

Gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen einiger Übergangsmetalle, VIII¹⁾

Bindungsisomerie bei Sulfinato-Komplexen von Kupfer(II)

Ekkehard Lindner*, Ingo-Peter Lorenz und Detlev Langner

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen I, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 27. September 1972

Durch Einwirkung von 2,2'-Bipyridyl auf Bis(*p*-toluolsulfinato-*O,O'*)-diaquo-kupfer(II) (**1**) erhält man gemäß Gl. (2) in Aceton das vierfach konfigurierte Bis(*p*-toluolsulfinato-*O*)-2,2'-bipyridyl-kupfer(II) (**2**) und gemäß Gl. (3) in Wasser das pseudooktaedrische Bis(*p*-toluolsulfinato-*O*)-bis(2,2'-bipyridyl)-kupfer(II) (**3O**). **3O** bildet sich auch aus **2** und 2,2'-Bipyridyl in Wasser gemäß Gl. (6); in Aceton oder THF verläuft Gl. (6) reversibel. Bei der Addition von 2,2'-Bipyridyl an **1** in Pyridin entsteht dagegen das zu **3O** bindungsisomere Bis(*p*-toluolsulfinato-*S*)-bis(2,2'-bipyridyl)-kupfer(II) (**3S**) gemäß Gl. (4). Das *O*-Isomere **3O** kann schließlich in Pyridin bei 115° gemäß Gl. (5) irreversibel in das *S*-Isomere **3S** übergeführt werden. Die neudargestellten Verbindungen werden an Hand ihrer IR- und Elektronenspektren sowie durch magnetochemische Untersuchungen charakterisiert.

Directed Synthesis of Sulfinato-*O* and -*S* Complexes of some Transition Metals, VII¹⁾

Linkage Isomerism in Sulfinato Complexes of Copper(II)

Fourfold configured bis(*p*-toluenesulfinato-*O*)-2,2'-bipyridylcopper(II) (**2**) and pseudo-octahedrally bis(*p*-toluenesulfinato-*O*)-bis(2,2'-bipyridyl)copper(II) (**3O**) are obtained by reaction of bis(*p*-toluenesulfinato-*O,O'*)-diaquacopper(II) (**1**) with 2,2'-bipyridyl in acetone and in water according to equations (2) and (3), respectively. **3O** can also be prepared from **2** and 2,2'-bipyridyl in water according to equation (6); in acetone or THF equation (6) is reversible. On the contrary the addition of 2,2'-bipyridyl to **1** in pyridine forms bis(*p*-toluenesulfinato-*S*)-bis(2,2'-bipyridyl)copper(II) (**3S**) according to equation (4), being linkage isomeric with **3O**. Finally in pyridine at 115° the *O*-isomer **3O** is converted irreversibly into the *S*-isomer **3S**. The newly prepared compounds are characterized on the basis of their i.r. and electronic spectra as well as by magnetochemical investigations.

Vor kurzem haben wir eingehend über eine neue Methode berichtet, die bei Sulfinato-Komplexen von Übergangsmetallen zu Bindungsisomeren führt^{1–3)}. Diese entstehen sowohl bei Liganden-Additions-Prozessen aus Bis(*p*-toluolsulfinato-*O,O'*)-diaquo-metall(II)-Komplexen als auch bei Liganden-Abspaltungs-Reaktionen aus Tris(2,2'-bipyridyl)-metall(II)-bis(*p*-toluolsulfinat)-Verbindungen. Als Ligand hat

¹⁾ VII. Mitteil.: E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, Chem. Ber. **106**, 211 (1973).

²⁾ E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, Angew. Chem. **83**, 213 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 193 (1971).

