

Tabelle 1. IR-Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{X}_2^{16}\text{OF}^\oplus\text{MF}_6^\ominus$, $\text{X}_2^{18}\text{OF}^\oplus\text{MF}_6^\ominus$ und X_2NF ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) bei 153 K.

$\text{H}_2^{16}\text{OF}^\oplus$		$\text{H}_2^{18}\text{OF}^\oplus$		$\text{D}_2^{16}\text{OF}^\oplus$		$\text{D}_2^{18}\text{OF}^\oplus$		H_2NF	D_2NF	Zuordnung
AsF_6^\ominus	SbF_6^\ominus	AsF_6^\ominus	SbF_6^\ominus	AsF_6^\ominus	SbF_6^\ominus	AsF_6^\ominus	SbF_6^\ominus	[1]	[1]	[a]
3386 s	3385 s			2340 s	2339 s			3234	2250	$\nu_1(\text{a}')\nu_4\text{EX}_2$
		3172 vbr, s	3180 vbr, s			2249 vbr, s	2247 vbr, s			
3225 vs	3226 vs			2270 vs	2280 vs			3346	2500	$\nu_3(\text{a}'')\nu_4\text{EX}_2$
1630 m	1630 m	1587 m	1583 m	1100 m	1097 m	1082 m	1080 m	1564	1145	$\nu_2(\text{a}')\delta\text{EX}_2$
1261 m	1261 m	1215 m	1218 m	939 mw	950 mw	930 mw	932 mw	1241	965	$\nu_6(\text{a}'')\delta\text{XEF}$
1067 w	1070 w	1011 w	1014 w	[b]	[b]	[b]	[b]	1233	970	$\nu_3(\text{a}')\omega\text{EX}_2$
865 s	863 s	831 s	830 s	860 s	858 s	840 s	843 s	891	882	$\nu_4(\text{a}')\nu\text{EF}$
712 s	665 s	703 s	666 s	700 s	666 s	702 s	668 s			$\nu_3\text{MF}_6^\ominus$
397	287	397	285	395	287	395	286			$\nu_4\text{MF}_6^\ominus$

[a] E = O, N. [b] Verdeckt durch $\nu_4(\text{a}')$.

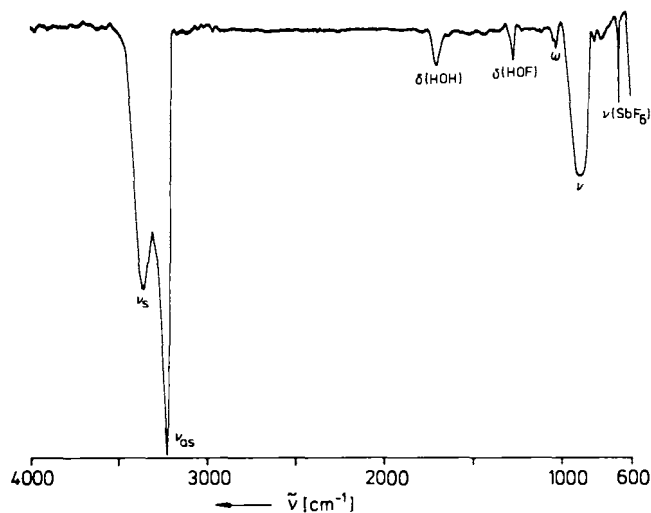
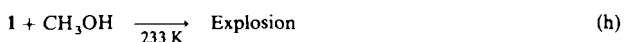
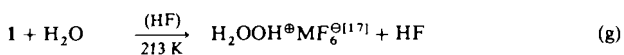
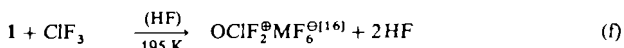
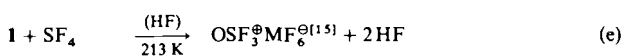
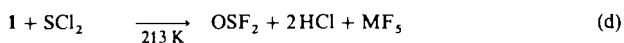


Abb. 1. IR-Spektrum von festem $\text{H}_2\text{OF}^\oplus\text{SbF}_6^\ominus$ bei 153 K ohne Verreibungsmittel zwischen NaCl- oder Polyethylenplatten in einer IR-Tieftemperaturkuvette.

