

Chem. Ber. 118, 2353–2364 (1985)

Neue Reagenzien, XXXIV¹⁾**(Diphenylarsino)methylithium: Synthese und präparative Anwendungen***Thomas Kauffmann*, Bruno Altepeter, Norbert Klas und Reinhard Kriegesmann*Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

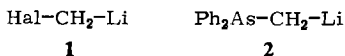
Eingegangen am 28. Mai 1984

Erstmals wurde (Diphenylarsino)methyljodid (**3**) synthetisiert (76%). (Diphenylarsino)methylithium (**2**), eine bei 20°C stabile Verbindung, wurde durch Umsetzung von **3** mit Butyl- oder Phenyllithium ($\approx 100\%$) sowie durch Organoelement-Lithium-Austausch mit Butyllithium aus Diphenyl[(tributylstannyl)methyl]arsan (**4d**) gewonnen (92%). **2** aus **4d** liefert bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden weit bessere Ausbeuten an (Diphenylarsino)alkanen als **2** aus **3**, während bei Umsetzungen mit Aldehyden und Ketonen die Art der Herstellung von **2** keine Rolle spielt.

New Reagents, XXXIV¹⁾**(Diphenylarsino)methylithium: Synthesis and Preparative Applications**

(Diphenylarsino)methyl iodide (**3**) was synthesized for the first time (76%). (Diphenylarsino)methylithium (**2**), stable at 20°C, is accessible from **3** ($\approx 100\%$) by iodine-lithium exchange with butyl- or phenyllithium and by organoelement-lithium exchange with butyllithium from diphenyl[(tributylstannyl)methyl]arsane (**4d**; 92%). **2**, prepared from **4d**, gives far better yields of (diphenylarsino)alkanes by the reaction with alkyl halides than **2**, obtained from **3**. To the contrary, no difference is observed in the reactivity of **2** from **3** or **4d** towards aldehydes and ketones.

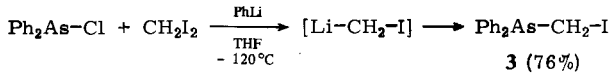
Die hohe Thermolabilität von Reagenzien des Typs **1** setzt ihrer Anwendung in der organischen Synthese deutliche Grenzen^{2,3)}. Da sich die Diphenylarsinogruppe als Halogenäquivalent ausgezeichnet bewährte^{4,5)}, stellten wir uns die Aufgabe, das Reagenz (Diphenylarsino)methylithium (**2**) zugänglich zu machen, um es anstelle der Verbindungen **1** für indirekte nucleophile Halomethylierungen einsetzen zu können.

**A) Synthese von **2** durch Iod-Lithium-Austausch⁶⁾**

Wir berichteten kürzlich über eine günstige Synthese von (Triphenylsilyl)- und (Triphenylgermyl)methyljodid⁷⁾. Die Anwendung des dort angewandten Tricks, das thermolabile Iodmethylithium *in Gegenwart* eines Organoelementhalogenids zu erzeugen, führte bei Anwendung auf Chlordiphenylarsan nach Schema 1 zu einer ergiebigen Synthese des bisher nicht beschriebenen (Diphenylarsino)methyljodids (**3**). Als Nebenpro-

dukt entstand zu 9% Methyldiphenylarsan, was durch Iod-Lithium-Austausch an 3 und Hydrolyse des so gebildeten 2 bei der Aufarbeitung erklärt werden kann.

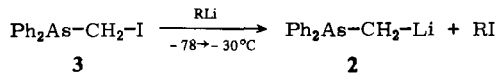
Schema 1



Das Iodid 3, ein blaßgelbes Öl, das sich an der Luft rasch ockergelb färbt, läßt sich durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid leicht rein gewinnen. Auch Reinigung durch Hochvakuum-Destillation (Sdp. 140°C/0.02 Torr) ist möglich, allerdings tritt dabei z. T. Zersetzung ein.

Bei der Umsetzung von 3 mit Butyllithium (in Ether oder Tetrahydrofuran) oder Phenyllithium (in Tetrahydrofuran) erfolgte quantitativer Iod-Lithium-Austausch. Da 3 in 76proz. Ausbeute erhalten wurde, ist somit eine einfache Synthese von 2 mit einer Gesamtausbeute von ≈ 76% realisiert. Mit Methyllithium in Tetrahydrofuran erfolgte der Iod-Lithium-Austausch nur zu 94%.

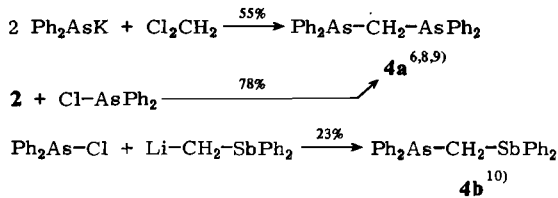
Schema 2 (R = Bu, Ph)



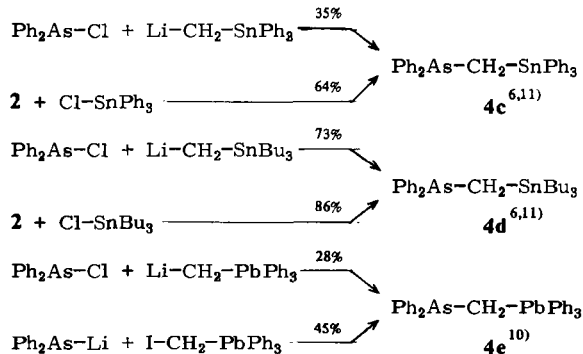
B) Synthese von 2 durch Organoelement-Lithium-Austausch

Bei der Synthese von 2 nach Schema 2 entsteht als Nebenprodukt Butyl- oder Phenyljodid, was erheblich stört, wenn 2 mit Alkylhalogeniden umgesetzt werden soll (siehe D). Wir untersuchten daher auch die Möglichkeit, 2 durch Organoelement-

Schema 3



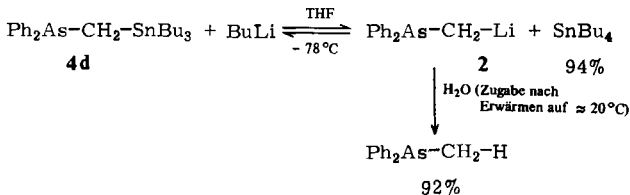
Schema 4



Lithium-Austausch zu gewinnen. Dazu wurden nach Schema 3 und 4 die „Kombinationsreagenzien“ **4a–e** synthetisiert, wobei das nach Schema 2 mit Butyllithium dargestellte Reagenz **2** erste präparative Anwendung fand.