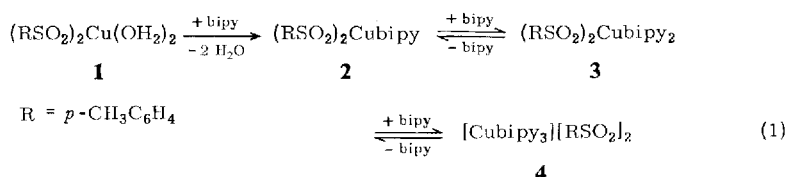
³⁾ E. Lindner und I.-P. Lorenz, Chem. Ber. **105**, 1032 (1972).

sich dabei vor allem 2,2'-Bipyridyl mit seinen hervorragenden π -Akzeptoreigenschaften als besonders erfolgreich erwiesen. Maßgebend für die Bildung von Bindungsisomeren sind außerdem

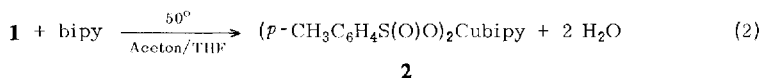
1. der induktive Einfluß des an die Sulfinato-Gruppe gebundenen Organorestes R,
2. die Ionengröße des Übergangsmetalls und
3. das Lösungsmittel, welches die Reaktion durch seine Dielektrizitäts- und Solvatationseigenschaften bzw. durch seinen harten oder weichen Charakter beeinflusst.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Gesichtspunkte wurden Bindungsisomere von Sulfinato-Komplexen bis jetzt von den zweiwertigen 3d-Metallen Mangan¹⁾, Eisen^{2,3)}, Kobalt und Nickel³⁾ erhalten. Bindungsisomere mit dem Sulfinat-Liganden sind zuvor nur bei 5d-Übergangsmetallen bekannt gewesen⁴⁻⁷⁾. Nachdem das Kupfer(II)-Ion bezüglich seiner a,b-Eigenschaften eine Mittelstellung einnimmt⁸⁾, sollten wie bei Eisen(II) auch hier entsprechende Bindungsisomere zugänglich sein.

Bei der Einwirkung des zweizähligen Stickstoff-Liganden 2,2'-Bipyridyl (= bipy) auf Bis(*p*-toluolsulfinato-*O,O'*)-diaquo-kupfer(II) (**1**) läßt sich in Abhängigkeit vom Lösungsmittel grundsätzlich folgende Umsetzungsreihe formulieren:



Im folgenden wird nun beschrieben, inwieweit und auf welchem Wege die oben genannten Verbindungstypen **1**—**4** zugänglich sind. Läßt man auf den Sulfinato-*O,O'*-Komplex **1** in Aceton oder THF bipy einwirken, so wird in diesen Solvenzien stets nur 1 mol bipy pro Kupfer-Atom aufgenommen:



Die IR-Spektren weisen eindeutig darauf hin, daß die *p*-CH₃C₆H₄SO₂⁻-Liganden in dem grünen Komplex **2** über je ein Sauerstoff-Atom an das Kupfer gebunden sind, womit eine Viererkoordination des Zentralions naheliegt.

Verbindungen vom Typ **2** waren bisher nur bei Mangan^{1,9)} und Eisen^{2,3,9)} bekannt. Allerdings lag hier eine oktaedrische Konfiguration mit Sulfinato-*O,O'*-Verknüpfung vor. Bei Mangan konnte darüber hinaus ein bindings- und strukturisomerer Komplex isoliert werden¹⁾.

⁴⁾ G. B. Deacon und P. W. Felder, J. Amer. chem. Soc. **90**, 493, 6895 (1968).

⁵⁾ G. B. Deacon und P. W. Felder, Austral. J. Chem. **22**, 549 (1969).

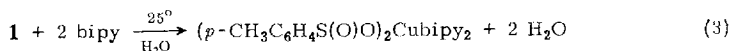
⁶⁾ P. J. Pollick, J. P. Bibler und A. Wojcicki, J. organomet. Chem. **16**, 201 (1969).

⁷⁾ C. D. Cook und G. S. Jauhal, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1464 (1968).

⁸⁾ S. Ahrlund, Structure and Bonding [Berlin] **1**, 207 (1968).

⁹⁾ E. Lindner und G. Vitzthum, Chem. Ber. **102**, 4062 (1969).

