

Kurt Issleib, Alfred Tzschach und Hans-Ulrich Block

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, LVIII¹⁾

Zur Reaktion der Lithium-phosphide bzw. -arside LiER_2 mit Arylhalogeniden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 14. März 1968)

■
Für die Umsetzungen von $\text{LiP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{LiAs}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ und $\text{LiAs}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ mit *p*-Fluor-toluol wird ein Eliminierungs-Additionsmechanismus bewiesen, wobei über das intermediäre Toluin-(3,4) die entsprechenden *p*- und *m*-Tolylphosphine bzw. -arsine (**1a, b** – **3a, b**) entstehen. Die Isomeren lassen sich gaschromatographisch trennen sowie rein aus $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$ bzw. $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{AsCl}$ und *m*- bzw. *p*-Tollyllithium gewinnen. Die weniger nucleophilen Phosphide $\text{LiP}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ reagieren mit *p*-Fluor-toluol nur zu *p*-Tolylphosphinen (**4, 5**). Unter Verwendung von *p*-Brom-toluol wird ein Metall-Halogen-Austausch beobachtet, wie er auch zwischen $\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ und Chlor-, Brom- bzw. Jodbenzol reaktionsbestimmend ist. — Die dargestellten Verbindungen werden IR-spektroskopisch und durch *P*-Derivate charakterisiert.

■
Eine vergleichende Betrachtung des teilweise analogen Reaktionsverhaltens der Alkali-phosphide²⁾ bzw. -arside³⁾, der Metallorganyle bzw. -amide gegenüber halogenfunktionellen Verbindungen war Anlaß, die Umsetzungen zwischen LiPR_2 bzw. LiAsR_2 und Arylhalogeniden eingehend zu studieren. Für letztere sind prinzipiell drei Reaktionsmöglichkeiten zu diskutieren, wobei sich die Komponenten entweder

- a) im Sinne einer Kupplung,
- b) eines Metall-Halogen-Austausches oder
- c) einer Eliminierungs-Additionsreaktion,

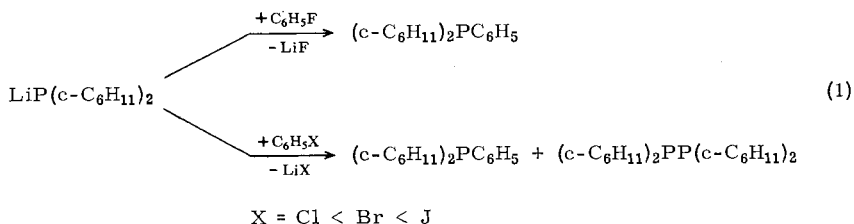
d. h. primäre Orthometallierung des Arylhalogenids umsetzen. Das in der Gruppe der Phosphide MPR_2 stark nucleophile Lithium-dicyclohexylphosphid reagiert mit Fluorbenzol offensichtlich — geschlossen aus der Ausb. von $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PC}_6\text{H}_5$ — vorzugsweise nach a). Das nach c) zu erwartende $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$ wird nur in geringen Mengen isoliert. Im Falle des Chlor-, Brom- und Jodbenzols hingegen ist in zunehmendem Maße ein Verlauf nach b) gemäß Reaktionsschema (1) zu beobachten⁴⁾.

¹⁾ LVII. Mitteil.: K. Issleib und F. Krech, J. Organometal. Chem., im Druck.

²⁾ K. Issleib, Pure appl. Chem. 9, 205 (1964); vgl. auch Mitteil. der Reihe Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten.

³⁾ A. Tzschach und W. Lange, Chem. Ber. 95, 1360 (1962), und folgende Mitteil.

⁴⁾ G. Harzfeld, Dissertat., Univ. Halle/S. 1966.



Die relativ hohen Ausbeuten an Tetracyclohexyl-diphosphin⁵⁾, vgl. Tab. 1, schließen somit einen Reaktionsmechanismus nach c) aus.

