

Helmut Zahn und Johannes F. Repin¹⁾

Synthese einer homologen Reihe von cyclischen Äthylenterephthalaten²⁾

Aus dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 27. Februar 1970)

Die Synthese der cyclischen Äthylenterephthalate vom Trimeren zum Heptameren wird beschrieben. Die dabei gegenüber früheren Arbeiten erzielten höheren Ausbeuten sind zurückzuführen auf die Verwendung von Magnesium als Katalysator und die Optimierung der Synthesebedingungen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie.

Synthesis of a Homologous Series of Cyclic Ethylene Terephthalates²⁾

The synthesis of cyclic ethylene terephthalate oligomers from the trimer to the heptamer is described. Higher yields than were previously possible have been obtained by using magnesium as catalyst and by optimizing the reaction conditions with the help of thin layer chromatography.

Die Isolierung von cyclischen Oligomeren des Poly-äthylenterephthalats ist mehrfach beschrieben³⁻⁶⁾. Unsere früheren Versuche zur Darstellung der cyclischen Ester schlugen jedoch fehl⁷⁻⁹⁾. Dabei zeigte sich aber, daß die Säurechloridmethode unter Verdünnungsbedingungen für die Cyclisierung noch am meisten Erfolg verspricht. Mit Hilfe dieser Methode gelang es uns¹⁰⁾ dann zum ersten Mal, das *cyclo*-Tris-äthylenterephthalat und das entsprechende Tetramere zu synthetisieren. Bei der Darstellung läßt man Dicarbonsäurechloride mit Diolen in *o*-Dichlorbenzol unter Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid bei 150° reagieren; Dimethylanilin dient als Protonenacceptor.



Auch die Synthese des von *Goodman* und *Nesbitt*⁴⁾ beschriebenen cyclischen Esters mit einem 3-Oxa-pentamethylenglykolrest gelang nach dieser Methode. *Peebles*, *Huffman* und *Ablett*⁶⁾ stellten nach dem Verfahren von *Meraskentis*¹⁰⁾ das cyclische Tetramere her, wobei sie als Nebenprodukte das Dimere und das Trimere isolierten.

- 1) Teil der Dissertation *J. F. Repin*, Techn. Hochschule Aachen 1968.
- 2) 51. Mitteil. über Oligomere und Pleionomere; 50. Mitteil. vgl. *E. Meraskentis* und *H. Zahn*, Chem. Ber. **103**, 3034 (1970), vorstehend.
- 3) *S. D. Ross*, *E. R. Coburn*, *W. A. Leach* und *W. B. Robinson*, J. Polymer Sci. **13**, 406 (1954).
- 4) *I. Goodman* und *B. F. Nesbitt*, Polymer [London] **1**, 384 (1960); J. Polymer Sci. **48**, 423 (1960).
- 5) *H. Zahn* und *P. Kusch*, Z. ges. Textilind. **69**, 880 (1967).
- 6) *L. H. Peebles jr.*, *M. W. Huffman* und *C. T. Ablett*, J. Polymer Sci. A-1 **7**, 479 (1969).
- 7) *H. Zahn* und *B. Seidel*, Makromolekulare Chem. **29**, 70 (1959).
- 8) *H. Zahn*, *C. Borstlap* und *G. Valk*, Makromolekulare Chem. **64**, 18 (1963).
- 9) *E. Meraskentis*, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1965; *H. Zahn*, *E. Meraskentis* und *G. Valk*, Makromolekulare Chem. **91**, 281 (1966).
- 10) *E. Meraskentis* und *H. Zahn*, J. Polymer Sci. A-1 **4**, 1890 (1966); s. a. l. c.2).

Synthese des cyclischen Trimeren z. B. nach acht Tagen der Fall. Während das trimere Äthylterephthalat früher¹⁰⁾ nur zu 7% isoliert werden konnte, gelang die Synthese nun in einer Ausbeute von 48%. Versuche, die Synthese in anderen Lösungsmitteln als Benzol auszuführen, brachten weniger günstige Ergebnisse. Mit Dioxan ließen sich zwar Ringoligomere nachweisen, jedoch nur in sehr geringen Mengen. Dafür traten unbekannte Verbindungen mit hohen R_F -Werten auf, vermutlich Reaktionsprodukte der Dicarbonsäurechloride mit Dioxan.

