

sulfonsauren Salze der bekannten schwefelfreien quartären Tetraalkylammonium-Basen.

Benzol-sulfonsaures Tetramethyl-ammonium krystallisiert aus wenig absol. Alkohol in silberglänzenden, 4-seitigen Tafeln; Schmp. 207—208°; entsteht auch direkt aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd und Benzol-sulfonsäure; Platinchlorid-chlorwasserstoff liefert das oktaedrische, nicht doppelbrechende Chloroplatinat des Tetramethyl-ammoniums; Zers.-Pkt. 303—308° (korr.). Wäßrige kalte Tetramethyl-ammoniumhydroxyd-Lösung läßt beim Schütteln mit Benzol-sulfochlorid keinesfalls die oben beschriebenen Salze des Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniums entstehen, sondern lediglich das Benzol-sulfonat des Tetramethyl-ammoniums.

Benzol-sulfonsaures Trimethyl-äthyl-ammonium, aus Trimethylamin und Benzol-sulfonsäure-äthylester, besser aus Dimethyl-äthyl-amin und Benzol-sulfonsäure-methylester in gekühlter ätherischer Lösung ist an der Luft zerflüßlich und liefert in wäßriger Lösung das bekannte, regulär krystallisierende, also nicht doppelbrechende Chloroplatinat des Trimethyl-äthyl-ammoniums; beginnt sich bei 281° zu schwärzen und zersetzt sich bei 284° unter Gasentwicklung⁵⁾.

Benzol-sulfonsaures Trimethylamin hinterbleibt beim Eindampfen der wäßrigen Lösung als halb feste, strahlige Krystallmasse; krystallisiert aus wenig absol. Alkohol auf Zusatz von wasser-freiem Äther in stark doppelbrechenden, weißen Blättchen oder 4-seitigen Tafeln; Schmp. 98—101°; bildet mit Platinchlorid-chlorwasserstoff das oft beschriebene Chloroplatinat des Trimethyl-ammoniums, das aus wenig heißem Wasser in gelben, regulären, nicht doppelbrechenden Tafeln krystallisiert; Zers.-Pkt. etwa 245° (korr.).

Diese Feststellungen waren unerläßlich mit Rücksicht auf die irrthümliche Meinung, man könne das doppelbrechende Chloroplatinat des quartären Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniums etwa darstellen aus Benzol-sulfonsäure oder Benzol-sulfonsäure-estern und einer wäßrigen oder wäßrig-alkohol. Lösung der genannten methylierten Ammoniumverbindungen mit Platinchloridchlorwasserstoff. Ohne Polarisations-Mikroskop wird man allerdings an unseren neuen quartären Benzolsulfonyl-ammoniumsalzen vorbeigucken.

Die Amide, Benzolsulfonyl-monomethylamid und -dimethylamid, auch die Benzol-sulfonsäure-ester geben mit Platinchloridchlorwasserstoff in wäßrig-alkohol. Lösung keine Fällungen von Chloroplatinaten.

265. Fritz Schlegel: Quartäre Ammoniumsalze aus tertiären Aminen und Benzol-sulfonsäure-chlorid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.)
(Eingegangen am 5. Mai 1931.)

Die folgenden Versuche wurden auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer ausgeführt, um zu ermitteln, ob die eigenartige Reaktion¹⁾ zwischen Trimethylamin, Wasser und Benzol-sulfonsäure-chlorid auch bei anderen, dem Trimethylamin nahestehenden tertiären Aminen stattfinden würde. Ich konnte aus Äthyl-dimethyl-amin und Benzyl-dimethyl-amin, Wasser und Benzol-sulfochlorid die gesuchten quartären Benzolsulfonyl-ammoniumverbindungen darstellen, doch verläuft die Reaktion bei diesen schwächeren Aminen nicht so leicht wie beim Trimethylamin. Bei weiterer Abnahme der Stärke der aminischen Eigenschaften scheint die Reaktion ganz zu versagen, denn aus Pyridin, und *N*-Dimethyl-anilin ließen sich quartäre Benzolsulfonylverbindungen mittels Benzol-sulfochlorids nicht gewinnen.

