

geregt von den Linien 24522^{-cm} bzw. 24710^{-cm} — den gleichen spektralen Ort, wodurch eine unkontrollierbare Verstärkung erfolgt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Diskrepanzen zwischen der Villarsschen und unserer Deutung des Raman-Spektrums des Dioxans sich zwanglos klären lassen, und seine Frequenzen nach unseren zu korrigieren und zu ergänzen sind. Erwähnt werden muß aber noch, daß unsere Wellenzahlen 833^{-cm}, 1012^{-cm}, 1440^{-cm} je 3-mal, also von jedem Glied des Triplets angeregt beobachtet und ausgemessen wurden, während die Linie 2968^{-cm} von den beiden stärkeren Triplett-Linien also doppelt angeregt und vermessen wurde. Wesentlich erscheint uns weiterhin im Interesse der Systematik darauf hinzuweisen, daß nun die bei allen ringförmigen Äthern auftretende, etwas höher als 1000 liegende Frequenz, auch beim Dioxan vorhanden ist und dieses hier keine Ausnahme mehr bildet¹¹⁾.

Der Jahrhundert-Stiftung der Technischen Hochschule Dresden sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Dresden, Dezember 1935.

**38. A. R. Todd¹⁾, F. Bergel und Karimullah:
Über Aneurin^{1a)}, II. Mitteil.: Über die Synthese von *N*-Aryl-
thiazoliumsalsen; über Einzelheiten in der Konstitution des
Aneurins und Thiochroms.**

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Universität Edinburgh.]
(Eingegangen am 21. Dezember 1935.)

a) Über die Synthese von *N*-Aryl-thiazoliumsalsen: Wir haben bereits im ersten Teil²⁾ unserer Abhandlungen über die Chemie des Vitamins B₁ (Aneurin) angedeutet, daß kürzlich H. T. Clarke und S. Gurin³⁾ in ihrer Veröffentlichung über die Synthese des Thiazol-Spaltstücks aus Aneurin u. a. eine Methode zur Darstellung von *N*-Phenylthiazoliumsalsen erwähnen, die wir unabhängig von ihnen ebenfalls gefunden haben, wobei unsere Resultate die der amerikanischen Autoren um einiges erweitern. Da diese Methode für die synthetische Seite des Vitamin-Problems von einiger Bedeutung sein dürfte, möchten wir an der Hand von Modell-Beispielen die Einzelheiten bekanntgeben.

N-Alkyl-thiazoliumsalsen, auch die Benzylverbindung, lassen sich leicht durch direkte Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Thiazol-

¹¹⁾ s. z. B. Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, V. Auflage, 3. Ergänzungsband, 2. Teil, S. 1055 ff. [Verlag J. Springer, Berlin, 1935].

¹⁾ Beit Memorial Research Fellow.

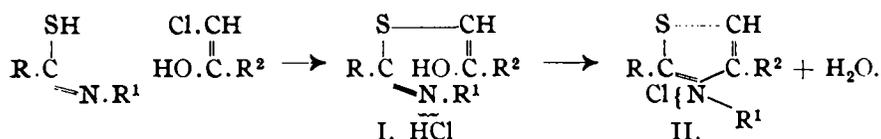
^{1a)} Durch einen bedauerlichen Irrtum wurde in der vorhergehenden Veröffentlichung der Name „Antineurin“ für das Vitamin B₁ verwendet. Inzwischen hat uns Hr. Prof. Jansen freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß sein Vorschlag „Aneurin“ lautete. Um Mißverständnisse zu vermeiden, soll von nun an dieser Name für das Vitamin B₁ gebräuchlich werden.

²⁾ B. 68, 2257 [1935].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1876 [1935].

Derivate darstellen. Alle Bestrebungen jedoch, die analogen *N*-Aryl-Verbindungen auf gleichem Wege aus halogenierten Benzol-Derivaten zu erhalten, schlugen fehl. Dieselben negativen Ergebnisse zeigten in 5-Stellung halogenierte Pyrimidine.

