

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XII¹⁾

1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-diimide

Otto J. Scherer*, Peter Klusmann und Norbert Kuhn

Fachbereich Chemie der Universität Trier-Kaiserslautern, D-6750 Kaiserslautern, Postfach 3049

Eingegangen am 4. Oktober 1973

N-Silylierte Aminochlorphosphin-imide des Typs 2 ergeben unter Trimethylchlorsilan-Abspaltung die Diazadiphosphetidin-diimide 3, die in Form von *cis*- und *trans*-Ringisomeren anfallen. 3a läßt sich mit Phenylsenföhl in das Diazadiphosphetidin-disulfid 5 überführen.

Elementorganic Amine/Imine Compounds, XII¹⁾

1,3,2,4-Diazadiphosphetidine Diimides

The elimination of trimethylchlorosilane from *N*-silylated aminochlorophosphine imides of type 2 affords the diazadiphosphetidine diimides 3, which form *cis* and *trans* isomers. 3a reacts with C₆H₅NCS to give the diazadiphosphetidine disulfide 5.

Während Diazadiphosphetidin-dioxide und -disulfide eingehend untersucht sind²⁾, kennt man unseres Wissens bislang keine Diazadiphosphetidin-diimide. Versuche, diese Verbindungsklasse aus PCl₅ bzw. (Cl₃PNR)₂ und primären Aminen darzustellen, führten entweder zur Spaltung des Ringes oder zur Bildung einer Molekel, deren Grundgerüst aus drei viergliedrigen Phosphorringen, die über P-Atome untereinander verknüpft sind, besteht²⁾.

Überführung *N*-silylierter Aminochlorphosphin-imide in 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-diimide

In Analogie zu früheren Untersuchungen³⁾ bedienten wir uns zur Darstellung der Substanzklasse 2 der Oxidation der *N*-silylierten Diaminophosphine 1 mit Tetrachlorkohlenstoff. Während 1a bereits in Äther bei 0°C oxidiert wird, bedarf es bei 1b des Erwärmens in CCl₄ auf 60°C. In beiden Fällen isoliert man als stabiles Endprodukt die aus 2 durch (CH₃)₃SiCl-Abspaltung gebildeten Diazadiphosphetidin-diimide 3. 3b entsteht auch aus 4 durch HCl-Eliminierung.

Ersetzte man in 1 ein R durch R' (R = CH₃, R' = C₂H₅, C₆H₅), so war bislang die Isolierung eines Vierringes oder höheren Oligomeren nicht möglich.

Sowohl 3a als auch 3b bilden neben dem Hauptprodukt ein zweites Isomeres, das bei 3a nicht isolierbar war, bei 3b in schlecht reproduzierbarer Weise in ca. 10proz.

¹⁾ XI. Mittel.: O. J. Scherer und W. Gick, Chem. Ber. 104, 1490 (1971).

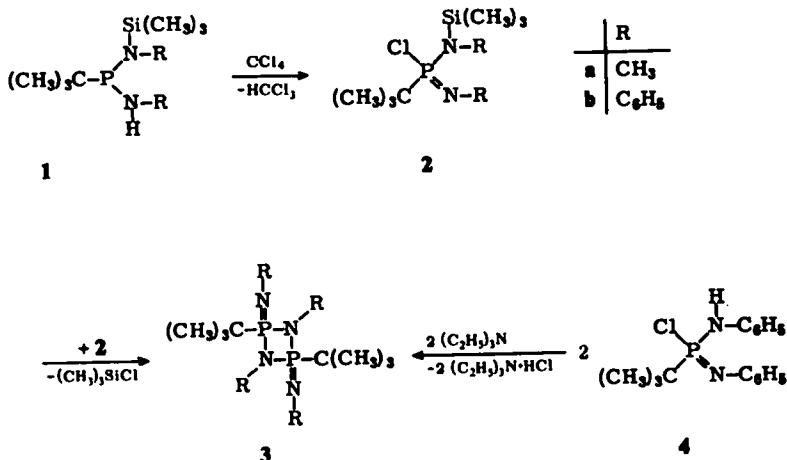
^{2a)} M. Becke-Goehring, Fortschr. Chem. Forsch. 10, 207 (1968). — ^{2b)} I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Part 2, Wiley, London 1970. — ^{2c)} H. R. Allcock, Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York und London 1972. —

