

## GÜNTER KRESZE und HELMUT SMALLA

### Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, I

### Eigenschaften von Thionylaminen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 27. November 1958)

Dipolmomente und UV-Spektren von Thionylanilinen weisen darauf hin, daß die NS-Bindung in diesen Substanzen als Vierelektronenbindung aufgefaßt werden kann, die mit benachbarten  $\pi$ -Elektronensystemen in Wechselwirkung tritt.

Nachdem von F. ARNDT und B. EISTERT<sup>1)</sup> gezeigt worden war, daß die SO-Bindung in Sulfonen keine „normale“ Doppelbindung sein kann, erschienen in den letzten Jahren eine Reihe von Untersuchungen, in denen erweiterte Aussagen über die Struktur dieser Bindung in Organoschwefelverbindungen gemacht werden. Zum Teil werden dabei Absolutwerte physikalischer Eigenschaften mit Hilfe von Analogieschlüssen ausgewertet, zum Teil wird aus dem Verhalten  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Schwefelverbindungen auf die „Konjugationsfähigkeit“ schwefelhaltiger Gruppen oder deren Fehlen geschlossen. In beiden Fällen stehen oft These und Antithese nebeneinander — Ergebnisse bei ein und derselben chemischen oder physikalischen Eigenschaft werden als Anzeichen für das Vorliegen von semipolaren Bindungen bzw. von „Doppelbindungen“ gewertet. Oft widersprechen sich zudem die Aussagen, die durch Untersuchung verschiedener Eigenschaften gewonnen werden. Bei derartigen Rückschlüssen aus dem Verhalten von Sulfoxyden und Sulfonen auf die Natur der SO-Bindung tritt nun eine grundsätzliche Schwierigkeit auf: Beobachtete Wechselwirkungen benachbarter  $\pi$ -Elektronensysteme mit der schwefelhaltigen Gruppe können oft genau so gut, wenn nicht besser, auf eine Teilnahme der Elektronen bzw. der Elektronenleerstellen am S an der Mesomerie zurückgeführt werden als auf eine „Konjugation“ irgendwelcher Art mit der oder den SO-Bindungen<sup>2)</sup>; die Aussagen sind daher mehrdeutig. Diese Schwierigkeit sollte bei Untersuchungen der N-Analoga von SO<sub>2</sub>, Sulfoxyden und Sulfonen der Form  $R-N=\overset{\downarrow}{S}=X$  nicht auftreten: Ist hier der Rest R ein  $\pi$ -Elektronensystem, so sind zwar grundsätzlich auch zwei Wechselwirkungsmöglichkeiten vorhanden: Mesomerie allein im System  $R-N\langle$  oder Konjugation unter Teilnahme der NS-Bindung; zwischen diesen Möglichkeiten sollte hier jedoch klar unterschieden werden können.

Wir haben versucht, Aussagen über die Struktur solcher N-Analoga zu erhalten, und als erste Modellsubstanzen die leicht zugänglichen Thionylaniline, ArNSO, gewählt, die nach dem klassischen Verfahren von A. MICHAELIS<sup>3)</sup> in der erforder-

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 439 [1941].

<sup>2)</sup> Zur Theorie der Wechselwirkungsmöglichkeiten vgl. z. B. H. P. KOCH und W. E. MOFFITT, Trans. Faraday Soc. 47, 7 [1951].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 274, 173 [1893].

lichen Reinheit gewonnen werden können. Als Charakteristikum für die Ladungsverteilung im Grundzustand haben wir die Dipolmomente in Lösung, zum Teil auch in Substanz bestimmt. Aussagen über die Elektronenanregungszustände lieferten die UV-Spektren.

#### A. DIPOLMOMENTE

Die Messungen an den Lösungen wurden in Benzol bei 20° ausgeführt, die Ergebnisse gibt Tab. 1 wieder.

Tab. 1. Dipolmomente substituierter Thionylaniline  $X \cdot C_6H_4 \cdot NSO$  (in Debye-Einheiten)

Substituent	$\mu_{C_6H_6}^{20^\circ}$	$\mu$ flüssig	Literaturwerte	$\mu$ ber.	$\Delta\mu$
H	1.90; 1.90	1.95 (19.9°)	1.90 <sup>4)</sup> 2.06 <sup>5)</sup>	—	—
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	2.14	2.16 (20.0°)	—	2.09	+0.05
<i>m</i> -Cl	1.81; 1.75 1.72 (Dioxan)	1.95 (25°)	—	1.93	-0.12 bis -0.21
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	3.50	—	3.47 <sup>4)</sup>	3.66	-0.16
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	2.40	2.39 (20°)	—	2.23	+0.17
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	3.20	—	3.06 <sup>4)</sup>	2.71	+0.49
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	2.90	—	—	1.73	+1.17
<i>p</i> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.06	—	—	1.73	+1.33