⁵⁾ C. 1910, II [1887].

¹⁾ Vorländer u. Nolte, B. 46, 3212 [1913].

Beschreibung der Versuche.

I. Äthyl-dimethyl-amin, Wasser und Benzol-sulfochlorid.

Äthyl-dimethyl-amin habe ich nach dem Verfahren von Eschweiler²⁾ hergestellt durch 6–8-stdg. Erhitzen von je 9 ccm 33-proz. wäßriger Äthylamin-Lösung mit je 30 ccm 40-proz. Formaldehyd-Lösung im geschlossenen Rohr bei 140°. Die Flüssigkeit wurde mit konz. Salzsäure stark angesäuert, mit Wasserdampf destilliert, um den überschüssigen Formaldehyd möglichst zu entfernen, dann mit konz. Kalilauge destilliert, um das Äthyl-dimethyl-amin überzutreiben. Ich erhielt etwa je 50 ccm einer 6-proz. wäßrigen Amin-Lösung, und hieraus in üblicher Weise das wasserfreie Äthyl-dimethyl-amin, Sdp. 37–39°.

Salze des Benzolsulfonyl-äthyl-dimethyl-ammoniums.

Chloroplatinat $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_2\text{PtCl}_6$: 150 ccm 15-proz. wäßrige Äthyl-dimethyl-amin-Lösung habe ich mit 75 ccm Weingeist verdünnt, bei +8° bis 10° tropfenweise mit Benzol-sulfochlorid versetzt, geschüttelt bis zur sauren Reaktion (verbraucht etwa 42 g Benzol-sulfochlorid), dann mit 75 ccm Wasser und 20 ccm 2-n. Salzsäure vermischt, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt zur Entfernung von Benzol-sulfonsäure-ester und von Amidien, schließlich mit 10-proz. wäßriger Platinchlorid-chlorwasserstoff-Lösung bis zur deutlichen Gelbfärbung der Flüssigkeit versetzt. Dabei bleibt die Mischung zunächst klar, trübt sich bei weiterem tropfenweisen Zusatz von H_2PtCl_6 -Lösung (anfänglich verschwindet die Trübung beim Umrühren) und gibt dann eine bleibende, krystalline, gelbe Fällung des Chloroplatinats, dessen Ausscheidung durch Rühren mit dem Glasstab gefördert wird; erhalten 1–3 g mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschenes, rohes Chloroplatinat. Dieses wurde aus heißem, mit wenig Salzsäure und Platinchlorid-chlorwasserstoff versetztem Wasser mehrfach umkrystallisiert. In kaltem Wasser ist das Chloroplatinat so schwer löslich, daß das Waschwasser farblos abläuft; mit kochendem Wasser scheint eine teilweise Spaltung einzutreten, die beim Abkühlen der Lösung nicht zurückgeht. Die Mutterlaugen von der Chloroplatinat-Darstellung und Fällung geben beim Eindampfen im Vakuum ein Gemisch von Salzen, deren Aufarbeitung nicht lohnt.

Das neue Chloroplatinat wurde im Vakuum über P_2O_5 bei 80° getrocknet (keine wesentliche Gewichtsabnahme). Es bildet doppelbrechende, wahrscheinlich monokline Tafeln (teils gerade, teils schiefe Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols); Beginn der Zersetzung bei etwa 211°. Durch den Eintritt des Äthyls an Stelle eines der Methyl- im Benzolsulfonyl-trimethyl-ammonium sinkt in Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen der Schmelzpunkt, und die Symmetrie in der Krystallgestalt wird erniedrigt³⁾.