Mit Ausnahme des Antimonderivats **4b** reagierten diese Verbindungen bei der Umsetzung mit Organolithiumverbindungen zum Reagenz **2**, wobei die in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten erzielt wurden. Präparativ befriedigend ist aber nur die in Schema 5 formulierte Austauschreaktion mit der Tributylstannyllithiumverbindung **4d**, da bei Anwendung von 1 Moläquivalent Organolithiumverbindung das gewünschte Reagenz **2** nahezu quantitativ entsteht. Bei dieser Austauschreaktion tritt – wie bei den übrigen Austauschreaktionen der Tab. 1 und anders als beim Iod-Lithium-Austausch – kein Nebenprodukt auf, das mit **2** unter CC-Verknüpfung reagieren oder **2** mittels eines freien Elektronenpaares deaktivierend komplexieren kann. Dementsprechend ist nach Schema 5 gewonnenes **2** gegen Alkylhalogenide wesentlich reaktiver als das nach Schema 2 bereitete (s. Abschnitt D).

Schema 5



Tab. 1. Organoelement-Lithium-Austausch an den Organoelement-Verbindungen **4** nach und analog Schema 5 (**2** aus **4e** wurde durch Abfangen mit Benzophenon nachgewiesen)

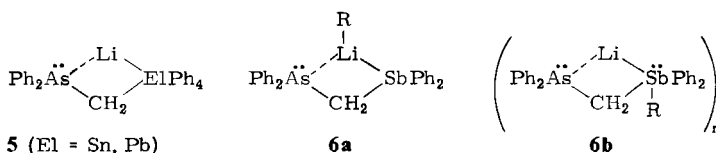
Verbindung	R ₁ Li	Molverhältnis 4 : R ₁ Li	Ausb. (%) an 2
4a	BuLi	1 : 4	38
b	BuLi	1 : 1 oder 1 : 5	0
c	PhLi	1 : 1	0
d	PhLi	1 : 1	36
e	BuLi	1 : 1	92
	PhLi	1 : 2	64

Die möglichen Gründe für die relativ schlechte Eignung der Verbindungen **4a–c** und **e** als Vorstufen für **2** seien kurz besprochen.

Die besonders leicht zugängliche Diarsinoverbindung **4a** ist überraschend resistent gegen Organolithiumverbindungen: Phenyllithium bewirkte keine Spaltung, und erst bei Anwendung von 4 Moläquivalenten Butyllithium erfolgte der Diphenylarsino-Lithium-Austausch in höherem Maß (38%). Diese Synthese von **2** ist aber präparativ wertlos, da der große Butyllithium-Überschuß bei den Weiterreaktionen mit Elektrophilen stört. Während bei der Umsetzung **4a** → **2** das schlechte Ergebnis mit der geringen Elektrophilie der Diphenylarsino-Gruppe (schwache Neigung zur Bildung eines at-Komplexes) erklärbar ist, muß bei den Verbindungen **4c** und **e** anders argumentiert werden, da die Triphenylstannyl- und Triphenylplumbyl-Gruppe durch Phenyl- oder Butyllithium nach den bisherigen Erfahrungen⁴⁾ leicht angreifbar sind. Die unbefriedigende Ausbeute an **2** dürfte in diesen Fällen auf die ungünstige Lage des Transmetallierungs-Gleichgewichts

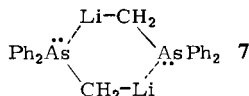
zurückzuführen sein, was hauptsächlich auf die anderwärts nachgewiesene¹²⁾ geringe Stabilisierung eines carbanionischen Zentrums durch die Diphenylarsino-Gruppe zurückgehen dürfte. Auch die Stabilisierung der *at*-Komplex-Zwischenstufe durch eine Chelatbrücke gemäß **5** könnte eine Rolle spielen.

Daß die Antimonverbindung **4b** die erwartete Reaktion weder mit Phenyl- noch mit Butyllithium eingeht – auch nicht beim Erwärmen – überrascht, kann aber zur Not mit einer Komplexbildung gemäß **6a** oder **6b** erklärt werden.



C) Thermische Stabilität von **2**

Eine nach Schema 5 bei -78°C dargestellte Lösung von **2** wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Zugabe von Wasser und Aufarbeitung konnte Methyl-diphenylarsan in praktisch gleicher Ausbeute wie bei der in Schema 5 formulierten Umsetzung nachgewiesen werden. Die somit erkannte hohe Stabilität von **2** läßt vermuten, daß es in aggregierter Form, etwa als **7**, vorliegt.



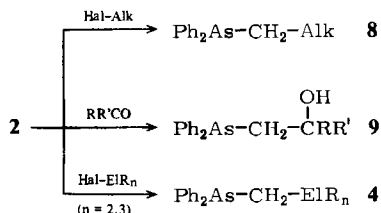
In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß auch die zu **2** analoge Antimonverbindung¹³⁾ wesentlich stabiler ist als (Triphenylstannyl)- oder (Triphenylplumbyl)methyl-lithium⁴⁾.

D) Reaktivität von **2**

a) Gegenüber Alkylhalogeniden

Für Umsetzungen mit Alkylhalogeniden ist das durch Iod-Lithium-Austausch (Schema 2) mit Butyllithium bereitete Reagenz **2** ungeeignet, da das als Nebenprodukt gebildete Butyliodid zum unerwünschten Nebenprodukt Pentyldiphenylarsan führt. Deshalb wurde der Iod-Lithium-Austausch an **3** mit Phenyllithium durchgeführt. Das so gewonnene Reagenz **2** wurde hinsichtlich der Reaktivität gegenüber drei Alkylhalogeniden mit dem durch Organoelement-Lithium-Austausch nach Schema 5 gewonnenen Reagenz **2** verglichen (Tab. 2).

Aus den erzielten Ausbeuten an Alkyldiphenylarsanen **8** geht klar hervor, daß das nach Schema 5 erhaltene Reagenz deutlich reaktiver ist. Das beim Iod-Lithium-Austausch mit Phenyllithium gebildete Iodbenzol desaktiviert **2** offenbar beträchtlich. – Durch Austausch des Lithiums in **2** gegen Kupfer(I) wurde in den untersuchten Fällen eine nur geringfügige Steigerung der (Diphenylarsino)alkan-Ausbeute erzielt (siehe Tab. 5 im Exp. Teil).



