

Alkalische Verseifung des [1,2-Difluor-2-chlor-vinyl]-äthyl-äthers: 25 g des Vinyläthers wurden mit 31 g Kaliumhydroxyd und 10 ccm Alkohol versetzt, wobei sich die Mischung stark erwärmte und trübte. Nach 8stdg. Kochen unter Rückfluß wurde Wasser zugegeben und die organische Schicht abgetrennt. Durch wiederholte Destillation wurden 8.4 g (36.6 % d. Th.) Fluorchloressigsäure-orthoäthylester vom Sdp. 172–176°, n_D^{20} 1.4086, erhalten.

RICHARD MEIER und FRANZ BÖHLER

DIE EINWIRKUNG METALLORGANISCHER VERBINDUNGEN AUF TRIFLUORCHLORÄTHYLEN¹⁾

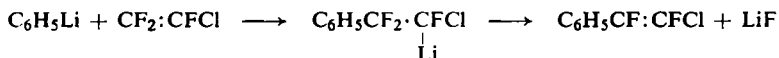
Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 19. Juli 1957)

Bei der Einwirkung von Phenyllithium auf Trifluorchloräthylen entsteht bei tiefer Temperatur über einen Anlagerungskomplex Difluorchlorstyrol. Dieses reagiert mit weiterem Phenyllithium zu Fluorchlorstilben und Difluorstilben, woraus sich mit Phenyllithium Triphenylchloräthylen und Triphenylfluoräthylen bilden. Die Reaktion gelingt nur mit reaktionsfähigen metallorganischen Verbindungen, denn bereits Grignard-Verbindungen ergeben nur mäßige Ausbeuten.

Leitet man in eine ätherische Phenyllithiumlösung Trifluorchloräthylen ein, so findet unter Erwärmung eine rasche Umsetzung statt. Es bildet sich dabei ein schwer trennbares Gemisch fluor- und chlorhaltiger Verbindungen, die aus der Primärverbindung durch Weiterreaktion mit Phenyllithium entstanden sind. Um einheitliche Produkte zu erhalten, arbeiteten wir deshalb bei tiefen Temperaturen.

Die bei -70° durch auskristallisiertes Phenyllithium stark getrübe Lösung wird nach Zugabe von einem Äquivalent Trifluorchloräthylen völlig klar. Erst beim Erwärmen auf Zimmertemperatur trübt sich die Lösung wieder durch Lithiumfluorid. Wir erklärten uns diese Erscheinung zunächst so, daß sich Phenyllithium an das Olefin angelagert hat und die dabei entstandene neue metallorganische Verbindung sehr viel leichter in Äther löslich ist. Erst beim Erwärmen spaltet sich dann Lithiumfluorid ab, und es bildet sich in sehr guter Ausbeute das Difluorchlorstyrol:



Bei der Oxydation mit Chromsäure bildete sich daraus Benzoesäure. Die Stellung der Halogenatome ergab sich aus den späteren Umsetzungen mit Phenyllithium.

Die Stabilität von halogenhaltigen Lithiumverbindungen ist allgemein bei tiefen Temperaturen sehr viel größer, denn nach Beobachtungen von H. GILMAN²⁾ läßt sich bei -70° das *o*-Lithiumfluorbenzol darstellen, das erst bei Zimmertemperatur unter

¹⁾ Vgl. auch Dtsch. Bundes-Pat. Anm. F 13857 IV d/120 der FARBERWERKE HOECHST (Erfinder: G. BIER und H. FRITZ) v. 30. I. 1954.

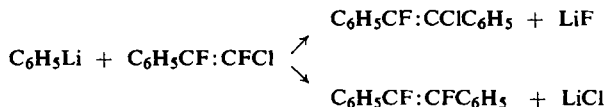
²⁾ H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. 77, 3919 [1955].

LiF-Abspaltung in Dehydrobenzol übergeht³⁾. Die Versuche, die Zwischenverbindung bei tiefer Temperatur mit Benzophenon abzufangen, ergaben jedoch nur das Styrol in guter Ausbeute neben der unveränderten Carbonylverbindung. Mit CO₂ konnte auch nur das Styrol und keine Carbonsäure gefaßt werden.

