

Alois Haas und Dong Young Oh

Zur Chemie der F—C—S-Verbindungen, 2¹⁾

Perhalogenierte Sulfenylcarboxylate

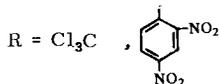
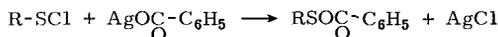
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 5. Juli 1968)

Umsetzungen von $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$ ($n = 1, 2, 3$) mit $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{Ag}$ liefern in guten Ausbeuten Verbindungen vom Typ $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSOCCF}_3$, die bei 20° unbegrenzt haltbar sind. Erhitzt man $\text{F}_3\text{CSOCCF}_3$ (**1**) im Bombenrohr auf 170°, so bilden sich Kohlendioxid und F_3CSCF_3 , während beim Bestrahlen mit UV-Licht Perfluoracetanhydrid, F_3CSSCF_3 und $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{SCF}_3$ entstehen. Bestrahlt man $\text{Cl}_2\text{FCSOCCF}_3$ mit (**2**) UV-Licht, so bilden sich CO_2 und $\text{Cl}_2\text{FCSCF}_3$. Aus Thionylchlorid und $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CCO}_2\text{Ag}$ ($n = 2, 3$) konnten nur die entsprechenden Anhydride und SO_2 isoliert werden. Analog liefert Silberperfluorbutyrat mit F_3CSCl die Zeretzungsprodukte F_3CSSCF_3 , $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{SCF}_3$ und $(\text{C}_3\text{F}_7\text{CO})_2\text{O}$.

Obwohl Amine, Imine, Halogenide und Pseudohalogenide der hypothetischen Perfluormethansulfensäure, F_3CSOH , seit einigen Jahren bekannt sind, finden sich noch keine perfluorierten Sulfenylcarboxylate beschrieben.

Die erste Substanz mit $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{S}$ -Gruppierung stellten *Havlik* und *Kharasch*²⁾ aus 2,4-Dinitro-benzolsulfenylchlorid und Natriumacetat her, und zeigten, daß sie an Cyclohexen addiert werden kann. Ausführlicher beschäftigten sich *Putnam* und *Sharkey*³⁾ mit Synthese und Reaktionen der Sulfenylcarboxylate. Sie verwendeten an Stelle des Natriumsalzes Silbercarboxylate und arbeiteten in Methylen- bzw. Äthylenchlorid. Neben dem bereits bekannten 2,4-Dinitro-benzolsulfenylacetat isolierten sie zwei weitere Produkte:



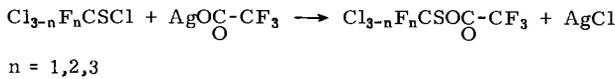
Über längere Zeit war davon nur das 2,4-Dinitro-benzolsulfenylbenzoat stabil. Wurde $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ bzw. $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{SCl}$ eingesetzt, so war zwar eine Reaktion festzustellen, die Produkte konnten jedoch nicht isoliert werden. Aus diesen und anderen Umsetzungen schlossen die Autoren³⁾, daß die Stabilität der Sulfenylcarboxylate von der

¹⁾ Als 1. Mitteil. soll gelten: *A. Haas* und *W. Klug*, Chem. Ber. 101, 2617 (1968).

²⁾ *A. J. Havlik* und *N. Kharasch*, J. Amer. chem. Soc. 78, 1207 (1956).

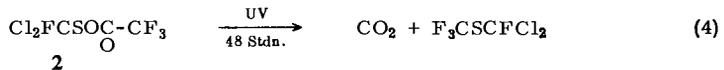
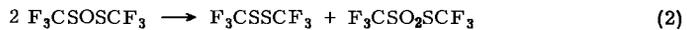
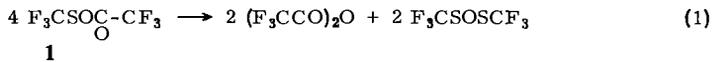
³⁾ *R. E. Putnam* und *W. Sharkey*, J. Amer. chem. Soc. 79, 6526 (1957).