Tab. 2. Umsetzungen von **2** mit Alkylhalogeniden in Tetrahydrofuran bei -30°C (weitere analoge Umsetzungen: Tab. 5)

Edukt	Produkt 8 Alkyl-CH ₂ =	Ausb. (%)	
		2 aus Ph ₂ AsCH ₂ I	2 aus Ph ₂ AsCH ₂ SnBu ₃
<i>n</i> -Propyliodid	<i>n</i> -Butyl (8a)	30	83
<i>n</i> -Butyliodid	<i>n</i> -Pentyl (8b)	12	90
<i>n</i> -Butylbromid	<i>n</i> -Pentyl (8b)	2	82

Die Umsetzung von **2** – dargestellt nach Schema 2 und 5 – mit *Aldehyden und Ketonen* führte zu (β-Hydroxyalkyl)diphenylarsanen, die teilweise (**9a, c, g**) schon durch Reduktion der entsprechenden Arsanoxide erhalten worden waren⁵⁾. Sofortige Entfärbung der zunächst gelben Reaktionslösung bei Zugabe der Carbonylverbindung zeigte rasche Reaktion bei -50°C an. Den Produktausbeuten zufolge spielt es bei den Umsetzungen mit Aldehyden und Ketonen keine Rolle, ob **2** durch Iod-Lithium- oder durch Tributylstannyllithium-Austausch dargestellt wurde. Wird die Carbonylverbindung im leichten Überschuß eingesetzt, so findet, wie Tab. 3 zeigt, fast vollständige Umsetzung statt.

Tab. 3. Umsetzungen von **2** mit Carbonylverbindungen zu (β-Hydroxyalkyl)diphenylarsanen **9**

Carbonyl- verbindung	Produkt 9		Ausb. (%)	
	R	R'	mit 2 aus Ph ₂ AsCH ₂ I	mit 2 aus Ph ₂ AsCH ₂ SnBu ₃
Butyraldehyd	H	C ₃ H ₇ (9a)	75	
Heptanal	H	C ₆ H ₁₃ (b)	82	
Benzaldehyd	H	Ph (c)	82 (92 ^a)	84
3-Pentanon	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ (d)	77	79
Cyclohexanon	-[CH ₂] ₅ -	(e)	86	
Acetophenon	CH ₃	Ph (f)	79	
Benzophenon	Ph	Ph (g)	85 (94 ^a)	85

a) Bei 1.5fachem Überschuß an Carbonylverbindung.

Wie gegen Carbonylverbindungen erwies sich das nach Schema 2 bereitete Reagenz **2** auch gegenüber den *Organoelementhalogeniden* ClAsPh₂, ClSnPh₃ und ClSnBu₃ als reaktiv. Aus Schema 3 und 4 geht hervor, daß bei der Synthese der „Kombinationsreagenzien“ **4a, c** und **d** die Ausbeuten durch Anwendung des Reagenzes **2** deutlich verbessert wurden.

Wir danken dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn *H. Niewind*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, sei für die Herstellung arsenhaltiger Ausgangsverbindungen gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung (≈ 2 M) eingesetzt, Phyllithium als Benzol/Ether-Lösung (≈ 2 M). – GC: Perkin-Elmer F 22 mit Integrator 3380 der Fa. Hewlett-Packard. GC-MS: Varian MAT 111. – 1H -NMR: Varian HA 100, FT Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (Lösungsmittel $CDCl_3$, innerer Standard TMS, $\delta = 0.00$ ppm). – ^{13}C -NMR: FT Bruker WH 90 (22.63 MHz) (Lösungsmittel und innerer Standard $CDCl_3$, $\delta = 77.00$ ppm). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Elementaranalysen: Elemental Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer. – Spezielle Abkürzungen: DC = Dünnschichtchromatographie; Siedebereich: Benzin 60–90°C.

1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Aufarbeitung nach Umsetzungen mit Organolithiumverbindungen (AAV)*: Zur Hydrolyse eines Reaktionsansatzes wurde – sofern nichts anderes angegeben – soviel Wasser zugesetzt, wie organisches Lösungsmittel eingesetzt worden war. Hierbei entstanden zwei Phasen. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit der gleichen Menge Chloroform geschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dann im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft.

2. *Chlordiphenylarsan* wurde nach *Barker et al.*¹⁴ aus 80proz. Arsensäure-Lösung, Phenylhydrazin und konz. Salzsäure hergestellt. Um völlig gefahrlos arbeiten zu können, wurde hierfür die in der Abbildung dargestellte Apparatur entwickelt.

