

GÜNTHER DREFAHL und GÜNTHER HEUBLEIN

Aminoalkohole, XIII¹⁾

Konstellation cyclischer 1,2-Aminoalkohole

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena
(Eingegangen am 5. September 1960)

An Hand der IR-Spektren, Dipolmomente und Leitfähigkeitsmessungen werden die Konstellationsverhältnisse cyclischer 1,2-Aminoalkohole diskutiert.

In verschiedenen Arbeiten 2,3,4) über cyclische Diole wurden aus den IR-Spektren dieser Substanzen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen, die

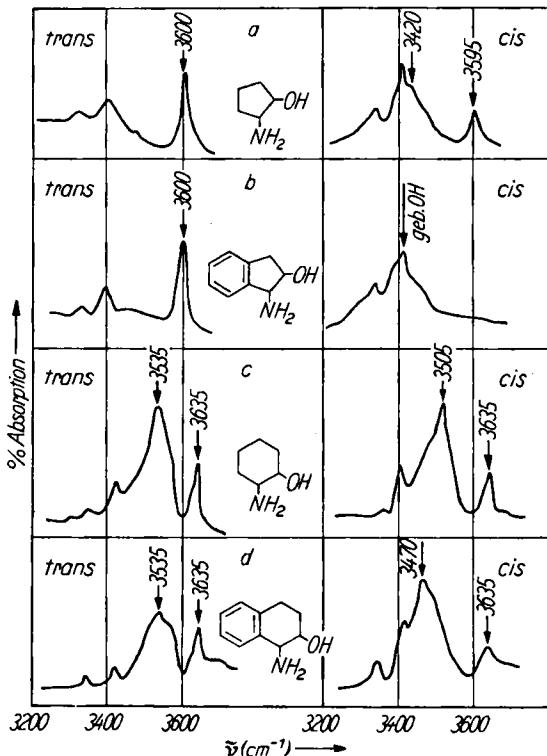


Abbildung 1. IR-Spektren a) der 2-Amino-cyclopentanol und b) der 1-Amino-2-hydroxy-indane in Benzol ($c = 0.005 \text{ Mol/l}$); c) der 2-Amino-cyclohexanol und d) der 1-Amino-2-hydroxy-tetraline in Eskimon 113 ($\text{Cl}_2\text{FC} \cdot \text{CF}_2\text{Cl}$) ($c = 0.005 \text{ Mol/l}$)

1) XII. Mitteil.: G. DREFAHL und D. MARTIN, Chem. Ber. 93, 2497 [1960].

2) R. R. BADGER, J. chem. Physics 8, 288 [1940].

3) L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. 74, 2492 [1952].

4) A. R. H. COLE und P. R. JEFFERIES, J. chem. Soc. [London] 1956, 4391.

einen Zusammenhang zwischen der räumlichen Annäherung der beiden Hydroxylgruppen und der Frequenzverschiebung der freien Hydroxylbande erkennen lassen. Bei einer analogen Betrachtung cyclischer Aminoalkohole wurden ähnliche Verhältnisse erwartet.

In Abbild. 1 sind die interessierenden IR-Bereiche der in Tab. 1 aufgeführten Substanzen dargestellt.

Tab. 1. OH-Banden im Infrarot bei cyclischen 1,2-Aminoalkoholen

	freie OH-Gr.	geb. OH-Gr.	$\Delta\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$
<i>cis</i> -2-Amino-cyclopentanol	3595	3420	175
<i>trans</i> -2-Amino-cyclopentanol	3600	—	0
<i>cis</i> -1-Amino-2-hydroxy-indan	~3600	~3400	~200
<i>trans</i> -1-Amino-2-hydroxy-indan	3600	—	0
<i>cis</i> -2-Amino-cyclohexanol	3635	3505	130
<i>trans</i> -2-Amino-cyclohexanol	3635	3535	100
<i>cis</i> -1-Amino-2-hydroxy-tetralin	3635	3470	165
<i>trans</i> -1-Amino-2-hydroxy-tetralin	3635	3535	100

