

93. O. Schmitz-Dumont und E. Motzkus: Über die inneren Komplexsalze der Di-indyl- und Di-pyrryl-methene, I.: Die Konstitution der Kunzschen Di-indyl-methen-Kupferverbindung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 7. Februar 1928.)

Durch die synthetischen Untersuchungen von H. Fischer ist die organische Komponente des Blutfarbstoffes weitgehend aufgeklärt worden. Für das Gerüst des Blutfarbstoffes kommt von den aufgestellten Formeln nur noch die von W. Küster zuerst vorgeschlagene Formulierung I in Betracht, die auch H. Fischer neuerdings bevorzugt. Nur das Küstersche Formelbild vermag den Blutfarbstoff als inneres Komplexsalz zu charakterisieren. Die von H. Fischer früher aufgestellte Formel, die mit allen Abbaureaktionen und mit den Porphyrin-Synthesen im Einklang steht, stellt aber nicht den Typus eines inneren Komplexsalzes dar¹⁾. Alle Eigenschaften des Blutfarbstoffes sprechen dafür, daß die Metallkomponente innerkomplex gebunden ist. Der exakte Beweis liegt allerdings noch nicht vor. Er wäre erbracht, wenn es gelänge, 1. den Nachweis zu bringen, daß die Porphyrine, der Zahl der Stickstoffatome entsprechend, vier Koordinationsstellen besetzen können, 2. zu beweisen, daß bei Eintritt eines Metalles in das Porphin-Gerüst Wasserstoffatome der Imidgruppen ersetzt werden.

Bis vor kurzem wurde nicht daran gezweifelt, daß im Hämochromogen das Eisenatom an Stelle von 2 Pyrrol-Wasserstoffatomen steht, und daß bei Einführung von Metallen in ein Porphyrin durch Umsatz mit Metallsalzen eine Substitution von Wasserstoff durch Metall stattfindet.

In neuerer Zeit vertritt aber K. Kunz²⁾ die gegenteilige Ansicht, daß im Blutfarbstoff wie im Chlorophyll das Metall rein additiv gebunden ist. Damit wäre der Blutfarbstoff kein inneres Komplexsalz.

Kunz begründet seine Anschauung mit den Ergebnissen von Modellversuchen an Indigo und verwandten Indol-Verbindungen. Er stellte fest, daß Indigo mit metallischem Kupfer ohne Wasserstoff-Entbindung eine Kupfer-Verbindung liefert. Diese Tatsache brachte ihn zu der Annahme, daß eine rein additive Bindung des Metalles stattfindet. Zu dem gleichen Kupfer-Indigo führte der Umsatz von Kupferacetat mit Indigo, bei dem Essigsäure in Freiheit gesetzt wird, was an und für sich für eine Substitutionsreaktion sprechen würde. Danach bietet ein Umsatz von Indigo und ähnlichen Verbindungen (Di-indyl-methenen, Di-pyrryl-methenen, Porphyrinen) mit Schwermetallacetaten keine Garantie dafür, daß ein substituierender Eintritt des Metalles erfolgt. Die Tragweite dieser Folgerung ist ohne weiteres einleuchtend; vor allem wird hierdurch die innerkomplexe Natur der von H. Fischer dargestellten Schwermetallsalze von Di-pyrryl-methenen und Porphyrinen in Frage gestellt. Auf eine nähere Diskussion der Kunzschen Arbeiten soll verzichtet werden, zumal dies von seiten R. Kuhns³⁾ kürzlich geschehen ist.

Um einen exakten Beweis zu liefern, ob die Theorie der rein additiven Metallbindung richtig ist, erscheint es am einfachsten, die in Frage kommenden Metallverbindungen durch doppelten Umsatz der Kaliumverbindungen, deren Natur als Substitutionsprodukt vorher erwiesen sein muß, mit einem Metall-

¹⁾ d. h. Fixierung des Metalles innerhalb eines spannungs-freien, heterocyclischen Nebervalenz-Ringes.

²⁾ B. 58, 1860, 1868 [1925].

³⁾ B. 61, 118 [1928]

salz darzustellen. Tritt das Metall an Stelle des Kaliums, und ist das Reaktionsprodukt mit dem nach Kunz dargestellten identisch, so kann nicht mehr daran gezweifelt werden, daß es sich um eine salzartige Verbindung des Metalles handelt.