Zur weiteren Charakterisierung von **1** sind die Reaktionen (d)–(h) durchgeführt worden, die bekannte Verbindungen ergaben. Sie zeigen, daß das Kation in **1** bifunktionell ist: Je nach Reaktionspartner überträgt es formal entweder eine OF^\oplus - oder eine OH_2^\oplus -Einheit.



Während die unterfluorige Säure wegen ihrer Instabilität nicht präparativ genutzt werden kann, dürften ihre protonierten Salze wegen ihrer leichten Handhabbarkeit wertvolle Synthesebausteine werden.

Arbeitsvorschrift

In einem 30 mL-KEL-F-Reaktor mit einem Ventil aus dem gleichen Material werden 1 mmol $\text{XeF}^\oplus\text{MF}_6^\ominus$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) in 5 mL XF ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) gelöst und dazu unter Schutzgas die äquimolare Menge X_2^{16}O oder X_2^{18}O pipettiert. Nach 12 h Rühren bei 213 K werden Xe und das Lösungsmittel XF bei gleicher Temperatur im Hochvakuum entfernt. Der zurückbleibende schwach rötliche

Feststoff ist nur wenig in HF löslich und zerfließt augenblicklich bei Luftzutritt. Als Ursache für die Farbe können Verunreinigungen durch Eisenfluoride ausgeschlossen werden. Möglicherweise ist sie auf Charge-Transfer-Übergänge im Festkörper zurückzuführen.

Eingegangen am 27. Dezember 1989 [Z 3699]

- [1] R. Minkwitz, R. Naß, *Z. Naturforsch.* **B43** (1988) 1478.
- [2] A. Johansson, P. A. Kollman, J. F. Liebman, S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3750.
- [3] D. Christen, R. Minkwitz, R. Naß, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7020.
- [4] K. O. Christe, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2224.
- [5] E. H. Appelman, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 113.
- [6] J. H. Holloway, *J. Fluorine Chem.* **33** (1986) 149.
- [7] R. Minkwitz, A. Werner, *Z. Naturforsch.* **B43** (1988) 403.
- [8] R. Minkwitz, A. Werner, *J. Fluorine Chem.* **39** (1988) 141.
- [9] R. Minkwitz, G. Nowicki, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **573** (1989) 185.
- [10] R. Minkwitz, G. Nowicki, *Z. Naturforsch.* **B44** (1989) 1343.
- [11] J. A. Goleb, H. H. Claassen, M. H. Studier, E. H. Appelman, *Spectrochim. Acta Part A* **28** (1972) 65.
- [12] M. H. Studier, E. H. Appelman, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2349.
- [13] NMR-Daten von reiner HOF: $\delta(^{19}\text{F}) = 402$ (F_2 als externer Standard); $\delta(^1\text{H}) = -16$ (CH_4 als externer Standard); positive Vorzeichen entsprechen hier einer Hochfeldverschiebung: J. C. Hindman, A. Svirnichas, E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 4542.
- [14] H. Siebert: *Anwendungen in der Schwingungsspektroskopie*, Springer, Berlin 1966, S. 21.
- [15] M. Brownstein, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 9.
- [16] K. O. Christe, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2212.
- [17] K. O. Christe, W. W. Wilson, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2578.

Synergetische Destabilisierung durch geminale Estergruppen**

Von Sergej Verevkin, Barbara Dogan, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt*

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Stabilisierung durch synergetische Wechselwirkung geminaler Donorsubstituenten an einem gesättigten Kohlenstoffatom, z. B. Alkoxygruppen in Acetalen, und ihre Auswirkung sind seit langem qualitativ als „anomereffekt“

[*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dr. B. Dogan, Dr. H.-D. Beckhaus
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dr. S. Verevkin
Kuibyshev Politechnisches Institut, Kuibyshev (UdSSR)

[**] Geminale Substituenteneffekte, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. S. V. dankt Prof. Alexandr M. Rozhnov (Kuibyshev) für besondere Förderung und dem DAAD für ein Austauschstipendium. – 2. Mitteilung: [2].

bekannt^[11]. Diese anomere Stabilisierung und ihre Strukturabhängigkeit wurde von uns kürzlich quantitativ bestimmt^[12]. Geminale Nitrogruppen an einem gesättigten C-Atom führen dagegen zu einer Destabilisierung^[13a]. Resultate von ab-initio-MO-Rechnungen^[13b, c] und anderen theoretischen Methoden^[13d, e] weisen auf analoge Effekte bei anderen Acceptorgruppen hin. An den synthetisch wichtigen Malonestern **1a–c** und dem Methantricarbonsäureester **2** haben wir nun untersucht, ob geminale Estergruppen auch synergetisch destabilisierend wirken.