^{2d)} D. A. Armitage, Inorganic Rings and Cages, Edward Arnold, London 1972; —

^{2e)} M. Bermann, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 1 (1972).

³⁾ O. J. Scherer und P. Klusmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 370, 171 (1969).

Ausbeute anfällt. Die Vierringstruktur von **3** wird einerseits durch die Molekülmasse-Bestimmung in Benzol sowie das Massenspektrum, andererseits durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gesichert. Letzteres ergibt bei **3a** für beide Isomere in Übereinstimmung mit den Befunden bei den P–N-Vierringen $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ ⁴⁾ und $(\text{ClPNC}_4\text{H}_9\text{-t})_2$ ⁵⁾ für die N-gebundene Alkylgruppe des Ringes das zu erwartende Triplett.



3a (dargestellt durch rasche Sublimation) zersetzt sich beim Lagern langsam, in benzolischer Lösung schneller zu einem bislang nicht identifizierbaren Substanzgemisch. Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen in Benzol zeigen, daß beim Erwärmen des isolierbaren Isomeren **3a** (Anteil ca. 90%) auf 70°C dieses zunächst in ein zweites Isomeres übergeführt wird, das seinerseits bis zu maximal 50% angereichert werden kann. Gleichzeitig beobachtet man, daß sich das neugebildete Isomere schneller als das Ausgangsisomere in benzolischer Lösung zersetzt. Osmometrische Molekülmasse-Bestimmungen in Benzol bei verschiedenen Temperaturen ergeben keinen Hinweis darauf, daß das neugebildete Isomere ein höheres Oligomeres ist. *Shaw* et al.^{6,7)} gelang kürzlich erstmals die Trennung eines Diazadiphosphetidin-disulfids in das *cis*- und *trans*-Isomere. Die neben der Röntgenstrukturanalyse⁷⁾ zusätzlich vorgeschlagenen Kriterien (*cis*-Isomeres: Frequenz-Koinzidenz beim Vergleich des IR- und Ramanspektrums; $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbare Tieffeldverschiebung des Signals der an das Ring-N-gebundenen CH_3 -Gruppe) zur Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Isomeren bei Diazadiphosphetidin-Derivaten⁷⁾ versagen bei unserem Beispiel zum einen wegen des Vorliegens eines Substanzgemisches, zum anderen aufgrund der Tatsache, daß das CH_3N -Signal des Ringes durch Änderung des Lösungsmittels sowohl zu höherem als auch tieferem Feld – bezogen auf das bevor-

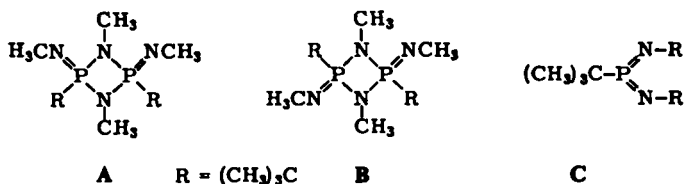
⁴⁾ S. Trippett, J. Chem. Soc. **1962**, 4731.

⁵⁾ O. J. Scherer und P. Klusmann, Angew. Chem. **81**, 743 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 752 (1969).

⁶⁾ C. D. Flint, E. H. M. Ibrahim, R. A. Shaw, B. C. Smith und C. P. Thakur, J. Chem. Soc. A **1971**, 3513.