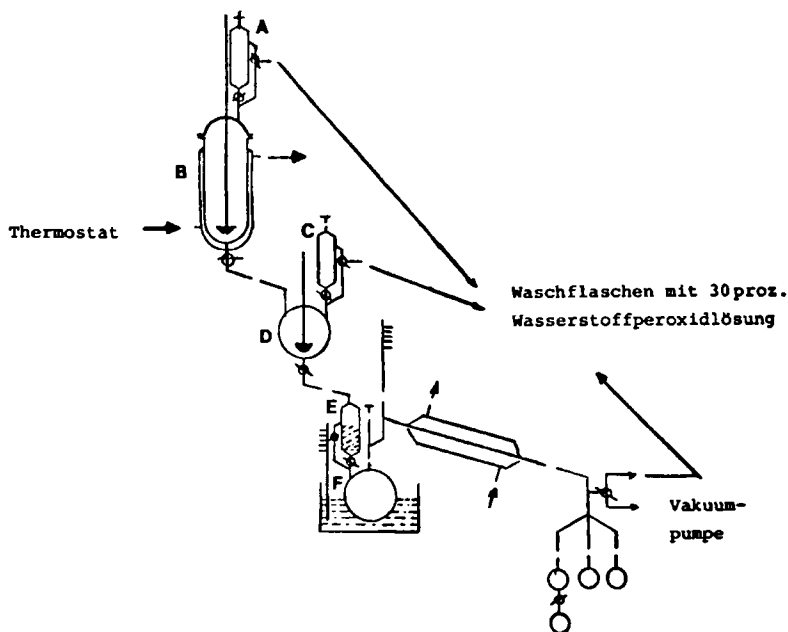


Abbildung: Apparatur für die gefahrlose Darstellung von Chlordiphenylarsan

In das Reaktionsgefäß B werden 87 ml (1000.0 mmol) Arsensäure (80proz.) in 500 ml Wasser und 1.0 g (7.0 mmol) Kupfer(I)-oxid, in den Tropftrichter A 74 ml (750.0 mmol) Phenylhydrazin und in den Tropftrichter C 50 ml konz. Salzsäure gefüllt. Zu der auf 70°C erwärmten Lösung in Reaktionsgefäß B läßt man innerhalb von 2 h unter Rühren das Phenylhydrazin tropfen. Man läßt auf 40°C abkühlen, setzt durch den Tropftrichter A 50 ml CCl₄ zu, rührt die beiden Phasen 2 h und läßt die CCl₄-Phase in den Kolben D ab. Die wäßrige Phase extrahiert man zweimal auf die gleiche Art mit je 25 ml CCl₄. Die vereinigten organischen Phasen werden im Kolben D mit der im Tropftrichter C befindlichen konz. Salzsäure versetzt (Bildung von Chlordiphenylarsan) und 5 min gerührt. Nach Ablassen der organischen Phase über den mit Natriumsulfat (Trockenmittel) besetzten Tropftrichter E in den Kolben F extrahiert man die wäßrige Phase im Rührgefäß D zweimal mit je 25 ml CCl₄. Die im Tropftrichter E getrockneten und im Kolben F vereinigten CCl₄-Phasen werden bei Normaldruck eingeeengt. Der ölige Eindampfrückstand wird im Hochvak. destilliert, wobei bei 97°C/0.1 Torr 70–75% (bezogen auf Phenylhydrazin) Chlordiphenylarsan (Lit.¹⁴) 71%, Sdp. 138°C/1.3 Torr) übergehen.

3. Darstellung von (Diphenylarsino)methylithium (2) durch Halogen-Lithium-Austausch und Umsetzung mit Elektrophilen

3.1. *Synthese der Ausgangssubstanz (Diphenylarsino)methylidiodid (3)*: Die Lösung von 2.65 g (10.0 mmol) Chlordiphenylarsan und 3.69 g (13.8 mmol) Diiodmethan in 50 ml THF wurde auf –120°C gekühlt. Innerhalb von 30 min ließ man zur gerührten Lösung unter Stickstoff 13.8 mmol PhLi in 20 ml THF tropfen. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Eine Säulentrennung (40 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin) ergab 2.78 g (76%) 3 als Öl mit $n_D^{20} = 1.6840$. Als Nebenprodukt entstanden 9% Methyl-diphenylarsan. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 3.45 (s; 2H, CH₂), 7.55–7.68 (m; 10H, Ph). – ¹³C-NMR: δ = –6.90 (1C, CH₂I), 128.66 (2C, C-2, -6 Ph), 128.86 (2C, C-3, -5 Ph), 132.43 (1C, C-4 Ph), 140.75 (1C, C-1 Ph). – MS: m/e = 370 (4%, M⁺), 243 (100), 229 (20), 227 (32), 167 (88), 152 (36).

C₁₃H₁₂AsI (370.1) Ber. C 42.19 H 3.27 Gef. C 42.54 H 3.33

3.2. *Darstellung von 2 durch Iod-Lithium-Austausch*: Die Lösung von 1.11 g (3.0 mmol) 3 in 25 ml Lösungsmittel wurde bei –78°C mit einer äquimolaren Menge Lithierungsreagenz (Tab. 4) versetzt. Nach 30 min wurde die gelbe Lösung erwärmt und mit 2 ml Methanol bei –30°C hydrolysiert. Nach Trocknen des Reaktionsgemisches über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen. ¹H-NMR-spektroskopisch wurde festgestellt, daß der Eindampfrückstand zu ≈ 100 bzw. 94% aus Methyl-diphenylarsan bestand, woraus auf die in Tab. 4 angegebenen Lithierungsgrade geschlossen werden kann.

Tab. 4. Iod-Lithium-Austausch von (Diphenylarsino)methylidiodid (3) (–78 → –30°C)

Lithierungsreagenz	Lösungsmittel	Lithierungsgrad (%)
BuLi	THF	≈ 100
BuLi	Et ₂ O	≈ 100
PhLi	THF	≈ 100
MeLi	THF	94

3.3. *Umsetzung des aus 3 gewonnenen (Diphenylarsino)methylithiums (2) mit Alkylhalogeniden*: Zur Lösung von 1.11 g (3.0 mmol) 3 in 20 ml Lösungsmittel wurden bei –78°C 3.0 mmol PhLi-Lösung getropft, dann wurde weitere 30 min gerührt. In einigen Fällen fügte man zur Umwandlung von 2 in die entsprechende Kupfer(I)-Verbindung 0.30 g (3.0 mmol) wasserfreies Kupfer(I)-chlorid zu und erwärmte 5–10 min auf 0°C. Nach Abkühlen auf –50°C wurde eine äquimolare Menge Alkylhalogenid in 5 ml Lösungsmittel zugetropft und über Nacht auf Raumtemp.

erwärmt. Nach Hydrolyse mit 2 ml Wasser wurden die Reaktionsgemische über Natriumsulfat getrocknet und nach Einengen gaschromatographisch untersucht (Säule SE 30, Ofen 165 °C). Dabei konnten die bereits beschriebenen⁵⁾ Alkyldiphenylarsane **8a** und **b** in den in Tab. 5 angegebenen Ausbeuten nachgewiesen werden.

Tab. 5. Umsetzungen von aus **3** mit PhLi gewonnenem (Diphenylarsino)methylolithium (**2**) sowie der entsprechenden Kupfer(I)-Verbindung mit Alkylhalogeniden

Metallierungsreagenz	Alkylhalogenid	Produkt 8	Ausb. (%)
PhLi/THF	} <i>n</i> -Propyliodid	} Ph ₂ As-C ₄ H ₉ (8a)	30
PhLi/Et ₂ O			0
PhLi, CuCl/Et ₂ O			4
PhLi, CuCl/THF	} <i>n</i> -Butyliodid	} Ph ₂ As-C ₅ H ₁₁ (8b)	42
PhLi/THF			12
PhLi/THF	} <i>n</i> -Butylbromid		2