Trotz der vielseitigen Verwendung von Malonestern sind uns keine Messungen ihrer Standardbildungsenthalpien bekannt^[14]. Sie wurden für **1a–c**, **2** und die Vergleichsverbindungen 2-Methylbuttersäureethylester **3** und Pivalinsäureethylester **4** aus den Verbrennungsenthalpien $\Delta H_f^\circ(1)$ und den Verdampfungsenthalpien ΔH_v ^[13a] erhalten (Tabelle 1).

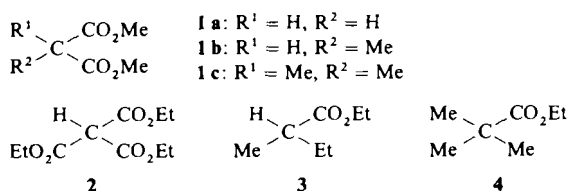


Tabelle 1. Verbrennungsenthalpien $\Delta H_f^\circ(1)$, Verdampfungsenthalpien ΔH_v und Standardbildungsenthalpien ΔH_f° von **1a–c** und **2–4** [kcal mol⁻¹][a].

	$\Delta H_f^\circ(1)$	ΔH_v	$\Delta H_f^\circ(1)$	$\Delta H_f^\circ(1)$
1a	-552.38 ± 0.15	14.78 ± 0.19	-191.13 ± 0.15	-176.35 ± 0.24
1b	-708.38 ± 0.13	13.81 ± 0.17	-197.50 ± 0.13	-183.69 ± 0.21
1c	-863.08 ± 0.10	13.31 ± 0.19	-205.17 ± 0.10	-191.86 ± 0.19
2	-1187.73 ± 0.20	18.93 ± 0.17	-299.30 ± 0.20	-280.37 ± 0.26
3	-1002.62 ± 0.33	10.59 ± 0.07	-133.94 ± 0.33	123.35 ± 0.34[b]
4	-1001.08 ± 0.25	9.86 ± 0.03[4]	-135.48 ± 0.25	-125.62 ± 0.26[c]

[a] Standardabweichung vom Mittelwert aus jeweils 5–8 Messungen. [b] Literaturwert [4]: -124.86 ± 2.02. [c] Literaturwert [4]: -128.10 ± 2.00.

Zur Ermittlung der Extrastabilisierung oder -destabilisierung wurde auch hier das auf Gruppeninkrementen beruhende Verfahren, das für anomer stabilisierte Acetale^[2] entwickelt wurde, verwendet und nicht das sonst übliche der isodesmischen Reaktionen. Ein möglicher Einfluß unterschiedlicher Alkylverzweigung am zentralen C-Atom kann anhand der verschiedenen substituierten Malonsäurediester **1a–c** ermittelt werden.

Mit den bekannten Inkrementen für Alkane, $\Delta H_{\text{alkyl}}^{\text{[5]}}$, konnten aus den bekannten $\Delta H_f^\circ(g)$ -Werten von Monocarbonsäureestern^[6] Inkremente für die Carboxygruppe, $\Delta H_f^\circ(g)$ CO₂[2 C], und den O-gebundenen Kohlenstoff, $\Delta H_f^\circ(g)$ CH₃[CO₂], CH₂[CO₂, C], sowie für die estertragenden Alkylgruppen, $\Delta H_{\text{ester}}^{\text{[6]}}$ CH₃[CO₂], CH₂[CO₂, C], CH[CO₂, 2 C], C[CO₂, 3 C], berechnet werden (Tabelle 2). Aus den neuen thermochemischen Daten für die Malonsäurediester **1a–c** (siehe Tabelle 1) wurden die Inkremente für Alkylgruppen mit zwei Estergruppen als Nachbarn, $\Delta H_{\text{diester}}^{\text{[5]}}$, ermittelt und aus den Daten für **2** das Inkrement für CH mit drei Estergruppen als Nachbarn, $\Delta H_{\text{triester}}^{\text{[5]}}$ (Tabelle 2). Bei Einführung eines Estersubstituenten anstelle einer Alkylgruppe ändern sich die Inkremente kaum; die Destabilisierungsenergie $\Delta H_{\text{ester}} - \Delta H_{\text{alkyl}}$ liegt zwischen 0.2 und 0.7 kcal mol⁻¹ (Tabelle 3). Eine zweite Estergruppe ruft jedoch eine signifikante Destabilisierung hervor: Die Destabilisierungsenergie $\Delta H_{\text{diester}} - \Delta H_{\text{ester}}$ beträgt 2.6 bis 3.2 kcal mol⁻¹. Die entsprechende Destabilisierung durch die dritte