⁷⁾ E. H. M. Ibrahim, R. A. Shaw, B. C. Smith, C. P. Thakur, M. Woods, G. J. Bullen, J. S. Rutherford, P. A. Tucker, T. S. Cameron, K. D. Howlett und C. K. Prout, Phosphorus **1**, 153 (1971).

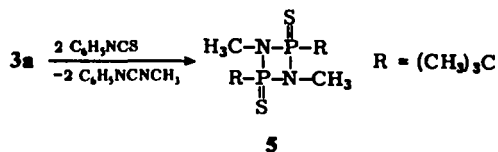
zugte Isomere — verschoben werden kann. Schreibt man versuchsweise bei **3a** der chemischen Verschiebung des Signals der $\text{CH}_3\text{N}=\text{P}$ -Gruppe eine entscheidende Bedeutung für die ^1H -NMR-spektroskopische Unterscheidung zwischen *cis*- und *trans*-Isomerem zu, so zeigt der Vergleich beider Spektren, daß dieses Signal beim bevorzugten (isolierbaren) Isomeren in Benzol und CDCl_3 eine Hochfeldverschiebung aufweist. Aufgrund dieses Befundes schlagen wir für das isolierbare Isomere von **3a** die *cis*- (**A**), für das andere Isomere die *trans*-Struktur (**B**) vor (vgl. dazu chem. Verschiebungen im exp. Teil).



Ein ähnlicher Zuordnungsversuch für **3b** scheiterte sowohl wegen des komplexen Charakters der IR- und Raman-Spektren als auch wegen der ^1H -NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbaren Phenylgruppen. Die Frage, ob bei der Bildung von **3** aus **2** oder **4** die Zwischenstufe des Phosphin-diimids **C** (sie wäre bei intramolekularer $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ - bzw. HCl -Abspaltung diskutierbar) gebildet wird, konnte bislang weder durch präparative noch durch spektroskopische und kinetische Untersuchungen eindeutig beantwortet werden⁸⁾.

Chemische Reaktivität des 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-diimids (**3a**)

Überträgt man die bereits von *Staudinger*⁹⁾ entdeckten Reaktionen nichtcyclischer Phosphin-imide mit Heterokumulenen auf das cyclische Phosphin-imid **3a** (isolierbares Isomeres), so konnte nur mit Phenylsenföl nach



das zu **3a** analoge Diazadiphosphetidin-disulfid **5** in ca. 20proz. Ausbeute isoliert werden. **5** ergibt im ^1H -NMR-Spektrum keinen Hinweis auf das Vorliegen eines *cis*-*trans*-Isomerengemisches.

Herrn Prof. Dr. *M. Schmidt* danken wir für die großzügige Förderung, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. Für die Aufnahme der Raman-Spektren möchten wir Herrn Doz. Dr. *J. Weidlein*, Stuttgart, vielmals danken.

⁸⁾ Vgl. zu dieser Problematik: z. B. *A. F. Gerrard* und *N. K. Hamer*, *J. Chem. Soc.* **B** 1969, 369; dort weitere Literatur.

⁹⁾ *H. Staudinger* und *J. Meyer*, *Helv. Chim. Acta* **2**, 635 (1921); *H. Staudinger* und *E. Hauser*, ebenda **4**, 861 (1921).

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. $(\text{CH}_3)_3\text{CPCl}_2^{10}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{CP}(\text{NHCH}_3)[\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ (**1a**)³⁾ wurden nach der Literatur dargestellt.

