

ÜBER DIE NATUR DER ÜBERGANGSMETALL-KOHLLENSTOFF- σ - BINDUNG

VII *. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON THIOANISOLYLLKOMPLEXEN DES LITHIUMS, QUECKSILBERS UND ZINKS

RUDOLF TAUBE, DIRK STEINBORN und BERNHARD ADLER

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, 4200 Merseburg (D.D.R.)

(Eingegangen den 17. Mai 1984)

Summary

$2\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 1.5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot 0.5\text{THF}$ (I) and $\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ (II) can be isolated in a crystalline state from solutions of PhSCH_2Li which have been obtained by metallation of thioanisole with $\text{BuLi}/\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ and PhLi , respectively, according to Corey and Seebach. Thioanisollythium reacts with HgCl_2 to give $(\text{PhSCH}_2)_2\text{Hg}$ (III) and $2\text{PhSCH}_2\text{HgCl} \cdot \text{HgCl}_2$ (IV). III reacts with lithium to form PhSCH_2Li , and with zinc in boiling xylene to give $(\text{PhSCH}_2)_2\text{Zn}$ (V). The constitutions of the compounds follow from the results of elemental analysis and anaerobic protolysis and from ^1H NMR and mass spectroscopic investigations.

Zusammenfassung

Aus den nach Corey und Seebach durch Metallierung von Thioanisol mit $\text{BuLi}/\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ bzw. PhLi hergestellten Lösungen von PhSCH_2Li lassen sich in kristalliner Form $2\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 1.5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot 0.5\text{THF}$ (I) und $\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ (II) isolieren. Thioanisollythium setzt sich mit HgCl_2 zu $(\text{PhSCH}_2)_2\text{Hg}$ (III) und $2\text{PhSCH}_2\text{HgCl} \cdot \text{HgCl}_2$ (IV) um. III reagiert mit Lithium zu PhSCH_2Li und mit Zink in siedendem Xylol zu $(\text{PhSCH}_2)_2\text{Zn}$ (V). Die Konstitution der Verbindungen ergibt sich aus den Ergebnissen der Elementaranalyse, der anaeroben Protolyse sowie aus ^1H -NMR- und massenspektroskopischen Untersuchungen.

* Mitteilung. Für VI siehe Lit. 1.

Einleitung

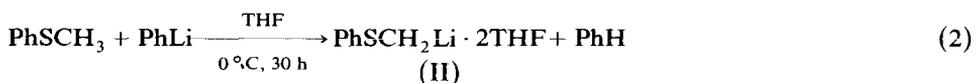
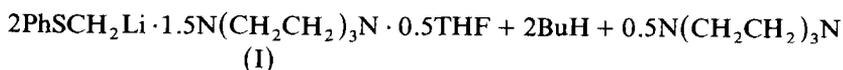
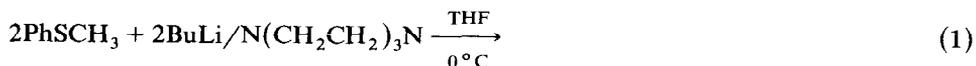
Funktionalisierte Organometallverbindungen haben wegen ihrer vielfältigen neuartigen Reaktionsmöglichkeiten und im Hinblick auf Anwendungen in der organischen Synthesechemie und der Homogenkatalyse zunehmende Bedeutung erlangt. α -Heteroatomsubstituierte Metallverbindungen des Typs $L_xM-(CH_2YR_n)_m$ mit $Y = Si, N, P, O, S, F, Cl$ und $R = \text{Alkyl, Aryl, H}$ weisen in Abhängigkeit vom Metall M und dem Heteroatom Y eine stark differenzierte Stabilität und Reaktivität auf. Organylanionen $R_n\bar{Y}-\bar{CH}_2^-$ mit Heteroatomen der V. und VI. Hauptgruppe ($R_nY = R_2N, R_2P, OR, SR$) vermögen wegen der ausgeprägten Lewis-Basizität von Y in Metallkomplexen prinzipiell als mono- oder dihapto-gebundene Liganden aufzutreten.