Die  $\mu$ -Werte in Lösung wurden nach E. A. GUGGENHEIM<sup>6)</sup> berechnet; bei Anwendung des Näherungsverfahrens von R. J. W. LEFÈVRE<sup>7)</sup> ergeben sich Dipolmomente, die sämtlich etwas höher liegen (um 0.02—0.10). Die  $\mu$ -Werte für die reinen Flüssigkeiten wurden nach der ONSAGER-Gleichung<sup>8)</sup> bestimmt.

Folgende Aussagen bilden die Grundlage für die Diskussion:

1. Das Bis-Thionylderivat des *p*-Phenylendiamins besitzt ein endliches Moment (1.60)<sup>4)</sup>, die Richtung des NSO-Partialmoments  $\mu(NSO)$  fällt also nicht mit der  $C_{Ar}-N$ -Bindungsrichtung zusammen.

Bei Annahme freier Drehung errechnet sich der Winkel nach der Formel von O. FUCHS<sup>9)</sup> zu 37.1°.

2. Mit diesen Werten wurden die in Tab. 1 aufgeführten berechneten Dipolmomente erhalten, die Richtung des NSO-Momentes wurde dabei analog der von  $\mu(NO_2)$  angenommen.

Die berechneten und beobachteten  $\mu$ -Werte stimmen bei den *m*-substituierten Thionylanilinen und dem *p*-Methylderivat befriedigend überein, Substituenten mit +I-Effekt scheinen dabei etwas größere, Substituenten mit -I-Effekt etwas kleinere Momente zu haben als theoretisch zu erwarten. Momente, die unter anderen Annahmen errechnet werden — Momentrichtung von  $\mu(NSO)$  ähnlich  $\mu(CH_3)$ ; starre NSO-Gruppierung, die in einer Ebene mit dem Benzolkern liegt —, führen zu starken

<sup>4)</sup> K. H. JENSEN und H. BANG, Liebigs Ann. Chem. 548, 95 [1941].

<sup>5)</sup> E. BERGMANN und M. TSCHUCHNOWSKY, Z. physik. Chem., Abt. B 17, 100 [1932].

<sup>6)</sup> Trans. Faraday Soc. 45, 714 [1949]. <sup>7)</sup> Trans. Faraday Soc. 46, 1 [1950].

<sup>8)</sup> L. ONSAGER, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 [1936].

<sup>9)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 14, 339 [1931].

Abweichungen von den beobachteten Werten. Eine eventuelle Wechselwirkung Benzolkern/NSO-Gruppe hindert also in diesen Fällen nicht die freie Rotation dieser Gruppe.

3. Große Diskrepanzen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten ergeben sich bei *p*-Nitro-, *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxy-thionylanilin. Prinzipiell können solche Abweichungen entweder durch sterische Effekte, welche die Rotation der NSO-Gruppe einschränken, oder durch Änderungen in der Ladungsverteilung gedeutet werden. Sterische Effekte, die nach den Meßwerten *nur* bei den drei oben genannten *p*-Derivaten auftreten müßten, können hier zur Erklärung der Abweichungen nicht herangezogen werden; die Anomalien sind dann nur durch spezifische Veränderungen der Ladungsverteilung in den Molekülen gegenüber der unsubstituierten Verbindung zu deuten. Ob durch diese Veränderung zusätzlich eine Rotationsbehinderung der NSO-Gruppe bewirkt wird, ist aus den bisherigen Daten nicht zu entscheiden.

4. Die nach ONSAGER berechneten Dipolmomente der reinen Flüssigkeiten gleichen den in verdünnter Lösung gewonnenen Werten. Eine spezifische Assoziation ist danach nicht anzunehmen; die in Benzollösung gemessenen  $\mu$ -Werte sollten daher Konstanten des freien Moleküls sein.