Die ¹H-NMR-Spektren (wenn nicht anders angegeben, als ca. 10proz. Benzol-Lösung gegen TMS ext. vermessen) wurden mit einem Varian A 60-Spektrometer aufgenommen. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmten mit den berechneten gut überein. Für die IR-Spektren (Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 337 u. 457) verwendete man ca. 5proz. Benzol-Lösungen oder KBr-Preßlinge. Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT SM 1-BH- sowie Varian MAT 311-Spektrometer aufgenommen. Die Molekülmassen wurden, wenn nicht anders angegeben, kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Anilino(N-trimethylsilylanilino)-tert-butylphosphin (1b)

a) 5.0 g (54 mmol) Anilin in 80 ml Äther werden bei Raumtemp. mit 25 ml (54 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert. Anschließend tropft man 4.3 g (27 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CPCl}_2$ in 50 ml Äther zu, rührt über Nacht weiter und filtriert über eine G3-Fritte. Nach Waschen mit Äther wird fraktioniert destilliert. Ausb. 5.6 g (20.6 mmol, 76%) Dianilino-*tert*-butylphosphin, Sdp. 130°C/1 Torr (muß überhitzt destilliert werden), Schmp. 82–85°C. — ¹H-NMR: $(\text{CH}_3)_3\text{CP} \tau$ 9.70 (d), $J(^1\text{PCCH})$ 13.5 Hz. — IR: ν_{NH} 3350 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P}$ (272.4) Ber. C 70.56 H 7.77 N 10.29

Gef. C 69.30 H 7.20 N 9.85 Mol.-Masse 265

b) Zu 3.2 g (11.8 mmol) Dianilino-*tert*-butylphosphin in 50 ml Äther gibt man bei Raumtemp. 4.6 ml (11.8 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung und 1.28 g (11.8 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 20 ml Äther und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Nach Aufarbeitung wie vorausgehend Ausb. 3.0 g (8.7 mmol, 74%) **1b**, Sdp. 128–135°C/0.1 Torr (Destillation aus dem Säbelkolben), Schmp. 55–58°C.

¹H-NMR: $(\text{CH}_3)_3\text{CP} \tau$ 9.07 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 9.88 (d); $J(^1\text{PCCH})$ 14.05, $J(^1\text{PNSiCH})$ 1.45 Hz. — IR: ν_{NH} 3360 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PSi}$ (344.5) Ber. C 66.24 H 8.49 N 8.13

Gef. C 66.50 H 8.10 N 7.79 Mol.-Masse 355

tert-Butylchlor(*N*-trimethylsilylanilino)phosphin-methylimid (**2a**): Zu 5.0 g (21.5 mmol) *tert*-Butyl(methylamino)(*N*-trimethylsilylanilino)phosphin (**1a**)³⁾ in 50 ml Äther werden unter starkem Rühren bei 0°C langsam 3.6 g (23.6 mmol) CCl_4 getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. verbleibt ein schmierig-weißer Brei, der fraktioniert destilliert wird (Sdp. 70°C/0.1 Torr). Dabei tritt größtenteils Zersetzung zu **3a** ein. Ein sofort aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum des flüssigen Anteils zeigt, daß dieser größtenteils aus **2a**, das durch **3a** verunreinigt ist, besteht. Die Durchführung einer Analyse war wegen des Zerfalls zu **3a** nicht möglich.

¹H-NMR (10% CCl_4 , TMS int.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP} \tau$ 8.73 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}$ 9.72 (s), CH_3N u. CH_3N 7.21 (d, durch 1,3-Wanderung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe bei 35°C nur 1 Dublett); $J(^1\text{PCCH})$ 19.0, $J(^1\text{PNCH})$ 22.2 Hz (Mittel aus $\text{P}=\text{NCH}$ u. $\text{P}-\text{NCH}$).

tert-Butylchlor(*N*-trimethylsilylanilino)phosphin-phenylimid (**2b**): **1b** reagiert erst bei 60°C mit CCl_4 . Dabei bildet sich sofort unter $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung **3b** (s. dort).

2,4-Di-tert-butyl-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidindiimid (3a): Zu 12.9 g (58.4 mmol) **1a** in 25 ml Äther tropft man langsam unter kräftigem Rühren bei 0°C 8.9 g (58.4 mmol)

¹⁰⁾ W. Voskuil und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).