Ein besonderes Interesse beansprucht das komplexchemische Verhalten von α -schwefelsubstituierten Carbanionen $RSCH_2^-$ wegen der bekannten konstitutionellen Äquivalenz des zweibindigen Schwefels $-S-$ und der Vinylengruppe $-CH=CH-$ in organischen Verbindungen. Daraus leitet sich die Frage nach Übereinstimmungen und Unterschieden zwischen η^2-RSCH_2- und $\eta^3-RCH=CHCH_2-$ Komplexen bzw. dem Einfluss einer zusätzlichen Koordination des Schwefels am Zentralatom auf die Stabilität und Reaktivität von Alkyl- bzw. Arylthiomethylkomplexen ab.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung und den Einfluss eines Heteroatoms auf die Struktur, Stabilität und Reaktivität von Organometallverbindungen [2] interessierte uns das koordinationschemische Verhalten des Phenylthiomethylanions (Thioanisolyanion) $PhSCH_2^-$, das als Lithiumverbindung leicht zugänglich ist [3–5]. Zunächst studierten wir die Quecksilber- und Zinkderivate, worüber in Lit. 6 schon kurz berichtet wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Aus den nach Corey und Seebach [3] durch Metallierung von Thioanisol mit $BuLi/N(CH_2CH_2)_3N$ bzw. $PhLi$ hergestellten Lösungen von Thioanisollithium in THF lassen sich durch Fällen mit Pentan bzw. durch Kühlen auf $-78^\circ C$ in etwa 60%iger Ausbeute die gemäss den Gleichungen 1 und 2 gebildeten Verbindungen $2PhSCH_2Li \cdot 1.5N(CH_2CH_2)_3N \cdot 0.5THF$ (I) bzw. $PhSCH_2Li \cdot 2THF$ (II) in Form von stark luftempfindlichen Kristallen isolieren.

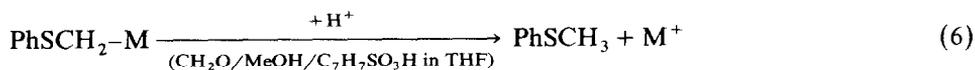


I löst sich mit korngelber Farbe sehr gut in THF und Dioxan, wenig in Ether und ist unlöslich in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, während II sich ausser in THF und Dioxan auch gut in Benzol und Ether mit schwach gelber Farbe löst.

Die Umsetzung von Zinkhalogeniden mit Thioanisolyllithium führte nur zu öligen Lithiumhalogenid enthaltenden Produkten.

Die Konstitution der Verbindungen I–V wurde durch Elementaranalyse und im Falle von I und II auch durch acidimetrische Titration nach Hydrolyse bewiesen, vgl. die Angaben im experimentellen Teil.

Die Protolyse von I und II mit H₂O oder MeOH sowie von V mit *p*-Toluolsulfonsäure in THF führt erwartungsgemäss zu Thioanisol, siehe Gl. 6.



(M = Li, 0.5Zn)

Im Falle von II entsteht dabei als Nebenprodukt auch zu etwa 2–3% Thiophenol.

Die den ¹H-NMR Spektren von III, IV und V entnommenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in der Tab. 1 zusammengefasst. Die Methylenprotonen in V sind entsprechend dem elektropositiveren Charakter des Zinks stärker und in IV infolge der höheren Elektronegativität des Chlors schwächer als in III abgeschirmt. Die im Vergleich zu den Methylprotonen der Verbindungen Me₂Hg, MeHgCl und Me₂Zn generell geringere Abschirmung (siehe Tab. 1) ist offenbar eine Folge des *-I*-Effektes der Phenylthiogruppe. Die ²J(¹⁹⁹Hg–¹H) Kopplungskonstanten in III und IV sind mit denen anderer Quecksilberorganyle vergleichbar [8]. In allen drei Komplexen ist das Signal der Methylenprotonen ein Singulett; das weist auf einen monohapto-gebundenen Thioanisolylliganden hin.

In den Massenspektren von III und V tritt der Molekülionenpeak auf, und IV zeigt als Peak mit der höchsten Massenzahl PhSCH₂HgCl]⁺. In allen drei Fällen stimmt das Isotopenmuster mit dem berechneten [12] gut überein, wie aus der Fig. 1 hervorgeht. Die Verbindungen fragmentieren unter Eliminierung des Metalls und Bildung von PhSCH₂CH₂SPh]⁺ bzw. PhSCH₂Cl]⁺. Der bei anderen Organylquecksilber- und -zinkverbindungen häufig beobachtete Zerfall in RM]⁺ und R' tritt nicht auf, wofür möglicherweise die relativ hohe Stabilität des Thioanisolylkations

TABELLE 1

¹H-NMR SPEKTREN VON (PhSCH₂)₂Hg (III), 2PhSCH₂HgCl·HgCl₂ (IV) UND (PhSCH₂)₂Zn (V) IN DMSO-*d*₆ ALS LÖSUNGSMITTEL (chemische Verschiebungen relativ zu TMS in ppm; Kopplungskonstanten in Hz) Zum Vergleich sind die Spektren der entsprechenden Methylverbindungen mitangeführt; s = Singulett; m = Multiplett.