Vor einer Diskussion der spezifischen Wechselwirkung über den Benzolkern hinweg seien die verschiedenen, prinzipiell möglichen Elektronenformeln der NSO-Gruppe zusammengestellt:

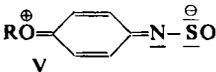


dabei soll über die Hybridisierung der Bindungselektronen nichts Näheres vorausgesetzt werden. Entschieden werden muß, ob die Elektronenverteilung in der Thionylaminogruppe völlig einer der Strukturen I–III entspricht oder ob diese Formen als Grenzformeln aufzufassen sind, zwischen denen Mesomerie herrscht. Eine Wechselwirkung mit *Acceptorgruppen* über den Kern hinweg unter Erhöhung des Dipolmoments ist bei allen vier Modellen denkbar, da hierbei Mesomerie nur im System RN– angenommen werden kann:



allerdings sollte bei Vorliegen allein der Strukturen I oder auch II die Beteiligung der polaren Grenzform IV an der Mesomerie wegen der ungünstigen Ladungsverteilung (gleiche Ladungen an benachbarten Atomen) nur gering sein. Die Tatsache, daß eine merkliche Dipolmomenterhöhung bei *p*-Nitro-thionylanilin auftritt, spricht also für einen relativ *schwach* polaren Bindungscharakter innerhalb der NSO-Gruppe.

Eine Wechselwirkung mit *Donatorgruppen* über den Kern hinweg unter Moment-erhöhung ist andererseits *ohne* Annahme einer Beteiligung der NS-Bindung nicht in einfacher Weise erklärbar. Als polare Grenzformel ist hier V zu diskutieren, wobei über die Art der SO-Bindung nichts ausgesagt werden soll. Eine Beteiligung dieser Grenzformel



an der Mesomerie ist nun nur möglich, falls die NS-Bindung prinzipiell als Doppelbindung vorliegen kann, also die Struktur der ungestörten NSO-Gruppe nicht durch die Strukturen I oder IIa allein wiedergegeben wird.

Die Dipolmomente weisen somit auf die „Konjugationsfähigkeit“ der NS-Bindung mit  $\pi$ -Elektronensystemen hin; zwanglos läßt sich dieses Ergebnis unserer Meinung nach durch Annahme einer NS-Vierelektronenbindung deuten.

#### B. UV-SPEKTREN\*)

Die Absorptionsspektren der Thionylaniline weisen in Heptanlösung zwei Maxima auf, bei  $\approx 30000/\text{cm}$  ( $\log \epsilon \approx 4$ ) und bei  $\approx 40000/\text{cm}$  ( $\log \epsilon \approx 3.8$ ). Wir haben versucht, aus dem Substituenteneinfluß auf die Lage der Maxima Rückschlüsse auf das chromophore System, das diesen Banden zugrunde liegt, zu ziehen.

Bei der kurzwelligen Bande (Tab. 2) verschieben *alle* Substituenten das Maximum bathochrom.

Tab. 2. Kurzwellige UV-Maxima der Thionylaniline  $X \cdot C_6H_4 \cdot NSO$  in Heptan. (in  $\text{cm}^{-1}$ )

X	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (beob.)	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (ber.)	$\log \epsilon$
H	43250	—	3.75
<i>m</i> -Cl	42370	41840	3.84
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	42190	42530	3.75
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	42190	42530	3.80
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	40400	40190	3.88
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	39060	(31360)	4.00
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	[ $\approx 37000$ ]	(31360)	Schulter

Der Substituenteneinfluß ist qualitativ ähnlich dem, der auch bei anderen disubstituierten Benzolen gefunden wird: Die  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ -Werte, die mit Hilfe der Substituentenverschiebungen<sup>10)</sup> berechnet werden, zeigen bei den Methyl-, Chlor- und Methoxyderivaten angenähert Übereinstimmung mit den gefundenen, bei *m*- und *p*-Nitro-thionylanilin liegen die  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (ber.) zu niedrig; die Abweichungen sind zu erwarten, falls die NSO-Gruppe als Antiauxochrom wirkt.

Wir ordnen daher die 40000/cm-Bande als 1. Hauptbande des gestörten benzoiden Systems (B-Bande) zu und fassen die NSO-Gruppierung als Antiauxochrom vom Typ der NO<sub>2</sub>-Gruppe auf.

Die langwellige Absorption zeigt eine andere Substituentenabhängigkeit als die kurzwellige (Tab. 3): Acceptorgruppen (NO<sub>2</sub> als Antiauxochrom, Cl als Auxochrom) verschieben das Maximum hypsochrom, Donatorgruppen bathochrom. Diese Substituentenwirkung wäre anomal, wenn man als Chromophor das benzoide System allein annähme. Wäre die Bande andererseits einem Übergang innerhalb der NSO-Gruppen zuzuordnen, so dürfte der Molekülrest nur sekundäre Effekte auf die Lage des Maximums ausüben. Bei Thionylanilin selbst tritt das Maximum nun viel länger-

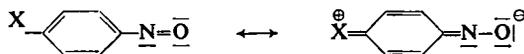
<sup>10)</sup> Vgl. M. PESTEMER und D. BRÜCK in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Band 3/2, S. 662, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.