Wie bei den Diolen treten auch bei den Aminoalkoholen Frequenzverschiebungen der Hydroxylbande auf, die den Grad der Annäherung von Hydroxyl- und Amino-gruppe widerspiegeln. Wenn der auf die C—C-Achse projizierte Valenzwinkel der Substituenten größer als 60° ist, so tritt keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung mehr ein. Bei den Aminoalkoholen mit Wasserstoffbrückenbindung ist $\Delta\tilde{\nu}$ rund dreimal größer als bei den entsprechenden Diolen⁵⁾. Der stärkeren Basizität des Stickstoffs entspricht eine erhöhte Acceptorfunktion bei der Ausbildung der Wasserstoffbrücke. Die größere Bindungsenergie der Brücke O—H···N im Vergleich zu O—H···O steigert das Bestreben zur Einstellung einer koplanaren Anordnung.

So zeigt das Spektrum des *cis*-1-Amino-2-hydroxy-indans bei einer sehr starken Frequenzverschiebung von $200/\text{cm}$ keine freie Hydroxylbande mehr. Daraus folgt, daß die starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung die Hydroxylgruppe völlig in der „syn-Form“ fixiert. Diese Erscheinung — bisher nur bei intramolekularen Wasserstoffbrücken, die einen Sechsring bilden, nachgewiesen — tritt also auch beim Fünfring auf. Die Voraussetzung ist eine weitgehende Koplanarität des Fünfringes. Offensichtlich ist der Fünfring des Indans in dieser Verbindungsgruppe praktisch eben und so unbeweglich, daß die günstigste Anordnung der Wasserstoffbrückenbindung bereits sterisch vorgegeben wird. Daß diese „Zwangsanordnung“ von ausschlaggebender Bedeutung ist, erkennt man am Verhalten des *cis*-2-Amino-cyclopentanols, bei dem in verschiedenen Konzentrationen stets eine freie Hydroxylbande festgestellt wurde. Daraus ergibt sich eindeutig, daß die Faltung des Cyclopentanringes eine ebene Anordnung des Fünfringes der Wasserstoffbrückenbindung verhindert. Ferner folgt daraus, daß dieser Effekt energetisch größer sein muß als die Wasserstoffbrückenbindungsenergie, die allein nicht in der Lage ist, mit Hilfe der Donator-Acceptor-Wirkung eine ebene Anordnung des Fünfringes zu erzwingen.

5) J. SICHER, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 950 [1959].

In Abbild. 2 sind die Spektren des *cis*- und *trans*-2-Amino-cyclopentanols in einer etwa zehnmal stärkeren Konzentration als bei den oben dargestellten Spektren aufgenommen.

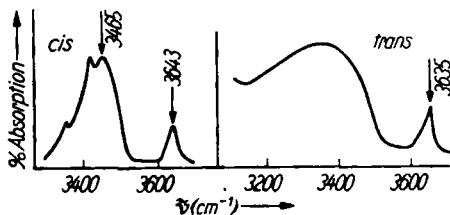


Abbildung. 2. IR-Spektren der 2-Amino-cyclopentanole in Benzol ($c = 0.05$ Mol/l)

Während das Spektrum der *cis*-Verbindung nicht wesentlich verändert ist, tritt beim *trans*-Aminoalkohol eine stark verbreiterte Bande auf, die durch intermolekulare Wechselwirkungen zustande kommt. Daß die intermolekulare $\text{OH} \cdots \text{N}$ -Bindung beim *cis*-2-Amino-cyclopentanol für die gleiche Konzentration nicht nachzuweisen ist, unterstreicht die Angaben von H. H. JAFFÉ⁶⁾ über die thermodynamisch bevorzugte Bildung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung. Im Gegensatz zum *cis*-Cyclopentandiol-(1.2), bei dem in höherer Konzentration intermolekulare Wasserstoffbrücken gefunden wurden, bewirkt die höhere Bindungsenergie der $\text{OH} \cdots \text{N}$ -Bindung eine Beibehaltung des Wasserstoffbrückenringes, obwohl dieser nicht eben ist.