3.4. Umsetzung von aus **3** gewonnenem (Diphenylarsino)methylolithium (**2**) mit Carbonylverbindungen

a) *1*-(Diphenylarsino)-2-pentanol (**9a**): 1.85 g (5.0 mmol) **3** wurden nach 3.2. mit BuLi in THF lithiiert. Nach 30 min wurde bei -50 °C eine Lösung von 0.36 g (5.0 mmol) Butyraldehyd in 5 ml THF zutropft. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt, nach 2 h mit 30 ml Wasser hydrolysiert und nach der AAV aufgearbeitet. Durch Säulenchromatographie (60 × 3 cm, Al₂O₃, CHCl₃) des erhaltenen öligen Rohprodukts erhielt man: 1. Fraktion: 0.18 g (15%) Methylidiphenylarsan (Vergleich mit authentischer Probe, DC und ¹H-NMR). 2. Fraktion: 1.19 g (75%) öliges **9a**; die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur^{5b)} überein.

b) *1*-(Diphenylarsino)-2-octanol (**9b**): 1.85 g (5.0 mmol) **3** wurden analog zu a) mit 0.57 g (5.0 mmol) Heptanal umgesetzt. Nach der zu a) analogen Aufarbeitung erhielt man durch Säulenchromatographie (60 × 3 cm, SiO₂, CHCl₃): 1. Fraktion: 0.10 g (10%) Methylidiphenylarsan. 2. Fraktion: 1.47 g (82%) öliges, noch nicht beschriebenes **9b** mit $n_D^{20} = 1.6155$. - ¹H-NMR (300 MHz): δ = 0.85 (t, *J* = 7.5 Hz; 3H, CH₃), 1.16-1.60 (m; 10H, CH₂), 2.08 (s; 1H, OH), 2.22 (d, *J* = 7.5 Hz; 2H, AsCH₂), 3.78 (m; 1H, CH), 7.24-7.53 (m; 10H, Ph). - MS: *m/e* = 358 (34%, M⁺), 246 (35), 229 (64), 227 (60), 155 (92), 154 (100), 152 (59), 151 (20), 91 (23), 77 (10). C₂₀H₂₇AsO (358.4) Ber. C 67.10 H 7.59 Gef. C 67.12 H 7.82

c) *2*-(Diphenylarsino)-1-phenylethanol (**9c**): 1.85 g (5.0 mmol) **3** wurden analog a) mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd umgesetzt und völlig entsprechend aufgearbeitet. Es wurden 1.44 g (82%) der literaturbekannten^{5b)} öligen Verbindung **9c** isoliert und spektroskopisch sowie durch DC-Vergleich identifiziert. Bei der analogen Umsetzung mit einem 1.5fachen Überschuß an Benzaldehyd (0.80 g, 7.5 mmol) betrug die Ausbeute an **9c** 92%.

d) 3-[(Diphenylarsino)methyl]-3-pentanol (**9d**): 1.85 g (5.0 mmol) **3** wurden analog zu a) mit 0.43 g (5.0 mmol) 3-Pentanon umgesetzt. Nach der zu a) analogen Aufarbeitung konnten durch Säulenchromatographie (40 × 3 cm, SiO₂, CHCl₃) isoliert werden: 1. Fraktion: 0.14 g (12%) Methylidiphenylarsan. 2. Fraktion: 1.27 g (77%) öliges, noch nicht beschriebenes **9d** mit $n_D^{20} = 1.6258$. - ¹H-NMR (300 MHz): δ = 0.83 (t, *J* = 7.5 Hz; 6H, CH₃), 1.39 (s; 1H, OH), 1.62 (q, *J* = 7.5 Hz; 4H, CH₂CH₃), 2.34 (s; 2H, AsCH₂), 7.24-7.50 (m; 10H, Ph). - MS: *m/e* = 330 (29%, M⁺), 312 (7), 246 (90), 229 (100), 228 (81), 227 (94), 223 (42), 155 (77), 154 (68), 153 (26), 152 (77), 151 (29).

C₁₈H₂₃AsO (330.3) Ber. C 65.46 H 7.02 Gef. C 65.51 H 7.17

e) 1-[(Diphenylarsino)methyl]cyclohexanol (**9e**): Analog zu a) wurden 1.85 g (5.0 mmol) **3** bei -78°C lithiiert und mit 0.49 g (5.0 mmol) Cyclohexanon umgesetzt. Dann wurde analog a) weitergearbeitet. Durch Säulenchromatographie (60×3 cm, Al_2O_3 , CHCl_3) wurden 1.47 g (86%) des literaturbekanntesten⁵⁾ **9e** isoliert.

f) 1-(Diphenylarsino)-2-phenyl-2-propanol (**9f**): Analog zu a) wurden 1.85 g (5.0 mmol) **3** mit 0.60 g (5.0 mmol) Acetophenon umgesetzt. Die a) entsprechende Aufarbeitung ergab 1. Fraktion: 0.18 g (15%) Methylidiphenylarsan. 2. Fraktion: 1.44 g (79%) **9f** (noch nicht beschrieben) als Öl mit $n_{\text{D}}^{20} = 1.6278$. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.62$ (s; 3 H, CH_3), 1.85 (s; 1 H, OH), 2.80 (s; 2 H, CH_2), 7.02–8.00 (m; 15 H, Ph). – MS: $m/e = 364$ (40%, M^+), 246 (100), 243 (25), 229 (60), 228 (70), 227 (80), 155 (80), 154 (95), 152 (80), 135 (45), 91 (45).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{AsO}$ (364.3) Ber. C 69.23 H 5.81 Gef. C 68.96 H 5.88

g) 2-(Diphenylarsino)-1,1-diphenylethanol (**9g**): Bei der zu a) analogen Umsetzung von 0.91 g (5.0 mmol) Benzophenon in THF konnten nach Säulenchromatographie (60×3 cm, SiO_2 , CHCl_3) 1.81 g (85%) **9g** mit Schmp. 98°C (aus Ethanol; Lit.^{5b)} $94-96^{\circ}\text{C}$) erhalten werden. Die Identifizierung erfolgte durch Spektren-Vergleich. Bei Zusatz eines 1.5fachen Überschusses an Benzophenon (1.37 g, 7.5 mmol) betrug die Ausbeute an **9g** 94%.

4. Darstellung von (Diphenylarsino)methylolithium (**2**) aus **4d** durch Stannyllithium-Austausch und Umsetzung mit Elektrophilen

4.1. Darstellung von **2**: 8.02 g (15.0 mmol) **4d** in 50 ml THF wurden bei -78°C mit einer äquimolaren Menge BuLi-Lösung versetzt. Die Lösung färbte sich blaßgelb. Zur Bestimmung des Lithiierungsgrades wurde nach 30 min innerhalb von 15 min auf Raumtemp. erwärmt und nach der AAV aufgearbeitet. Durch Säulenchromatographie (40×3 cm, Al_2O_3 , Benzin) erhielt man: 1. Fraktion: 4.89 g (94%) Tetrabutylstannan. 2. Fraktion: 3.37 g (92%) Methylidiphenylarsan, woraus zu schließen ist, daß zu 92% **2** vorlag. – Bei einer analogen Umsetzung, bei der vor Zugabe von Wasser 24 h bei Raumtemp. gehalten wurde, betrug die Ausbeute an Methylidiphenylarsan ebenfalls 92%.