Verbindung	δ(CH ₂)	δ(C ₆ H ₅)	² J(¹⁹⁹ Hg– ¹ H)	δ(CH ₃) (² J(¹⁹⁹ Hg– ¹ H))	Lite- ra- tur
(PhSCH ₂) ₂ Hg ^a (III)	2.41(s)	7.18(m)	121	Me ₂ Hg in DMSO 1.28 (109)	8
2PhSCH ₂ HgCl·HgCl ₂ (IV)	2.93(s)	7.35(m)	203	MeHgCl in DMSO 0.77 (218)	9
(PhSCH ₂) ₂ Zn (V)	1.27(s)	7.17(m)		Me ₂ Zn in THF –0.79	10

^a ¹³C-NMR in CDCl₃: δ(CH₂) 39.6, δ(*t*-C) 142.1, δ(*o*-C) 126.2, δ(*m*-C) 128.9, δ(*p*-C) 124.9 ppm; ¹J(¹⁹⁹Hg–¹³C) 838 Hz, vgl. auch [11].

verantwortlich ist. Ein analoges massenspektroskopisches Verhalten zeigt Dibenzylquecksilber, bei dem dieser Fragmentierungsweg infolge der hohen Stabilität des Benzylkations (Isomerisierung zum Tropyliumkation) ebenfalls nicht beobachtet wird [13].

Die Lithiumverbindungen I und II sind bei Raumtemperatur längere Zeit unzersetzt haltbar und scheinen in Lösung stabiler als MeSCH_2Li [14] zu sein. Beim Erhitzen von I und II im geschlossenen Rohr auf 150°C findet eine thermische Zersetzung statt, wobei von I Ethylen, Propylen und Cyclopropan im Verhältnis 8/1/1 und von II ausschliesslich Ethylen abgespalten wird. Nach Hydrolyse des Reaktionsrückstandes werden bei I und II $\text{PhSH}/\text{PhSCH}_3/\text{PhSSPh}$ im ungefähren Verhältnis 2/1/0.1 bzw. 1/0.1/0.1 gefunden. In einem THF- bzw. Benzol-Cyclohexen-Gemisch führt die Zersetzung von I und II nicht zu Norcaran. Ob die thermische Spaltung nach einem carbenoiden Mechanismus erfolgt, wie er für die um -100°C (ClCH_2Li) [15] bzw. 0°C (MeOCH_2Li) [16] * zerfallenden α -halogen- und α -sauerstoffs substituierten Organyllithiumverbindungen beschrieben ist, kann mit den vorliegenden Untersuchungen nicht entschieden werden.

III, IV und V reagieren gegenüber Cyclohexen nicht als Cyclopropanierungsreagens, was im Falle von V mit Angaben von Wittig [18] übereinstimmt. Selbst nach mehrstündiger Reaktion mit einem Benzol- bzw. THF/Cyclohexen-Gemisch bei 130°C konnten die Verbindungen weitgehend unzersetzt zurückerhalten werden.

Ähnliche Eigenschaften weist $[(\text{PhS})_2\text{CH}]_2\text{Hg}$ auf, das sich erst oberhalb 100°C zersetzt wahrscheinlich unter radikalischer Spaltung der $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindung und mit Cyclohexen ebenfalls kein Norcaran bildet [19]. Im Unterschied dazu reagieren α -Halogenmethyl-derivate vom Zink und Quecksilber bereitwillig als Carbenoide [20,21]. Auch $(\text{MeOCH}_2)_2\text{Hg}$ [22] und das als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von MeOCH_2Cl mit Zink angenommene $\text{MeOCH}_2\text{ZnCl}$ [23] zersetzen sich schon bei Raumtemperatur.