Estergruppe ($\Delta H_{\text{triester}} - \Delta H_{\text{diester}}$) ist mit 6.6 kcal mol⁻¹ beachtlich. Die Extrastabilisierung $\Delta \Delta H_{\text{gem.}} = \Delta H_{\text{diester}} - 2 \Delta H_{\text{ester}} + \Delta H_{\text{alkyl}}$ und $\Delta \Delta H_{\text{gem., gem.}} = \Delta H_{\text{triester}} - 2 \Delta H_{\text{diester}} + \Delta H_{\text{ester}}$, d.h. die jeweils über die additive Destabilisierungsenergie hinausgehende Energie, beträgt bei den Malonsäurediestern 1.9 bis 2.8 und beim Tricarbonsäureester 3.5 kcal mol⁻¹.

Tabelle 2. Bildungsenthalpie-Inkremente [kcal mol⁻¹] für reine Alkylgruppen (ΔH_{alkyl}) und Alkylgruppen, die mit einer (ΔH_{ester}), zwei ($\Delta H_{\text{diester}}$) oder drei ($\Delta H_{\text{triester}}$)[a] Estergruppen substituiert sind.

ΔH_{alkyl} [5]	ΔH_{ester} [b]	$\Delta H_{\text{diester}}$ [c]	$\Delta H_{\text{triester}}$ [d]
CH ₃ [c]	-10.05	[CO ₂] ≡ -10.05	-
CH ₂ [2 C]	-5.13	[CO ₂ , C] -4.74	[2 CO ₂] -1.57
CH [3 C]	-2.16	[CO ₂ , 2 C] -1.92	[2 CO ₂ , C] +1.14
C [4 C]	-0.30	[CO ₂ , 3 C] +0.40	[2 CO ₂ , 2 C] +3.02
			[3 CO ₂ , C] +7.74

[a] Nachbaratome in eckigen Klammern. [b] Aus Monocarbonsäureestern [6] mit CO₂[2 C] -77.34, CH₃[CO₂] -10.05 und CH₂[CO₂, C] -8.80. [c] Aus den Malonsäurediestern **1a–c** (Tabelle 1). [d] Aus dem Tricarbonsäureester **2** (Tabelle 1).

Tabelle 3. Destabilisierung von geminalen Di- und Tricarbonsäureestern aus der Differenz von Gruppeninkrementen der Tabelle 2 [kcal mol⁻¹].

	ΔH_{ester} [a] - ΔH_{alkyl} [d]	$\Delta H_{\text{diester}}$ [b] - ΔH_{ester} [a]	$\Delta H_{\text{triester}}$ [c] - $\Delta H_{\text{diester}}$ [b]	$\Delta \Delta H_{\text{gem.}}$ [e]	$\Delta \Delta H_{\text{gem., gem.}}$ [f]
CH ₂ [x CO ₂ , (2-x)C]	+0.39	+3.17	-	+2.78	-
CH[x CO ₂ , (3-x)C]	+0.24	+3.06	+6.60	+2.82	+3.54
C[x CO ₂ , (4-x)C]	+0.70	+2.62	-	+1.92	-

[a] x = 1. [b] x = 2. [c] x = 3. [d] x = 0. [e] ($\Delta H_{\text{diester}} - \Delta H_{\text{ester}}$) - ($\Delta H_{\text{ester}} - \Delta H_{\text{alkyl}}$). [f] ($\Delta H_{\text{triester}} - \Delta H_{\text{diester}}$) - ($\Delta H_{\text{diester}} - \Delta H_{\text{ester}}$).

Der klassische anomere Effekt wird durch Alkylgruppen am zentralen Kohlenstoffatom verstärkt^[2]. Die analoge Abhängigkeit des „inversen anomeren Effektes“ vom Substitutionsgrad fällt bei den Malonestern sehr gering aus.