Für einige Aminoalkohole, deren Valenzwinkel zwischen Hydroxyl- und Aminogruppe bekannt sind und als konstant gelten können, wurde der $-\text{H} \cdots \text{N}$ -Abstand (r) in der zur Wasserstoffbrückenbindung günstigsten Anordnung berechnet. Aus dem Kugelkoordinatenbild des Wasserstoffbrücken-Fünfringes erhält man folgende Werte:

$$0^\circ \quad 1.85 \text{ \AA} \quad 60^\circ \quad 2.35 \text{ \AA} \quad 120^\circ \quad 3.32 \text{ \AA}$$

Diesen Abständen entsprechen die $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte für *cis*-1-Amino-2-hydroxy-indan (0°), *trans*-2-Amino-cyclohexanol (60°), *trans*-1-Amino-2-hydroxy-indan bzw. *trans*-2-Amino-cyclopentanol (120°).

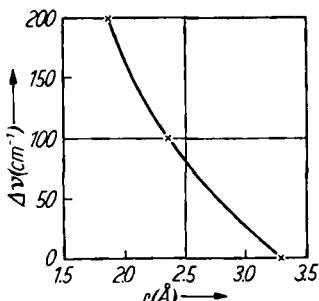


Abbildung. 3
Beziehung zwischen dem
Abstand $-\text{O}-\text{H} \cdots \text{N} <$
und $\Delta\tilde{\nu}$ bei cyclischen
1.2-Aminoalkoholen

In Abbild. 3 ist $\Delta\tilde{\nu}$ gegen den Abstand (in Å) aufgetragen. Man erhält eine nur schwach gekrümmte Kurve mit dem analogen Verlauf, wie er von L. P. KUHN³⁾ für die entsprechenden Diole angegeben wird.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 2373 [1957].

Nimmt man die Kurve in erster Näherung als linear an, so kann mit der Voraussetzung $\Delta\tilde{\nu} \sim 1/r$ folgende Linearbeziehung für den Abstand in Abhängigkeit von der Frequenzverschiebung abgeleitet werden:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{869 \text{ \AA}}{r} - 270 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Die Angabe von r erfolgt in Å. Nach dieser Beziehung kann aus einem gemessenen $\Delta\tilde{\nu}$ -Wert die relative Annäherung der beiden polaren Substituenten bei dieser Verbindungsklasse erhalten werden.

Die Ergebnisse der IR-Spektren konnten in mancher Hinsicht gestützt werden durch die Gegenüberstellung theoretisch berechneter und experimentell bestimmter Dipolmomente. Die erhaltenen Werte zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Experimentell ermittelte und berechnete Dipolmomente von cyclischen 1,2-Aminoalkoholen

	R^{20° (cm ³)	P^{20° (cm ³)	μ (exp.)(D)	μ (theor.)(D)
<i>trans</i> -2-Amino-cyclopentanol	27.95	130.52	2.20 \pm 0.02	1.47
<i>cis</i> -2-Amino-cyclopentanol	27.38	180.28	2.70	2.85
<i>trans</i> -2-Amino-cyclohexanol	33.23	124.19	2.07	
<i>cis</i> -2-Amino-cyclohexanol	33.60	188.43	2.71	2.48
<i>trans</i> -1-Amino-2-hydroxy-tetralin	45.03	151.68	2.23	
<i>cis</i> -1-Amino-2-hydroxy-tetralin	46.54	170.06	2.41	2.60
<i>trans</i> -1-Amino-2-hydroxy-indan	32.64	116.21	1.95	1.47
<i>cis</i> -1-Amino-2-hydroxy-indan	33.68	143.08	2.27	2.85