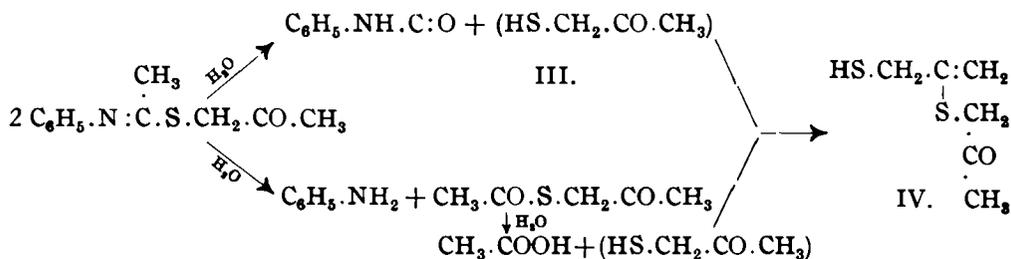
Es wurde als nächstes versucht, die wohlbekannte Hantzschsche Synthese von Thiazolen so zu modifizieren, daß sie zur Darstellung quartärer Thiazoliumsalze führen mußte. Es schien von vornherein nicht unmöglich, daß der Ersatz unsubstituierter Thio-amide in der Hantzschschen Synthese durch Thio-amide von der allgemeinen Formel $R.CS.NH.R^1$ nach folgendem Schema zur Bildung der gewünschten Thiazoliumsalze führen könnte:



Diese Voraussetzung stellte sich als richtig heraus; die Reaktion ist ganz allgemein anwendbar.

In einem Vorversuch wurden *N*-Methyl-thioacetamid und Chloraceton zusammengebracht, wobei bereits in der Kälte, rascher in der Wärme, in beinahe quantitativer Ausbeute *N*-Methyl-2.4-dimethyl-thiazoliumchlorid (II, $R = R^1 = R^2 = \text{CH}_3$) gebildet wurde. Es wurde in das Jodid verwandelt und mit einem auf dem üblichen direkten Weg dargestellten Produkt identifiziert. Bei diesem Versuche konnte kein Zwischenprodukt, das der Formel I entsprochen hätte, gefaßt werden.

Verwendete man Thio-acetanilid und erhitzte es mit Chloraceton auf dem Wasserbade, mit oder ohne Alkohol als Lösungsmittel, so entstand direkt *N*-Phenyl-2.4-dimethyl-thiazoliumchlorid (II, $R = R^2 = \text{CH}_3$; $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$). Ließ man dagegen die Reaktion bei 15—20° verlaufen, so erhielt man eine unbeständige krystalline Substanz, die aber durch kurzes Erhitzen in das entsprechende Thiazoliumsalz verwandelt werden konnte. Die Vermutung, daß in diesem Produkt das Hydrochlorid des *S*-Acetonyl-thioacetanilids (I, $R = R^2 = \text{CH}_3$; $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$) vorliegt, wurde durch die Analyse und das Verhalten bei der hydrolytischen Spaltung bestätigt. In Wasser oder verd. Mineralsäuren unterliegt nämlich die Substanz, langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen, einer Hydrolyse, die unter Bildung von Anilin, Acetanilid und einer schwefelhaltigen Verbindung, die durch Kondensation eines hypothetischen Thiol-acetons (III) entstanden sein mußte, vor sich geht. Da letztere ein Semicarbazon bildet, mit HgCl_2 einen farblosen Niederschlag gibt und Reaktionen auf eine SH-Gruppe liefert, ist sie vielleicht, der Analyse nach, entsprechend Formel IV aufzufassen. Das Auftreten von Acetanilid unter den Endprodukten der Spaltung zeigt, daß der Zerfall interessanterweise nicht nur zwischen N und C, sondern auch zwischen C und S erfolgt:

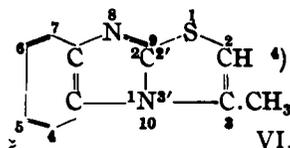
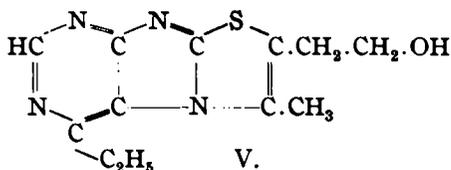


Kondensation von Chlor-aceton mit Thioacet-*o*-toluidid und *o*-Nitro-thioacetanilid führt zu *N*-*o*-Tolyl- bzw. *N*-*o*-Nitrophenyl-2,4-dimethyl-thiazoliumchlorid. Auch hierbei konnten die entsprechenden Zwischenprodukte gefaßt werden.