4.2. Umsetzung des nach 4.1. gewonnenen **2** mit Alkylhalogeniden

a) Butyldiphenylarsan (**8a**): Zu der Lösung von 8.0 mmol **2** wurde bei -30°C eine Lösung von 1.36 g (8.0 mmol) *n*-Propyliodid in 5 ml THF getropft. Nach 6 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit 2 ml Wasser hydrolysiert und nach der AAV aufgearbeitet. Eine Kugelrohrdestillation ergab 1.81 g (83%) **8a** (Sdp. $100^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Lit.¹⁵⁾ $183^{\circ}\text{C}/10$ Torr).

b) Pentyldiphenylarsan (**8b**): Eine Lösung von 8.0 mmol **2** wurde analog 4.2.a) mit 1.47 g (8.0 mmol) *n*-Butyliodid umgesetzt, dann wurde entsprechend aufgearbeitet. Die Kugelrohrdestillation ergab 2.06 g (90%) **8b** (Sdp. $112^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Lit.¹⁵⁾ $202^{\circ}\text{C}/10$ Torr). – Analog 4.2.a) wurden 1.10 g (8.0 mmol) *n*-Butylbromid umgesetzt. Die Kugelrohrdestillation des Rohprodukts ergab 1.87 g (82%) **8b**.

4.3. Umsetzung des nach 4.1. gewonnenen **2** mit Carbonylverbindungen: Eine nach 4.1. hergestellte Lösung von **2** wurde mit der äquimolaren Menge Carbonylverbindung (siehe unten) versetzt. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt und mit Wasser hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog den unter 3.4. geschilderten Umsetzungen. Es wurden erhalten: Aus Benzaldehyd 84% **9c**, aus 3-Pentanon 79% **9d** und aus Benzophenon 85% **9g**.

5. Synthese der Kombinationsreagenzien **4** und Organoelement-Lithium-Austausch an **4a, c** und **e**

5.1. Methylenbis(diphenylarsan) (**4a**)⁸⁾

5.1.1. Darstellung, Methode A: Zu 0.50 g (5.9 mmol) Methylenchlorid wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 6.8 mmol Kalium-diphenylarsenid – hergestellt in 30 ml THF aus 1.77 g

(3.9 mmol) Tetraphenyldiarsan und 0.80 g (20.5 mmol) Kalium – getropft. Unter Entfärbung der dunkelroten Kalium-diphenylarsenid-Lösung bildete sich in exothermer Reaktion sofort ein blaßgelber Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wurde noch etwa 90 min bei Raumtemp. gerührt. Durch DC (SiO₂, Petrolether) konnten neben Triphenylarsan zwei weitere Produkte nachgewiesen werden. Es wurde nach der AAV aufgearbeitet, wobei das Lösungsmittel bei 50°C i. Vak. vom öligen Rohprodukt (3.9 g) entfernt wurde. Durch Säulenchromatographie (30 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Chloroform = 5:17) wurden erhalten: 1. Fraktion: 1.06 g blaßgelbes Öl, das nicht untersucht wurde. 2. Fraktion: 1.53 g (55%) **4a** mit Schmp. 96°C (aus Ethanol, Lit.⁹⁾ 97°C). – ¹H-NMR⁹⁾ (100 MHz): δ = 2.58 (s; 2H, CH₂), 7.12–7.57 (m; 20H, Ph). – MS: *m/e* = 472 (100%, M⁺), 306 (57), 243 (4), 241 (2), 229 (25), 227 (47), 168 (11), 167 (65), 166 (7), 165 (18), 154 (18), 153 (14), 152 (75), 151 (17), 91 (38), 78 (5), 77 (8).

Methode B: Eine Lösung von 5.0 mmol **2**, dargestellt analog 3.2. in 50 ml THF, wurde bei –70°C mit 1.18 g (5.0 mmol) Chlordiphenylarsan in 10 ml THF umgesetzt. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt und nach der AAV aufgearbeitet. Man erhielt 3.20 g Rohprodukt, aus dem durch Umkristallisieren aus Ethanol 1.84 g (78%) **4a** mit konstantem Schmp. 97°C gewonnen wurden.

5.1.2. **Arsano-Lithium-Austausch an 4a:** 0.47 g (1.0 mmol) **4a** in 10 ml THF wurden bei –30°C mit 4 Moläquvv. BuLi versetzt. Es wurde auf 0°C erwärmt und nach 30 min mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Nach Extrahieren mit Ether und Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurden gaschromatographisch (Säule 2% SE 54, Ofentemp. 180/220/220°C) 93 mg (38%) Methyldiphenylarsan nachgewiesen. – MS (GC-MS): *m/e* = 244 (27%, M⁺), 229 (26), 227 (64), 167 (21), 165 (33), 154 (100), 152 (47), 77 (35).

Daneben wurden ≈ 20 mg (≈ 25%) Butyldiphenylarsan nachgewiesen. – MS (GC-MS): *m/e* = 286 (18%, M⁺), 229 (81), 227 (87), 154 (58), 152 (100), 77 (22).