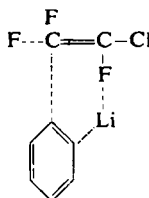
Setzt man Butyllithium bei tiefer Temperatur mit Trifluorchloräthylen um, so färbt sich die Lösung schwarz. Eine Lithiumverbindung läßt sich auch hier nicht nachweisen, im Gegenteil, mit Benzaldehyd konnte in sehr guter Ausbeute Phenylpentanol-(2) isoliert werden, das aus dem Aldehyd mit Butyllithium entstanden war. Mit Propionaldehyd, der als besonders reaktionsfähig gegenüber fluorhaltigen Lithiumverbindungen beschrieben ist, konnten wir nur den trimeren Propionaldehyd fassen.

Das Ergebnis dieser Versuche zwingt zu der Annahme, daß sich bei der tiefen Temperatur ein Komplex zwischen dem Olefin und der metallorganischen Verbindung gebildet hat. Durch die Annäherung des Lithiums an das Fluoratom wird sich wahrscheinlich ein Ringkomplex nebenstehender Struktur ausbilden.

Die Anlagerung von Phenyllithium an das Difluorchlorstyrol sollte zum asymmetrischen Diphenylfluorchloräthylen führen, denn bei den Reaktionen des Difluorchlorvinyläthers erwies sich die =CFCl-Gruppe als ganz besonders stabil. Aus dem bei -20 bis 0° erhaltenen Umsetzungsprodukt konnte eine feste Substanz isoliert werden, die zwar Fluor und Chlor in der erwarteten Menge enthielt, aber bei der Oxydation nahezu quantitativ Benzoesäure ergab. Benzophenon, das sich aus dem asymmetrischen Äthylen bilden müßte, konnte trotz sorgfältigen Suchens nicht festgestellt werden. Die Stilbenstruktur wurde dann weiterhin durch Reduktion zum Dibenzyl gesichert. Nach Abtrennen des festen Fluorchlorstilbens hinterblieb ein Öl, das vorwiegend Fluor enthielt. Bei sorgfältiger Destillation an einer Drehbandkolonne konnte eine Anfangsfraktion isoliert werden, deren Schmp. von 73–74° mit den Angaben von TH. F. McGRATH und R. LEVINE⁴⁾ für das Difluorstilben übereinstimmte. Eine quantitative Trennung der beiden Stilbenderivate ist uns nicht gelungen, da ihre Eigenschaften zu ähnlich sind. Aus den Werten der Elementaranalyse ließ sich jedoch berechnen, daß sie sich etwa im Verhältnis 1:1 gebildet hatten:



Dieses Ergebnis ist sehr überraschend. Wenn schon die =CFCl-Gruppe angegriffen wird, so ist eigentlich anzunehmen, daß sich in dieser das Chlor sehr viel schwerer als Anion abspalten läßt als das Fluor. Wahrscheinlich spielen jedoch hier nicht nur rein nucleophile Angriffe des Anions eine Rolle, sondern es sind Komplexbildungen des Metalls mit dem Halogen hierfür verantwortlich. Hier, wie auch in den folgenden Versuchen, ließen sich ebenfalls keine metallorganischen Zwischenverbindungen fassen. Da kein Grund für besondere Reaktionsträgheit der Verbindungen

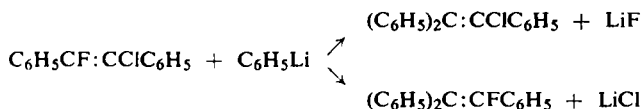


³⁾ G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. 89, 1334 [1956].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 4168 [1955].

dungen erkennbar ist, muß die Umsetzung wohl eher im Sinne einer Wurtz-Fittig-schen Synthese als im Sinne einer echten Addition formuliert werden.

Aus dem Fluorchlorstilben wurden mit Phenyllithium nebeneinander Fluortriphenyl-äthylen und Chlortriphenyläthylen erhalten, wobei das letztere mengenmäßig über-wog.