0.1064 g Sbst.: 0.0242 g Pt. — 0.1065 g Sbst.: 0.0242 g Pt. — 0.2716 g Sbst.: 0.2820 g CO_2 , 0.0986 g H_2O . — 0.1582 g Sbst.: 0.1638 g CO_2 , 0.0564 g H_2O . — 0.1882 g Sbst.: 0.1012 g BaSO_4 . — 0.1670 g Sbst.: 0.0958 g BaSO_4 . — 0.1608 g Sbst.: 4.0 ccm N (20°, 766 mm). — 0.2178 g Sbst.: 6.0 ccm N (23°, 767 mm). — 0.1762 g Sbst.: 0.1758 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_6\text{S}_2\text{Pt}$. Ber. C 28.7, H 3.9, Pt 23.3, S 7.7, N 3.3, Cl 25.4. Gef. C 28.2, 28.3, H 4.1, 3.9, Pt 22.7, 22.7, S 7.4, 7.8, N 2.9, 3.2, Cl 24.7.

²⁾ B. 38, 881 [1905]; Knorr, B. 38, 3179 [1905]; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 4, 30. ³⁾ vergl. die Angaben in der voranstehenden Abhandlung.

Zerlegt man das Chloroplatinat in wäßriger salzsaurer Aufschlammung mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vom Schwefelplatin im Vakuum bei 30° ein, so hinterbleibt infolge teilweiser Zersetzung ein Gemisch des an der Luft beständigen Chlorids des quartären Benzolsulfonyl-äthyl-dimethyl-ammoniums mit dem an der Luft zerfließlichen Hydrochlorid des tertiären Äthyl-dimethyl-amins. Auf Tonteller gelingt nur annähernde Trennung beider, doch ließ sich zeigen, daß das quartäre, neutral reagierende Chlorid mit Platinchlorid-chlorwasserstoff das oben beschriebene, in Wasser schwer lösliche Chloroplatinat bildet, während das Chloroplatinat des tertiären Äthyl-dimethyl-ammoniums ganz andere Löslichkeit und Krystallgestalt hat⁴⁾; Zers.-Pkt. etwa 227°.

Das Pikrat, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, scheidet sich aus einer wäßrigen Lösung des quartären Chlorids auf Zusatz einer kalt gesättigten, wäßrigen Pikrinsäure-Lösung sofort als gelber, klein krystalliner Niederschlag aus. Es krystallisiert aus Wasser in nadeligen, doppelbrechenden, gelben Prismen, die schiefe Auslöschung haben; Schmp. 120—124°; schmilzt mit kochendem Wasser zu einem Öl, ehe es in Lösung geht.

0.1688 g Subst.: 0.2632 g CO_2 , 0.0596 g H_2O . — 0.1296 g Subst.: 0.2000 g CO_2 , 0.0498 g H_2O . — 0.1280 g Subst.: 14.3 ccm N (17.5°, 754 mm). — 0.1218 g Subst.: 12.6 ccm N (18.0°, 754.5 mm). — 0.1548 g Subst.: 0.0852 g BaSO_4 . — 0.1650 g Subst.: 0.0872 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$. Ber. C 43.4, H 4.1, S 7.3, N 12.7. Gef. C 42.5, 42.1, H 4.0, 4.3, S 7.3, 7.5, N 12.2, 13.0.

Das Pikrat des Äthyl-dimethyl-amins krystallisiert aus Wasser in doppelbrechenden Täfelchen mit gerader Auslöschung und schmilzt bei 195°.

Das Chloroaurat, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]\text{AuCl}_4$, ließ sich aus der bei der Reaktion des Äthyl-dimethyl-amins mit Benzol-sulfochlorid gewonnenen, salzsauren, bei 30° im Vakuum auf $\frac{1}{2}$ des Volumens eingeeengten Lösung mit wäßriger HAuCl_4 -Lösung ausfällen. Der Niederschlag ist anfänglich ölig und wird in der Eiskälte fest krystallin; erhalten etwa 1.0 g aus 100 ccm 10-proz. Äthyl-dimethyl-amin-Lösung. Zur Reinigung wurde das rohe trockne Chloroaurat in kaltem Aceton gelöst und sofort mit wenig Wasser ausgefällt; schwer löslich in Alkohol; 1 Tl. löst sich in etwa 70 Tln. siedendem Wasser; leicht löslich in Aceton; wird allmählich durch Aceton reduziert. Aus Wasser krystallisiert das Chloroaurat in kleinen, gelben, doppelbrechenden Prismen von annähernd gerader Auslöschung; es sintert beim Erhitzen allmählich oberhalb 145° und schmilzt bei etwa 167°.