5.2. [(Diphenylstibino)methyl]diphenylarsan (**4b**)

5.2.1. **Darstellung:** Zu 2.83 g (5.0 mmol) Bis(diphenylstibino)methan¹⁶⁾ in 40 ml THF wurden bei –65°C 5.0 mmol PhLi-Lösung und nach 0.5 h Rühren eine Lösung von 1.32 g (5.0 mmol) Chlordiphenylarsan in 20 ml THF getropft. Dann wurde die trübe Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt und 15 h gerührt. Bei der Aufarbeitung nach der AAV wurden 4.4 g öliges Rohprodukt erhalten. Dessen Säulenchromatographie (80 × 3 cm, SiO₂, Benzin/CHCl₃ = 8:1) ergab: 1. Fraktion: 2.35 g Gemisch aus Triphenylstiban und Bis(diphenylstibino)methan; Identifizierung durch DC und ¹H-NMR-Spektrum. 2. Fraktion: 0.60 g (23%) **4b** als farblose Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethanol den konstanten Schmp. 83°C zeigten. – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 2.63 (s; 2H, CH₂), 7.15–7.65 (m; 20H, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 24.4 (s; CH₂), [128.5 (s), 133.0 (s), 141.0 (s), Ph-C]. – MS¹⁷⁾: *m/e* = 520 (2%, M⁺), 505 (1), 472 (89), 457 (4), 306 (44), 277 (3), 275 (4), 243 (35), 229 (37), 227 (86), 200 (6), 167 (96), 152 (100), 91 (70), 77 (11). C₂₅H₂₂AsSb (519.1) Ber. C 57.84 H 4.28 Gef. C 57.93 H 4.39

5.2.2. **Versucher Stibino-Lithium-Austausch an 4b:** 0.26 g (0.50 mmol) **4b** in 10 ml Ether wurden bei –70°C mit einer äquimolaren Menge PhLi-Lösung versetzt. Da auf einem DC keine Reaktion zu erkennen war, wurde auf Raumtemp. erwärmt und weiteres PhLi zugegeben. Trotz fünffachen Überschusses wurde keine Umsetzung erzielt. In einem weiteren Versuch wurde unter gleichen Bedingungen BuLi zugesetzt, aber auch keine Reaktion beobachtet. Erst die Zugabe von *t*BuLi führte zu einer Anzahl neuer Produkte, die aber nicht isoliert wurden.

5.3. Diphenyl[(triphenylstannyl)methyl]arsan (**4c**)

5.3.1. **Darstellung, Methode A:** Eine Lösung von 4.92 g (10.0 mmol) (Triphenylstannyl)methylolithium¹⁸⁾, dargestellt durch Iod-Lithium-Austausch mit BuLi aus (Triphenylstannyl)methylidid in 100 ml Ether, wurde bei –50°C mit 2.65 g (10.0 mmol) Chlordiphenylarsan in

5 ml Ether versetzt. Nach 20 min wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit Wasser hydrolysiert und nach der AAV aufgearbeitet. Der ölige Rückstand (6.1 g) wurde säulenchromatographisch gereinigt (50 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin). Es wurden 2.09 g (35%) farbloses **4c** mit konstantem Schmp. 70–73 °C (aus Benzin) isoliert. – ¹H-NMR (100 MHz): δ = 1.83 (s; 2H, CH₂), 7.0–7.7 (m; 25H, Ph). – MS: *m/e* = 594 (40%, M⁺), 517 (2), 351 (29), 306 (8), 289 (8), 286 (15), 229 (19), 227 (16), 175 (23), 152 (20), 134 (38), 128 (62), 120 (100), 105 (95), 91 (57), 77 (32).

C₃₁H₂₇AsSn (593.2) Ber. C 62.74 H 4.58 Gef. C 62.30 H 4.68

Methode B: Eine Lösung von 5.0 mmol **2**, dargestellt analog 3.2. in 50 ml THF, wurde mit 1.93 g (5.0 mmol) Chlortriphenylstannan umgesetzt. Nach Aufarbeitung nach der AAV erhielt man 2.50 g eines öligen Rückstandes, aus dem durch Umkristallisieren 1.92 g (64%) farbloses **4c** mit Schmp. 70–73 °C (aus Benzin) isoliert werden konnten.

5.3.2. *Stannyllithium-Austausch an 4c:* Zu 1.78 g (3.0 mmol) **4c** in 50 ml Ether wurden bei –40 °C 3.3 mmol PhLi-Lösung in Ether getropft. Die orangefarbene Suspension wurde auf Raumtemp. erwärmt, 2 h gerührt und mit ca. 10 ml Wasser hydrolysiert. Nach Filtrieren, Phasentrennung, Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat, erneutem Filtrieren und Einengen des Filtrats im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographiert (12 × 2.5 cm, Al₂O₃, Benzin). Als 2. Fraktion erhielt man 0.26 g (36%) Methylidiphenylarsan, das durch Misch.-DC und ¹H-NMR-Spektrum identifiziert wurde.

5.4. *Diphenyl((tributylstannyl)methyl)arsan (4d):* 4.31 g (10.0 mmol) (Tributylstannyl)methylolithium¹⁸), dargestellt durch Iod-Lithium-Austausch mit BuLi aus (Tributylstannyl)methylidiod in 100 ml Ether, wurden wie unter 5.3.1. bei –50 °C mit 2.65 g (10.0 mmol) Chlordiphenylarsan in 5 ml Ether versetzt. Nach 20 min wurde auf Raumtemp. erwärmt und nach der AAV aufgearbeitet. Durch Säulenchromatographie (50 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin) des zurückbleibenden gelben Öls (5.4 g) wurden 3.88 g (73%) farbloses, öliges **4d** mit *n*_D²⁰ = 1.4748 isoliert. – ¹H-NMR (100 MHz): δ = 0.5–2.1 (m; 29H, CH₂ und [CH₂]₃CH₃), 7.1–7.6 (m; 10H, Ph). – MS: *m/e* = 534 (1%, M⁺), 477 (44), 421 (6), 373 (10), 311 (54), 264 (65), 229 (100), 227 (92), 152 (92), 128 (37), 126 (39), 121 (9), 115 (39), 101 (44), 91 (49), 89 (36), 79 (32), 78 (52), 77 (47), 76 (36), 65 (40), 63 (36), 57 (32).

C₂₅H₃₉AsSn (533.2) Ber. C 56.32 H 7.37 Gef. C 56.16 H 7.85

Methode B: Eine Lösung von 5.0 mmol **2**, dargestellt analog 3.2. in 50 ml THF, wurde mit 1.63 g (5.0 mmol) Tributylchlorstannan umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (60 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin) wurden 2.30 g (86%) **4d** als farbloses Öl mit *n*_D²⁰ = 1.4748 erhalten.