Tab. 1. Einzeldaten über die Umsetzung von $\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ mit Halogenbenzolen

Halogenbenzol	g	$\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ g	THF cm	Umsetzungs- temp.	Ausb. an Diphosphin g (%)	Ausb. an $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PC}_6\text{H}_5$ g (%)
Fluorbenzol	11	28	250	20°	—	23 (62)
Chlorbenzol	3.7	6.7	80	20°	1.5 (23)	6.3 (70)
	4.7	8.6	150	0°	1.3 (31)	6.4 (55)
Brombenzol	5.4	7	250	20°	2.4 (35)	5.4 (57)
	7.7	10	250	0°	6.6 (69)	2.4 (21)
Jodbenzol	12	12	250	0°	5.2 (45)	7.3 (45)

Eine exakte Entscheidung über die Umsetzung des Lithium-dicyclohexylphosphids mit Fluorbenzol nach a) oder c) wäre im Falle substituierter Arylfluoride möglich. Am günstigsten dafür ist *p*-Fluor-toluol, da hier der dirigierende Einfluß der Methylgruppe nur gering ist, und der Einsatz des gegenüber $\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ nucleophileren Lithium-di-*tert*-butylphosphids¹⁾ und -arsids⁶⁾.

Die Reaktion verläuft in Äther ohne merkliche Wärmetönung zu Isomerengemischen, in denen sich gaschromatographisch Di-*tert*-butyl-*p*-tolyl- (**1a**) und -*m*-tolylphosphin (**1b**) bzw. die entsprechenden Arsine **2a** und **2b** nachweisen und trennen ließen. Während Lithium-di-*n*-butylarsid unter gleichen Bedingungen die Isomeren **3a** und **3b** liefert, erfolgt zwischen Lithium-di-*n*-butyl- bzw. -diäthylphosphid und *p*-Fluor-toluol nur eine Kupplungsreaktion zu Di-*n*-butyl-*p*-tolyl- (**4**) bzw. Diäthyl-*p*-tolyl-phosphin (**5**). In welchem Ausmaß das Dicyclohexyl-*p*-tolyl-phosphin (**6**) durch das *m*-Isomere verunreinigt ist, was einem Verlauf nach Gl. (2) entspräche, war nicht zu entscheiden, da eine chromatographische Trennung bzw. der IR-spektroskopische Nachweis Schwierigkeiten bereitete.

Die Bildung der *p*- und *m*-Isomeren von **1**–**3** ist nur durch Existenz des intermediären Toluins-(3.4) entsprechend einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus zu erklären. Für diesen Reaktionsverlauf erfolgt in Analogie zum System Halogenbenzol/Butyllithium⁷⁾ oder allgemein zur Reaktion der Lithiumorganyle⁸⁾ bzw. -amide⁹⁾ zunächst *o*-Metallierung zu 3-Lithium-4-fluor-toluol (**A**), das dann unter Abspaltung

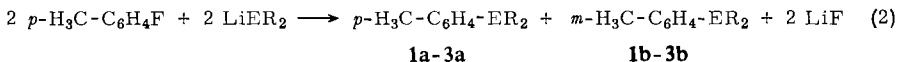
⁵⁾ K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).

⁶⁾ A. Tzschach und W. Deylig, Z. anorg. allg. Chem. **336**, 36 (1965).

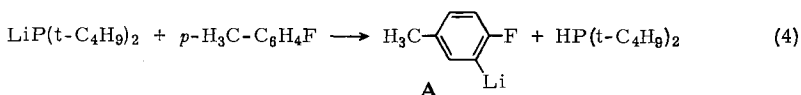
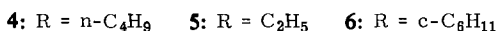
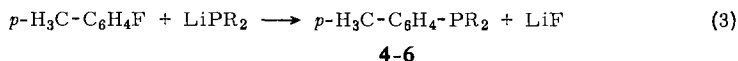
⁷⁾ H. Gilman und R. G. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2217 (1956); H. Gilman und T. S. Soddy, J. org. Chemistry **22**, 1715 (1957).

⁸⁾ G. Wittig und G. Fuhrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1197 (1940).