elektronenanziehenden Wirkung der Substituenten am Schwefel abhängt. Unter diesen Aspekten schien es uns interessant, zu prüfen, ob die stark elektronenanziehende F_3C -Gruppe in der Lage ist, Sulfonylcarboxylate zu stabilisieren, und ob Chlorsubstitution die Stabilität wesentlich beeinträchtigt. Wir haben dazu Halogenfluormethansulfonylchloride mit Silbertrifluoracetat ohne Lösungsmittel vorsichtig umgesetzt und in guter Ausbeute die entsprechenden Sulfonylcarboxylate erhalten.

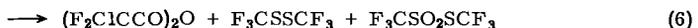
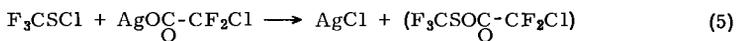


Die wasserklaren Verbindungen sind bei 20° unbegrenzt haltbar.

Trifluormethansulfonyl-trifluoracetat (**1**) zersetzt sich beim Bestrahlen mit UV-Licht schon nach 2 Stdn. quantitativ, wobei primär die Anhydride $(F_3CCO)_2O$ und $F_3CSOSCF_3$ ⁴⁾ entstehen. Letzteres ist instabil und zerfällt nach (2). Um **1** thermisch zu zersetzen, muß man es 2 Tage in einem Bombenrohr auf 170° erhitzen. Die Zersetzung erfolgt nach (3).



Dichlorfluormethansulfonyl-trifluoracetat (**2**) zersetzt sich beim Bestrahlen mit UV-Licht nach (4). Substitution von Fluor durch Chlor im Trifluormethansulfonylrest von **1** führt nicht zu einer Stabilitätsminderung. Ersetzt man dagegen im Acetatrest ein F-Atom durch ein Cl-Atom, so kann kein entsprechendes Sulfonylcarboxylat isoliert werden, wie Umsetzungen von F_3CSO_2Cl mit $AgOC(=O)CF_2Cl$ gezeigt haben. Man erhält nur die Zersetzungsprodukte nach (6)



Analog verlaufen auch die Umsetzungen von F_3CSO_2Cl mit Silberperfluorbutyrat. Hierbei erhält man nur Perfluorbuttersäureanhydrid, F_3CSSCF_3 und $F_3CSO_2SCF_3$, ohne daß sich das entsprechende Sulfonylcarboxylat isolieren läßt. Thionylchlorid reagiert mit Silbertrifluoracetat bzw. Silberdifluorchloracetat und liefert die entsprechenden Anhydride und SO_2 .

Die hier durchgeführten Reaktionen und Synthesen zeigen, daß in der Tat elektronenanziehende Substituenten am Schwefel Sulfonylcarboxylate stabilisieren, wie die relativ hohe Stabilität der Verbindungen $Cl_{3-n}F_nCSO_2C(=O)CF_3$ ($n = 1, 2, 3$) zeigt.

⁴⁾ A. Haas und M. E. Peach, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 299 (1965).

Der Substituent der Carboxylgruppe bleibt jedoch nicht ohne Einfluß auf die Beständigkeit, wie Umsetzungen mit Silberperfluorbutyrat bzw. Chlordifluoracetat gezeigt haben.

Diskussion der IR- und ^{19}F -NMR-Spektren

In Tab. 1 sind charakteristische Absorptionen der neuen Sulfenylcarboxylate mit versuchsweiser Zuordnung der Gruppenfrequenzen aufgeführt. *Putnam* und *Sharkey*³⁾ fanden, daß Sulfenylcarboxylate genau wie Carbonsäureanhydride⁵⁾ charakteristische Absorptionen im Bereich 1710—1880/cm aufweisen. In den fluorierten Sulfenylcarboxylaten treten diese Banden zwischen 1800 und 1880/cm auf. Diese Absorptionen