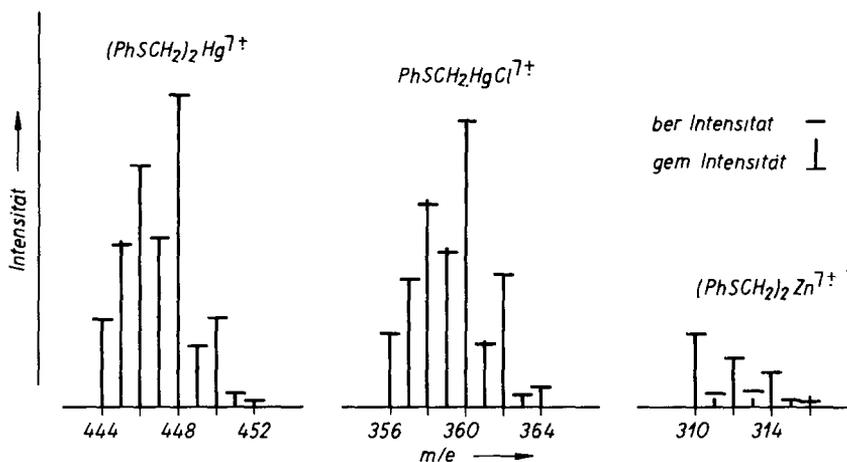


Fig. 1. Vergleich des massenspektroskopisch ermittelten Isotopenmusters der Peaks $(\text{PhSCH}_2)_2\text{Hg}^{7+}$ (III), $\text{PhSCH}_2\text{HgCl}^{7+}$ (IV) und $(\text{PhSCH}_2)_2\text{Zn}^{7+}$ (V) mit den berechneten Werten.

* PhOCH_2Li scheint bedeutend weniger stabil zu sein [17].

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass der Thioanisolylligand mit Quecksilber und Zink wohldefinierte, thermisch relativ stabile Verbindungen zu bilden vermag, die sich in ihrer Stabilität und Reaktivität grundlegend von den analogen α -halogen- und α -sauerstoffsubstituierten Derivaten unterscheiden.

Experimenteller Teil

Alle Operationen ausser der Aufarbeitung der Verbindungen III und IV sind unter Argon als Schutzgas durchgeführt worden, THF, Ether, Dioxan, Benzol und Xylol wurden über Natrium/Benzophenon sowie Pentan und Cyclohexan über LiAlH_4 bzw. CaH_2 destilliert. $\text{DMSO-}d_6$ wurde nach dem Trocknen über Molekularsieb A4 unter Argon destilliert.

Li, Zn und Hg sind nach Aufschluss der Substanz mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, HNO_3 bzw. nach Carius flammenphotometrisch bzw. komplexometrisch gegen Xylenolorange als Indikator bestimmt worden. Schwefel wurde nach Schöniger- oder Wurzschnitt-Aufschluss als BaSO_4 bestimmt. Der Chlorgehalt ist durch potentiometrische Titration mit AgNO_3 nach Verbrennung der Substanz am Platinnetz in Gegenwart von Zn/Essigsäure [24] und der C/H-Gehalt durch Verbrennungsanalyse ermittelt worden.

Die organischen Schwefelverbindungen wurden gaschromatographisch an einem GCHF 18-3/4 der Firma VEB Chromatron-Berlin an 10% SE 30 auf Porolith (3 m) oder Porapak Q (1 m) und Norcaran an 10% Trikresylphosphat auf Porolith (4 m) getrennt. Die Analyse der C_1 - C_3 -Kohlenwasserstoffe ist an einer mit 1% Squalan beladenen Aluminiumoxidsäule durchgeführt worden.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem ZKR 60 des VEB Carl-Zeiss-Jena und die Massenspektren an einem CH-6 der Firma Varian aufgenommen.

2PhSCH₂Li · 1.5N(CH₂CH₂)₃N · 0.5THF (I)

Zu einer Lösung von 10.1 g (90 mmol) $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ und 11.2 g (90 mmol) PhSCH_3 in 100 ml THF tropft man unter Rühren bei 0°C 90 mmol einer ca. 2 molaren Lösung von BuLi in Hexan und rührt 1 h nach, wobei I als farbloser Niederschlag ausfällt [3]. Nach Zugabe der gleichen Menge Pentan wird der Niederschlag abfiltriert und mit Pentan gewaschen. I wird durch Lösen in THF, Filtrieren der Lösung und Ausfällen mit Pentan umkristallisiert (Ausbeute 12.0 g = 57% d. Theorie).