CCl_4 . Nach Beendigung der stark exothermen Reaktion wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend vom Niederschlag abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein schmieriger weißer Rückstand, aus dem durch Destillation geringe Mengen **2a** (leicht verunreinigt durch **3a**) isoliert werden können (Sdp. $55-60^\circ\text{C}/0.05$ Torr). Die Sublimation des verbleibenden Restes bei 0.05 Torr liefert zwischen 90 und 120°C (Bad) geringe Mengen eines farblosen Produktes, das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als Gemisch ungefähr gleicher Anteile von 2 Isomeren identifiziert werden kann. Ab 120°C sublimiert das isolierbare Isomere (es empfiehlt sich rasche Sublimation). Als Rückstand verbleibt ein farbloser Festkörper, der wie der Filtrerrückstand in organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich ist (eine genaue Identifizierung war bislang nicht möglich). Isolierbares Isomeres: 3.4 g (11.6 mmol, 40%), Schmp. $\sim 140-143^\circ\text{C}$ (dieser ungefähre Wert ist nur dann erhältlich, wenn man das Schmelzpunktsröhrchen erst bei 130°C in die Bestimmungsapparatur einführt. Bei langsamem Aufheizen tritt wegen der geschilderten Isomerisierung bereits bei niedrigerer Temperatur ein teilweises Schmelzen der Substanz ein).

$^1\text{H-NMR}$ (5% in Benzol, TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.38 (d), CH_3NP 8.19 (t), $\text{CH}_3\text{N}=\text{P}$ 7.57 (d); $J(^{31}\text{PCCH})$ 16.0, $J(^{31}\text{P}=\text{NCH})$ 26.8, $J(^{31}\text{PNCH})$ 10.4 Hz. — IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1320 cm^{-1} . — Massen-Spektrum (70 eV): m/e 292 M^+ (4%), 236 (22), 224 (3), 206 (13), 180 (100), 166 (2), 150 (68), 121 (13), 91 (13), 57 (9), 41 (6), 28 (5). Die relative Intensität ist für keines der zusätzlichen Bruchstücke > 1 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2$ (292.3) Ber. C 49.30 H 10.54 N 19.17

Gef. C 49.60 H 9.97 N 18.95 Mol.-Masse 323

Nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbares Isomeres: $^1\text{H-NMR}$ (5% in Benzol, TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.50 (d), CH_3NP 8.13 (t), $\text{CH}_3\text{N}=\text{P}$ 7.40 (d); $J(^{31}\text{PCCH})$ 16.7, $J(^{31}\text{P}=\text{NCH})$ 26.5, $J(^{31}\text{PNCH})$ 11.3 Hz.

Im Massenspektrum des Isomerengemisches findet sich kein Bruchstück, das auf ein höheres Oligomeres hinweist.

2,4-Di-tert-butyl-1,3-diphenyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-diimid (**3b**)

a) 14.3 g (41.5 mmol) **1b** werden in 50 ml CCl_4 (41.6 mmol, Rest als Lösungsmittel) 5 h auf 60°C erhitzt. Anschließend wird die entstandene Suspension auf die Hälfte ihres Volumens eingengt, der Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 7.8 g (14.4 mmol, 69%), Schmp. $230-232^\circ\text{C}$ (teilweise Zersetzung).

IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1355 cm^{-1} (versuchsweise Zuordnung). — Massen-Spektrum (70 eV): m/e 540 (21%) M^+ , 484 (8), 427 (7), 392 (8), 336 (55), 244 (4), 213 (27), 122 (100), 93 (13), 77 (14), 57 (13), 42 (9), 28 (6). — $^1\text{H-NMR}$ (10% in CHCl_3 , TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 8.44 (d), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 3.07 (m); $J(^{31}\text{PCCH})$ 19.6 Hz.