Tab. 1. IR-Banden von $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSOC}-\text{CF}_3$

| $\text{F}_3\text{CSOC}-\text{CF}_3$ | $\text{ClF}_2\text{CSOC}-\text{CF}_3$ | $\text{Cl}_2\text{FCSOC}-\text{CF}_3$ | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1879 (st) | 1876 (st) | 1880 (st) | |
| — | 1830 (mst) | — | $\nu\text{C}=\text{O}$ |
| 1814 (st) | 1812 (st) | 1830 (st) | |
| 1327 (mst) | 1322 (mst) | 1321 (mst) | $\nu\text{C}-\text{O}$ |
| 1246 (sst) | 1244 (sst) | 1245 (sst) | |
| 1198 (sst) | 1196 (sst) | 1195 (sst) | |
| 1125 (st) | 1122 (sst) | 1124 (sst) | $\nu\text{C}-\text{F}$ |
| 1095 (sst) | — | 1081 (sst) | |
| 1049 (sst) | 1047 (sst) | 1056 (sst) | |
| 870 (s) | 918 (s) | 933 (s) | $\nu\text{S}-\text{O}?$ |
| | 895 (st) | 862 (st) | |
| | | 840 (st) | $\nu\text{C}-\text{Cl}$ |
| | | 821 (st) | |
| 757 (mst) | 756 (mst) | 761 (mst) | $\delta\text{C}-\text{F} + \nu\text{C}-\text{S}$ |
| 665 (mst) | 660 (mst) | 663 (mst) | $\delta-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ |

sind der C=O-Valenzschwingung zuzuordnen, die genau wie im Perfluoracetanhydrid aufgespalten bei 1880 und ~ 1814 /cm auftreten. Eingehende Untersuchungen von *Bellamy*⁵⁾ haben ergeben, daß die Aufspaltung der Carbonylfrequenz in Säureanhydriden auf einer mechanischen Kopplung der beiden, über eine Sauerstoffbrücke miteinander verbundenen C=O-Gruppen zurückzuführen ist, welche das Auftreten einer asymm. und symm. CO-Valenzschwingung verursacht. Diese Erklärung bleibt jedoch für die Aufspaltung der Carbonylbanden von Sulfenylcarboxylaten unbefriedigend, da das $-\text{S}-\text{O}-\text{C}$ -Gerüst eine solche Kopplung nicht zuläßt. Vermutlich ist dieser Effekt entweder durch Fermi-Resonanz, wie z. B. beim Äthylencarbonat^{6a)}, oder durch das Auftreten von Rotationsisomeren, wie beim Chloraceton^{6b)}, zu

⁵⁾ L. J. Bellamy, B. R. Connelly, A. R. Philpotts und R. L. Williams, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 563 (1960).

⁶⁾ ^{6a)} C. L. Angell, Trans. Faraday Soc. **52**, 1178 (1956); ^{6b)} C. L. Angell, P. J. Koneger, R. Lanzen, L. C. Leitch, K. Noack, R. J. D. Smith und R. N. Jones, Spectrochim. Acta **1959**, 926.

erklären. Die sehr intensiven Banden im Bereich 1250 bis 1000/cm sind den C—F-Valenzschwingungen der F_3C -⁷⁾ bzw. $Cl_{3-n}F_nCS$ -Gruppe zuzuordnen. Die Absorptionen zwischen 895 und 820/cm gehen auf C—Cl-Valenzschwingungen der chlorhaltigen Sulfenylcarboxylate zurück. Die Absorptionen bei 760 bzw. 663/cm werden durch C—F-⁸⁾ bzw. $-\overset{O}{C}-O$ -⁷⁾-Deformationsschwingungen verursacht. Banden unterhalb 660/cm sind für die Charakterisierung von halogenierten Sulfenylcarboxylaten bedeutungslos, da sie nur schwach sind.

Die ¹⁹F-chemischen Verschiebungen sind in Tab. 2 aufgeführt. Man erhält für die fluorierten Sulfenylcarboxylate zwei verschiedene, unaufgespaltene Signale, die im Absorptionsbereich der $F_3CC(=O)-$ bzw. $Cl_{3-n}F_nCS$ -Gruppen⁸⁾ ($n = 1, 2, 3$) auftreten. Lediglich beim Cl_2FCSCF_3 und beim $F_3CSO_2SCF_3$ wird eine J_{F-F} -Kopplung beobachtet. Tab. 2 enthält auch die chem. Verschiebungen von $F_3CSO_2NH_2$ und F_3CSCF_3 .