Die quartären Thiazoliumchloride konnten sämtlich isoliert werden, doch ist es angesichts ihrer großen Hygroskopizität besser, zur Isolierung die Jodide und besonders die Perchlorate zu verwenden.

Nähere Angaben über die Darstellung der entsprechenden Pyrimidin-Derivate erfolgen später. Die Synthese der als Ausgangsmaterial nötigen, bisher unbekannt 5-Thioacyl-amino-pyrimidine ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden.

b) Über Einzelheiten in der Konstitution des Aneurins und Thiochroms: In unserer ersten Veröffentlichung^{a)} haben wir vor kurzem Formel V für das Thiochrom vorgeschlagen. Seit der Einsendung



dieser Arbeit haben A. Windaus, R. Tschesche und R. Grewe^{b)} und in einer anderen Veröffentlichung R. Kuhn und H. Vetter^{c)} eine ähnliche Formulierung vertreten. Sie unterscheidet sich nur dadurch von der unsrigen, daß im Pyrimidin-Teil in 2- und 4-Stellung Methylgruppen angenommen werden, während unser Ringsystem in 4-Stellung nur eine Äthylgruppe (wie sie auch in der Williamsschen Formulierung vorgesehen ist) trägt. Während Windaus und Mitarbeiter ihre theoretische Auffassung vom Thiochrom von der noch nicht endgültig geklärten Konstitution der von ihnen durch Salpetersäure bzw. Bariumpermanganat erhaltenen Pyrimidin-Spaltstücke (a. a. O.) herleiten, stützt Kuhn seine Auffassung auf die Ergebnisse seiner *C*-Methyl-Bestimmungen^{d)}.

Zur Klärung der Natur und Zahl der Alkylgruppen im Aneurin und Thiochrom haben wir schon vor einiger Zeit Bestimmungen der *C*-ständigen Alkylgruppen von einer Reihe von Substanzen, die in folgender Tabelle vereinigt sind, durchführen lassen^{e)}:

^{a)} Bezifferung gemäß den Vorschlägen in Band III d. Literatur-Register d. Organ. Chemie. ^{b)} Ztschr. physiol. Chem. **237**, 98 [1935]. ^{c)} B. **68**, 2375 [1935].

^{d)} B. **68**, 2383 [1935]. ^{e)} Bestimmungen von Hrn. Dr. H. Roth (Heidelberg).

Name der Verbindung	Durchschnitt der Äquivalente Säure, bezog. auf Essigsäure
<i>N</i> -Phenyl-2.4-dimethyl-thiazoliumjodid	1.31
5-Methyl-uracil	0.77
Pyrimidin-sulfonsäure aus Aneurin nach Williams	0.62
3-Methyl-[thiazolo-2'. 3': 2. 1-benzimidazol]	1.0
Thiochrom	1.6
Aneurin-Chlorhydrat	1.35

Zieht man angesichts dieser Tabelle in Betracht, daß für eine Alkylgruppe, und dies kann unserer Meinung nach auch eine Äthylgruppe sein, der Äquivalentwert zwischen 0.62 und 1 schwankt, so ergibt sich daraus, daß 1) Williams Pyrimidin-Spaltstück nur eine Alkylgruppe, d. h. eine Äthylgruppe, besitzt, 2) Thiochrom und Aneurin die gleiche Zahl von Alkylgruppen, nämlich zwei, haben, 3) der höhere Wert beim Thiochrom gegenüber dem Aneurin (Kuhn⁹) errechnet überraschenderweise 1.75 Äquivalente) gedeckt ist, durch die Tatsache, daß die von uns dargestellte Verbindung 3-Methyl-[thiazolo-benzimidazol] (siehe weiter unten) das *C*-Methyl quantitativ abspaltet; es ist in seiner Konstitution analog der vorgeschlagenen Thiochrom-Formel; dagegen gibt das, wie das Aneurin, quartäre Thiazoliumsalz verminderte Ausbeuten.

Uns scheint nach diesen Überlegungen die Formulierung nach Williams mit einem Äthyl-pyrimidin die bevorzugte zu sein.

Das soeben erwähnte Thiazolo-benzimidazol wurde im Verlauf unserer synthetischen Versuche in der Thiochrom-Reihe aus Phenylendiamin und Thioharnstoff bei nachheriger Kondensation des gebildeten Thio-benzimidazolins mit Chlor-aceton, dargestellt. Damit ergibt sich ein Weg zur Total-synthese des Thiochroms selbst. Während das Benzprodukt nur schwach blau im ultravioletten Licht fluoresciert, wird diese Eigenschaft bei den entsprechenden Pyrimidin-Derivaten, über die zusammenfassend zu berichten sein wird, immer deutlicher.