Verwendet man bei der Umsetzung von **1** mit bipy Wasser als Reaktionsmedium mit seiner im Vergleich zu THF oder Aceton viel größeren Dielektrizitätskonstante, so addiert **1** unabhängig vom Molverhältnis der Ausgangsprodukte sogar 2 mol bipy pro Kupfer-Atom unter Bildung des leuchtend grünen Sulfinato-*O*-Komplexes **3O**:

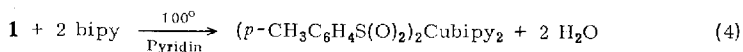


3O

Der Kupfer-Verbindung **3O** muß das Wasser entweder unter sehr milden Bedingungen i. Vak. oder — besser — mit 2,2-Dimethoxypropan endotherm entfernt werden. Auf diese Weise treten keine bräunlichen Zersetzungsprodukte auf.

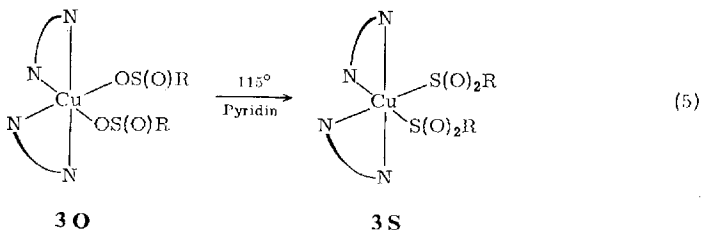
Gl. (3) unterscheidet sich damit wesentlich von den entsprechenden Reaktionen der Bis(*p*-toluolsulfinato-*O,O'*)-diaquo-metall(II)-Komplexe des Eisens, Kobalts und Nickels mit bipy, die bekanntlich zu den ebenfalls von uns beschriebenen Tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexen mit dem *p*-Toluolsulfinat-Rest als Anion führen³⁾. Eine Kupfer-Verbindung des Typs **4** konnte dagegen nicht nachgewiesen werden, auch nicht bei Verwendung anderer Lösungsmittel wie *N*-Methylformamid mit seiner sehr hohen Dielektrizitätskonstante. Die Anion-Kation-Wechselwirkung ist offensichtlich so groß, daß keine Ionenpaarbildung eintritt. Ein weiterer Grund für die Nichtexistenz des Komplexes **4** liegt darin begründet, daß die Bildungskonstante des Kations $[\text{Cubipy}_3]^{2+}$ um einige Zehnerpotenzen geringer ist, als vergleichsweise diejenigen von Eisen, Kobalt und Nickel¹⁰⁾, **1** kann damit in seinem Verhalten gegenüber bipy in Wasser der Chromverbindung $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_2$ an die Seite gestellt werden¹⁾.

Sehr stark macht sich der Lösungsmiteleinfluß bei der Umsetzung von **1** mit bipy bemerkbar. Setzt man $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Cu}(\text{OH})_2$ (**1**) bei 100° in Pyridin mit bipy um, so entsteht jetzt die blaue, zu **3O** bindungsisomere, *S*-verknüpfte Kupfer(II)-Verbindung **3S**:



3S

3S erweist sich gegenüber seinem Bindungsisomeren **3O** als thermodynamisch stabiler, da es aus wäßriger Lösung ohne Zersetzung umgefällt werden kann. **3S** zersetzt sich auch nicht in anderen polaren Solvenzien wie THF oder Aceton. Außerdem läßt sich **3O** in Pyridin bei 115° irreversibel in das *S*-Isomere überführen:



¹⁰⁾ C. K. Jørgensen, Inorganic Complexes, 1. Aufl., S. 72, Academic Press Inc., London, New York 1963.

Bringt man dagegen den bindungsisomeren *O*-Komplex **3 O** mit Aceton oder THF in Berührung, in denen sich bipy außerordentlich leicht löst, so wird augenblicklich 1 mol bipy aus **3 O** unter Bildung von **2** abgespalten. Da es umgekehrt auch möglich ist, an (*p*-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Cubipy (**2**) wieder 1 mol bipy in Wasser zu addieren, wobei **3 O** entsteht, läßt sich der Prozeß insgesamt reversibel formulieren:



Die charakteristischen Eigenschaften der neudargestellten Verbindungen **2**, **3 O** und **3 S** gehen aus Tab. 1 hervor. Die gefundenen magnetischen Momente entsprechen den erwarteten Werten für ein d⁹-System.