Bei der Betrachtung dieser Ergebnisse fällt zunächst die große Differenz zwischen dem gemessenen und dem theoretischen Moment des *trans*-2-Amino-cyclopentanols auf. Dieser Unterschied ist wohl wieder auf die Faltung des Fünfringes zurückzuführen: Wenn ein substituiertes C-Atom die Ebene verläßt, kann es zu einer Verkleinerung des 120°-Winkels der Substituenten kommen und damit zu einer Annäherung der beiden polaren Gruppen. Im Gegensatz dazu wird beim *cis*-2-Amino-cyclopentanol der 0°-Winkel zwischen den Substituenten bei der Faltung vergrößert; folglich wird das Dipolmoment gegenüber dem theoretischen verkleinert. Bemerkenswert erscheint, daß die Differenz zwischen den gemessenen Momenten von *trans*- (1.95 \pm 0.02 D) und *cis*-Cyclopentandiol-(1,2) (2.36 D) in der gleichen Größenordnung liegt wie bei den entsprechenden Aminoalkoholen.

Auch beim *cis*-2-Amino-cyclohexanol erkennt man den Einfluß der Ringkonversion im gleichen Maße wie bei den IR-Spektren. Da sich beim Konstellationsübergang (ae \leftrightarrow ea) die beiden polaren Substituenten näher kommen und dieser Zwischenzustand offenbar begünstigt ist, resultiert ein höheres Moment, als es für den 60°-Winkel kalkuliert wird. Der gleiche Zusammenhang ergab sich bei den Spektren durch die größere Verschiebung bei der *cis*-Form.

Während aus den Spektren für das *cis*-1-Amino-2-hydroxy-tetralin ein größeres Moment als für *cis*-2-Amino-cyclohexanol erwartet wird, zeigt die Tab. 2 einen geringeren Wert. Zur Erklärung sei auf das Dipolmoment des Tetralins (0.52 D in Benzol⁷⁾) hingewiesen, das im Gesamtmoment des Aminoalkohols enthalten sein

⁷⁾ M. G. RAU und S. S. RAO, Proc. Indian Acad. Sci. 2, 232 [1935].

muß. Da Benzol selbst dipollos ist, kann das Moment des Tetralins nur vom Seitenring abhängen. In Analogie zum Toluol und seiner elektronenliefernden Methylgruppe⁸⁾ wird hier der gleiche Effekt bezüglich der beiden mit dem Aromaten verbundenen CH_2 -Gruppen angenommen. Die Dipolrichtung des Grundkörpers ist dem resultierenden Moment der beiden Substituenten entgegengesetzt und wird je nach Winkellage mehr oder weniger vollständig kompensiert. Diese Erklärung trifft auch für das Indansystem zu, was besonders durch das geringe Moment des 1-Amino-2-hydroxy-indans unterstrichen wird.

Eine von P. BENDER, D. L. FLOWERS und N. L. GOERING⁹⁾ angegebene Gleichung gestattet die Berechnung der molaren Anteile der biäquatorialen und biaxialen Formen für die *trans*-Aminoalkohole. Die Berechnung mit dem theoretischen bzw. mit dem experimentellen *cis*-Moment ergibt folgende Faktoren der äquatorialen Anteile (f_e):

trans-2-Amino-cyclohexanol

theoret. : $f_e = 0.70$

exp. : $f_e = 0.57$

trans-1-Amino-2-hydroxy-tetralin

$f_e = 0.75$

$f_e = 0.85$

Bei Berücksichtigung der Unsicherheit der theoretischen Momente infolge der gewinkelten Substituenten, dürften die molaren Anteile etwa zwischen den beiden Werten liegen. Man erkennt, daß beim *trans*-2-Amino-cyclohexanol etwas mehr als die Hälfte in der günstigeren Form vorliegt. Beim *trans*-1-Amino-2-hydroxy-tetralin ist der Prozentsatz höher, da hier durch die Deformation des Ringes die Diäquatorialform bevorzugt auftritt. Ähnliche Verhältnisse wurden auch im Falle der Halogen-substituenten des Cyclohexans und Tetralins gefunden.

