit XE-60-L-Valin-(S)-α-phenylethylamid (TFA = Trifluoracetyl, P = Pyranosid, F = Furanosid). Bedingungen siehe Abb. 1.

Zucker	Trennfaktor α /Säulentemperatur [°C]			
	TFA-Derivat		TFA-Methylglycosid	
Glucose	α-P	1.071/140	α-P	1.032/120
	F	1.044/140	β-P	1.035/120
	F	1.031/140		
	β-P	1.140/140		
Mannose	α-P	1.036/140	α-P	1.053/120
	F	1.045/140	β-P	1.084/120
	β-P	1.247/140		
Galactose	α-P	1.019/140	β-F	1.010/120
	F	1.019/140	α-F	1.044/120
	β-P	1.045/140	α-P	1.049/120
	F	1.029/140	β-P	1.089/120
Xylose	β-P	1.030/100	—	—
	[a]	1.028/100	α-F	1.019/100
Arabinose	[a]	1.017/100	α-P	1.023/100
	[a]	1.048/100	β-P	1.046/100
	[a]	1.026/100		
	—		—	
Fucose	—		—	
	—		—	
	[a]	1.035/100	[a]	1.014/100
	[a]		[a]	1.046/100

[a] Zuordnung unsicher.

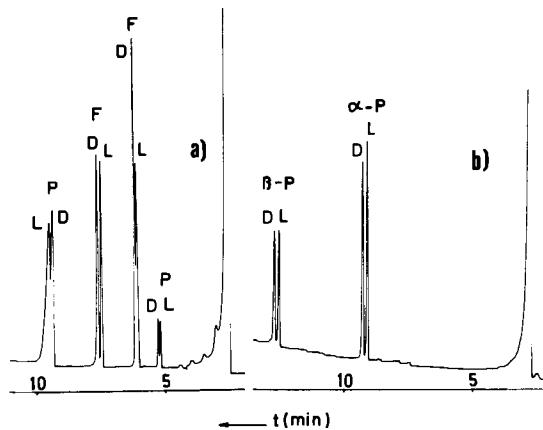


Abbildung 1: Trennung enantiomerer Kohlenhydrate: a) TFA-Derivate der Arabinoisomere, b) TFA-Derivate der α- und β-Methylpyranoside von Glucose. Glaskapillare (Borosilikatglas, 40 m, 0.2 mm innerer Durchmesser) belegt mit XE-60-L-Valin-(S)-α-phenylethylamid, $T = 100^\circ\text{C}$, Zunahme $3^\circ\text{C}/\text{min}$. (Carlo Erba Modell 2101 A Gaschromatograph, Trägergas: 0.7 bar H_2 .) P = Pyranosid, F = Furanosid.

und die gemäß ihren Peakflächen zugeordnet wurden. Die Trennergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und an Beispielen in Abbildung 1 dargestellt. Die TFA-Gruppen scheinen für die Trennung essentiell zu sein, denn die ähnlich flüchtigen Trimethylsilylderivate der Zucker werden nicht getrennt.

Die Elutionsfolge der Enantiomere ist bei den bisher untersuchten Beispielen nicht gleichartig. Während bei Glucose und Mannose sowohl bei den TFA-Derivaten als auch bei den TFA-Methylglycosiden stets die L-Enantiomere vor den D-Enantiomeren eluiert werden, gilt dies bei den Formen der TFA-Arabinose (Abb. 1) nur für die ersten drei Enantiomerenpaare, während das letzte Paar in umgekehrter Reihenfolge eluiert wird. Bei Galactose und Fucose (6-Desoxygalactose) werden in jedem Fall die D-Enantiomere vor den L-Enantiomeren eluiert. Die TFA-Methylglycoside der Xylose (α- und β-Pyranosen) werden nicht getrennt, bei den TFA-Derivaten wird ein Enantiomerenpaar (β-Pyranosen) getrennt, wobei wie bei Glucose die L- vor der D-Form eluiert wird.

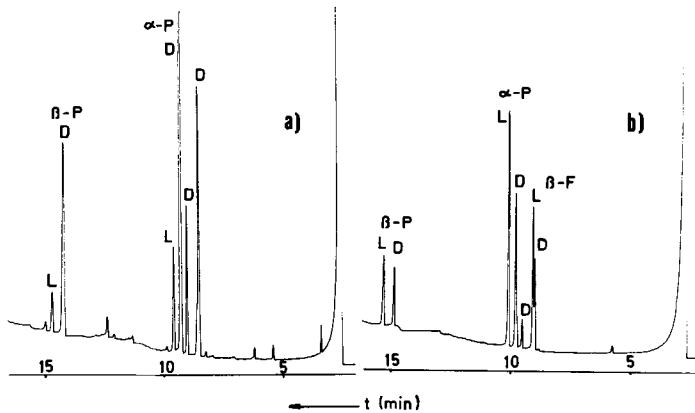


Abbildung 2: Trennung der enantiomeren TFA-Methylglycoside von Galactose: a) Säurehydrolysat von *Helix-pomatia*-Galactan, b) Vergleichsmischung von D- und L-Galactose. Bedingungen siehe Abb. 1.