Analyse: Gef.: Li, 2.98; N, 8.98. $\text{Li}_2\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{S}_2\text{N}_3\text{O}_{0.5}$ ber.: Li, 2.99; N, 9.04%. Acidimetrische Titration nach Hydrolyse: Gef.: 3.456 mmol H^+ /mmol I, ber.: 3.500 mmol H^+ /mmol I.

PhSCH₂Li · 2THF (II)

Man vereinigt eine Lösung von 3.5 g (28 mmol) PhSCH_3 in 50 ml THF mit einer Lösung von 30 mmol PhLi in 30 ml Ether, destilliert im Vakuum die Hälfte des Lösungsmittels ab und schüttelt 30 h [3]. Die Lösung wird bei Raumtemperatur bis fast zur Trockne eingeeengt und auf -78°C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle von II werden mittels einer Kühlfritte abgesaugt und aus Ether umkristallisiert (Ausbeute 4.5 g = 58% d. Theorie).

Analyse: Gef.: Li, 2.58. $\text{LiC}_{15}\text{H}_{23}\text{SO}_2$ ber.: Li, 2.53%. Acidimetrische Titration nach Hydrolyse: Gef.: 0.942 mmol H^+ /mmol II, ber.: 1.000 mmol H^+ /mmol II.

(PhSCH₂)₂Hg (III)

Zu 7.0 g (26 mmol) in 25 ml THF gelöstem HgCl₂ wird bei 0 °C eine Lösung von 57 mmol PhSCH₂Li in THF getropft, wobei sich III in gut ausgebildeten Kristallen abscheidet. Zur Vervollständigung der Fällung versetzt man mit 100 ml Wasser und engt die Lösung im Vakuum auf 50 ml ein. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus THF umkristallisiert (Ausbeute 10.7 g = 93% d. Theorie).

Analyse: Gef.: Hg, 45.27; S, 14.61. HgC₁₄H₁₄S₂ ber.: Hg, 44.88; S, 14.35%.

2PhSCH₂HgCl · HgCl₂ (IV)

(1) In 50 ml THF löst man 11.4 g (42 mmol) HgCl₂, tropft bei 0 °C eine Lösung von 25 mmol PhSCH₂Li in THF zu, schüttelt 0.5 h und engt die Lösung im Vakuum auf 30 ml ein. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und aus THF umkristallisiert (Ausbeute 8.0 g = 65% d. Theorie).

(2) Zu einer Lösung von 0.5 g (1.1 mmol) III in 10 ml THF gibt man 1.2 g (4.4 mmol) in 4 ml THF gelöstes HgCl₂, wobei IV als farbloser Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und aus THF umkristallisiert wird (Ausbeute 1.0 g = 90% d. Theorie).

Analyse: Gef.: Hg, 59.90; S, 6.58; Cl, 14.40. Hg₃C₁₄H₁₄S₂Cl₄ ber.: Hg, 60.79; S, 6.48; Cl, 14.32%.

PhSCH₂Li aus III und Lithium

0.58 g (1.3 mmol) III werden in 20 ml THF gelöst und in Gegenwart einiger Glasscherben mit überschüssigem Lithium 20 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Man filtriert durch eine G4-Fritte in eine Bürette, versetzt bei -40 °C einen aliquoten Teil der PhSCH₂Li-Lösung mit Methanol und bestimmt das gebildete PhSCH₃ und PhSH gaschromatographisch unter Verwendung von Naphthalin als innerer Standard.

Umsetzung von III mit LiAlH₄

Bei -30 °C fügt man zu LiAlH₄ in 20 ml THF portionsweise 0.62 g (1.4 mmol) III und lässt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich Quecksilber abscheidet. Nach 3 h wird bei -70 °C das überschüssige LiAlH₄ mit Methanol zersetzt und das gebildete PhSCH₃ gaschromatographisch (innerer Standard: Naphthalin) bestimmt.

(PhSCH₂)₂Zn (V)

4.5 g (10 mmol) III und 4.0 g (61 mmol) Zinkfeilspäne werden in 30–40 ml Xylol unter starkem Rühren auf 140 °C erhitzt, wobei sich V in Form von farblosen Nadeln abscheidet. Nach 4 h wird heiss abfiltriert, der Rückstand mehrmals mit heissem Xylol gewaschen und aus Dioxan umkristallisiert (Ausbeute 2.0 g = 64% d. Theorie).