Wir wandten uns zunächst der Kupferverbindung des Bis- $[\alpha$ -methyl- β -indyl]-methens zu⁴⁾, der Kunz die Formel II zuschreibt. Sie entsteht aus dem Methen durch Einwirkung von Kupferacetat in Pyridin-Lösung. Hier konnte am schnellsten eine Klärung der Verhältnisse erwartet werden, da Kunz selbst festgestellt hatte, daß diese Indol-Verbindung mit Kalium unter Wasserstoff-Entwicklung reagiert. Er konnte allerdings die Kaliumverbindung nicht isolieren. Wir stellten diese in flüssigem Ammoniak aus dem Methen und metallischem Kalium her. Das Methen, welches in flüssigem Ammoniak sehr schwer löslich ist, geht, mit Kalium zur Reaktion gebracht, unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung mit orangeroter Farbe in Lösung. Beim Verdunsten der vom Ungelösten abfiltrierten Lösung hinterbleibt eine orangerote, krystalline Masse mit bläulichem Oberflächenglanz, die durch Umfällen aus Pyridin gereinigt werden kann.

Wird die Kupferverbindung des Methens auch als Substitutionsprodukt aufgefaßt, so fällt es sofort auf, daß ein Kupferatom nur ein einziges Wasserstoffatom ersetzt hat. Demgemäß läge das Kupfer in der einwertigen Stufe vor, und wir hätten es hier mit einem Cuprosalz zu tun, obwohl dieses aus Cupriacetat dargestellt werden kann. Dieser scheinbare Widerspruch kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Cuprerverbindung nicht beständig ist, sondern unter Bildung der Cuproverbindung spontan zerfällt. Wenn dies richtig ist, muß sich die Kupferverbindung sowohl aus einem Cuprosalz als auch aus einem Cuprisalz durch Umsatz mit der Kaliumverbindung gewinnen lassen. Diese Erwartung hat sich bestätigt.

Von Cuprosalzen erwiesen sich das Jodid und Bromid für die Reaktion geeignet. Wird eine Lösung des Kaliumsalzes in Pyridin mit einer ebensolchen Lösung eines der genannten Cuprohalogenide versetzt, so scheidet sich momentan die Kupferverbindung als braunvioletter Niederschlag mit grünem Oberflächenglanz ab. Das gleiche Produkt wird bei dem Umsatz von Cuprojodid mit der Kaliumverbindung in flüssigem Ammoniak erhalten, worin die Kupferverbindung sehr schwer löslich ist. Dieses Darstellungs-Verfahren besitzt vor dem anderen den Vorzug, da die Kaliumverbindung, welche äußerst luftempfindlich ist, nicht in fester Form isoliert werden muß.

Andererseits konnte die Kupferverbindung auch durch Umsatz der Kaliumverbindung mit einem Cuprisalz, nämlich mit Tetrammin-cuprinitrat erhalten werden. Hierbei entstand ein kupfer-freies Umwandlungsprodukt des Methens, dessen Gewicht etwa die Hälfte der angewandten Menge Methen betrug. Wahrscheinlich muß in diesem ein Oxydationsprodukt der Indol-Base erblickt werden, das beim spontanen Zerfall der unbeständigen Cuprerverbindung entsteht.

Ausschlaggebend für die Natur der erhaltenen Kupferverbindung ist die Tatsache, daß sich aus ihr das Methen quantitativ in reiner Form regenerieren läßt. Die Regeneration wurde auf zwei verschiedene Weisen ausgeführt. Einmal wurde die Verbindung durch längere Behandlung mit

⁴⁾ B. 58, 1867 [1925]. — Von Kunz wird das Methen als [2-Methyl-indyl]-[2'-methyl-indolyden]-methan bezeichnet.