Eine Trennung der beiden Verbindungen in die analysenreinen Komponenten ist uns nicht gelungen. Die Siedepunkte beider Verbindungen sind praktisch identisch; sie liegen wahrscheinlich in fester Form als Mischkristalle vor. Die Struktur der Äthylene konnte durch die Chromsäureoxydation sichergestellt werden, die Benzoe-säure und Benzophenon in den erwarteten Mengen lieferte.

Aus dem Difluorstilben erhielten wir bei der gleichen Reaktion in sehr guter Aus-beute das Triphenylfluoräthylen. Den Austausch des letzten Fluoratoms mit Phenyl-lithium zum Tetraphenyläthylen, wie dies ST. DIXON⁵⁾ beschrieben hatte, konnten wir nicht beobachten.

Um einen Überblick über die Reaktionsfähigkeit des Trifluorchloräthylens zu er-halten, setzten wir es mit einer Reihe von metallorganischen Verbindungen um. Wie aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen ist, sinken die Ausbeuten im gleichen Sinne, wie die Reaktionsfähigkeit der metallorganischen Verbindung abnimmt. Die Grenze dürfte etwa bei Magnesium liegen. Überraschend ist der negative Ausfall der Versuche mit Aluminiumverbindungen. Offensichtlich liegt bei der weitgehend homöopolaren Al—C-Bindung kein genügend reaktionsfähiges Anion vor, das zum nucleophilen Angriff auf die CF₂-Gruppe befähigt ist.

Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Trifluorchloräthylen

Verbindung	Ausb. an Olefin (%)	Verbindung	Ausb. an Olefin (%)
(C ₆ H ₅) ₃ CNa	94	C ₆ H ₅ MgBr ⁶⁾	16.6
C ₆ H ₅ Li	91	(C ₂ H ₅) ₃ Al	—
C ₆ H ₅ CaI	38		

Den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die großzügige Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α,β-Difluor-β-chlor-styrol: In eine Lösung von 30.2 g *Phenyllithium* in 500 ccm absol. Äther wurden unter Rühren 70 g *Trifluorchloräthylen* bei -60 bis -70° einkondensiert. Nach 4 stdg. Rühren bei -70° stieg die Temperatur über Nacht auf $+3^\circ$. Am Boden des Kolbens hatte sich ein gelbbrauner Niederschlag abgesetzt, der nach Zugabe von 50 ccm Methanol eine trübe, schleimige Schicht bildete. Die Hauptmenge des Äthers ließ sich vorsichtig abdekan-tieren. der Rest wurde im Scheidetrichter abgetrennt. Nach dem Trocknen mit Natrium-

⁵⁾ J. org. Chemistry 21, 400 [1956].

⁶⁾ P. TARRANT und D. A. WARNER, J. Amer. chem. Soc. 76, 1624 [1954].

sulfat wurde der Äther abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf wurden 57.2 g (91 % d. Th.) *Difluorchlorstyrol* erhalten, Sdp.₁₀ 56 bis 58°, n_D^{20} 1.5220.

$C_8H_5ClF_2$ (174.5) Ber. C 54.98 H 2.88 Cl 20.30 F 21.76
Gef. C 54.91 H 2.98 Cl 20.00 F 21.50

2 g des Styrols in 15 ccm Eisessig wurden mit 2 g Chrom(VI)-oxyd versetzt und 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther extrahiert und der Äther mit Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der Natronlauge wurden durch Fälln mit Salzsäure 1.3 g (92 % d. Th.) Benzoesäure vom Schmp. 121–123° isoliert.

Fluorchlorstilben und Difluorchlorstilben: Zu 60 g α,β -Difluor- β -chlorstyrol ließ man unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz 28.5 g *Phenyllithium* in 380 ccm absol. Äther während 3 Stdn. zutropfen. Die Lösung trübte sich allmählich, und nach einer weiteren Stde. Rühren und Stehenlassen über Nacht wurde mit 50 ccm Wasser zersetzt. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet, abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Nach 13 g Vorlauf von ungesetztem Styrol, Sdp.₁₀ 50–70°, wurden 37.2 g vom Sdp.₁₀ 140–160° erhalten. Von 160–175°/10 Torr gingen dann 17 g Fluorchlorstilben über, die im Kühler teilweise erstarrten. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurde daraus *Fluorchlorstilben* vom Schmp. 57–58° erhalten; Sdp.₁₂ 158–161°.