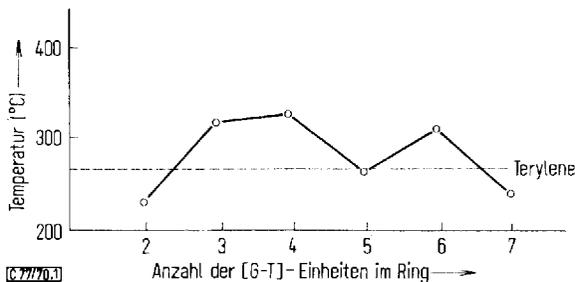
Die Reinigung der cyclischen Oligomeren war im Fall des Trimeren leicht, da es sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus Dioxan und DMF hochkristallin und chromatographisch rein erhalten ließ. Die Reinigung der höheren Oligomeren durch Umkristallisieren gelang nicht. Diese Verbindungen wurden durch Chromatographie an einer Kieselsäule mit *symm.* Tetrachloräthan/Dioxan (98 : 2) als Elutionsmittel gereinigt. Die Ringverbindungen verließen als erste die Säule und wurden anschließend aus Dioxan, DMF oder Tetrachloräthan als Kristalle erhalten.

Unter den gleichen Synthesebedingungen erhielten wir auch das cyclische Dimere¹⁵⁾ aus Terephthalsäuredichlorid und Terephthalsäure-bis-[2-hydroxy-äthylester]:



Eigenschaften der cyclischen Äthylterephthalate c[G-T]_n ($n = 2-7$)

Das Molekulargewicht des Dimeren wurde durch Massenspektroskopie, bei den höheren Oligomeren mit dem Dampfdruckosmometer bestimmt (Tab. 1). Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten war überwiegend ausgezeichnet und auch beim Heptameren noch ausreichend. Alle synthetisierten Verbindungen lieferten scharfe Schmelzpunkte, die analog denen der cyclischen Caprolactam-Oligomeren^{16, 17)} alternierten (vgl. Abbild. 1). Das Dimere paßt nicht in diese Reihe,



Abbild. 1. Schmelzpunkte der *cyclo*-Äthylterephthalat-Oligomeren c[G-T]_n

was wegen seiner besonderen Struktur verständlich ist. Die Schmelzpunkte stimmen mit denen der Literatur im wesentlichen überein (s. Tab. 1). Bei der von *Peebles*, *Huffman* und *Ablett*⁶⁾ aus dem Polymeren isolierten Verbindung ϵ mit Schmp. 304° und einem R_F -Wert kleiner als der des Pentameren handelt es sich wahrscheinlich um das Hexamere, weil es sich in seinen Eigenschaften mit denen des hier synthetisierten und des von *Kusch*⁵⁾ isolierten deckt.

¹⁵⁾ J. F. Repin und E. Papanikolaou, J. Polymer Sci. A-1 7, 3426 (1969).

¹⁶⁾ R. Okada, T. Fukumara und H. Tanzawa, J. Polymer Sci. A-1 4, 971 (1966).

¹⁷⁾ H. Zahn, Z. ges. Textilind. 66, 928 (1964).

Tab. 1. Eigenschaften der synthetisierten *cyclo*-Äthylenterephthalat-Oligomeren $c[G-T]_n$ und Literatur-Vergleichs-Schmelzpunkte

n	Schmp. (Lit.- Schmp.)	R_F in Benzol/ Dioxan (9 : 1)	Molekular- gewicht		Um- kristallisiert aus	Kristall- form
			Ber.	Gef.		
2	228—229° (224° ^{6a)})	0.75	384.0	384	Benzol/ Petroläther (1 : 2)	Tafeln
3	314—315° (315—316° ^{10a)}) (325—327° ^{3b)}) (314—316° ^{4b)}) (318° ^{5b)}) (319° ^{6c)})	0.68	576.4	565	Dioxan oder DMF	Tafeln
4	324—325° (328—331° ^{10a)}) (225—229° ^{4b)}) (327—329° ^{5b)}) (326° ^{6c)})	0.61	768.5	730	DMF	büschelförmig angeordnete Nadeln
5	264° (247—250° ^{4b)}) (262° ^{5b)}) (262° ^{6b)})	0.53	960.6	951	Dioxan	feine Nadeln und Stäbchen
6	304—305° (306° ^{5b)}) (306° ^{6d)})	0.45	1152.7	1180	DMF oder Tetrachlor- äthan	feine Nadeln und Stäbchen
7	238—240°	0.38	1344.8	1438	Dioxan	überwiegend Stäbchen

a) Synthetisiert. b) Isoliert. c) Synthetisiert und isoliert. d) Isoliert, aber nicht als Hexameres identifiziert.