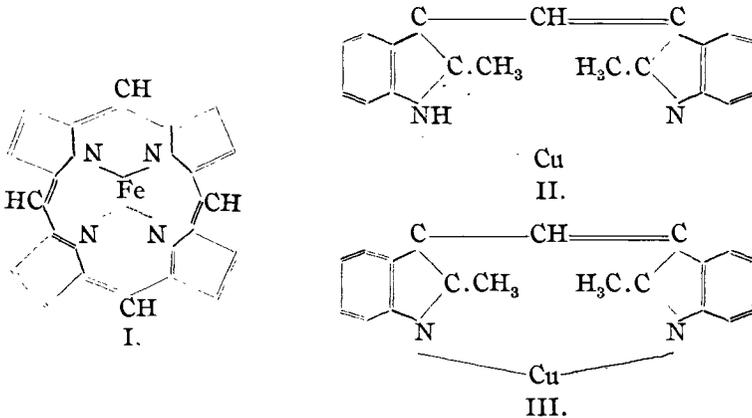
konz. Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und aus der Lösung mittels verd. Ammoniaks die Base ausgefällt. Nach dieser Methode wurden 99.5% der berechneten Menge an Methen isoliert. Das andere Mal wurde die Kupferverbindung, in Pyridin suspendiert, mit wäßrigem Kaliumcyanid behandelt, wobei sofortige Zersetzung unter teilweiser Abscheidung der Indol-Base eintrat. Die Abscheidung wurde durch Zusatz von Wasser vervollständigt. Auf diese Weise konnten 94.4% der theoretischen Menge Methen isoliert werden. Die etwas geringere Ausbeute erklärt sich daraus, daß die Fällung aus der Pyridin-Lösung mit Wasser nicht quantitativ ist.

Weiter konnte analytisch nachgewiesen werden, daß sowohl die aus Cuprojodid als auch die aus Tetrammin-cuprinitrat dargestellte Kupferverbindung das Kupfer in einwertiger Form enthält. Dieser Nachweis wurde so geführt, daß die Substanz mit verd. Salzsäure in einer Stickstoff-Atmosphäre kurze Zeit erhitzt (Zersetzung unter Bildung von Cuprochlorid) und darauf ammoniakalisch gemacht wurde. Die unter Stickstoff filtrierte Flüssigkeit war vollkommen farblos, enthielt also keine Cupri-Ionen. Beim Schütteln an der Luft trat sofortige Blaufärbung ein. Es war also Oxydation zur Cupri-Stufe erfolgt.

Cu-Verb.	Farbe des Rohprod.	Farbe der zerriebenen Sbst.	Diese Reaktionen wurden mit der fein verriebenen Sbst. ausgeführt			
			Löslichkeit in Pyridin	konz. Schwefelsäure	konz. Ameisensäure	KCN in Pyridin
I	blauviolett	braunrot violettstichig	sehr schwer löslich mit gelber Farbe	orangerote Lösung; in dünner Schicht gelb	braune Suspension; setzt sich nach einigen Tagen ab; überstehende Fl. orangefarben	sofortige Zersetzung; Abscheid. d. Methens
II	grün (Oberflächenfarbe)	"	"	"	braune Suspension; setzt sich nach einigen Stdn. ab ⁵⁾ ; überstehende Fl. orangefarben	"
III	violettbraun	"	"	"	wie bei I	"
IV	grünbraun	"	"	"	"	"
I	dargestellt nach Kunz					
II	dargestellt und Cuprojodid in Pyridin					
III	aus der " " " flüssigem NH ₃					
IV	K-Verb. des Methens } " Tetrammin-cuprinitrat in flüssigem NH ₃					

⁵⁾ Das rasche Absetzen der Suspension wird durch die Anwesenheit von KJ in Spuren verursacht.

Die nach unserer Methode dargestellte Kupferverbindung ist vollkommen identisch mit dem nach Kunz erhaltenen Produkt. Nur die Farbe des letzteren ist etwas verschieden, was durch andere Korngröße bedingt wird. Werden die Verbindungen fein zerrieben, so fallen auch die Farbunterschiede fort. Daß auch die nach Kunz erhaltene Kupferverbindung das Metall in der einwertigen Stufe enthält, konnte analytisch einwandfrei festgestellt werden. Die Eigenschaften der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Kupferverbindungen sind einander in der Tabelle auf S. 582 gegenübergestellt.



Wir glauben, hiermit einwandfrei bewiesen zu haben, daß bei der Einwirkung von Kupferacetat auf Bis- $[\alpha$ -methyl- β -indyl]-methen in Pyridin-Lösung ein echtes Kupfersalz entsteht, das die Metallkomponente in der einwertigen Valenzstufe enthält. Die Kupferverbindung kann als inneres Komplexsalz aufgefaßt werden, indem das Kupfer innerhalb eines acht-gliedrigen Nebenvalenz-Ringes fixiert ist (III). Damit erscheint auch die rein additive Natur der übrigen, von Kunz dargestellten Metallverbindungen in Frage gestellt. Wir sind damit beschäftigt, die anderen Kunzschen Metallverbindungen zu untersuchen.

Beschreibung der Versuche.