Tab. 2. ¹⁹F-Chemische Verschiebung der untersuchten Verbindungen

| Verbindung | ¹⁹ F-chemische Verschiebung ppm | | Kopplungs- konstante (Hz) |
|--------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $F_3CSOC(=O)-CF_3$ (1) | 47.3 ($-SCF_3$) | 76.5 ($-\overset{O}{C}-CF_3$) | — |
| $ClF_2CSOC(=O)-CF_3$ | 39.5 ($-SCF_2Cl$) | 73.5 ($-\overset{O}{C}-CF_3$) | — |
| $Cl_2FCSOC(=O)-CF_3$ (2) | 28.0 ($-SCFCl_2$) | 73.7 ($-\overset{O}{C}-CF_3$) | — |
| F_3CSCF_3 | | 38.6 | — |
| Cl_2FCSCF_3 | 21.6 ($-CCl_2F$) | 40.9 ($-CF_3$) | 9 |
| $F_3C(=O)SSCF_3$ *) | 76.8 ($-\overset{O}{C}(=O)SCF_3$) | 36.2 ($-SCF_3$) | 5 |
| F_3CSO_2Cl | | 76.6 | — |
| $F_3CSO_2NH_2$ | | 81.3 | — |

*) 10proz. Lösung in $CFCl_3$.

Dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. O. Glemser möchten wir für seine Unterstützung herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung, den Farbenfabriken Bayer für die Überlassung von Chemikalien.

⁷⁾ R. E. Kagarise, J. chem. Physics **27**, 519 (1957).

⁸⁾ S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc., [London] **1959**, 3439; A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **100**, 480 (1967).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren der flüssigen Substanzen wurden als Kapillarschichten zwischen zwei KBr-Platten oder im Gaszustand in einer 10 cm langen Gasküvette mit dem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen.

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 bei 30° an etwa 50proz. Lösungen der reinen Substanzen in Trichlorfluormethan (zugleich innerer Standard) registriert.

Trifluormethansulfenyl-trifluoacetat (1): 12.0 g (88.2 mMol) F_3CSCl werden in einem Bombenrohr auf 22.0 g (99.5 mMol) $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{Ag}$ kondensiert und das Reaktionsgefäß i. Vak. abgeschmolzen. Die Umsetzung erfolgt bei -30° innerhalb von 30 Min. Anschließend läßt man die Produkte auf 20° erwärmen und destilliert nach 10 Min. die flüchtigen Anteile in eine mit flüss. Luft gekühlte Falle. Die wasserklare Flüssigkeit wird durch fraktionierte Destillation gereinigt. Sdp.₇₆₀ 49° , Schmp. -85 bis -90° , Ausb. 18.3 g (97%).

$\text{C}_3\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$ (214.1) Ber. C 16.90 F 53.05

Gef. C 17.04 F 52.6 Mol.-Gew. 212 (nach Regnault)

IR: 1879 (st), 1814 (st), 1417 (s), 1327 (mst), 1246 (sst) 1198 (sst), 1125 (st), 1095 (sst), 1049 (sst), 870 (s), 757 (mst), 665 (mst), 616 (s), 549/cm (s).

^{19}F -NMR: 47.3 ppm (F_3CS), 76.5 ppm ($\text{F}_3\text{CC}-\text{O}$).