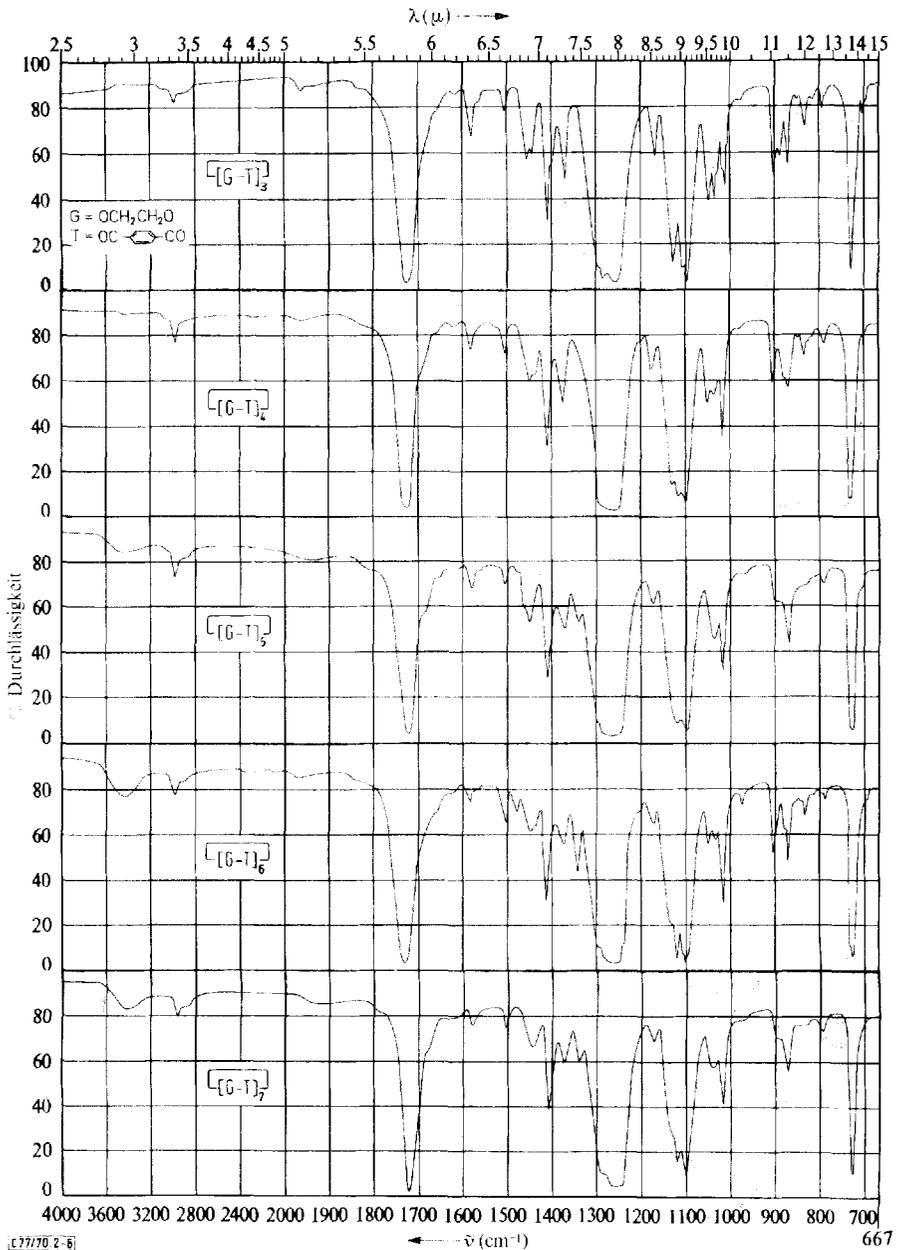
Das Alternieren der Schmelzpunkte findet eine gewisse Parallele in den Löslichkeiten. So war das Trimere besser löslich als das Tetramere, das schon während der Synthese aus siedendem Benzol ausfiel, während das Trimere gelöst blieb. Das Pentamere war wieder bedeutend löslicher als das Tetramere, was die Abtrennung von den linearen Produkten erleichterte. Das Hexamere wiederum war so unlöslich, daß sich als Lösungsmittel nur Tetrachloräthan bei Temperaturen oberhalb 40° eignet. Zum Umkristallisieren konnte außer Tetrachloräthan noch DMF verwendet werden. Das Heptamere ließ sich dagegen schon aus Dioxan umkristallisieren.