Die Bestätigung der vermuteten inversen anomeren Destabilisierung bei **1** und **2** deutet darauf hin, daß es sich tatsächlich um ein allgemein gültiges Konzept handelt. Wir werden das Ausmaß geminaler Effekte und ihre Abhängigkeit von der Struktur für weitere Substituenten bestimmen.

Bei der Diskussion der CH-Acidität von Malonestern und anderen geminal substituierten Verbindungen wird man künftig nicht allein die Stabilisierung des Anions betrachten, sondern auch die Destabilisierung des Grundzustandes als Beitrag zur Acidität in Rechnung stellen müssen.

Eingegangen am 18. Januar 1990 [Z 3745]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 108-59-8; **1b**, 609-02-9; **1c**, 6065-54-9; **2**, 6279-86-3; **3**, 7452-79-1; **4**, 3938-95-2.

- [1] A. J. Kirby: *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983, zit. Lit.
- [2] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, S. Verevkin, J. Hädrich, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* 102 (1990) 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 320.
- [3] a) K. Fritzsche, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta*, im Druck; b) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley, New York 1986, S. 356; c) G. Leroy, *Adv. Quantum Chem.* 17 (1985) 6393; d) N. S. Zefirov, N. M. Sergeev, D. I. Makhon'kov, L. Ya. D'yachkova, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 13 (1977) 1; e) N. D. Epiotis, *New J. Chem.* 12 (1988) 231.

- [4] a) J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby: *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London 1986; b) J. D. Cox, G. Pilcher: *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970.
- [5] P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. P. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2377.
- [6] Die $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ -Werte folgender Monocarbonsäureester gingen in die Berechnung der Gruppeninkremente $\Delta H_{\text{f,gr}}^\circ$ (Tabelle 2) ein: Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Propionsäureethylester, *n*-Valeriansäuremethylester, *n*-Valeriansäureethylester, *n*-Valeriansäurepropylester, 2-Methylbuttersäureethylester (Tabelle 1), Pivalinsäuremethylester, Pivalinsäureethylester (Tabelle 1), Capronsäuremethylester, Oenanthsäuremethylester, Caprylsäuremethylester, Pelargonsäuremethylester, Caprinsäuremethylester ([4a] und eigene Messungen).

Elektrochemische Festkörperuntersuchungen an oligomeren *p*-Phenylenen als Modellverbindungen für leitfähige Polymere**

Von Klaus Meerholz und Jürgen Heinze*

Über die Ursachen des auffälligen Stromplateaus in den Cyclovoltammogrammen leitfähiger Polymere wird seit einiger Zeit intensiv diskutiert. Einerseits werden als Ursache kapazitive Aufladungen im Sinne eines molekularen Kondensators angenommen^[1–3], andererseits mehren sich eindeutige Hinweise darauf, daß Kapazitätseffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen und daß der Plateaustrom größtenteils auf Faradaysche Redoxprozesse zurückzuführen ist^[4–7].

Unsere voltammetrische Untersuchung löslicher Oligomere definierter Struktur aus der Reihe der *p*-Phenylenvinylene und der *p*-Phenylene^[8,9] hat gezeigt, daß mit steigender Kettenlänge die Zahl möglicher Redoxzustände zunimmt und der energetische Abstand zwischen der niedrigsten und der höchsten Redoxstufe sich vergrößert.

Wir haben nun erstmalig das Redoxverhalten definierter Oligomere aus der *p*-Phenyl-Serie im festen Zustand voltammetrisch untersucht. Zu Vergleichszwecken zeigt Abbildung 1a ein typisches Cyclovoltammogramm für die Reduktion von *p*-Quaterphenyl in Lösung^[9]. Das System wird offensichtlich in zwei getrennten Redoxschritten bei -2.28 und -2.45 V reversibel zum Dianion reduziert. Überraschenderweise beobachtet man im Festkörperexperiment (Abb. 1b) unabhängig von der gewählten Vorschubgeschwindigkeit nur je eine kathodische und eine anodische Welle bei -2.54 bzw. -2.25 V, die beide der Übertragung von zwei Elektronen pro Quaterphenyl-Molekül entsprechen (siehe Experimentelles).