0.2276 g Subst.: 0.0782 g Au. — 0.2040 g Subst.: 0.0698 g Au. — 0.1402 g Subst.: 0.1174 g CO_2 , 0.0388 g H_2O . — 0.1694 g Subst.: 0.1386 g CO_2 , 0.0494 g H_2O . — 0.2320 g Subst.: 0.0986 g BaSO_4 . — 0.2102 g Subst.: 0.0868 g BaSO_4 . — 0.1816 g Subst.: 4.0 ccm N (18°, 747 mm). — 0.1838 g Subst.: 3.8 ccm N (17°, 747 mm). — 0.2276, 0.2040 g Subst.: verbrauchen 15.3, 13.36 ccm $n/_{10}$ - AgNO_3 -Lsg.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NSCl}_4\text{Au}$. Ber. C 21.7, H 2.9, Au 35.6, S 5.8, N 2.5, Cl 25.6. Gef. C 22.3, 22.8, H 3.0, 3.2, Au 34.4, 34.2, S 5.8, 5.7, N 2.5, 2.4, Cl 23.8, 23.2

Das Chloroaurat des tertiären Äthyl-dimethyl-amins ließ sich aus der Aceton-Lösung mit Wasser nicht leicht ausfällen; es krystallisiert aus Wasser in langen, monoklinen Prismen und schmilzt bei 206° unt. Zers.

Perchlorat, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]\text{ClO}_4$: Die im Vakuum bei 30° auf 25 ccm eingeeengte salzsaure Reaktionsmischung aus je 90 ccm 6-proz.

⁴⁾ Groth, Chem. Krystallogr. I, 476; Ztschr. Krystallogr. 36, 347 [1902].

wäßriger Äthyl-dimethyl-amin-Lösung, 40 ccm Alkohol und 9 g Benzol-sulfochlorid gab bei Zusatz von je 5 ccm 70-proz. Überchlorsäure-Lösung allmählich unter Eiskühlung etwa je 0.4 g krystallines Perchlorat, das wiederholt aus wenig Wasser umgelöst wurde; tafelige Prismen von vorwiegend gerader Auslöschung; Schmp. 123—126° unt. Zers.; enthält kein Krystallwasser.

0.0920 g Sbst.: 0.1278 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.2184 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 8.8 ccm N (18°, 735 mm). — 0.1658 g Sbst.: 5.82 ccm N (19°, 734 mm). — 0.2158 g Sbst.: 0.1528 g BaSO₄. — 0.1708 g Sbst.: 0.1280 g BaSO₄. — 0.1396 g Sbst.: 0.1704 g Nitron-Perchlorat^{b)}. — 0.2066 g Sbst.: 0.2502 g Nitron-Perchlorat.

C₁₀H₁₆O₈NSCl. Ber. C 38.2, H 5.1, S 10.2, N 4.4, ClO₄ 31.7. Gef. C 37.4, 37.9, H 5.3, 5.1, S 9.7, 10.2, N 5.2, 4.0, ClO₄ 29.2, 29.4.