$C_{14}H_{10}ClF$ (232.5) Ber. C 72.26 H 4.33 Cl 15.23 F 8.16
Gef. C 72.06 H 4.73 Cl 14.95 F 8.25

0.5 g des Fluorchlorstilbens wurden mit 1 g Chrom(VI)-oxyd in 10 ccm Eisessig 1 Stde. erhitzt. Nach Verdünnen der Oxydationslösung mit Wasser wurde ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben 0.5 g *Benzoesäure* (96 % d. Th.).

Aus der Fraktion von 140–160° wurde bei der Destillation an der Drehbandkolonne eine erste Fraktion vom Sdp.₁₉154–156° isoliert, die schon in der Abnahmekapillare erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte sich der Schmp. des *Difluorchlorstilbens* von 73° (Lit.⁴⁾: 73.7–74.2°).

1.6 g der Flüssigkeit wurden in 15 ccm Methanol mit einer geringen Menge Natrium versetzt und nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung 5 Min. erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther extrahiert und durch Verdampfen des Äthers 1.1 g *Dibenzyl* (81 % d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 51–52° erhalten.

Triphenylchloräthylen und Triphenylfluoräthylen: Zu 17.4 g *Fluorchlorstilben* in 30 ccm absol. Äther ließ man bei 0° 6.3 g *Phenyllithium* in 170 ccm absol. Äther unter Rühren während 3 Stdn. zutropfen. Die Reaktionslösung blieb über Nacht bei +14° stehen. Anschließend wurde mit Wasser zersetzt, der Äther abgetrennt, getrocknet und abdestilliert. Aus dem Ätherrückstand wurden 13.8 g Fluorchlorstilben zurückgewonnen. Der Destillationsrückstand (4.5 g) wurde zunächst aus Petroläther umkristallisiert und anschließend durch Aluminiumoxyd filtriert, wodurch die hartnäckig anhaftende Braunfärbung der Kristalle verschwand. Aus Petroläther weiße Kristalle vom Schmp. 115–116°. 83.4 % *Triphenylchloräthylen* und 16.6 % *Triphenylfluoräthylen*.

Ber. C 83.39 H 5.24 Cl 10.25 F 1.09 Gef. C 82.89 H 5.49 Cl 10.24 F 1.11

1.4 g des Substanzgemisches wurden in 20 ccm Eisessig mit 2 g Chrom(VI)-oxyd 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und die Ätherschicht mit Natronlauge ausgezogen. Aus der Natronlauge wurden 0.5 g (86.0 % d. Th.) *Benzoesäure* erhalten. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 0.7 g (80.5 % d. Th.) *Benzophenon* zurück, 2,4-Dinitrophenylhydrazon Schmp. 228° aus Alkohol.

Triphenylfluoräthylen: Zu 10.8 g *Difluorstilben* (es wurde das durch mehrmalige Destillation gereinigte Öl verwendet, das noch geringe Mengen Chlor enthielt) ließ man bei Zimmer-temperatur eine Lösung von 8.4 g *Phenyllithium* in 200 ccm absol. Äther unter Rühren zu-tropfen. Dann wurde die Lösung unter Rückfluß 8 Stdn. erhitzt und blieb über Nacht stehen. Nach Zersetzen mit 70 ccm Wasser wurde die Ätherschicht abgetrennt und die wäbr. Phase mit Benzol ausgeschüttelt. Benzol- und Ätherlösung wurden vereinigt und die Lösungsmittel abdestilliert; i. Vak. destillierten noch 1.2 g unumgesetztes *Difluorstilben* über. Der Rück-stand von 11.9 g (86.8 % d. Th.) wurde aus Alkohol umkristallisiert und chromatographisch an Aluminiumoxyd aus Petroläther gereinigt. Es wurden dann rein weiße Kristall: des *Tri-phenylfluoräthylens* vom Schmp. 103–104° erhalten (Lit. 4): Schmp. 103–104°).