Nach unserer Auffassung sind die unterschiedlichen Redoxübergänge in den beiden Voltammogrammen (Abb. 1a, 1b) eng mit den strukturellen Eigenschaften von Quaterphenyl in Lösung und im Festkörper verknüpft. In Lösung können sich die Phenylringe frei um die sie verknüpfenden Bindungen drehen und so auch die Konformation mit der besten Konjugation zwischen den Phenyleneinheiten einnehmen, die für den Redoxprozeß optimal ist. Im Festkörper dagegen wird diese freie Drehbarkeit durch intermolekulare Wechselwirkungen stark behindert. Die Moleküle liegen in einer verdrehten Konformation mit einer geringeren Kon-

jugation als prinzipiell möglich vor. Daher findet die erste Reduktion im Festkörper bei einem negativeren Potential als in Lösung statt. Im monoionischen Zustand stabilisieren sich die Moleküle, indem sie von der verdrehten benzoiden in eine partiell eingeebnete chinoid ähnliche Struktur mit einer besseren Konjugation zwischen den Ringen übergehen. Ähnliche Strukturänderungen sind bei substituierten 5,6-Dihydrobenzo[*c*]cinnolinen in Lösung^[10] und bei Tetrathiafulvalen in einer Nafion-Matrix^[11,12] festgestellt worden. Als Folge dieser Strukturänderung auf der Monoanionstufe verschiebt sich das Redoxpotential für die Dianionbildung zu positiveren Potentialen, und es resultiert ein formaler Zweielektronentransfer. Auf der Dianionstufe schließt sich eine weitere stabilisierende Strukturänderung an. Bei der Oxidation, die aufgrund der eingetretenen Stabilisierung bei positiveren Potentialen als die Reduktion erfolgt, beobachtet man wiederum einen formalen Zweielektronentransfer, der nun auf die Relaxation des Systems in die verdrehte Ausgangsstruktur zurückzuführen ist.

In einem weiteren Festkörperexperiment haben wir die elektrochemische Reduktion von *p*-Sexiphenyl voltammetrisch untersucht (Abb. 1c). In beiden Vorschubrichtungen

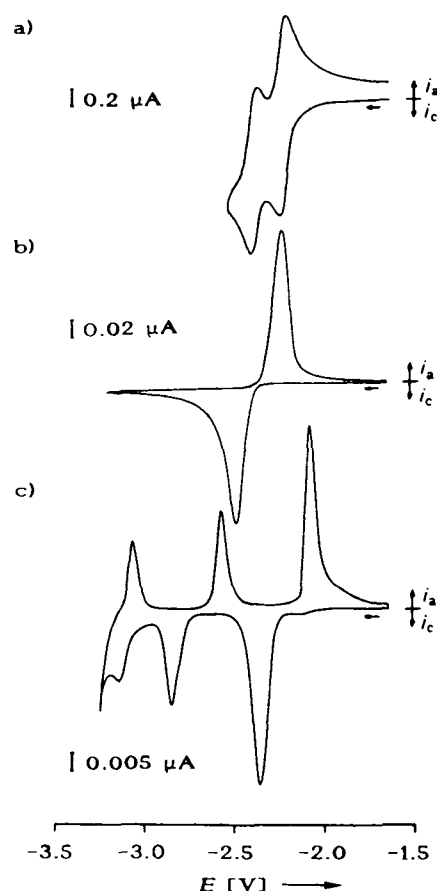


Abb. 1. Cyclovoltammogramme in $\text{Me}_2\text{NH}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBr}$ von a) *p*-Quaterphenyl (gesättigte Lösung), $T = -10^\circ\text{C}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, b) *p*-Quaterphenyl (dünne Schicht auf Pt), $T = -75^\circ\text{C}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, c) *p*-Sexiphenyl (dünne Schicht auf Pt), $T = -75^\circ\text{C}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; Potentiale mit $\text{Cp}_2\text{Co}^\oplus/\text{Cp}_2\text{Co}$ vs. Ag/AgCl kalibriert.

treten drei Wellen auf, zwischen denen der Strom nahezu auf Null sinkt. Die Coulometrie ergibt für die erste Welle die Übertragung von zwei Elektronen und für die zweite und dritte Welle die von jeweils einem Elektron (Tabelle 1 b–d). *p*-Sexiphenyl kann demnach reversibel zum Tetraanion aufgeladen werden. Dieser Befund ist in Einklang mit der Regel,

[*] Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. K. Meerholz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG (Chemikalienspende) gefördert.