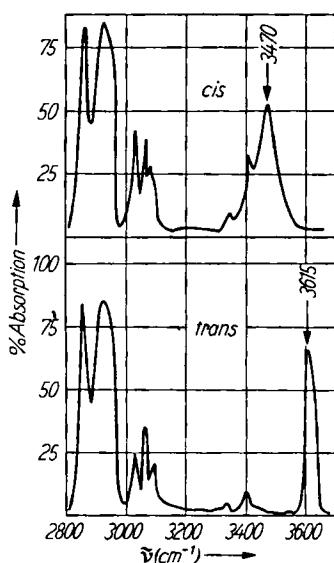


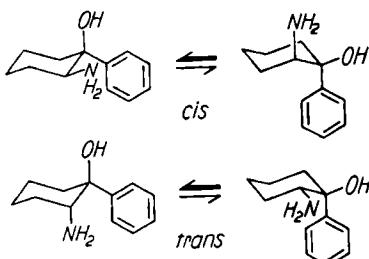
Abbildung 4
IR-Spektren der
2-Amino-1-phenyl-cyclohexane-1-ol
in Tetrachlorkohlenstoff

⁸⁾ W. A. WATERS, Physical Aspects in Organic Chemistry, Routledge & Kegan Paul Ltd, London [1950].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 3463 [1955].

Während in den genannten Fällen durch die vergleichbaren Größenverhältnisse der Substituenten stets mehrere Konstellationen auftreten, kann bei Substituenten von sehr unterschiedlicher Größe unter Umständen nur eine Form nachgewiesen werden. Ein derartiger Fall wurde mit Hilfe von IR-Spektren am 2-Amino-1-phenylcyclohexanol-(1) aufgeklärt.

Durch das Bestreben des Phenylringes, die äquatoriale Anordnung einzunehmen, wird die Ringkonversion verhindert. Das Spektrum der *trans*-Form (Abbild. 4), in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen, gibt keinen Hinweis für eine Wasserstoffbrückenbindung. Es existiert hier eine reine biaxiale Form, bezogen auf die NH₂- und OH-Funktion. Im Spektrum des *cis*-Aminoalkohols (Abbild. 4) ist in Benzol, CCl₄ und Eskimon 113 (Cl₂FC·CF₂Cl) keine freie Hydroxylbande mehr nachweisbar. Aus dem Fehlen der freien Hydroxylbande kann man auch für das *cis*-2-Amino-1-phenyl-cyclohexanol-(1) auf das Vorliegen von nur einer Form mit axialer Hydroxylgruppe und äquatorialer Aminogruppe schließen. Durch die verhinderte Ringkonversion fördert das nunmehr starre Ringsystem die Wasserstoffbrückenbindung und fixiert die Hydroxylgruppe. Dieser Effekt tritt immer dann auf, wenn die C—OH- und C—NH₂-Gruppierung um ihre Rotationsachse nicht mehr bewegt werden.



Diese Befunde am unbeeinflußten Molekül stehen in Übereinstimmung mit chemischen Reaktionen, für deren Ablauf jedoch entweder die Konstellation des Übergangszustandes verantwortlich ist¹⁰⁾, oder wie im Fall einer Komplexbildung¹¹⁾ die Konkurrenz der Konversionsenergie und der Komplexbildungsenergie.

Aus den Dipolmessungen, wie auch besonders den Spektren, erkennt man deutlich das Wechselspiel zwischen der Wasserstoffbrückenbindungsenergie und der Rotationsenergie beim Konstellationsübergang, wobei letztere infolge ihres größeren Betrages meist überwiegt. Diese beiden Effekte bestimmen also den Grundzustand eines 1,2-Aminoalkoholmoleküls im unpolaren Lösungsmittel.

Während die meisten physikalischen Untersuchungen über Konstellationsverhältnisse sich auf den Zustand im indifferenten Lösungsmittel beziehen, erschien es besonders wichtig, Vergleichsdaten auch in polaren, assoziationsfähigen Lösungsmitteln zu gewinnen. Hierzu wurden Leitfähigkeitsmessungen in absol. Methanol durchgeführt, wobei im Gegensatz zu Basizitätsbestimmungen in wäßriger Lösung die Möglichkeit einer Beeinflussung der Konstellation durch Salzbildung ausscheidet.