$C_{20}H_{15}F$ (274.3) Ber. C 87.52 H 5.51 F 6.92 Gef. C 87.73 H 5.59 F 6.38 Cl 0.73

Der Chlorgehalt stammt vom Ausgangsmaterial her, das noch geringe Mengen Fluor-chlorstilben enthielt.

Addition von Phenylcalciumjodid an Trifluorchloräthylen: Zu 17 g *Phenylcalciumjodid* in 100 ccm Äther wurden unter kräftigem Rühren bei -60° 15 g *Trifluorchloräthylen* einkonden-siert. Nach 3–4 Stdn. bei -60° blieb die Lösung über Nacht stehen, wobei sie sich auf Zimmertemperatur erwärmte. Nach Zersetzen mit 20 ccm Wasser wurde die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und der Äther verdampft. Aus dem Rückstand wurden 5.3 g (38 % d. Th.) *Difluorchlorstyrol* isoliert.

Reaktion von Triphenylmethylnatrium mit Trifluorchloräthylen: Zu 0.1 Mol *Triphenyl-methylnatrium* in 800 ccm absol. Äther wurden bei -60° 0.2 Mol *Trifluorchloräthylen* ein-kondensiert. Bei -10° färbte sich die ursprünglich tiefrote Lösung allmählich gelborange. Nach Zersetzen mit 20 ccm Wasser wurde die Hauptmenge des Äthers abdekantiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Zur Entfernung von Hexaphenyläthan wurde die Ätherlösung mit Luft durchgeschüttelt und das entstandene Bis-triphenylmethyl-peroxyd (2.4 g) abfiltriert. Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, wurde aus Petroläther an Aluminiumoxyd chromatographisch gereinigt. Durch Umkristallisieren aus Petroläther wurden 32 g (94 % d. Th.) an *1.2-Difluor-1-chlor-2-triphenylmethyl-äthylen* erhalten, Schmp. 138–139°.

$C_{21}H_{15}ClF_2$ (340.6) Ber. C 74.00 H 4.43 Cl 10.40 F 11.15
Gef. C 73.87 H 4.53 Cl 10.32 F 10.80

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Petroläther und heißem Alkohol. Sie addiert kein Brom in Tetrachlorkohlenstoff.

1.2-Difluor-1-chlor-hexen-(1): Zu einer Lösung von 0.415 Mol *n-Butyllithium* in 450 ccm absol. Äther wurden bei -75° 116 g *Trifluorchloräthylen* unter Rühren einkondensiert. Die Lösung färbte sich dabei tief braunschwarz. Nach Stehenlassen über Nacht war die Tempe-ratur auf 0° gestiegen. Die Lösung wurde bei dieser Temperatur noch 1 Stde. gerührt und mit 30 ccm Wasser zersetzt. Der Äther wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde an der Kolonne destilliert und nach einem Vorlauf von Butylchlorid 22 g (44.1 % d. Th.) *1.2-Difluor-1-chlor-hexen-(1)* isoliert, Sdp. 109–110°.

$C_6H_9ClF_2$ (154.5) Ber. C 46.54 H 5.86 Cl 22.93 F 24.56
Gef. C 46.51 H 5.98 Cl 22.70 F 23.55

Die Verbindung entfärbte sofort Brom in Tetrachlorkohlenstoff.

Der Destillationsrückstand bestand aus einem dunklen Harz, das noch Fluor und Chlor enthielt.

Triäthylaluminium und Trifluorchloräthylen: Zu 26 g *Triäthylaluminium* in 300 ccm Petrol-äther (Sdp. 30–50°) wurden 2–3 ccm Titan-tetrachlorid zugesetzt, wobei sich die Lösung

braunschwarz verfärbte. Bei Zimmertemperatur wurden hierauf etwa 30 l *Trifluorchloräthylen* eingeleitet, das aber zum größten Teil über ein angeschlossenes Quecksilberüberdruckventil entwich. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vorsichtig mit 30 ccm Methanol und 100 ccm Wasser versetzt, wobei die Lösung stark gaste. Im Kolben bildete sich ein leichter pulveriger Niederschlag, der von der Petrolätherschicht abgetrennt wurde. Nach Abdestillieren des Petroläthers konnte kein Rückstand erhalten werden. Im anorganischen Niederschlag war auch kein Fluorid nachzuweisen.