1. Methodisches über die Umsetzungen in flüssigem Ammoniak.

Da die gesamte Arbeits-Technik ausführlich in einer anderen Arbeit beschrieben werden soll, sei hier nur das Prinzip der Methode erläutert.

Der wesentlichste Teil der Reaktions-Apparatur besteht aus zwei röhrenförmigen Glasgefäßen, die durch ein mit Asbest-Filter versehenes Rohr verbunden sind. Der absolut trockne Apparat wird mit vollkommen sauerstoff-freiem und trockenem Stickstoff gefüllt, worauf in den einen Schenkel das Methen und die berechnete Menge oxyd-freies, umgeschmolzenes, filtriertes Kalium gebracht wird; in den andren Schenkel wird das Kupfersalz eingetragen. Diese Manipulationen werden bei ununterbrochenem Stickstoff-Strom ausgeführt. Hierauf werden die Schenkel zugeschmolzen. Das eine Gefäß trägt einen Glashahn, der durch eine Bleirohr-Leitung mit einer Ammoniak-Bombe verbunden ist, in die vor dem Füllen metallisches Natrium eingetragen wurde, womit eine Garantie für völlig trocknes Ammoniak gegeben ist. In die Rohrleitung ist ein Quecksilberdruck-Manometer eingeschaltet, das mit einem ins Freie mündenden Hahn zum Ablassen von Ammoniak ausgestattet ist. Nunmehr wird der Reaktionsapparat mit dem vollen Druck der Bombe belastet, der jedoch wieder durch den Manometer-Hahn abgelassen wird.

Dieser Prozeß wird öfters wiederholt, um den in der Apparatur befindlichen Stickstoff möglichst zu verdrängen. Schließlich wird bei vollem Druck Ammoniak in beiden Gefäßen durch Kühlung kondensiert. Ist dies in genügendem Maße erreicht, so werden das Bomben-Ventil und der Glashahn der Reaktions-Apparatur geschlossen und die Kühlung entfernt. Die zur Anwendung gelangenden Kupfersalze lösen sich rückstandslos auf, und das Methen geht unter heftiger Gasentwicklung in Lösung. Ist dies geschehen, so wird durch sinngemäßes Neigen der Apparatur die Kaliumsalz-Lösung des Methens durch das Asbest-Filter mit der Lösung des Kupfersalzes vereinigt. Nach vollzogener Reaktion wird die Flüssigkeit durch das Filter abgossen. Über dem Reaktionsprodukt wird nun durch Kühlung des betreffenden Gefäßes Ammoniak kondensiert, das wiederum abfiltriert wird. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens wird das Reaktionsprodukt gut ausgewaschen. Ist dieser Prozeß beendet, so wird durch vorsichtiges Öffnen des Glashahnes und des Manometer-Hahnes das Ammoniak abgelassen. Nachdem der Apparat von flüssigem Ammoniak befreit ist, wird der Schenkel, in dem sich das Reaktionsprodukt befindet, geöffnet, worauf sofort gereinigter Stickstoff durch die Apparatur geleitet wird, um möglichst alles Ammoniakgas zu verdrängen. Die Weiterbehandlung der Reaktionsprodukte ist jeweils bei den betreffenden Versuchen angegeben.

Kaliumverbindung des Bis- $[\alpha$ -methyl- β -indyl]-methens.

Die Kaliumverbindung wurde, wie beschrieben, unter Anwendung eines Überschusses an Methen dargestellt. Das Reaktionsprodukt bildete eine orangefarbene, kristalline Masse mit bläulichem Oberflächenglanz. Es ist überaus luft-empfindlich. Durch Auflösen in Pyridin und Fällen mit Benzol konnte die Substanz gereinigt werden. Hierdurch wird die Kaliumverbindung von den geringen Mengen des durch die Wasserstoff-Entwicklung reduzierten Methens befreit. Die Reinigung muß in Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt werden.

Zur Analyse wurde die Verbindung zunächst mit verd. Schwefelsäure erwärmt, wodurch sofortige Zersetzung unter Bildung von Kaliumsulfat und dem Sulfat des Methens erfolgte. Mittels Ammoniaks wurde die unlösliche Indol-Base gefällt. In dem Filtrat davon konnte das Kalium als Sulfat bestimmt werden.

0.1115 g Sbst.: 0.0310 g K_2SO_4 . — $C_{19}H_{15}N_2K$. Ber. K 12.60. Gef. K 12.48.