II. Benzyl-dimethyl-amin, Wasser und Benzol-sulfochlorid.

Benzyl-dimethyl-amin habe ich nach den Angaben von Emde⁶⁾ aus Benzylchlorid (40 g) und 33-proz. absol.-alkohol. Dimethylamin-Lösung (50 ccm) gewonnen. Die Mischung erhitzt sich bis fast zum Sieden des Alkohols und gibt beim Erkalten eine geringe Ausscheidung von Dimethylamin-Hydrochlorid; Einengen des Filtrats bis zur Hälfte des Volumens und Ersatz des abdestillierten Alkohols durch das gleiche Volumen Wasser und verd. Salzsäure bis zur neutralen Reaktion; wiederholtes Ausschütteln mit Äther zur Beseitigung öligler Nebenprodukte; Eintragen von 200 g 5-proz. Natrium-amalgam; Ausschütteln des Benzyl-dimethyl-amins mit Äther; Destillation des über KOH entwässerten Amins; erhalten 25 g Benzyl-dimethyl-amin vom Sdp. 177—178°.

Die Einwirkung von Benzol-sulfochlorid auf das Amin ging in ähnlicher Weise vor sich, wie beim Äthyl-dimethyl-amin. Doch war beim Benzyl-dimethyl-benzolsulfonyl-ammonium die Abscheidung eines Chloroplatinats nicht gut ausführbar. Der sofort entstehende krystalline Niederschlag war schwefelfrei und bestand aus Benzyl-dimethyl-ammonium-platinchlorid (Schmp. 192°); die bei weiterem Zusatz von Platinchlorid-chlorwasserstoff aus der eingeeengten salzsauren Lösung hervorgehende Fällung war harzig.

Dagegen ließ sich das Chloroaurat des Benzolsulfonyl-benzyl-dimethyl-ammoniums, [C₆H₅.SO₂.(C₇H₇)(CH₃)₂N]AuCl₄, aus der ursprünglichen (nicht eingedampften) salzsauren Reaktionsmischung des Amins und Benzol-sulfochlorids durch allmählichen, tropfenweisen Zusatz von wäßriger Goldchlorid-chlorwasserstoff-Lösung abscheiden. Die erste Fällung enthält das quartäre Chloroaurat; es ist anfänglich ölig, erstarrt beim Stehen krystallin fest und läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren (beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Chloroaurat bald vollständig). Es krystallisiert in gelben, nadeligen, doppelbrechenden Prismen, die schief auslöschten; Schmp. 136—138° unt. Zers.; enthält nach dem Trocknen im Vakuum kein Krystallwasser.

0.1502 g Sbst.: 0.1642 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1748 g Sbst.: 3.05 ccm N (17°, 760 mm). — 0.1874 g Sbst.: 0.0722 g BaSO₄. — 0.1660 g Sbst.: 0.0508 g Au. — 0.1660 g verbrauchen 10 ccm n/10-AgNO₃-Lsg.

^{b)} Bestimmung des Perchlorats nach Loeblich, Ztschr. analyt. Chem. 68, 34 [1926].

⁶⁾ Arch. Pharmaz. 1909, 361.

$C_{15}H_{18}O_2NSCl_4Au$. Ber. C 29.3, H 2.9, N 2.2, S 5.2, Au 32.0, Cl 23.0. Gef. C 29.8 H 3.2, N 2.1, S 5.2, Au 30.6, Cl 21.4.

Bei weiterem tropfenweisen Zusatz von Goldchlorid-chlorwasserstoff zum Filtrat vom ausgeschiedenen quartären Chloroaurat bilden sich krystalline Fällungen, deren Schwefelgehalt abnimmt; ihr Schmp. nähert sich dem des Benzyl-dimethyl-ammonium-chloroaurats (Schmp. 142—143°).

Zum Vergleich bringe ich zum Schluß einige Angaben über die bisher unbekannt

III. Salze des Benzyl-trimethyl-ammoniums.

Durch Einwirkung von Benzol-sulfonsäure-methylester (8 g) auf eine anfänglich mit Eis gekühlte Lösung von Benzyl-dimethyl-amin (7 g) in wasser-freiem Äther (20 ccm) bildet sich ein dicker Brei des gut krystallinen benzol-sulfonsauren Benzyl-trimethyl-ammoniums; leicht löslich in Wasser; umkrystallisiert aus Aceton, enthält es 1 Mol. Krystallwasser, das über P_2O_5 im Vakuum entweicht; wasserhaltig; Schmp. etwa 75°, entwässert: Schmp. 137°.