Das gleiche Ergebnis wurde ohne Titan-tetrachlorid unter Eiskühlung erhalten.

Umsetzung von Trifluorchloräthylen mit Phenyllithium unter Zusatz von Benzophenon: In eine Lösung von 7.2 g *Phenyllithium* in 200 ccm absol. Äther wurden bei -60° 22 g *Trifluorchloräthylen* einkondensiert und anschließend 14.5 g *Benzophenon* in 50 ccm absol. Äther im Verlauf von 2–3 Stdn. tropfenweise zugegeben. Nach weiteren 2 Stdn. Rühren blieb die Lösung über Nacht stehen, wobei sich die Temperatur auf $+13^{\circ}$ erhöhte. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde aus dem Ätherrückstand 12.9 g (87 % d. Th.) *Difluorchlorstyrol* vom Sdp.₁₀ $59-61^{\circ}$ erhalten. Aus dem Rückstand wurden 14.2 g *Benzophenon* wiedergewonnen.

Umsetzung von Trifluorchloräthylen mit Phenyllithium und CO₂: In eine Lösung von 18.5 g *Phenyllithium* in 400 ccm absol. Äther wurden bei -70° 50 g *Trifluorchloräthylen* einkondensiert und anschließend 3 Stdn. *CO₂* in die Lösung eingeblasen. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 28.6 g (89 % d. Th.) *Difluorchlorstyrol* isoliert. Aus der wäbr. Phase konnte keine Carbonsäure isoliert werden.

Umsetzung von n-Butyllithium mit Trifluorchloräthylen unter Zusatz von Benzaldehyd: In eine Lösung von 25.6 g *n-Butyllithium* in 400 ccm Petroläther wurden bei -78° 80 g *Trifluorchloräthylen* einkondensiert. Nach 2 Stdn. wurden hierzu 39 g frisch dest. *Benzaldehyd* zugegeben und bei der gleichen Temperatur 6 Stdn. weiter gerührt. Die Lösung blieb über Nacht stehen und wurde anschließend wie üblich aufgearbeitet. Aus der Petrolätherschicht wurden 48.8 g (79 % d. Th.) *Phenylpentanol* vom Sdp.₁₂ $120-129^{\circ}$ erhalten.

Umsetzung von n-Butyllithium mit Trifluorchloräthylen unter Zusatz von Benzophenon: In eine Lösung von 12.8 g *n-Butyllithium* in 300 ccm absol. Äther wurden unter Rühren bei -60° 60 g *Trifluorchloräthylen* einkondensiert. Die braunschwarze Reaktionslösung wurde langsam auf -40° erwärmt und 20 g *Benzophenon* in 80 ccm Äther zugegeben. Die Lösung blieb über Nacht stehen und wurde anschließend wie üblich aufgearbeitet. Aus der Ätherschicht konnten 10 g (33 % d. Th.) *Difluorchlorhexen* abdestilliert werden. Aus dem Destillationsrückstand ließen sich 19.6 g *Benzophenon* wiedergewinnen.

Umsetzung von n-Butyllithium mit Trifluorchloräthylen unter Zusatz von Propionaldehyd: In eine Lösung von 23 g *n-Butyllithium* in 450 ccm absol. Äther wurden 93 g *Trifluorchloräthylen* bei -70° einkondensiert. Nach 2 Stdn. wurden 20 g frisch dest. *Propionaldehyd* bei derselben Temperatur tropfenweise zugegeben. Die Lösung blieb über Nacht stehen und wurde anschließend wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation wurden 17 g (30 % d. Th.) *Difluorchlorhexen*, Sdp. $100-112^{\circ}$, sowie 16.4 g (82 % d. Th.) an *trimerem Propionaldehyd*, Sdp.₁₂ $117-120^{\circ}$, erhalten.