Die Infrarotspektren der cyclischen Äthylenterephthalate sind in den Abbild. 2—6 wiedergegeben.

Sämtliche Absorptionen des Polyäthylenterephthalats sind vorhanden. Dagegen erscheinen keine Banden, die freie Hydroxyl- oder Carboxylgruppen anzeigen.

Interessant ist eine Betrachtung der Spektren im Sinne der *Wardschen* Theorie über die *trans*- und *gauche*-Isomerie der Methylengruppen im Glykolrest¹⁸⁾. Dabei zeigt sich, daß mit wachsender Ringgliederzahl die Banden bei 1450, 1370, 1110, 1045 und

¹⁸⁾ I. M. Ward, Chem. and Ind. 1956, 905; 1957, 1102.



Abbild. 2-6. IR-Spektren der cyclischen Äthylterephthalate $c[\text{G-T}]_n$ ($n = 3-7$)

900/cm zugunsten der Banden bei 1470, 1340, 1120 und 975/cm abnehmen. Dies würde heißen, daß eine Zunahme der Ringgröße einen Übergang von der *gauche*- in die *trans*-Konformation mit sich bringt.

In den Spektren der hochschmelzenden cyclischen Verbindungen ($n = 3, 4, 6$) treten charakteristische Bandenspaltungen auf. Ferner sind in diesen Verbindungen die Banden bei 900 und 1045/cm trotz der *gauche-trans*-Verschiebung besonders gut ausgeprägt. Eine Absorption bei 835/cm ist nur bei diesen Verbindungen festzustellen. Auch die Röntgenaufnahmen dieser Substanzen zeigen gewisse Übereinstimmungen. Dies läßt vermuten, daß solche Effekte auf das Vorhandensein einer bestimmten Gitterstruktur zurückzuführen sind. In Tab. 2 sind die Absorptionsbanden und ihre wahrscheinlichen Zuordnungen aufgeführt.

Tab. 2. IR-Absorptionen der cyclischen Äthylenterephthalate $c[G-T]_n$ ($n = 3-7$)

	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$
Aromat. C—H-Deformation aus Ringebene	704	—	—	—	—
	731	730	725	725	725
Aromat. C—H-Deformation aus Ringebene	793	793	793	793	793
	833	837	—	835	—
Aromat. C—H-Deformation aus Ringebene	875	873	873	873	873
	—	880	—	880	—
<i>gauche</i> -CH ₂ -Deformation	890	—	897	—	897
	903	903	—	904	—
<i>trans</i> -CH ₂ -Deformation	—	—	—	977	—
	1012	—	—	—	—
Aromat. C—H-Deformation in Ringebene	1018	1018	1018	1018	1018
	1028	—	—	—	—
<i>gauche</i> -CH ₂ -Deformation	1034	1036	—	1032	—
	—	—	1038	—	1038
Aromat. C—H-Deformation in Ringebene	1045	1050	—	1048	—
	1098	1100	1098	1098	1098
<i>gauche</i> -C—O-Valenzschwingung	1112	—	—	—	—
	—	1120	1120	1120	1120
<i>trans</i> -C—O-Valenzschwingung	1132	1132	—	1138	—
	1172	1173	1174	1173	1173
Aromat. C—H-Deformation in Ringebene	1263	1263	1263	1263	1263
	—	—	1340	1340	1340
<i>gauche</i> -CH ₂ -Deformation	1368	1375	1375	1375	1375
	1410	1410	1410	1410	1410
Aromat. C—H-Deformation in Ringebene	1444	1438	—	1438	—
	1458	1448	1448	1448	1448
<i>trans</i> -CH ₂ -Deformation	—	—	—	1480	—
	1504	1504	1504	1504	1504
Aromat. C—H-Deformation in Ringebene	1580	1580	1580	1580	1580
	1725	1725	1725	1725	1725
—C=O-Valenzschwingung	1725	1725	1725	1725	1725