¹⁰⁾ D. Y. CURTIN und S. SCHMUCKLER, J. Amer. chem. Soc. 77, 1105 [1955].

¹¹⁾ G. DREFAHL, H. ZIMMERMANN und K. GEHRKE, Chem. Ber. 93, 509 [1960].

Tab. 3. Bei 25° in Methanol gemessene Werte der molaren Leitfähigkeit cyclischer 1,2-Aminoalkohole mit den Differenzen der direkt gemessenen Widerstände eines Isomerenpaares

	<i>c</i> (Mol/l)	mol. Leitfähigkeit $\frac{x}{c}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	$\Delta R(\Omega)$
2-Amino-cyclopentanol	0.1	<i>trans</i> $50 \cdot 10^{-5}$	<i>cis</i> $228.93 \cdot 10^{-5}$
	0.01	$20.24 \cdot 10^{-4}$	$46.51 \cdot 10^{-4}$
	0.001	$10.93 \cdot 10^{-3}$	$16.39 \cdot 10^{-3}$
2-Amino-cyclohexanol	0.1	<i>trans</i> $68.97 \cdot 10^{-5}$	<i>cis</i> $136.98 \cdot 10^{-5}$
	0.01	$27.25 \cdot 10^{-4}$	$38.91 \cdot 10^{-4}$
	0.001	$14.71 \cdot 10^{-3}$	$17.12 \cdot 10^{-3}$
1-Amino-2-hydroxy-indan	0.1	<i>trans</i> $71.43 \cdot 10^{-5}$	<i>cis</i> $617.28 \cdot 10^{-5}$
	0.01	$17.76 \cdot 10^{-4}$	$87.72 \cdot 10^{-4}$
	0.001	$7.25 \cdot 10^{-3}$	$14.49 \cdot 10^{-3}$
1-Amino-2-hydroxy-tetralin	0.1	<i>trans</i> $40.82 \cdot 10^{-5}$	<i>cis</i> $64.52 \cdot 10^{-5}$
	0.01	$16.64 \cdot 10^{-4}$	$20.12 \cdot 10^{-4}$
	0.001	$7.81 \cdot 10^{-3}$	$9.48 \cdot 10^{-3}$

Aus den Meßwerten der Tab. 3 erhält man bei der Auftragung der molaren Leitfähigkeit oder der Äquivalentleitfähigkeit gegen $\log c$ Leitfähigkeitskurven, welche die für schwache Elektrolyte typische Zunahme mit abnehmender Konzentration zeigen. Sie lassen erkennen, daß die Leitfähigkeit der *cis*-Verbindung in jedem Falle größer ist als die der *trans*-Verbindung. Auch hier tritt wieder die Wasserstoffbrückenbindung in Erscheinung. Je stärker die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ist, desto mehr wird die Protonenaktivität der Hydroxylgruppe gesteigert, und damit wächst die Leitfähigkeit¹¹⁾. Für die Verbindungen mit besonders starker Wasserstoffbrückenbindung, wie im Falle der *cis*-Isomeren des 1-Amino-2-hydroxy-indans und des 2-Amino-cyclopentanols, wird daher eine stark erhöhte Leitfähigkeit gegenüber den entsprechenden *trans*-Isomeren gemessen. Betrachtet man die Differenz der molaren Leitfähigkeit der beiden Tetralin-aminoalkohole, so scheint zunächst der Gang der H-Brückenbindungsstärke unterbrochen. Dagegen ergibt sich beim Vergleich der direkt gemessenen Widerstände der gleiche Gang wie bei den Spektren. Die scheinbare Änderung ist auf den wesentlich höheren Absolutwert des Widerstandes der Tetralin-aminoalkohole zurückzuführen, wodurch dann die bei der Division erhaltenen Werte geringere Differenzen zeigen. Es darf also insgesamt aus den Leitfähigkeitsmessungen geschlossen werden, daß auch in der assoziierten Flüssigkeit keine wesentliche Änderung oder etwa gar Umkehr der Konstellation erfolgt. Hier, wie auch im unpolaren Lösungsmittel, ist die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vorhanden und maßgeblich an der Einstellung des Konstellationsgleichgewichtes beteiligt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Dipolmessungen wurden in Benzol bei 20° nach der optischen Methode ausgeführt und durch rechnerische Extrapolation auf unendliche Verdünnung geschlossen. Für die Atompolarisation wurden 5 bzw. 10% angesetzt und über beide Werte gemittelt. Bei der Berechnung der theoretischen Momente haben wir zur Vektoraddition als Gruppenmoment die gemessenen Dipolmomente monosubstituierter cyclischer Verbindungen eingesetzt.

Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden Benzol, CCl_4 , Eskimon 113 ($\text{Cl}_2\text{FC} \cdot \text{CF}_2\text{Cl}$) sowie Tetrachlor-

äthylen verwendet. Die Konzentration der Lösungen lag ebenfalls wie bei den Dipolmessungen zwischen 0.01 und 0.005 molar. Infolge seiner sehr guten Auflösung im 3- μ -Bereich wurde für alle Spektren das LiF-Prisma benutzt. Die Schichtdicke wurde, je nach Konzentration, zwischen 0.2 und 2 cm variiert.

Für die Leitfähigkeitsmessungen haben wir folgende Anordnung benutzt: Tonfrequenzgenerator, Wheatstonesche Brücke (0.001 Ω bis 12.2 M Ω), Abgleichkapazität (0.001 bis 1.1 μ F) und Oszilloskop als Nullinstrument. Der verwendete Frequenzbereich lag zwischen 800 und 1200 Hz. Die Temperatureinstellung auf 25° erfolgte mit einem Thermostaten, bei einer Genauigkeit von $\pm 0.1^\circ$.

—————

GÜNTHER DREFAHL und GÜNTHER HEUBLEIN

Aminoalkohole, XIV¹⁾

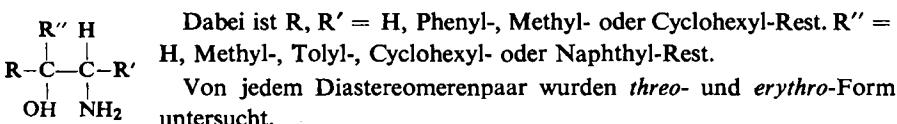
Konstellation acyclischer 1.2-Aminoalkohole

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 5. September 1960)

Anhand von IR-Spektren, Dipolmomenten und Leitfähigkeitsmessungen werden die bevorzugten Konstellationen einiger acyclischer 1.2-Aminoalkohole diskutiert.

Die Kombination verschiedener physikalischer Meßmethoden zur Konstellationsanalyse, wie in der vorstehenden Mitteilung beschrieben, wurde auch auf offenkettige Systeme, bei welchen eine Rotation der polaren Gruppen um 360° möglich sein sollte, angewandt. Die untersuchten Substanzen gehören zu folgendem Grundtyp:



Die in mehreren Lösungsmitteln aufgenommenen IR-Spektren zeigten im betrachteten Spektralbereich (3- μ -Zone) einen ähnlichen Verlauf, wie er bei den cyclischen Aminoalkoholen erhalten wurde. Die Frequenzverschiebung der Hydroxylbande ist auch bei den cyclischen Verbindungen beim Lösungsmittelwechsel nahezu gleichartig. Dagegen stellt man hier eine Verbreiterung der Bande des gebundenen Hydroxyls fest, die bei den geringen Konzentrationen (0.005 Mol/l) nicht auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Weiterhin tritt bei den Spektren der sekundären Aminoalkohole stets eine starke, freie Hydroxylbande auf. Da bei

¹⁾ XIII. Mitteil.: G. DREFAHL und G. HEUBLEIN, Chem. Ber. 94, 915 [1961], vorstehend.