⁹⁾ R. Huisgen und L. Zirngibl, Chem. Ber. **91**, 1438 (1958); R. Huisgen und J. Sauer, ebenda **91**, 1453 (1958).

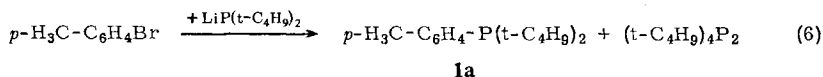
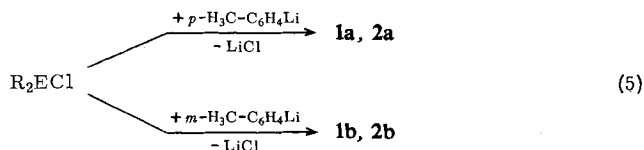


	ER ₂
1	P(t-C ₄ H ₉) ₂
2	As(t-C ₄ H ₉) ₂
3	As(n-C ₄ H ₉) ₂



von LiF zu Toluol-(3.4) führt. Letzteres reagiert sicher rascher mit LiER₂ als mit den infolge des Metall-Wasserstoff-Austausches auftretenden sek. Phosphinen bzw. Arsinen zu **1a, b-3a, b**. Als Beweis für die Umsetzung nach Gl. (2) gilt auch der Nachweis für **A**, das sich nach Gl. (4) aus LiP(t-C₄H₉)₂ und *p*-Fluor-toluol bei -50° — es ist hier noch beständig — in Äther bildet und nach Carboxylierung sowie hydrolytischer Aufarbeitung als 6-Fluor-3-methyl-benzoesäure identifiziert wird.

Die Identität eines Isomerengemisches für **1a, b-3a, b** wird IR-spektroskopisch, gaschromatographisch und durch Parallelsynthese der reinen *p*- und *m*-Isomeren bewiesen. Letztere entstehen rein auch aus Di-tert.-butyl-chlorphosphin bzw. -arsin und *p*-Tolyl- sowie *m*-Tolyl-lithium¹⁰ in Äther nach Gl. (5). Die IR-Spektren der Isomerengemische sowie der reinen Verbindungen zeigen die für die *p*-substituierten Vertreter charakteristische Wellenzahl bei 800–810/cm, während die *m*-Isomeren durch die beiden Banden bei 695–700 und 780/cm zu erkennen sind.



Eine quantitative Auswertung der Gaschromatogramme anhand der Halbwertsbreite sowie Peakhöhe liefert für **1a** bzw. **2a** $41 \pm 5\%$ und für **1b** bzw. **2b** $59 \pm 5\%$. Der relativ große Fehlerbereich ist auf die destillative Isolierung der Isomerenge-

¹⁰⁾ Die Verwendung der Grignard-Verbindung des *p*- bzw. *m*-Brom-toluols ist nicht geeignet.

mische zurückzuführen. Eine Trennung des Isomerengemisches **1a, b** gelingt auch über die entsprechenden Methojodide. Während sich das Methyl-di-tert.-butyl-*p*-tolyl-phosphoniumjodid in Aceton/Essigester relativ schwer löst und in Form von Nadeln kristallisiert, wird aus der Lösung das würfelförmige Methyl-di-tert.-butyl-*m*-tolyl-phosphoniumjodid isoliert. Die Quartärsalzbildung für **4–6** mit CH_3J dient der weiteren Charakterisierung.

Versuche, auf gleiche Weise *p*-Brom-toluol anstelle von *p*-Fluor-toluol mit Lithium-di-tert.-butylphosphid nach Gl. (6) umzusetzen, zeigten, daß hier gleich der Reaktion von $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit *p*- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ¹¹⁾ ein Metall-Halogen-Austausch vorherrscht. Es wurden die als Folge des Austausches auftretenden Reaktionsprodukte wie **1a**, Tetra-tert.-butyl-diphosphin¹²⁾, Toluol und wenig 4,4'-Bitolyl isoliert.