Photolyse von Trifluormethansulfenyl-trifluoacetat (1): Etwa 5 g **1** werden in einem Bombenrohr 2 Stdn. mit einer UV-Lampe (Philips HPK Typ 57203 B/00, 125 W, Abstand 10 cm) bestrahlt. Die flüchtigen Produkte werden durch fraktionierte Kondensation i. Vak. vortrennt, wobei F_3CSSCF_3 bei -50° in eine mit flüss. Luft gekühlte Falle kondensiert. Der Rückstand, bestehend aus Perfluoroacetanhydrid und $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{SCF}_3$ wird in einer Mikrodestillationsapparatur durch fraktionierte Destillation aufgetrennt. Geringe Mengen (F_3CCO)₂O im $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{SCF}_3$ werden durch Schütteln mit HgO entfernt. Identifiziert werden die isolierten Produkte durch IR- und ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Die IR-Spektren von F_3CSSCF_3 und $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{SCF}_3$ stimmten mit den in der Literatur^{9,3)} angegebenen überein, das Spektrum von (F_3CCO)₂O mit dem des aus $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$ und P_2O_5 hergestellten perfluorierten Anhydrids.

^{19}F -NMR-Spektren: F_3CSSCF_3 : 48.6 ppm; $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{SCF}_3$: F_3CSO_2 —q 76.8 ppm, F_3CS —q 36.2 ppm, $J_{\text{F-F}} = 5$ Hz, (10proz. Lsg. in CFCl_3); (F_3CCO)₂O: 75.9 ppm.

Thermolyse von Trifluormethansulfenyl-trifluoacetat (1): Etwa 2 g **1** werden im Bombenrohr 2 Tage auf 170° erhitzt. Das IR-Spektrum der gasförmigen Verbindungen zeigt die Banden von Kohlendioxid und von F_3CSCF_3 . Beim Schütteln mit verd. Natronlauge wird das CO_2 aus dem Gemisch entfernt und F_3CSCF_3 sodann bei -50° i. Vak. in eine mit flüss. Luft gekühlte Falle kondensiert. Das IR-Spektrum des gereinigten Produktes ist mit dem in der Literatur¹⁰⁾ angegebenen identisch. ^{19}F -NMR-chemische Verschiebung: 38.6 ppm.

Chlordifluormethansulfenyl-trifluoacetat: 6.2 g (40.5 mMol) ClF_2CSCl und 11.1 g (50.2 mMol) $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{Ag}$ werden im Bombenrohr zunächst bei -20° innerhalb von 3 Stdn. umgesetzt und anschließend noch 1 Stde. bei 20° aufbewahrt. Die durch fraktionierte Destillation gereinigten Produkte ergeben 9.3 g (98%) wasserklares $\text{ClF}_2\text{CSOC}-\text{CF}_3$. Schmp. -75° , Sdp.₇₆₀ 82° .

$\text{C}_3\text{ClF}_5\text{O}_2\text{S}$ (230.6) Ber. C 15.65 F 41.30 S 13.48

Gef. C 15.88 F 41.20 S 13.78 Mol.-Gew. 227 (nach Regnault)

⁹⁾ R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2901.

¹⁰⁾ G. R. A. Brandt, H. J. Emeleus und R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2549.

IR: 1876 (st), 1830 (mst), 1812 (st), 1425 (s), 1322 (mst), 1244 (sst), 1196 (sst), 1122 (sst), 1047 (sst), 918 (s), 895 (st), 756 (mst), 660 (mst), 586 (mst), 550 (s), 516/cm (s).

^{19}F -NMR-Spektrum: 73.5 ppm ($\text{F}_3\text{CC}-\text{O}-$) und 39.5 ppm ($\text{ClF}_2\text{CS}-$) im Verhältnis 3:2.

Dichlorfluormethansulfenyl-trifluoracetat (2): 7.2 g (42.5 mMol) ClF_2CSCl werden im Bombenrohr bei 20° innerhalb von 6 Std. mit 11.0 g (49.9 mMol) $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{Ag}$ umgesetzt. Die fraktionierte Destillation der Reaktionsprodukte liefert 9.7 g (93 %) farbloses 2. Schmp. -55° , Sdp. 114° .