Analyse: Gef.: Zn, 20.67; C, 53.83; H, 4.84; S, 21.14. ZnC₁₄H₁₄S₂ ber.: Zn, 20.97; C, 53.94; H, 4.53; S, 20.57%.

Thermische Zersetzung von I–V

In einem Bombenrohr (ca. 5 ml Volumen) erwärmt man ca. 1–2 mmol I und II unter ständigem Schütteln innerhalb von 12 h auf 150 °C und belässt 4 h bei dieser Temperatur. Nach beendeter Reaktion kühlt man auf -78 °C ab, öffnet das

Bombenrohr und untersucht die Gasphase gaschromatographisch auf C₁-C₃-Kohlenwasserstoffe. Zum Reaktionsrückstand gibt man einige ml Ether, wenige Tropfen Wasser oder Alkohol und analysiert die gebildeten Schwefelverbindungen gaschromatographisch.

Analog wird die Reaktivität von I und V gegenüber THF/Cyclohexan = 1/1 sowie von II-IV gegenüber Benzol/Cyclohexan = 1/1 bei 130 °C untersucht. Die Prüfung auf eventuell gebildetes Norcaran erfolgte unter Zusatz von Cyclohexan als innerer Standard, wobei eine Nachweisgrenze von 0.5% pro PhSCH₂-Gruppe gewährleistet war.

Literatur

- 1 D. Steinborn, U. Sedlak, R. Taube, C. Wild, A. Henze und P. Franke, Z. Anorg. Allg. Chem., 492 (1982) 113.
- 2 R. Taube, H. Dreves und D. Steinborn, Z. Chem., 18 (1978) 425.
- 3 E.J. Corey und D. Seebach, J. Org. Chem., 31 (1966) 4097.
- 4 D.A. Shirley und B.J. Reeves, J. Organomet. Chem., 16 (1969) 1.
- 5 A. Anciaux, A. Eman, W. Dumont und A. Krief, Tetrahedron Lett., (1975) 1617.
- 6 R. Taube und D. Steinborn, J. Organomet. Chem., 65 (1974) C9.
- 7 Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIII/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, 4. Auflage, S. 658.
- 8 V.S. Petrosyan und O.A. Reutov, J. Organomet. Chem., 76 (1974) 123.
- 9 D.K. Breitingner, K. Geibel, W. Kress und R. Sendelbeck, J. Organomet. Chem., 191 (1980) 7.
- 10 E.C. Ashby und J.J. Watkins, Inorg. Chem., 16 (1977) 1445.
- 11 D. Steinborn, R. Taube, R. Radeaglia und W. Höbold, J. Organomet. Chem., 210 (1981) 139.
- 12 B. Adler und K. Doerffel, Z. Chem., 13 (1973) 378.
- 13 W.F. Bryant und T.H. Kinstle, J. Organomet. Chem., 24 (1970) 573.
- 14 D.J. Peterson, J. Org. Chem., 32 (1967) 1717.
- 15 G. Köbrich, Angew. Chem., 84 (1972) 557.
- 16 U. Schöllkopf, H. Küppers, H.-J. Traenckner und W. Pitteroff, Liebigs Ann. Chem., 704 (1967) 120.
- 17 U. Schöllkopf, A. Lerch, W. Pitteroff und G.L. Lehmann, Angew. Chem., 73 (1961) 765.
- 18 G. Wittig und M. Jautelat, Liebigs Ann. Chem., 702 (1967) 24.
- 19 T. Chivers und R. Ram, Can. J. Chem., 55 (1977) 2554.
- 20 Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIII/2b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1974, 4. Auflage, S. 351.
- 21 Houben Weyl Methoden der Organischen Chemie, Bd. IV/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971, 4. Auflage, S. 115.
- 22 H.-J. Traenckner, Dissertation, Göttingen 1967.
- 23 E. Taeger und K.H. Bergk, J. Prakt. Chem., 35 (1967) 1.
- 24 W.J. Kirsten in W. Fresenius und G. Jander (Hrsgb.), Handbuch der Analytischen Chemie, Teil III (Quantitative Analyse), Bd. VII a β , Springer-Verlag, Berlin 1967, S. 191.