Tab. 1. Charakteristische Eigenschaften von (RS(O)O)₂Cubipy (**2**), (RS(O)O)₂Cubipy₂ (**3 O**) und (RS(O)₂)₂Cubipy₂ (**3 S**) (R = *p*-CH₃C₆H₄)

Ver- bindung	Farbe	Schmp.	löslich	unlöslich	μ_{eff} [B.M.] bei 293°K	KZ
2	grün	204°	H ₂ O	Aceton, THF	1.90	4
3 O	leuchtend grün	129°	H ₂ O	Äther Kohlenwasserstoffe	1.96	6
3 S	blau	179°	Pyridin		1.91	6

Diskussion der IR- und Elektronenspektren

Schon in einigen früheren Arbeiten wurde auf Kriterien hingewiesen, die in vielen Fällen eine Unterscheidung von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen gestatten^{9,11}. Danach läßt sich aus der Lage der symmetrischen und antisymmetrischen SO₂-Valenzschwingungen feststellen, ob ein Sulfinato-*O*- oder -*S*-Typ vorliegt, während ihre Frequenzdifferenz dafür maßgebend ist, ob ein oder zwei Sauerstoff-Atome an das Koordinationszentrum gebunden sind.

So sprechen auch Lage und Frequenzdifferenz von $\nu_{\text{as}}(\text{SOCu})$ und $\nu(\text{SO})$ der in Tab. 2 aufgeführten Kupfer-Verbindung (**2**) eindeutig für eine einzähnige *O*-Ver-

Tab. 2. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm⁻¹) von (RS(O)O)₂Cubipy (**2**), (RS(O)O)₂Cubipy₂ (**3 O**) und (RS(O)₂)₂Cubipy₂ (**3 S**) (R = *p*-CH₃C₆H₄)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)^{\text{a)}$ bzw. $\nu(\text{SO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)^{\text{a)}$ bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{SOCu})$	$\delta(\text{SO}_2)^{\text{b)}$	$\nu(\text{CuO}_2)^{\text{b)}$	$\nu(\text{CuS}_2)^{\text{b)}$
2	1027 sst 1020 sst	935 sch 902 st	582 st	445 st 368 s	
3 O	1048 sst 1043 sst	970 m 939 m—st	562 m	459 m 365 s	
3 S	1225 sst 1193 sst	1035 m 1013 m	569 st		373 s 289 s

^{a)} Phase: fest/KBr.

^{b)} Phase: Nujol-Suspension.

¹¹⁾ G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. **83**, 315 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 315 (1971).

knüpfung des $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ -Liganden. Aus dieser Sulfinato-*O*-Verknüpfung in **2** und der Additionsfähigkeit von **2** gemäß Gl. (6) ergibt sich indirekt die Koordinationszahl 4 für das zentrale Kupfer-Ion in **2**. $\nu(\text{SO})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{SOCu})$ sind gegenüber den entsprechenden Frequenzen von **3O** um ca. 20 cm^{-1} langwellig verschoben (vgl. Tab. 2).

Die IR-Spektren der Bindungsisomeren **3O** und **3S** (vgl. Tab. 2) sind den Spektren der entsprechenden bindungsisomeren Komplexe von Eisen, Kobalt und Nickel³⁾ weitestgehend ähnlich. So lassen sich die Isomeren **3O** und **3S** IR-spektroskopisch leicht unterscheiden. Bei **3S** erscheinen je 2 Absorptionen zwischen 1225 und 1195 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ und $1045\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ für $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$, die auf *cis*-ständige Sulfinat-Liganden hinweisen. Für eine *O*-Verknüpfung in **3O** sprechen vor allem die endständige $\nu(\text{SO})$ -Banden bei 1025 cm^{-1} sowie die gegenüber $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ des nicht koordinierten $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ -Anions langwellig verschobene $\nu_{\text{as}}(\text{SOCu})$ -Bande. Bei der Kupfer-Verbindung **3O** setzt sich die schon früher festgestellte kurzwellige Verschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$ der entsprechenden Sulfinato-*O*-Komplexe des Chroms¹⁾, Eisens, Kobalts und Nickels³⁾ fort.