Aus der wäßrigen Lösung des Sulfonats scheiden sich mit Goldchlorid, Platinchlorid und Perchlorsäure die entsprechenden gut krystallisierenden Salze aus, die keinen Schwefel enthalten. Auch hier sind die quartären Benzolsulfonyl-ammoniumsalze keinesfalls auf dem Wege über die Benzol-sulfonate zugänglich.

Das Chloroaurat, $[C_7H_7.(CH_3)_3N].AuCl_4$, krystallisiert aus Wasser in gelben, doppelbrechenden Tafeln mit schiefer Auslöschung; Schmp. 137—140° unt. Zers.; das Gemisch mit dem nadeligen Chloroaurat des Benzolsulfonyl-benzyl-dimethyl-ammoniums gibt einen um etwa 23° erniedrigten Schmp.

0.1482 g Sbst.: 0.1346 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.1566 g Sbst.: 4.1 ccm N (20° 760 mm). — 0.2064 g Sbst.: 0.0846 g Au. — 0.1956 g Sbst.: 0.2332 g AgCl.

$C_{10}H_{16}NCl_4Au$. Ber. C 25.1, H 3.3, N 2.9, Au 40.3, Cl 31.7.
Gef. „ 24.8, „ 3.4, „ 3.0, „ 40.9, „ 29.5.

Das Chloroplatinat, $[C_7H_7.(CH_3)_3N]_2PtCl_6$, krystallisiert aus Wasser in orangefelben, doppelbrechenden Prismen mit schiefer Auslöschung; Schmp. 233—236° unt. Zers.

0.1808 g Sbst.: 0.2268 g CO_2 , 0.0744 g H_2O . — 0.1332 g Sbst.: 0.0370 g Pt. — 0.2062 g Sbst.: 5.95 ccm N (21°, 759 mm). — 0.1768 g Sbst.: 5.5 ccm N (23°, 759 mm). — 0.1398 g Sbst.: 0.1826 g AgCl. — 0.1812 g Sbst.: 0.2220 g AgCl.

$C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt$. Ber. C 33.9, H 4.6, N 3.9, Pt 27.6, Cl 30.4.
Gef. „ 34.2, „ 4.6, „ 3.6, 3.4, „ 27.7, „ 32.3, 30.3.

Das Perchlorat, $[C_7H_7.(CH_3)_3N].ClO_4$, bildet aus Wasser tafelige, wahrscheinlich monokline Krystalle; Schmp. 126—127°.

0.1820 g Sbst.: 0.3234 g CO_2 , 0.1086 g H_2O . — 0.1814 g Sbst.: 9.5 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1584 g Sbst.: 7.6 ccm N (21°, 759 mm). — 0.1932, 0.2082 g Sbst.: 0.3164, 0.3438 g Nitron-Perchlorat.

$C_{10}H_{16}NClO_4$. Ber. C 48.4, H 6.5, N 5.6, ClO_4 39.8.
Gef. „ 48.4, „ 6.6, „ 6.0, 5.6, „ 39.5, 39.8.

Benzolsulfonsaures Benzylamin: Krystallisiert aus der wäßrigen Mischung von Amin und Säure aus; umgelöst aus Alkohol + Äther bildet es doppelbrechende Tafeln mit gerader Auslöschung; Schmp. 190°.

0.1306 g Sbst.: 0.2834 g CO_2 , 0.0694 g H_2O . — 0.1973 g Sbst.: 0.4258 g CO_2 , 0.1016 g H_2O . — 0.1782 g Sbst.: 7.7 ccm N (22°, 757.5 mm). — 0.1792 g Sbst.: 0.1622 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{15}NO_3S$. Ber. C 58.8, H 5.8, N 5.2, S 12.1.
Gef. „ 59.2, 58.8, „ 5.9, 5.7, „ 5.0, „ 12.4.