\*) Nachtrag b. d. Korr.: UV-Spektren von Thionylaminen sind kürzlich auch von G. LEANDRI und A. MANGINI, C. 1959, 2741, angegeben worden.

wellig auf als bei Thionyläthylamin ( $\approx 40000/\text{cm}$ )<sup>11)</sup>; der Einfluß der Substituenten am Benzolkern ist recht stark. Daher erscheint uns eine Zuordnung der langwelligen Absorption bei den Thionylanilinen als Konjugations(K)-Bande am besten.

Im allgemeinen sind solche K-Banden Übergängen in einem mesomeriefähigen System zuzuschreiben, an deren Grundzustand mehr die unpolaren, an deren angeregtem Zustand mehr die polaren Grenzformeln beteiligt sind. Bei den Thionylanilinen kann als ein solches chromophores System entweder die Gruppierung  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{O}$  (Anilinmesomerie) oder  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{S}$  (bzw.  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{SO}$ , Nitrosobenzolmesomerie) auftreten. Welche dieser Möglichkeiten verwirklicht ist, zeigt ein Vergleich der Substituenteneinflüsse auf die Lage der langwelligen UV-Banden bei den Thionylanilinen, Nitrosobenzolen und Anilinen (Tab. 3): Die Maxima der Verbindungen  $\text{ArNSO}$  und  $\text{ArNO}$  zeigen qualitativ gleiche Abhängigkeit von der Art des Ar; bei  $\text{ArNH}_2$  und auch bei  $\text{ArCOCH}_3$  ist der Gang ein anderer.

Die  $30000/\text{cm}$ -Bande der Nitrosobenzole ist nun von K. NAKAMOTO und R. E. RUNDLE<sup>12)</sup> einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeschrieben worden; Chromophor ist danach das gesamte System  $\text{Ar}-\text{NO}$ , wobei die Bande mit steigender Einbeziehung des X in die Mesomerie



langwellig verschoben wird. Analoges sollte dann auch für die Thionylaniline gelten:

Chromophor für die langwellige Bande ist danach das gesamte System  $\text{ArNSO}$ , bathochrome Verschiebung der Bande tritt umso stärker auf, je höher die Beteiligung der polaren Grenzformel V an der Mesomerie ist.

Tab. 3. Langwellige Absorptionen bei Thionylaminen  $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}$  in Heptan (in  $\text{cm}^{-1}$ )

X	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\log \epsilon$	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ bei $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}$	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ bei $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	32680	3.92	—	29000 <sup>10)</sup>
<i>m</i> -Cl	32000	4.00	—	34430 <sup>10)</sup>
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	31850	4.12	35500 <sup>12)</sup>	31000 <sup>10)</sup>
H	31750	4.00	35460 <sup>13)</sup>	34840 <sup>10)</sup>
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	31350	4.00	35460 <sup>13)</sup>	34750 <sup>10)</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	30580	4.08	31745 <sup>12)</sup>	34150 <sup>10)</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	27970	4.20	31250 <sup>14, *)</sup>	—

\*) in Äthanol

Diese polare Grenzformel V kann also wie bei den Dipolmomenten auch bei der UV-Absorption zur Erklärung der Daten herangezogen werden.

Wir werten unsere Ergebnisse zusammenfassend in folgender Weise: Die NSO-Gruppe in Thionylanilinen kann in Konjugation treten mit benachbarten  $\pi$ -Elek-

11) M. GOHRING und J. MESSNER, Z. anorg. allg. Chem. 268, 47 [1952].

12) J. Amer. chem. Soc. 78, 1113 [1956].

13) Y. TSUZUKI, T. MEMURA und N. HIRASAWA, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 616 [1941].

14) A. BURAWOY, J. chem. Soc. [London] 1939, 1177.