Die Nützlichkeit der neuen Methode demonstrieren wir an einem Hydrolysat des Galactans der Schnecke *Helix pomatia*. Hierbei handelt es sich um ein hochmolekulares, verzweigtes Polysaccharid, das aus D- und L-Galactose aufgebaut ist. Die gaschromatographische Trennung der

TFA-Methylglycoside und die elektronische Integration der Peakflächen der enantiomeren α - und β -Pyranoside, die jeweils gut getrennt sind (Abb. 2), ergaben einen Anteil von 14.4% α -Galactose. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Angaben überein, die *Bell* und *Baldwin*^[9] aus Drehwertmessungen ableiteten.

Eingegangen am 24. Februar 1981 [Z 805]

- [1] W. A. König, S. Sievers, U. Schulze, *Angew. Chem.* 92, 935 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 910 (1980); W. A. König, S. Sievers, *J. Chromatogr.* 200, 189 (1980).
- [2] E. Gil-Av, B. Feibusch, R. Charles-Sigler in *A. B. Littlewood: Gas Chromatography 1966*, Institute of Petroleum, London 1967, S. 227; W. A. König, G. J. Nicholson, *Anal. Chem.* 47, 951 (1975); U. Beitler, B. Feibusch, *J. Chromatogr.* 123, 149 (1976); S. Weinstein, B. Feibusch, E. Gil-Av, *ibid.* 126, 97 (1976); H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Angew. Chem.* 90, 396 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 363 (1978).
- [3] J. Stanek, M. Černý, J. Kocourek, J. Pacák: *The Monosaccharides*, Academic Press, New York 1963.
- [4] G. E. Pollock, D. A. Jernamy, *J. Gas Chromatogr.* 6, 412 (1968); *J. Chromatogr. Sci.* 8, 296 (1970).
- [5] G. J. Gerwig, J. P. Kamerling, J. F. G. Vliegenthart, *Carbohydr. Res.* 62, 349 (1978).
- [6] Bezugsquelle: Fa. Macherey, Nagel & Co., D-5160 Düren.
- [7] W. A. König, H. Bauer, W. Voelter, E. Bayer, *Chem. Ber.* 106, 1905 (1973).
- [8] J. Lehmann: *Chemie der Kohlenhydrate*, Thieme, Stuttgart 1976, S. 94.
- [9] D. J. Bell, E. Baldwin, *J. Chem. Soc.* 143, 125 (1941).

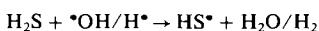
Experimenteller Nachweis des Radikalkations $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$ in Lösung

Von Shamim A. Chaudhri und Klaus-Dieter Asmus^[*]

Das H_2S -Molekül und davon abgeleitete Radikale sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. So sind z. B. Ionisations- und Anregungsgenergien sowie geometrische Parameter unter Verwendung mehrerer theoretischer Modelle^[1] berechnet und mit experimentellen Daten^[2] verglichen worden. Beispielsweise ermittelte Clark^[3] mit HF/4-31G-, MP2/4-31G- und MNDO-Methoden einige thermodynamische und optische Eigenschaften für ein $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$ -Radikalkation.

Als charakteristisch für $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$ wird eine Dreielektronenbindung angenommen: Zwei p-Elektronen bilden eine σ -Bindung, und das dritte, ungepaarte p-Elektron befindet sich in einem antibindenden σ^* -Orbital. Eine entsprechende Dreielektronenbindung ist in analogen $[\text{R}_2\text{SSR}_2]^+$ -Radikalkationen, die bei der Oxidation von Thioethern als Zwischenprodukt entstehen, nachgewiesen worden^[4,5]. Wir können nun Clarks Berechnungen experimentelle Daten über Bildung, Stabilität und optisches Absorptionsspektrum von $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$ gegenüberstellen.

Die Experimente sind mit der Pulsradiolyse-Technik durchgeführt worden. OH^{\bullet} und H^{\bullet} reagieren mit H_2S nach



zu HS^{\bullet} -Radikalen ($k_{\text{OH}} \approx 10^{10}$ und $k_{\text{H}^{\bullet}} \approx 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[6]. Das HS^{\bullet} -Radikal zeigt keinerlei optische Absorption im UV/VIS-Bereich, wie Versuche mit zeitaufgelösten Pulsen (wässrige Lösungen, $\text{pH} = 3$, 10^{-4} mol/L H_2S) ergaben. Bei höheren H_2S -Konzentrationen (z. B. 10^{-2} mol/L) und niedrigem pH-Wert (z. B. in Gegenwart von 0.2 mol/L HClO_4) ist dagegen ein im UV absorbierendes kurzlebiges Teilchen zu beobachten ($\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$; Abb. 1a).