Für finanzielle Unterstützung durch die Rockefeller-Stiftung möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

N-Benzyl-2.4-dimethyl-thiazoliumbromid.

Äquimolekulare Mengen von Benzylbromid und 2.4-Dimethyl-thiazol wurden 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Der entstandene Krystallbrei wurde mit Äther gewaschen und aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Schmp. 173°.

3.683 mg Sbst.: 0.156 ccm N (10°, 747 mm).

$C_{13}H_{14}NSBr$. Ber. N 4.9. Gef. N 5.0.

N-Methyl-2.4-dimethyl-thiazoliumchlorid.

Das für die Umsetzung nötige *N*-Methyl-thioacetamid wurde aus *N*-Methyl-acetamid durch Erhitzen mit P_2S_5 in Benzol dargestellt (Schmp. 59°, Ausbeute 20% d. Th.). 5 ccm Chlor-aceton wurden auf dem Wasser-

⁹) a. a. O.

bade auf 80° erwärmt und 5 g *N*-Methyl-thioacetamid in kleinen Portionen hinzugefügt. Es erfolgte jedesmal eine heftige Reaktion, wobei am Ende die Reaktionsmasse fest wurde. Sie wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen krystallisierte das Chlorid aus. Farblose, sehr hygroskopische Nadeln, Schmp. 235° unt. Zers. Ausbeute fast quantitativ. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem aus 2.4-Dimethyl-thiazol-Methyljodid mit Silberchlorid dargestellten Cl-Salz.

$C_6H_{10}NSCl$. Ber. Cl 21.7. Gef. Cl 21.0.

N-Phenyl-2.4-dimethyl-thiazoliumsalsze.

Eine Mischung von 5 g Thio-acetanilid und 5.5 ccm Chlor-aceton wurde auf dem Wasserbade unter Ausschluß von Feuchtigkeit erhitzt. Nach einigen Minuten trat eine heftige Reaktion ein, und das Gemisch verwandelte sich in einen zähen Sirup. Dieser wurde in 25—30 ccm Wasser gelöst, mit Tierkohle behandelt und filtriert. Auf Zusatz einer 20-proz. Lösung von Überchlorsäure fiel das *N*-Phenyl-2.4-dimethyl-thiazoliumperchlorat in farblosen Nadeln aus. Aus Aceton-Äther umkrystallisiert, zeigte es einen Schmp. von 180°. Ausbeute quantitativ.

$C_{11}H_{13}O_4NSCl$. Ber. C 45.6, H 4.1, N 4.8.
Gef. „ 45.1, „ 4.5, „ 4.5.

Das Pikrat bildete gelbe Nadelchen, die bei 115° schmolzen. Das Chlorid wurde in farblosen Nadeln erhalten, wenn man das Pikrat in 5-proz. methylalkohol. Salzsäure löste und mit Äther fällt. Es ist außerordentlich hygroskopisch und schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 184° unt. Zers. Das Jodid hatte die von Clarke und Gurin⁶⁾ angegebenen Eigenschaften.

S-Acetonyl-thioacetanilid-Hydrochlorid.

Zu 6 ccm Chlor-aceton wurden 5 g Thio-acetanilid bei 15—20° hinzugefügt und das Gemisch sich selbst überlassen. Nach etwa 3 Stdn. begannen sich plötzlich Krystalle auszuschcheiden, und nach weiteren 30 Min. war der Kolben-Inhalt eine feste Masse geworden. Das Produkt wurde zuerst mit Aceton und dann mit Äther zur Entfernung von unverändertem Chlor-aceton gewaschen und aus Methylalkohol-Äther umkrystallisiert. Das so gewonnene *S*-Acetonyl-thioacetanilid-Hydrochlorid bildete farblose Nadelchen und schmolz bei 112°. Ausbeute fast quantitativ.

Die freie Base wurde als unbeständiges Öl, das sich selbst bei Vakuum-Destillation zersetzte, erhalten. Das entsprechende Perchlorat schmolz bei 130°. Außerdem ließ sich ein Semicarbazon aus dem Hydrochlorid darstellen, das bei 230° unt. Zers. schmolz. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade ging das Chlorid langsam in das *N*-Phenyl-2.4-dimethyl-thiazoliumchlorid über.