Von den synthetisierten cyclischen Oligoestern wurden Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer angefertigt. Aus den Meßergebnissen¹⁹⁾ ließ sich schließen, daß bei

¹⁹⁾ Siehe Experimenteller Teil.

der trimeren, der pentameren und der heptameren Verbindung zwei allotrope Formen möglich sind. Der Übergang von der einen in die andere Modifikation erfolgt durch kurzes Erhitzen auf 200° unter Stickstoff-Atmosphäre. Die Netzebenenabstände für das *cyclo*-Tris-äthylenterephthalat stimmen für beide Modifikationen überein mit den von *Binns et al.*²⁰⁾ gefundenen Werten. *Peebles*, *Huffman* und *Ablett*⁶⁾ fanden durch thermische Analyse ebenfalls beim Trimeren ein Endotherm, und zwar bei 195°. Abweichend von den hier durch Röntgenaufnahmen erhaltenen Ergebnissen fanden sie für das Pentamere kein Endotherm, für das Tetramere dagegen ein solches bei 288°.

Für die Förderung der Arbeit danken wir dem *Gesamtverband der Textilindustrie in der Bundesrepublik Deutschland – Gesamttextil e. V.*, Frankfurt/Main, der *Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V.* (AIF), Köln, und dem *Bundesministerium für Wirtschaft*, Bonn (Forschungsvorhaben 1033). Ferner danken wir dem *Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen*, Düsseldorf, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg. Dem *Verband der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und seinen Mitgliedsfirmen danken wir für die Überlassung von Chemikalien im Rahmen der Hochschullieferungen.

Beschreibung der Versuche

Für die Dünnschichtchromatographie (aufsteigend) wurde Kieselgel HF₂₅₄ der Fa. Merck AG, Darmstadt, verwandt. Schichtdicke 0.5 mm.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Monoskop der Fa. Bock, Frankfurt/M., bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Röntgenogramme wurden in einer Debye-Scherrer-Kamera mit Durchmesser 36.5 mm unter Verwendung nickelgefilterter Cu-K_α-Strahlung angefertigt.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin-Elmer Spektralphotometer Mod. 21 (KBr-Methode).

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte in 1.1.2.2-Tetra-chlor-äthan mit einem Dampfdruckosmometer Mechrolab Mod. 301 A.

1. *1.2-Bis-[4-carboxy-benzoyloxy]-äthan, HO-T-G-T-OH*: Die Lösung von 0.04 Mol Dibenzylester⁷⁾ *BzIO-T-G-T-OBzl* in 50 ccm Trifluoressigsäure wird mit 50 ccm 4*n* Bromwasserstoff in Eisessig versetzt. Nach 12 stdg. Rühren bei 20° wird die Ausfällung der *Dicarbon-säure* durch Zugabe von 100 ccm Aceton vervollständigt. Nach Abfiltrieren wird mit Aceton gewaschen und zweimal aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 12.85 g (90%), Schmp. 300° (Lit.⁷⁾: 360°).

C₁₈H₁₄O₈ (358.3) Ber. C 60.34 H 3.94 Gef. C 60.11 H 3.96

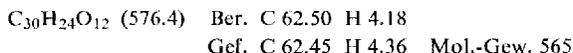
2. *HO-T-[G-T]₂OH*: Darstellung wie bei 1. aus 0.03 Mol *BzIO-T-[G-T]₂OBzl*⁷⁾ und 25 ccm 4*n* HBr in Eisessig. Ausb. 14.85 g (90%), Schmp. 284–286° (Lit.⁷⁾: 280–281°).

3. *HO-T-[G-T]₃OH*: Aus 0.01 Mol *BzIO-T-[G-T]₃OBzl*⁷⁾ und 25 ccm 4*n* HBr in Eisessig. Ausb. 6.66 g (90%), Schmp. 274–276° (Lit.⁷⁾: 268–270°).