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_2$ (540.1) Ber. C 71.11 H 7.04 N 10.37

Gef. C 71.00 H 6.73 N 9.88

Mol.-Masse 514 (ebullioskop. in Benzol)

Bei 5 Ansätzen konnte zweimal ein zweites Isomeres durch Behandeln der Substanz mit CCl_4 herausgelöst werden. Ausb. 2.0 g (3.7 mmol, 9%), Schmp. $176-179^\circ\text{C}$ (teilweise Zersetzung). — IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1375 cm^{-1} (versuchsweise Zuordnung). — Massen-Spektrum (70 eV): m/e 540 (28%) M^+ , 484 (6), 427 (5), 392 (7), 336 (47), 213 (25), 122 (100), 93 (4), 77 (18), 57 (26), 42 (13), 28 (7). Die relative Intensität ist bei beiden Isomeren für keines der zusätzlichen Bruchstücke > 1 .

Gef. C 70.86 H 6.60 N 9.96 Mol.-Masse 554 (ebullioskop. in Benzol)

b) 1.5 g (5.5 mmol) Dianilino-*tert*-butylphosphin (siehe bei **1b**, unter a)) werden in 20 ml CCl_4 (5.5 mmol, Rest als Lösungsmittel) 5 h bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und 1 h bei Raumtemp. mit 50 ml Äther gerührt. Vom Unlöslichen wird erneut abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen; dabei fällt *Anilino-tert-butylchlorphosphin-phenylimid* (**4**) aus. Ausb. 1.2 g (3.9 mmol, 71%), Schmp. 103–105°C.

IR (Nujol): $\nu_{\text{P=N}}$ 1300 cm^{-1} (versuchsweise Zuordnung). — Massen-Spektrum (70 eV): m/e 306 (23%) M^+ , 213 (32), 122 (73), 92 (100), 77 (25), 57 (28), 43 (17). — $^1\text{H-NMR}$ (10% in CDCl_3 , TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 8.62 (d), C_6H_5 2.97 (m); $J(^{31}\text{PCCH})$ 20.7 Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{P}$ (306.7) Ber. C 62.74 H 6.57 N 9.13

Gef. C 62.80 H 6.44 N 8.56 Mol.-Masse 301

2.0 g (6.6 mmol) **4** in 100 ml Äther werden mit 7.3 g (72.3 mmol) Triäthylamin 5 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser in kleinen Portionen gewaschen, um das gebildete Hydrochlorid herauszuwaschen. Ausb. 1.4 g (2.6 mmol, 79%), Schmp. 230–232°C. Auch alle anderen Daten stimmten mit dem unter a) dargestellten Produkt überein. Wie bei **3b** beschrieben, zeigte sich auch hier, daß bei vier Ansätzen nur einmal das niedriger schmelzende Isomere (Schmp. sowie physikal. und spektroskop. Eigenschaften sind mit den bei **3b** beschriebenen identisch) mitenstanden ist.

2,4-Di-tert-butyl-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-disulfid (**5**): Zu 1.2 g (4.1 mmol) **3a** in 10 ml CHCl_3 und 15 ml CCl_4 werden bei Raumtemp. 1.11 g (8.2 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ getropft. Anschließend wird 2 Tage bei dieser Temp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird Methylphenylcarbodiimid durch Hochvakuumdestillation vom bräunlich harzartigen Rückstand entfernt. Aus dem glasigen Destillationsrückstand wird **5** durch Methanol ausgefällt, abgefrittet und aus CHCl_3 /Pentan umkristallisiert. Ausb. 212 mg (0.71 mmol, 18%), Zers.-P. 220–225°C.

$^1\text{H-NMR}$ (10% in HCCl_3 , TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ τ 8.65 (d), CH_3N 7.20 (t); $J(^{31}\text{PCCH})$ 19.5, $J(^{31}\text{PNCH})$ 12.0 Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (298.1) Ber. C 40.29 H 8.06 N 9.39

Gef. C 40.20 H 8.41 N 9.51 Mol.-Masse 281

[366/73]