Einwirkung von Cuprojodid auf die Kaliumverbindung des Bis- $[\alpha$ -methyl- β -indyl]-methens in flüssigem Ammoniak: $C_{19}H_{15}N_2Cu$.

Wie beschrieben, wurde aus 2.8 g Methen (1.4 Mol.) und 0.29 g Kalium (1 Mol.) das Kaliumsalz dargestellt, dessen Lösung zu der farblosen Lösung von 1.4 g Cuprojodid⁶⁾ (1 Mol.) gegeben wurde. Es entstand momentan ein violettbrauner Niederschlag, der mit flüssigem Ammoniak gründlich ausgewaschen wurde. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks wurde die Kupferverbindung einige Zeit im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt. Ausbeute 2 g = 81% d. Th. Zur Reinigung wurde die Substanz in der Wärme mit Pyridin behandelt.

0.0807 g Sbst.: 0.0192 g CuO. — 9.739 mg Sbst.: 0.711 ccm N (24°, 757 mm).
 $C_{19}H_{15}N_2Cu$. Ber. Cu 18.99, N 8.37. Gef. Cu 19.01, N 8.36.

Regeneration von Bis- $[\alpha$ -methyl- β -indyl]-methen aus der Kupferverbindung.

1. Zersetzung mit konz. Ameisensäure: 0.1583 g Substanz wurden mit 10 ccm konz. Ameisensäure übergossen und im gut verschlossenen Gefäß

⁶⁾ Das verwendete Cuprojodid ist im Hochvakuum bei 300° in einer CO_2 -Atmosphäre getrocknet worden.

eine Woche stehen gelassen. Die zunächst entstandene, braune Suspension (in der Durchsicht rot, im auffallenden Licht grüner Schimmer) setzte sich nach 3 Tagen ab, die orangerote Lösung färbte sich immer intensiver, und ungelöst blieb schließlich eine geringe Menge eines braunen Niederschlages, von dem abfiltriert wurde. Er bestand wahrscheinlich aus Cuproformiat, das sich an der Luft intensiv grün färbte. In diesem Niederschlag ist fast sämtliches Kupfer (0.0259 g) der angewandten Kupferverbindung enthalten. Die ameisensaure Lösung wurde nach dem Verdünnen ammoniakalisch gemacht. Der orangegelbe Niederschlag wurde durch einen Porzellansinter-Tiegel filtriert und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.1280 g. Schmp. 232°; Misch-Schmp. mit dem Methen 232°.

Ber. Methen 81.3%. Gef. Methen 80.86%.

2. Zersetzung mit Kaliumcyanid: 0.1543 g der Kupferverbindung wurden mit einer Lösung von 0.14 g Kaliumcyanid in 10 ccm wasser-haltigem Pyridin übergossen. Es entstand sofort eine intensiv gelbe, trübe Lösung, aus der durch Zusatz der 10-fachen Menge Wasser die Indol-Base ausgefällt wurde. Durch Auflösen in konz. Ameisensäure⁷⁾ und Ausfällen mit Ammoniak wurde sie gereinigt. Es wurden 0.1191 g Methen vom Schmp. 232° erhalten.

Ber. Methen 81.3%. Gef. Methen 77.4%.

Nachweis der Cupro-Stufe in der Kupferverbindung.

Die Reaktion wurde in dem in Figur I abgebildeten Apparat vorgenommen. Nach Einbringung der Substanz in das Reagensglas A wurde durch gereinigten Stickstoff die Luft verdrängt. Darauf wurden mittels einer Pipette einige ccm verd. Salzsäure zu der Substanz fließen gelassen. Nach einigen Minuten wurde im Stickstoff-Strom zum Sieden erhitzt und darauf ammoniakalisch gemacht. Die Lösung wurde sofort nach Herunterschieben des Rohres B bis auf den Boden des Reagensglases durch den Stickstoff-Strom in die Filterhülse C gedrückt. Das völlig farblose Filtrat sammelte sich in dem Glas D. Mit Luft geschüttelt, färbte sich die Flüssigkeit tiefblau. In dieser Weise wurden die aus Cuprojodid, aus Tetrammin-cuprinitrat und aus Cupriacetat in Pyridin-Lösung (nach Kunz) dargestellten Kupferverbindungen untersucht mit dem Ergebnis, daß alle diese Substanzen das Kupfer in der einwertigen Form enthalten⁸⁾.