$C_{11}H_{14}ONSCl$. Ber. C 54.2, H 5.8, N 5.8, S 13.1, Cl 14.6.
Gef. „ 53.9, „ 5.8, „ 5.9, „ 13.0, „ 14.3.

Hydrolyse des *S*-Acetonyl-thioacetanilids: Das oben erwähnte Chlorid zersetzte sich beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure unter Bildung von öligen Tröpfchen. Das Reaktionsgemisch wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat hatte einen mercaptan-ähnlichen, unangenehmen Geruch und gab mit $HgCl_2$ eine weiße Fällung (Schmp. 85°), die Schwefel enthielt. Beim Erwärmen der ursprünglichen wäßrigen Lösung

mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat fiel ein Semicarbazon aus, das aus Methylalkohol in farblosen Prismen krystallisierte. Schmp. 213° unt. Zers. Das Semicarbazon gab positive Reaktionen auf freies SH; so entstand Rotfärbung mit einem Körnchen Natriumnitrit in Eisessig, und Quecksilberchlorid verursachte eine weiße Fällung.

3.874 mg Sbst.: 8.100 mg BaSO₄. — 3.563 mg Sbst.: 0.592 ccm N (13°, 744 mm).
 C₇H₁₃ON₃S₂. Ber. N 19.2, S 29.2.
 Gef. „ 19.4, „ 28.7.

Aus dem Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wurde durch Äther-Extraktion eine krystalline Substanz isoliert, die sich als Acetanilid herausstellte (Misch-Schmp. 114—115°). Der wäßrige Rest wurde alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt enthielt Anilin (durch sein Acetylderivat identifiziert).

N-*o*-Tolyl-2.4-dimethyl-thiazoliumsalsze.

Das für die Umsetzung nötige Thioacet-*o*-toluidid wurde aus Acet-*o*-toluidid mittels P₂S₅ gewonnen; Schmp. 68°. Die Kondensation mit Chloraceton folgte in den Grundzügen den beim Thio-acetanilid beschriebenen Einzelheiten. Das Perchlorat schmilzt bei 172°, das Pikrat bei 150° und das Jodid bei 217—218° unt. Zers.

C₁₁H₁₄O₄NSCl (Perchlorat). Ber. C 47.4, H 4.6, N 4.6.
 Gef. „ 47.7, „ 4.97, „ 4.5.

Das entsprechende Zwischenprodukt *S*-Acetonyl-thioacet-*o*-toluidid wurde in gleicher Weise wie das niedrige Homologe dargestellt. Das Hydrochlorid (Schmp. 125°) ist stabiler gegen hydrolytische Einflüsse, gibt aber nach einiger Zeit Toluidin, Acet-*o*-toluidid und dieselbe schwefelhaltige Komponente, die oben beschrieben ist.

3.271 mg Sbst.: 6.710 mg CO₂, 1.910 mg H₂O. — 3.938 mg Sbst.: 0.102 ccm N (18.5°, 744 mm).

C₁₁H₁₀ONSCl. Ber. C 55.9, H 6.2, N 5.4.
 Gef. „ 55.95, „ 6.5, „ 5.6.

N-[*o*-Nitro-phenyl]-2.4-dimethyl-thiazoliumsalsze.

Das für die Umsetzung nötige *o*-Nitro-thioacetanilid wurde wie folgt dargestellt: 1 Mol. *o*-Nitro-acetanilid wurde mit 3.5 Mol. Phosphorpentasulfid in einem Mörser innig gemischt und in Portionen von etwa 1 g in einem Reagensglas im Wasserbade erhitzt. Das Erwärmen soll nicht länger als 3 Min. dauern, bis gerade die Schmelze zusammensintert. Andernfalls fängt das Gemisch Feuer. Die Reagensgläser werden in einem Mörser zerkleinert und die Masse aus Glas und Reaktionsprodukt mit Alkohol ausgezogen. Die Alkohol-Lösung wurde mit festem Ätznatron gesättigt, stehen gelassen und nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt. Hierauf wurde filtriert und mit gasförmigem CO₂ gefällt. Das entstandene Produkt wurde mit 2-proz. Natronlauge erneut zur Lösung gebracht, wobei unverändertes Ausgangsmaterial zurückblieb. Wiederum mit CO₂ gefällt, ließ sich das *o*-Nitro-thioacetanilid aus Aceton-Wasser umkrystallisieren. Gelbe Prismen, Schmp. 114°.