Tab. 4. Eigenschaften der dargestellten Thionylaniline X · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · NSO

X	Schmp. bzw. Sdp./Torr	$d_4^{25}$	$n_D^{25}$	Literatur	Molenbruchbereich ( $\times 10^3$ ) (Anzahl der Messlösungen)	$\frac{d_e}{d_y}$
H	83.5°/11	1.2329 (19.9°)	1.6259 (19.9°)	Sdp. 200° <sup>3)</sup>	1.800 ... 10.80 (5) 1.359 ... 26.93 (4)	5.90 6.00
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	105°/16	1.1908 (20.0°)	1.6132 (20.0°)	Sdp. 220° <sup>3)</sup>	1.367 ... 16.71 (5)	7.31
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	107°/22	1.1847 (20.0°)	1.6241 (20.0°)	Sdp. 224° <sup>3)</sup>	0.525 ... 12.27 (5)	9.00
<i>m</i> -Cl <sup>a)</sup>	126–127°/16; 22°	—	—	Sdp. 233°, Schmp. 4° <sup>3)</sup>	Benzol: 2.018 ... 6.859 (4) 1.035 ... 4.825 (4) Dioxan: 1.101 ... 15.68 (4)	5.58 5.04 5.56
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O <sup>b)</sup>	134°/12; 26°	1.3818 (25.0°)	1.6300 (25.0°)	Sdp. 220°/200° <sup>3)</sup>	0.825 ... 14.28 (5)	13.5
<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	37°	—	—	Sdp. 220°/200° <sup>3)</sup>	0.426 ... 2.523 (6)	17.1
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	63.5°	—	—	Schmp. 63.5° <sup>3)</sup>	0.755 ... 8.370 (4)	19.1
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	71.5–72°	—	—	Schmp. 70° <sup>3)</sup>	1.189 ... 7.980 (5)	15.8

Analysen:

a) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CINOS (173.6) Ber. C 41.50 H 2.32 Cl 20.42 N 8.07 S 18.46  
Gef. C 41.34 H 2.40 Cl 20.42 N 8.16 S 18.46

b) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NOS (169.2) Ber. C 49.68 H 4.17 N 8.28 S 18.94  
Gef. C 49.46 H 4.18 N 8.47 S 18.30

tronensystemen und, über diese hinweg, mit Acceptor- wie Donatorgruppen. Bei dieser letzten Art der Konjugation müssen auch die Elektronen der NS-Bindung beteiligt sein. Diese Bindung sollte daher durch 2 Elektronenpaare vermittelt werden (eine „Vierelektronenbindung“ sein) und nicht der völlig semipolaren Form entsprechen. Über die IR-Spektren der Verbindungen und Additionsreaktionen, die vielleicht auf Grund der obigen Vorstellung von der Bindung gedeutet werden können, soll später berichtet werden.

Wir danken der GESELLSCHAFT DER FREUNDE DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN für die Unterstützung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Thionylaniline wurden nach MICHAELIS<sup>3)</sup> durch Zutropfen von 2 Moll. frisch dest. *Thionylchlorid* zu einer Lösung von 1 Mol. des betr. *Anilins* in 500 ccm Benzol unter Rühren und anschließend 6stdg. Erhitzen dargestellt; sie wurden zur Reinigung mehrmals unter Stickstoff fraktioniert destilliert bzw. aus Petroläther (30–50°) kristallisiert. Die Eigenschaften sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  der Benzol- und Dioxanlösungen wurden im Dipolmeter 01 nach Dr. habil. K. SLEVOGT gemessen, die Werte für die reinen flüssigen Verbindungen im Dekameter 03 der gleichen Firma. In Tab. 4 sind die Molenbruch( $\gamma$ )-Bereiche, die Anzahl der Lösungen, an denen  $\epsilon$  bestimmt wurde, und die Steigungen  $d\epsilon/d\gamma$  mit aufgeführt; die Funktion  $\epsilon(\gamma)$  war im untersuchten Konzentrationsbereich linear. Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-DU-Gerät aufgenommen.

## GÜNTER KRESZE und URSULA UHLICH

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, II<sup>1)</sup>

### Eigenschaften von Thionitriten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
(Eingegangen am 27. November 1958)

Aus den Eigenschaften von tert.-Butylthionitrit, Triphenylmethylthionitrit und tert.-Butylthionitrat werden Rückschlüsse auf die Elektronenstruktur der schwefelhaltigen Gruppe gezogen.

Bei der Untersuchung der Thionylaniline ArNSO waren Aussagen über die Natur der NS-Bindung und ihre Fähigkeit zur Wechselwirkung mit  $\pi$ -Elektronensystemen erhalten worden<sup>1)</sup>. Es schien nun interessant, die Eigenschaften dieser Bindung in der isomeren Verbindungsklasse, den Thionitriten RSNO, zu prüfen. Vor allem sollte hier auch versucht werden, mögliche Ursachen für das so unterschiedliche chemische Verhalten von Nitriten und Thionitriten — z. B. äußerst leichte Hydrolysierbarkeit in dem einen Fall, große Hydrolysenbeständigkeit im anderen — aufzufinden.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: G. KRESZE und H. SMALLA, Chem. Ber. 92, 1042 [1959], vorstehend.