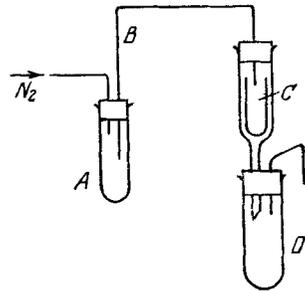


Fig. I.

Einwirkung von Tetrammin-cuprinitrat auf die Kaliumverbindung des Bis-[α -methyl- β -indyl]-methens in flüssigem Ammoniak.

Aus 3.45 g Methen (2.16 Mol.) und 0.45 g Kalium (2 Mol.) wurde die Kaliumverbindung dargestellt, deren Lösung mit 1.49 g Tetrammin-cupri-

⁷⁾ Hierbei blieb eine minimale Menge einer weißen Substanz ungelöst; es handelt sich wahrscheinlich um reduziertes Methen, durch das, wie bereits erwähnt, die Kaliumverbindung verunreinigt ist, wodurch es auch der Kupferverbindung in Spuren beigeengt ist.

⁸⁾ In einem besonderen Versuch konnte gezeigt werden, daß CuCl_2 durch das Methen in salzsaurer Lösung nicht zu Cuprochlorid reduziert wird.

nitrat (1 Mol.) zur Reaktion gebracht wurde. Es resultierte eine dunkelbraune, undurchsichtige Lösung, aus der sich allmählich ein violetter Niederschlag abschied. Nach 12 Stdn. wurde die tiefbraune Flüssigkeit abfiltriert und das Reaktionsprodukt gründlich mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen. Ausbeute 1.7 g = 88% d. Th. Die Substanz bildete eine schmutzig grünbraune, krystalline Masse, die, fein zerrieben, die gleiche Farbe wie die nach den anderen Methoden dargestellte Kupferverbindung besaß. Auch in chemischer Hinsicht konnten keine Unterschiede festgestellt werden (siehe Tabelle, S. 582). In analysenreinem Zustand wurde die Verbindung nach dieser Methode nicht erhalten.

—————

**94. Edward Masters und Archibald Edwin Goddard:
Apparat zur Bestimmung der Viscosität unter verschiedenen Bedingungen und Diskussion der Fehler, die durch Geschwindigkeitsänderungen der bewegten Flüssigkeit, durch die Oberflächenspannung und den durch die Luft bedingten Auftrieb entstehen.**

(Eingegangen am 10. Februar 1928.)

Im Verlauf von Arbeiten, die eine Bestimmung der Viscosität unter verschiedenen Bedingungen nötig machten, wurde der in Figur 1 abgebildete Apparat konstruiert und für vergleichende und absolute Messungen als zweckmäßig befunden.

Der Apparat (Fig. 1).

Eine vertikale Capillare von 0.02—0.03 cm Durchmesser und 20 cm Länge besitzt an ihrem unteren Ende eine Millimeter-Skala. Am oberen Ende ist eine Kugel A eingeschliffen, deren Volumen a und b genau bekannt ist. Die Kugel ist birnenförmig, um eine vollständige Entleerung zu erleichtern; ihre Größe hängt von der Menge der zur Bestimmung benutzten Flüssigkeit ab. In dieser Arbeit wurde eine kleine Kugel verwendet (von 3 ccm Inhalt), um zu zeigen, daß schon mit geringen Flüssigkeitsmengen gute Resultate erzielt werden können.

Für Flüssigkeiten von höherer Viscosität, wie z. B. Glycerin, Öle und Cellulose-Lösungen, kann auch eine größere Capillare verwendet werden. Die Einschnürungen bei a und b sind nötig, um ein zu rasches Ausfließen der Flüssigkeit zu verhindern.

Der Zweck der Einteilungen am unteren Ende der Capillare ist eine Bestimmung des Volumens der Flüssigkeit in der Kugel und in der Capillare.

Hierzu wird das Gefäß B so gewählt, daß die zur Verwendung gelangende Flüssigkeit nicht weiter als bis e reicht, so daß beim Füllen der Kugel das Volumen zwischen c und d abgelesen werden kann. Das untere Ende der Capillare darf nicht zu nahe an den Boden von B heranreichen, da sonst das Ausfließen der Flüssigkeit beeinträchtigt wird.

Sowohl das obere Ende der Kugel als auch das Gefäß B werden, wie aus der Figur ersichtlich, mit der Flasche P (Fig. 2) verbunden. C₂ und C₃ sind Dreiweghähne.