Oktaedrisch konfigurierte Kupfer(II)-Komplexe (d^9 -System) unterliegen einer Jahn-Teller-Verzerrung, die häufig zu einer axialen Streckung der Liganden führt. Deshalb ist eine detaillierte Deutung ihrer Elektronenspektren relativ kompliziert. In rein oktaedrischen Komplexen sollte eine einzige Bande, nämlich $2\text{E} \rightarrow 2\text{T}_2$, erwartet werden. Bei tetragonaler Verzerrung aber spalten beide Zustände gemäß $2\text{E} \rightarrow 2\text{A}_1 + 2\text{B}_1$ und $2\text{T}_2 \rightarrow 2\text{E} + 2\text{B}_2$ auf, so daß eigentlich drei $d\text{--}d$ -Übergänge auftreten sollten. Trotz erheblicher Bemühungen^{12, 13)} ist es allerdings bei den meisten Kupfer(II)-Verbindungen nicht möglich zu entscheiden, ob alle Banden in der im sichtbaren Bereich beobachteten Absorption enthalten sind.

In den bindungsisomeren Kupfer-Sulfinaten **3O** und **3S** wird ebenfalls je eine intensive, nicht aufgelöste Bande registriert. Beim *O*-Isomeren liegt sie bei 14184 cm^{-1} , beim *S*-Isomeren bei 16000 cm^{-1} . Entsprechend breite Banden werden in anderen Bis(2,2'-bipyridyl)-Komplexen des zweiwertigen Kupfers ebenfalls in diesem Bereich gefunden¹⁴⁾. Auf alle Fälle weist auch bei den Bindungsisomeren des Kupfers **3O** und **3S** die Frequenzverschiebung der jeweils beobachteten Bande auf eine schwächere Ligandenfeldstärke des Sulfinato-*O*- im Vergleich zum Sulfinato-*S*-Liganden hin. Ihre Einordnung in die spektrochemische Serie wurde kürzlich von König, Lindner, Lorenz und Ritter¹⁵⁾ vorgenommen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, verbindlichst für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Für die magnetischen Messungen sowie die Aufnahme der Elektronenspektren danken wir Herrn Dozent Dr. E. König.

¹²⁾ J. Ferguson, R. J. Belford und T. S. Piper, J. chem. Physics **37**, 1569 (1962).

¹³⁾ W. E. Hatfield und T. S. Piper, Inorg. Chem. **3**, 841 (1964).

¹⁴⁾ C. K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, S. 124, Pergamon Press, London 1962.

¹⁵⁾ E. König, E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Ritter, Inorg. Chim. Acta [Padova] **6**, 123 (1972).

Experimenteller Teil

Für sämtliche Additions- und Extraktionsreaktionen wurden Schlenk-Rohre mit aufgesetztem Rückflußkühler verwendet, alle Filtrationen wurden mit G3-Fritten ausgeführt. Es wurde unter Ausschluß von Luftsauerstoff mit getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln gearbeitet. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR 7 Doppelschicht-Spektralphotometer, für den langwelligen Bereich diente eine CsJ-Austauschoptik. Die magnetischen Suszeptibilitäten der Festsubstanzen wurden nach der Methode von Faraday (Eichsubstanz: HgCo(NCS)₄) bestimmt. Als diamagnetische Korrekturwerte wurden verwendet (in 10⁻⁶ cgs/mol): Cu²⁺ = -11; *p*-CH₃C₆H₄SO₂⁻ = -88; bipy = -105. Die Aufnahme der Elektronenspektren erfolgte in Reflexion mit einem Cary 14 Spektrophotometer.