C₉H₈O₃N₂S. Ber. C 49.0, H 4.1, N 14.3.
 Gef. „ 49.0, „ 4.3, „ 14.0.

Die Thiazoliumsalsalze dieser Reihe wurden auf dem bereits beschriebenen Wege bereitet. Perchlorat, Schmp. 205°, krystallisierbar aus Wasser, farblose Blättchen.

3.730 mg Sbst.: 5.49 mg CO₂, 1.17 mg H₂O. — 3.432 mg Sbst.: 0.250 ccm N (18°, 744 mm). — 4.511 mg Sbst.: 3.050 mg BaSO₄. — 3.851 mg Sbst.: 1.620 mg AgCl.

C₁₁H₁₁O₄N₂SCl. Ber. C 39.3, H 3.6, N 8.3, S 9.5, Cl 10.6.
Gef. „ 40.1, „ 3.5, „ 8.4, „ 9.3, „ 10.4.

C-Alkyl-Bestimmungen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure nach R. Kuhn und H. Roth wurde gefunden:

a) 7.457 mg, 6.841 mg *N*-Phenyl-2.4-dimethyl-thiazoliumjodid: 3.09, 2.85 ccm *n*/₁₀₀-NaOH.

C₁₁H₁₂NSJ. Gef. Äquiv. Essigsäure 1.31, 1.32.

b) 6.848, 7.190 mg 5-Methyl-uracil: 4.26, 4.34 ccm *n*/₁₀₀-NaOH.

C₈H₄O₂N₂. Gef. Äquiv. Essigsäure 0.78, 0.76.

c) 5.766, 4.981 mg Pyrimidin-sulfonsäure aus Aneurin: 1.78, 1.51 ccm *n*/₁₀₀-NaOH.

C₈H₆O₂N₂S. Gef. Äquiv. Essigsäure 0.63, 0.62.

d) 8.273, 7.180 mg 3-Methyl-[thiazolo-benzimidazol]: 4.50, 3.85 ccm *n*/₁₀₀-NaOH.

C₁₀H₈N₂S. Gef. Äquiv. Essigsäure 1.02, 1.00.

e) 5.687 mg Thiochrom: 3.45 ccm *n*/₁₀₀-NaOH.

C₁₂H₁₄ON₂S. Gef. Äquiv. Essigsäure 1.59.

f) 7.120, 7.328 mg Aneurin-Chlorhydrat: 2.83, 2.96 ccm *n*/₁₀₀-NaOH.

C₁₂H₁₆ON₂SCl₂. Gef. Äquiv. Essigsäure 1.34, 1.36.

3-Methyl-[thiazolo-2'.3':2.1-benzimidazol] (VI).

Ein Gemisch von 2 g *o*-Phenylendiamin und 1.4 g Thio-harnstoff wurde 1 Stde. auf 180° erhitzt. Unter starker Ammoniak-Entwicklung setzte sich das anfangs flüssige Gemenge zu einem Krystallbrei um, der etwas rötlich gefärbt war. Aus heißem Alkohol umgelöst, ergab sich Thio-benzimidazolin vom Schmp. 295—300°. Ausbeute 1.3 g.

1 g von letzterem wurde mit 0.6 g Chlor-aceton 3—5 Min. erwärmt. Es trat plötzliche Reaktion ein, unter Schmelzen des ganzen Gemisches und Wiederfestwerden. Das Produkt wurde in Wasser gelöst, mit Äther gewaschen und alkalisch gemacht. Der Niederschlag wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert; kleine, farblose Prismen, Schmp. 164—165°. Ausbeute 1 g. In alkohol. Lösung fluoresciert die Substanz im ultravioletten Licht schwach blau.

3.320 mg Sbst.: 7.780 mg CO₂, 1.290 mg H₂O. — 4.045 mg Sbst.: 0.516 ccm N (15°, 748 mm). — 4.422 mg Sbst.: 5.570 mg BaSO₄.

C₁₀H₈N₂S. Ber. C 63.8, H 4.3, N 14.9, S 17.0.
Gef. „ 63.9, „ 4.35, „ 14.9, „ 17.3.