4. *cyclo*-Tris-äthylenterephthalat, ϵ [G-T]₃: 1.016 g (4·10⁻³ Mol) monomeres *Diol*⁸⁾ *H-G-T-G-H* und 1.580 g (4·10⁻³ Mol) monomeres *Dicarbon-säurechlorid*⁹⁾ *Cl-T-G-T-Cl* werden bei 80° in 4 l absol. Benzol gelöst. Nach Zugabe von 0.01 Mol absol. *Pyridin* und 2 g *Magne-*

²⁰⁾ G. L. Binns, J. S. Frost, F. S. Smith und E. L. Yeadon, *Polymer* [London] 7, 583 (1966).

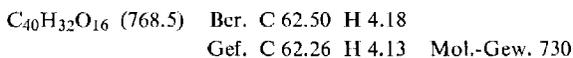
siumpulver wird unter N_2 -Atmosphäre und kräftigem Rühren unter Rückfluß erhitzt und nach einer Reaktionszeit von 8 Tagen der gebildete Niederschlag (lineare Äthylenterephthalate) zusammen mit dem Magnosiumpulver bei 80° abfiltriert. Anschließend wird die Lösung bis auf 100 ccm eingengen, nochmals filtriert und auf 0° gekühlt. Die cyclische Verbindung fällt geringfügig verunreinigt aus. Umkristallisieren aus Dioxan lieferte 1.09 g Reinprodukt. Weiteres Kristallisieren aus Dimethylformamid gab ein hochkristallines Material. Ausb. 1.09 g (48%); Schmp. $314-315^\circ$.



Netzebenenabstände in \AA :²¹⁾ Ungetempert: 9.82 (3); 8.50 (4); 6.58 (8); 5.28 (8); 4.86 (9); 4.19 (4); 3.90 (9); 3.66 (10); 3.48 (6); 3.08 (5); 2.93 (5); 2.44 (1). — Getempert (15 Min. 290°): 7.53 (8); 6.13 (6); 5.55 (6); 5.02 (9); 4.37 (7); 4.06 (7); 3.46 (10); 3.20 (6); 2.85 (4).

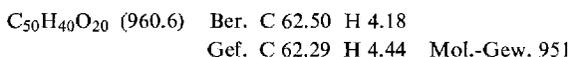
5. *cyclo-Tetrakis-äthylenterephthalat*, $c_4[G-T]_4$: Wie bei 4. werden 1.016 g ($4 \cdot 10^{-3}$ Mol) monomeres *Diol*⁸⁾ *H-G-T-G-H* mit 2.348 g ($4 \cdot 10^{-3}$ Mol) dimerem *Dicarbonsäurechlorid*⁹⁾ *Cl-T-[G-T]_2Cl* umgesetzt. Das Produkt fällt schon während der Reaktion aus. Eine völlige Abtrennung der Verunreinigungen durch Umkristallisieren war nicht möglich. Deshalb wurde folgende Methode angewendet:

50 mg des umkristallisierten, schwach verunreinigten Produktes in 20 ccm Tetrachloräthan werden auf eine kleine Kieselsäule (ca. 10×2 cm; Kieselgel 0.02–0.05 mm Durchmesser) gegeben. Mit einer Mischung aus 98 ccm Tetrachloräthan und 2 ccm Dioxan wird nur die cyclische Verbindung eluiert. Aus Dimethylformamid büschelförmige Nadeln, Ausb. 1.22 g (40%), Schmp. $324-325^\circ$.



Netzebenenabstände in \AA : Ungetempert: 8.07 (4); 7.28 (2); 5.69 (9); 4.78 (5); 4.22 (7); 3.85 (9); 3.47 (10); 3.23 (6); 3.01 (5). — Getempert (15 Min. 290°): 7.99 (4); 7.23 (3); 5.73 (8); 5.45 (7); 4.77 (7); 4.21 (7); 3.87 (9); 3.47 (10); 3.23 (5); 3.01 (5).