$\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_4\text{O}_2\text{S}$ (247.0) Ber. C 14.17 Cl 27.91

Gef. C 14.31 Cl 28.12 Mol.-Gew. 244 (nach Regnault)

IR: 1880 (st), 1830 (st), 1321 (mst), 1245 (sst), 1195 (sst), 1124 (sst), 1081 (sst), 1056 (sst), 933 (s), 862 (st), 840 (st), 821 (st), 761 (mst), 663 (mst), 590 (s), 570 (s), 537 (s), 518/cm (s).

^{19}F -NMR-Spektrum: 73.7 ppm ($\text{F}_3\text{CC}-\text{O}$) und 28.0 ppm ($\text{Cl}_2\text{FCS}-$) im Verhältnis 3:1.

Photolytische Zersetzung von Dichlorfluormethansulfenyl-trifluoracetat (2): Etwa 3 g 2 werden im Bombenrohr mit einer UV-Lampe 2 Tage bestrahlt. Aus den entstandenen Stoffen kann zunächst i. Vak. Kohlendioxid abtrennen und nachgewiesen werden. Der Rückstand wird durch fraktionierte Kondensation gereinigt, wobei $\text{Cl}_2\text{FCSCF}_3$ bei -50° bis -45° in eine mit flüss. Luft gekühlte Falle übergeht. Diese Fraktion wird nochmals normal destilliert und liefert wasserklares $\text{Cl}_2\text{FCSCF}_3$. Sdp.₇₆₀ 52° .

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4\text{S}$ (203.0) Ber. C 11.83 Cl 34.93

Gef. C 12.68 Cl 34.73 Mol.-Gew. 207 (nach Regnault)

IR: 1235 (m), 1186 (sst), 1127 (sst), 1062 (mst), 848 (st), 827 (st), 762 (mst), 575 (sbr), 525 (s), 477/cm (m).

^{19}F -NMR-Spektrum: δ_{CF_3} d 40.9 ppm, δ_{CF} q 21.6 ppm, $J_{\text{F-F}}$ 9 Hz.

Umsetzungen von Silberdifluorchloracetat bzw. Silbertrifluoracetat mit Thionylchlorid: 2.4 g (20.2 mMol) SOCl_2 reagieren mit 9.8 g (43.6 mMol) $\text{F}_2\text{ClCCO}_2\text{Ag}$ bei 20° zu Schwefeldioxid (nachgewiesen durch das IR-Spektrum) und $(\text{F}_2\text{ClCCO})_2\text{O}$ (IR- und ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung waren identisch mit den Spektren eines aus $\text{F}_2\text{ClCCO}_2\text{H}$ und P_2O_5 hergestellten Präparates), ohne daß eine Zwischenverbindung nachgewiesen werden konnte.

Analog liefern 2.25 g (18.9 mMol) SOCl_2 , mit 8.8 g (39.8 mMol) $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{Ag}$ umgesetzt, SO_2 und $(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$. Beide Verbindungen konnten durch IR-Spektren nachgewiesen werden.

Umsetzungen von Trifluormethansulfenylchlorid mit Silberperfluorbutyrat bzw. Silberdifluorchloracetat: 9.7 g (70.9 mMol) F_3CSCl setzen sich mit 23.3 g (72.3 mMol) $\text{F}_7\text{C}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ bei 20° innerhalb einer Stde. quantitativ zu F_3CSCF_3 , $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{SCF}_3$ (beide Produkte nachgewiesen durch IR- und ^{19}F -NMR-Spektrum) und Perfluorbuttersäureanhydrid um. Die IR- und ^{19}F -NMR-Spektren letzterer Verbindung waren identisch mit den Spektren des aus $\text{F}_7\text{C}_3\text{CO}_2\text{H}$ und P_2O_5 hergestellten Anhydrids.

Ganz ähnlich reagieren 8.5 g (62.3 mMol) F_3CSCl mit 17 g (71.6 mMol) $\text{F}_2\text{ClCCO}_2\text{Ag}$ in exothermer Reaktion zu F_3CSCF_3 , $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{SCF}_3$ und $(\text{F}_2\text{ClCCO})_2\text{O}$, die IR- und ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden.

In keiner der erwarteten Reaktionen konnte eine Zwischenverbindung isoliert werden.

[279/68]