Beschreibung der Versuche¹³⁾

Gaschromatographie: Apparat GCHF-3 der Firma Giede/Berlin, Äthylenglykoladipat, Säulentemperatur 210°, Säulen 3 m/3 mm, Trägergas Wasserstoff, 5,2 l/h, Druckdifferenz 0,6 at, Detektion: Wärmeleitfähigkeitszelle.

Umsetzungen des Lithium-dicyclohexylphosphids mit Halogenbenzolen, allgemeine Vorschrift: Zu einer auf -40° abgekühlten Lösung von $\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ in THF läßt man das jeweilige Halogenbenzol in THF tropfen. Dann wird auf 20° bzw. 0° erwärmt, 36 Stdn. gerührt, vollständig eingengt und der Rückstand mit 150 ccm Äther sowie 50 ccm sauerstofffreiem Wasser versetzt. Tetracyclohexyl-diphosphin wird abfiltriert (Schmp. 172° , aus Benzol) und die äther. Schicht nach Einengen, Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol zu Dicyclohexyl-phenyl-phosphin aufgearbeitet, Schmp. $58-59^\circ$ (Einzeldaten siehe Tab. 1).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{P}$ (274.2) Ber. P 11.26 Gef. P 11.30

*Umsetzung von LiER_2 ($E = \text{P, As}$) mit *p*- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, allgemeine Vorschrift (Einzeldaten siehe Tab. 2):* Zu dem jeweiligen Phosphid LiPR_2 bzw. LiAsR_2 in 2 Tln. Äther (Dioxan) läßt man unter Rühren *p*-Fluor-toluol (Molverhältnis 1:1) in 1 Tl. Äther (Dioxan) tropfen. Das anfangs gelbe, später rotbraune Reaktionsgemisch wird bei 25° oder höherer Temperatur unterschiedliche Zeit gerührt und dreimal mit je 30 ccm sauerstofffreiem Wasser geschüttelt. Hierbei zersetzt sich LiPR_2 bzw. LiAsR_2 zu R_2PH bzw. R_2AsH und LiOH . Aus der Alkalität des Wassers wird nach Titration mit $n/10$ HCl der Umsatz ermittelt. Nach Trocknen der Ätherlösung mit Natriumsulfat werden sek. Phosphine bzw. Arsine und **1–6** durch Destillation i. Vak. isoliert.

Methojodide von **1a, b, 5** und **6**

a) Aus 4,2 g **1a, b** in 50 ccm Äther und 3,0 g CH_3J erhält man nach kurzem Kochen die Phosphoniumsalze in nahezu quantitat. Ausb. Nach 10–15 maligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von 20% Aceton und 80% Essigester werden das schwerer lösliche Methyl-di-tert.-butyl-*p*-tolyl-phosphoniumjodid vom Schmp. 188° in Form farbloser Nadeln und das Methyl-di-tert.-butyl-*m*-tolyl-phosphoniumjodid vom Schmp. 238° in Würfeln isoliert.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{PJJ}$ (378.3) Ber. J 33.55 Gef. J 33.26

¹¹⁾ A. M-Aguiar, H. J. Greenberg und K. E. Rubenstein, J. org. Chemistry **28**, 2091 (1963).

¹²⁾ K. Issleib und M. Hoffmann, Chem. Ber. **99**, 1320 (1966).

¹³⁾ Vgl. auch frühere Mitteilungen.

Tab. 2. Einzeldaten über die Umsetzungen von LiER_2 mit *p*-Fluor-toluol nach Gleichung (2) und (3)