6. *cyclo-Pentakis-äthylenterephthalat*, $c_5[G-T]_5$: 1.784 g ($4 \cdot 10^{-3}$ Mol) dimeres *Diol*⁸⁾ *H-[G-T]_2G-H* wurden wie unter 4. mit 2.348 g ($4 \cdot 10^{-3}$ Mol) dimerem *Dicarbonsäurechlorid*⁹⁾ *Cl-T-[G-T]_2Cl* umgesetzt. Das *cyclo-Pentakis-äthylenterephthalat* unterscheidet sich von der trimeren und tetrameren cyclischen Verbindung durch seine bedeutend bessere Löslichkeit. Durch Einengen und Filtrieren der Reaktionsmischung konnten fast alle wenig löslichen, linearen Anteile entfernt werden. Ausfällen der Substanz aus benzolischer Lösung mit Petroläther und Umkristallisieren aus Dioxan ergab eine chromatographisch reine Verbindung in Form von kleinen, nadelförmigen Kristallen. Ausb. 1.72 g (45%), Schmp. 264° .



Netzebenenabstände in \AA : Ungetempert: 8.46 (3); 7.28 (5); 6.39 (5); 5.42 (8); 4.74 (10); 4.26 (8); 3.70 (9); 3.50 (9). — Getempert (30 Min. 230°): 8.04 (3); 5.36 (6); 4.91 (7); 4.52 (9); 4.18 (10); 3.81 (9); 3.24 (9).

7. *cyclo-Hexakis-äthylenterephthalat*, $c_6[G-T]_6$: In 300 ccm absol. Benzol ließ man 0.191 g ($3 \cdot 10^{-4}$ Mol) trimeres *Diol*⁸⁾ *H-[G-T]_3G-H* mit 0.176 g ($3 \cdot 10^{-4}$ Mol) dimerem *Dicarbonsäurechlorid*⁹⁾ *Cl-T-[G-T]_2Cl* analog 4. reagieren. Die hexamere cyclische Verbindung ist sehr

²¹⁾ Die Intensitäten () sind angegeben als relative Werte, bezogen auf den Hauptreflex, dessen Intensität gleich 10 gesetzt wird.

schlecht löslich. Reinisolierung der Substanz gelang mit einer wie unter 5. beschriebenen Kieselgelsäule. Aus Dimethylformamid nadelförmige, gebogene Kristalle, Ausb. 0.12 g (35%), Schmp. 304–305°.

$C_{60}H_{48}O_{24}$ (1152.7) Ber. C 62.50 H 4.18

Gef. C 62.62 H 4.43 Mol.-Gew. 1180

Netzebenenabstände in Å: Ungetempert: 9.11 (1); 6.32 (4); 5.88 (7); 5.62 (8); 5.01 (5); 4.34 (6); 3.92 (9); 3.74 (8); 3.60 (8); 3.45 (10); 3.33 (6); 3.17 (5). — Getempert (15 Min. 290°): 8.89 (3); 6.19 (6); 5.38 (9); 4.95 (6); 4.31 (7); 3.90 (9); 3.70 (9); 3.44 (10); 3.18 (7); 2.89 (5).

8. *cyclo-Heptakis-äthylenterephthalat*, $c[G-T]_7$: Analog 4. wurden 0.191 g ($3 \cdot 10^{-4}$ Mol) trimeres *Diol*⁸⁾ $H-[G-T]_3G-H$ und 0.234 g ($3 \cdot 10^{-4}$ Mol) trimeres *Dicarbonsäurechlorid*⁹⁾ $Cl-T-[G-T]_3Cl$ cyclisiert. Das cyclische Heptamere ist gut löslich. Abtrennung der Nebenprodukte geschah mit einer wie unter 5. beschriebenen Kieselgelsäule. Aus Dioxan kam kristallines Material. Ausb. 0.10 g (25%), Schmp. 238–240°.

$C_{70}H_{56}O_{28}$ (1344.8) Ber. C 62.50 H 4.18

Gef. C 62.40 H 4.47 Mol.-Gew. 1438

Netzebenenabstände in Å: Ungetempert: 6.86 (3); 5.73 (8); 5.50 (10); 4.97 (7); 4.57 (7); 4.25 (8); 3.87 (9); 3.69 (9); 3.58 (9). — Getempert (30 Min. 220°): 7.63 (2); 6.47 (5); 5.96 (7); 5.41 (9); 3.67 (10).

[77/70]