1. Bis(*p*-toluolsulfonato-*O*)-2,2'-bipyridyl-kupfer(II) (2)

a) Aus (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cu(OH)₂ (1): 1.00 g (2.50 mmol) 1 und 0.50 g (3.10 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 40 ml Aceton werden 24 h bei 50° umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und der Rückstand nach zweimaligem Waschen mit insgesamt 40 ml Aceton i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 93%.

CuC₂₄H₂₂N₂O₄S₂ (529.9) Ber. Cu 11.99 C 54.39 H 4.15 N 5.28

a) Gef. Cu 11.68 C 54.36 H 4.33 N 5.10

b) Gef. Cu 12.30 C 53.96 H 4.02 N 4.86

b) Aus (*p*-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Cubipy₂ (3O): Die Abspaltung von 2,2'-Bipyridyl aus 0.70 g (1.00 mmol) 3O in 30 ml Aceton wird bei ca. 50° vorgenommen und ist bereits nach 1 h beendet. Dabei entsteht aus der leuchtend grünen eine grasgrüne Verbindung, die vom Lösungsmittel abgetrennt, mehrmals mit 10 ml Aceton gewaschen und schließlich i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 95%.

2. Bis(*p*-toluolsulfonato-*O*)-bis(2,2'-bipyridyl)-kupfer(II) (3O)

a) Aus (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cu(OH)₂ (1): Man löst 2.20 g (5.00 mmol) 1 durch Zugabe von 1.70 g (11.00 mmol) 2,2'-Bipyridyl bei Raumtemp. in 50 ml Wasser. Es bildet sich eine dunkelgrüne, klare Lösung, der möglichst bei Raumtemp. i. Hochvak. über P₄O₁₀ Wasser entzogen wird. Letzte Reste Feuchtigkeit werden durch Zugabe von 2–3 ml 2,2-Dimethoxypropan entfernt. Nach Aufschlammung in 50 ml Äther und 3stdg. Rühren wird der feinkristalline, leuchtend grüne Rückstand filtriert, mit 30 ml Äther gewaschen und nur kurze Zeit i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 93%.

CuC₃₄H₃₀N₄O₄S₂ (686.0) Ber. Cu 9.26 C 59.50 H 4.41 N 8.16

a) Gef. Cu 9.01 C 60.14 H 4.51 N 7.86

b) Gef. Cu 9.42 C 58.99 H 4.36 N 8.28

b) Aus (*p*-CH₃C₆H₄S(O)O)₂Cubipy₂ (2): Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 2a). Einwaage 1.20 g (2.00 mmol) 2 und 0.50 g (3.10 mmol) 2,2'-Bipyridyl, Ausb. 92%.

3. Bis(*p*-toluolsulfonato-*S*)-bis(2,2'-bipyridyl)-kupfer(II) (3S)

a) Aus (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂Cu(OH)₂ (1): 2.20 g (5.00 mmol) 1 werden mit 2.3 g (15.00 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 40 ml Pyridin einen Tag bei 100° gerührt. Dabei bildet sich eine klare, rotbraune Lösung, aus der Pyridin abgezogen wird, bis ein braunrotes Öl zurückbleibt. Jetzt nimmt man in 10–20 ml Wasser (möglichst wenig) auf und versetzt mit 100 ml Aceton.

Die dabei entstehenden blauen Kristalle filtriert man nach zwei Tagen ab, wäscht mit 50 ml Äther nach und trocknet sie i. Hochvak. Ausb. 76%.

$\text{CuC}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (686.0) Ber. Cu 9.26 C 59.50 H 4.41 N 8.16

a) Gef. Cu 9.43 C 59.02 H 4.59 N 8.13

b) Gef. Cu 9.45 C 59.87 H 4.45 N 7.65

b) Aus $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S(O)O})_2\text{Cubipy}_2$ (**3O**): Man erhitzt 1.4 g (2.00 mmol) **3O** in 30 ml Pyridin ca. 20 h unter Rückfluß. Aus der braunroten Lösung wird schließlich Pyridin bis zur Trockne abgezogen. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser und versetzt diese Lösung mit ca. 80 ml Aceton, wobei blaues **3S** ausfällt, das nach Filtrieren und Waschen mit 30 ml Äther i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 75%.

[361/72]