LiER_2 (g)	<i>p</i> -Fluor- toluol g	Lösungs- mittel (ccm)	Reaktions- zeit -temp. (Stdn.)	-phosphin bzw. -arsin	Eigenschaften	Umsatz bez. auf MER_2 %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
$\text{LiP}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (9.5)	7.0	Äther (150)	20 25°	Di-tert.-butyl- <i>p</i> -tolyl- (1a) u. Di-tert.-butyl- <i>m</i> -tolyl- (1b)	Isomergemisch, farbl. Öl, Sdp. ₁₋₂ 105–110°	40	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{P}$ (236.3)	P 13.11 P 13.15
$\text{LiAs}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ (10.1)	5.7	Äther (150)	20 25°	Di-tert.-butyl- <i>p</i> -tolyl- (2a) u. Di-tert.-butyl- <i>m</i> -tolyl- (2b)	Isomergemisch, farbl. Öl, Sdp. ₁₋₂ 118–122°	38	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{As}$ (280.3)	As 26.72 As 25.61
$\text{LiAs}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ (7.5)	4.3	Äther (120)	40 25°	Di- <i>n</i> -butyl- <i>p</i> -tolyl- (3a) u. Di- <i>n</i> -butyl- <i>m</i> -tolyl- (3b)	Isomergemisch, farbl. Öl, Sdp. ₁₋₃ 135–140°	44	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{As}$ (280.3)	As 26.72 As 25.95
$\text{LiP}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ (7.8)	6.0	Dioxan (150)	5 70°	Di- <i>n</i> -butyl- <i>p</i> -tolyl- (4)	Farbl. Öl, Sdp. ₁₋₂ 125–130°	85	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{P}$ (236.3)	P 13.11 P 13.06
$\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (11.0)	14.0	Äther (80)	40 35°	Diäthyl- <i>p</i> -tolyl- (5)	Farbl. Öl, Sdp. ₁₋₂ 90–95°	40	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{P}$ (180.2)	P 17.19 P 16.98
$\text{LiP}(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_2$ (9.7)	6.0	Dioxan (150)	6 50°	Dicyclohexyl- <i>p</i> -tolyl- (6)	Farbl. Öl, Sdp. ₁₋₂ 175–180°	82	$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{P}$ (288.4)	P 10.74 P 10.91

b) Analog a) werden 2.5 g **5** mit 2.0 g CH_3J in 50 ccm Äther umgesetzt, wobei das *Methyl-diäthyl-p-tolyl-phosphoniumjodid* ausfällt. Es wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Aceton umkristallisiert; Schmp. 148°.

$C_{12}H_{20}PJJ$ (322.2) Ber. J 39.38 P 9.61 Gef. J 38.89 P 8.74

c) 2.0 g **6** liefern mit überschüss. CH_3J in 30 ccm Äther in nahezu quantitat. Ausb. *Methyl-dicyclohexyl-p-tolyl-phosphoniumjodid*; Schmp. 242° aus Wasser/Äthanol, farblose Nadeln.

$C_{20}H_{32}PJJ$ (430.4) Ber. J 29.48 Gef. J 29.20

Umsetzung von $LiP(t-C_4H_9)_2$ mit $p-H_3C-C_6H_4F$ bei -50° : Zu einer auf -60° abgekühlten Lösung von 9.2 g $LiP(t-C_4H_9)_2$ in 100 ccm THF läßt man innerhalb 5 Min. unter Rühren 6.6 g $p-H_3C-C_6H_4F$ in 30 ccm THF tropfen. Dann wird 30 Stdn. bei etwa -50° gerührt, mit kleinen Stücken festem CO_2 versetzt, wobei ein Farbwechsel von Gelb nach Farblos eintritt, und i. Vak. vollständig eingengt. Der Rückstand wird mit 100 ccm Äther und 50 ccm halbkonz. Salzsäure versetzt. Nach Abtrennen der äther. Schicht und mehrmaligem Durchschütteln mit 2n NaOH erhält man aus der alkalisch-wäßrigen Lösung auf Zugabe von Salzsäure die *6-Fluor-3-methyl-benzoesäure*. Sie wird aus Wasser umkristallisiert und sublimiert; Ausb. 0.5 g (6%); Schmp. 172° im geschlossenen Röhrchen, ab 155° Sublimation.