[*] Prof. Dr. K.-D. Asmus, Dr. S. A. Chaudhri
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH,
Bereich Strahlenchemie
Postfach 390128, D-1000 Berlin 39

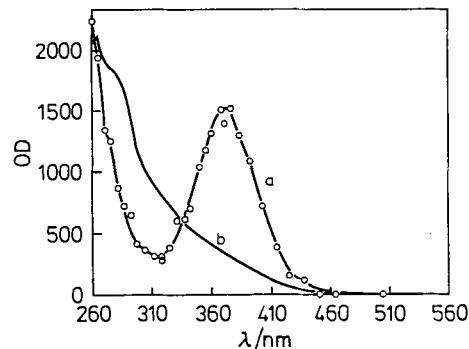


Abb. 1. a) UV/VIS-Absorptionsspektrum des Radikalkations $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$: Messung unmittelbar nach dem 4 μs -Puls in wässriger Lösung mit 10^{-3} mol/L H_2S und 0.2 mol/L HClO_4 . b) UV/VIS-Absorptionsspektrum nach dem Zerfall von $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$ (ca. 0.5 ms nach dem Puls). - Optische Dichte (OD) in willkürlichen Einheiten.

Das absorbierende Teilchen entsteht quantitativ schon während des Pulses (4 μs). Anschließend zerfällt es mit einer ersten Halbwertszeit von ca. 60 μs zu einem nicht identifizierten Produkt (Abb. 1b). Die Zerfallskinetik lässt sich mit einem Zeitgesetz zweiter Ordnung, d. h. einer Radikal-Radikal-Reaktion, beschreiben; unter der Annahme, daß alle primär gebildeten Radikale OH^{\bullet} und H^{\bullet} zur Bildung eines bei 370 nm absorbierenden Teilchens führen, errechnet sich seine bimolekulare Zerfallskonstante zu $2k = (3.0 \pm 1.0) \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

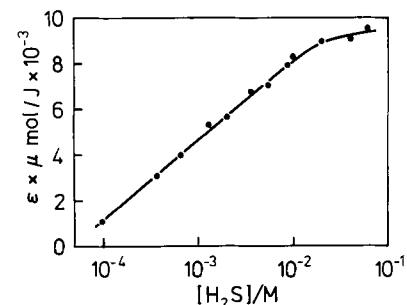


Abb. 2. Ausbeute an $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$, gemessen als Absorption bei 370 nm in wässriger Lösung mit 0.2 mol/L HClO_4 als Funktion der H_2S -Konzentration.

Nach Abbildung 2 hängt die Ausbeute des 370 nm-Teilchens stark von der H_2S -Konzentration ab (alle Lösungen enthielten außerdem 0.2 mol/L HClO_4), wobei ein Sättigungswert sich erst bei etwa 0.1 mol/L H_2S andeutet^[7].

Bei hoher Protonenkonzentration ($> 10^{-2} \text{ mol/L}$ HClO_4) ist die Ausbeute des 370 nm-Teilchens praktisch konstant. Bei niedriger Protonenkonzentration nimmt die Ausbeute ab, und das schon bekannte, ebenfalls kurzlebige Radikal anion $[\text{HSSH}]^{\bullet-}$ ($\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$)^[6b] erscheint. Es entsteht durch Komplexierung von HS^{\bullet} mit $\text{SH}^{\bullet-}$, d. h. seine Bildung hängt von der aktuellen $\text{SH}^{\bullet-}$ -Konzentration und damit vom pH-Wert der Lösung ab. So ist die Ausbeute an $[\text{HSSH}]^{\bullet-}$ bei $\text{pH} = 3$ z. B. nur noch sehr gering, aber durch eine praktisch schon während des 4 μs -Pulses zerfallende „spike“-Absorption noch erkennbar. Um eindeutig zwischen $[\text{HSSH}]^{\bullet-}$ und unserem neuen 370 nm-Teilchen unterscheiden zu können, wurden entsprechende Versuche auch in methanolischer Lösung durchgeführt, in der der pH-Wert von H_2S wesentlich größer ist. Wie zu erwarten war, ließ sich jetzt keinerlei Absorption von $[\text{HSSH}]^{\bullet-}$ mehr beobachten. Die 370 nm-Absorption erschien aber in HClO_4 -haltiger methanolischer wie in wäss-