5.5. Diphenyl((triphenylplumbyl)methyl)arsan (**4e**)

5.5.1. *Darstellung, Methode A:* Zu 2.90 g (5.0 mmol) (Triphenylplumbyl)methylolithium¹⁹), dargestellt durch Iod-Lithium-Austausch aus (Triphenylplumbyl)methylidiod in 60 ml Ether, wurden bei –50 °C 1.32 g (5.0 mmol) Chlordiphenylarsan getropft, dann wurde die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt und noch 1 h gerührt. Nach Hydrolyse mit ca. 2 ml Wasser wurden bei der Aufarbeitung nach der AAV 3.8 g öliges Rohprodukt erhalten. Durch Säulenchromatographie (10 × 4 cm, SiO₂, Benzin/Ether = 10:1) konnten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin 0.95 g (28%) **4e** mit konstantem Schmp. 69.5 °C gewonnen werden. – ¹H-NMR (100 MHz): δ = 2.47 (s, *J*(H-²⁰⁷Pb) = 62.0 Hz; 2H, CH₂), 6.95–7.55 (m; 25H, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 17.5 (s; CH₂), 128.2 (s), 128.4 (s), 129.2 (s), 132.6 (s), 137.3 (s), 143.0 (s), 150.0 (s) (Ph). – MS²⁰: *m/e* = 682 (2.4%, M⁺), 605 (100), 528 (23), 439 (95), 435 (4), 361 (2), 319 (28), 285 (65), 279 (24), 243 (17), 229 (9), 227 (15), 208 (96), 167 (80), 165 (12), 154 (16), 152 (14), 149 (73), 113 (23), 91 (22).

C₃₂H₂₇AsPb (681.7) Ber. C 54.62 H 4.00 Gef. C 54.63 H 4.10

Methode B: Zu 1.32 g (5.0 mmol) Chlordiphenylarsan in 30 ml THF gab man 0.030 g (20 mmol) Lithium-Draht in Stückchen und erhitzte 4 h unter Rückfluß. Nach Erkalten wurde die rote, trübe Lösung über Glaswolle filtriert und bei 0°C zu 2.90 g (5.0 mmol) (Triphenylplumbyl)-methylidid in 30 ml THF getropft. Dann wurde auf Raumtemp. erwärmt und nach 2 h mit ca. 3 ml Wasser hydrolysiert. Die Aufarbeitung nach der AAV ergab 3.8 g Rohprodukt. Durch Säulenchromatographie (40 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 10:1) wurden erhalten: 1. Fraktion: 0.72 g undefiniertes Öl, u.a. laut DC Methylidiphenylarsan und Tetraphenylplumban enthaltend. 2. Fraktion: 1.52 g (45%) **4e** mit Schmp. 69°C (aus Benzin).

5.5.2. *Plumbyl-Lithium-Austausch an 4e und Umsetzung mit Benzophenon zu 9g:* 0.62 g (0.90 mmol) **4e** in 30 ml Ether wurden bei -70°C mit 1.0 mmol PhLi in Ether versetzt. Da laut DC keine Umsetzung stattfand, wurde auf -20°C erwärmt und 0.5 h gerührt. Weil noch viel Ausgangsverbindung vorhanden war, ließ man bei -40°C zur gelborangefarbenen Suspension erneut 1.0 mmol PhLi-Lösung tropfen. Nach 0.5 h Rühren bei 0°C wurde mit 0.37 g (2.0 mmol) Benzophenon versetzt, auf Raumtemp. erwärmt und 2 h gerührt. Nach Hydrolyse mit wenig Wasser erhielt man bei der Aufarbeitung nach der AAV 0.8 g öligen Rückstand. Dessen Säulenchromatographie (30 × 2.5 cm, Al₂O₃, Benzin/CHCl₃ = 2:1) ergab: 1. Fraktion: 0.32 g Gemisch aus **4e** und Tetraphenylplumban (DC). 2. Fraktion: 0.24 g (64%) **9g** mit Schmp. 93°C (Lit.⁵⁾ 94-96°C).

- 1) XXXIII. Mitteil.: Th. Kauffmann, F. Steinseifer und N. Klas, Chem. Ber. **118**, 1039 (1985).
- 2) G. Köbrich, Angew. Chem. **84**, 557 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 473 (1972).
- 3) H. Siegel, Top. Curr. Chem. **106**, 55 (1982).
- 4) Th. Kauffmann, Angew. Chem. **94**, 401 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 410 (1982).
- 5) ^{a)} Th. Kauffmann, H. Fischer und A. Woltermann, Angew. Chem. **89**, 52 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 53 (1977). - ^{b)} Th. Kauffmann, H. Fischer und A. Woltermann, Chem. Ber. **115**, 645 (1982).
- 6) N. Klas, Dissertation, Universität Münster 1983.
- 7) Th. Kauffmann, G. Ilchmann, R. König und M. Wensing, Chem. Ber. **118**, 391 (1985).
- 8) ^{a)} K.-J. Echsler, Diplomarbeit, Universität Münster 1978. - ^{b)} K.-J. Echsler, Dissertation, Universität Münster 1983.
- 9) Synthese von **4a** durch Reduktion von (Diphenylarsinomethyl)diphenylarsanoxid: G. H. Cookson und F. G. Mann, J. Chem. Soc. **1949**, 2895.
- 10) B. Altepeter, Dissertation, Universität Münster 1981.
- 11) R. Kriegesmann, Dissertation, Universität Münster 1980.
- 12) Th. Kauffmann, B. Altepeter, K.-J. Echsler, J. Ennen, A. Hamsen und R. Joußen, Tetrahedron Lett. **1979**, 501.
- 13) Th. Kauffmann, R. Joußen, N. Klas und A. Vahrenhorst, Chem. Ber. **116**, 473 (1983).
- 14) R. L. Barker, E. Booth, W. E. Jones und F. N. Woodward, J. Soc. Chem. Ind. **68**, 278 (1949).
- 15) W. J. Jones, W. J. C. Dyke, G. Davies, D. C. Griffiths und J. H. E. Webb, J. Chem. Soc. **1932**, 2284.
- 16) Y. Matsumura und R. Okawara, J. Organomet. Chem. **25**, 439 (1970).
- 17) Von den antimonhaltigen Fragmenten sind nur diejenigen angegeben, die das Isotop ¹²³Sb enthalten. Die Fragment-Ionen mit anderen Sb-Isotopen treten jeweils in den erwarteten Intensitäten auf. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 414, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- 18) Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, B. Altepeter und F. Steinseifer, Chem. Ber. **115**, 1810 (1982).
- 19) Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Rensing, R. König und F. Steinseifer, Chem. Ber. **118**, 370 (1985).
- 20) Von den bleihaltigen Fragmenten sind nur diejenigen angegeben, die das Isotop ²⁰⁸Pb enthalten. Die Fragment-Ionen mit anderen Pb-Isotopen treten jeweils in den erwarteten Intensitäten auf. Lit.¹⁷⁾, S. 413.

[179/84]