$C_8H_7FO_2$ (154.1) Ber. C 62.34 H 4.58 Gef. C 61.96 H 4.43

Umsetzung von R_2ECl mit *p*- bzw. *m*-Tollyllithium zu **1a**, **1b**, **2a** und **2b** (Gleichung (5)): Je etwa 10–15 g *Di-tert.-butyl-chlorphosphin* bzw. *-arsin* in 50 ccm Äther werden unter Rühren mit der äquiv. Menge *p*- bzw. *m*-Tollyllithium, hergestellt aus *p*-Brom-toluol oder *m*-Brom-toluol und Lithium in Äther¹⁴⁾, versetzt. In stark exothermer Reaktion scheidet sich LiCl ab. Die Reaktionsgemische werden 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und über eine G4-Fritte filtriert. Aus den Lösungen erhält man die *Phosphine* bzw. *Arsine* durch Destillation i. Vak.

Di-tert.-butyl-p-tolyl-phosphin (**1a**): Ausb. 9.0 g (85%); Sdp._{1–2} 108°, Schmp. 24°, Retentionszeit im GC 5.1 Min.

Di-tert.-butyl-m-tolyl-phosphin (**1b**): Ausb. 6.1 g (80%); Sdp._{1–2} 105°, Retentionszeit 6.2 Min.

Di-tert.-butyl-p-tolyl-arsin (**2a**): Ausb. 10.3 g (84%); Sdp._{1–2} 116°, Schmp. 26°, Retentionszeit 5.1 Min.

Di-tert.-butyl-m-tolyl-arsin (**2b**): Ausb. 6.5 g (72%); Sdp._{1–2} 116°, Retentionszeit 6.1 Min.

Umsetzung von $LiP(t-C_4H_9)_2$ mit *p*-Brom-toluol (Gleichung (6)): Zu 40.5 g $LiP(t-C_4H_9)_2$ in 80 ccm Äther läßt man unter Rühren 45 g $p-H_3C-C_6H_4Br$ in 70 ccm Äther tropfen, kocht 5 Stdn. unter Rückfluß und schüttelt 3 mal mit je 30 ccm sauerstofffreiem Wasser durch. Aus der Alkalität des Wassers folgt nach Titration mit $n/10$ HCl ein Umsatz von 42%, bez. auf eingesetztes $LiP(t-C_4H_9)_2$. Die Ätherlösung wird nach Trocknen mit Na_2SO_4 fraktioniert destilliert. Neben 9 g Toluol und 19 g nicht umgesetztem *p*-Brom-toluol erhält man 32 g einer Fraktion vom Sdp._{1–2} 120–128°, die nahezu ausschließlich aus *Tetra-tert.-butyl-diphosphin*, wenig **1a** und sehr wenig *4,4'-Bitolyl* besteht.

Zur Trennung von $(t-C_4H_9)_2P-P(t-C_4H_9)_2$ und **1a** werden 4.5 g in 50 ccm Äther mit 10 g CH_3J versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Methojodid von **1a** nahezu quantitativ aus. Es wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Aceton/Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (5%); Schmp. 188°, Nadeln.

$C_{16}H_{28}PJJ$ (378.3) Ber. J 33.55 P 8.21 Gef. J 32.48 P 7.98

¹⁴⁾ W. Foerst, Neuere Methoden der präparativen org. Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 470, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1949.

Das Filtrat von $(p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{CH}_3\text{P}^+\text{J}^-$ läßt man 3 Tage stehen, wobei die Spaltung des Diphosphins zu $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{CH}_3\text{P}^+\text{J}^-$ und $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2(\text{CH}_3)_2\text{P}^+\text{J}^-$ weitgehend vollständig ist. Der Niederschlag — 9.4 g (90%) — wird in siedendem Methanol gelöst. Während des Abkühlens kristallisiert *Jod-methyl-di-tert.-butyl-phosphoniumjodid*, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{CH}_3\text{P}^+\text{J}^-$, aus; Zers. ab 180–185°.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{P}^+\text{J}^-$ (414.1) Ber. J 61.45 P 7.48 Gef. J 60.25 P 7.58

Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. *Dimethyl-di-tert.-butyl-phosphoniumjodid*, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2(\text{CH}_3)_2\text{P}^+\text{J}^-$, sublimiert oberhalb 355–360°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{P}^+\text{J}^-$ (302.2) Ber. J 42.00 P 10.25 Gef. J 41.78 P 9.48

[108/68]