

Gerd Schrumpf und Peter Süsse

Die Kristallstruktur von halogen-substituierten Bicyclopropylen, I

***anti-cis.cis-2.2'*-Dibrom-bicyclopropyl**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen und dem Mineralogisch-Kristallographischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 29. Mai 1972)

Die Kristallstruktur von *anti-cis.cis-2.2'*-Dibrom-bicyclopropyl bei Raumtemperatur wurde durch eine dreidimensionale Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Ausgehend von einer dreidimensionalen Patterson-Synthese konnte die Struktur anhand der Fehlerquadrat-Methode bis zu einem *R*-Wert von 10,2% verfeinert werden. Die gewonnene Länge der zentralen C—C-Bindung wird in Beziehung zu den beiden sp^2 -Orbitalen gebracht, die diese C—C-Bindung bilden. Weiterhin wird die Größe der geometrischen Asymmetrie der Cyclopropan-Ringe diskutiert. Die Gesamtsymmetrie der Struktur und die thermischen Parameter ergeben eindeutig die Konformation des Moleküls im Kristall. Es werden Unterschiede zur Geometrie in der Gasphase beobachtet.

Crystal Structure of Halogen-Substituted Bicyclopropyls, I

***anti-cis.cis-2.2'*-Dibromobicyclopropyl**

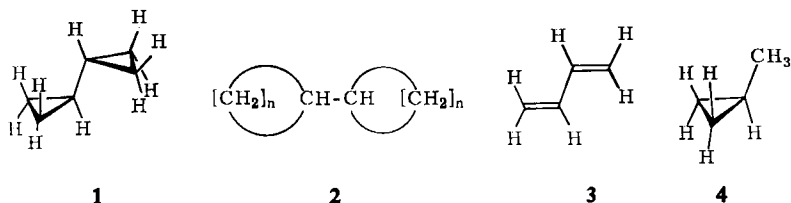
The crystal structure of *anti-cis.cis-2.2'*-dibromobicyclopropyl at room temperature was determined by a three-dimensional X-ray diffraction analysis. Starting with a three-dimensional Patterson synthesis the structure was refined by a least squares method yielding a final *R*-factor of 10.2%. The length of the central C—C bond is related to the nature of the two corresponding sp^2 orbitals. The extend of the asymmetry of the cyclopropane rings is discussed. The total symmetry and the magnitudes of the thermal parameters are used to determine the conformation of the molecule in the crystalline state. Differences to the gas phase geometry are obtained.

Der Kohlenwasserstoff Bicyclopropyl (1) gehört in die Reihe der homologen Bicycloalkyle 2, als deren erstes Glied formal Butadien 3 angesehen werden kann. Die Eigenschaften dieser Verbindungen variieren zwischen den Extremen eines konjugierten Diens und eines reinen Cycloaliphaten. In dieser Folge nimmt das Bicyclopropyl eine Mittelstellung ein; einerseits haben die Orbitale, die die exocyclischen Bindungen bilden, wie in Olefinen nahezu sp^2 -Charakter, wie experimentell und theoretisch vielfach gesichert ist^{1,2)}. Gleichzeitig werden die C—C-Bindungen innerhalb des Dreiringes von sp^5 -Hybridorbitalen gebildet, die wie p-Orbitale zur Konjugation befähigt sind²⁾. Auf der anderen Seite sind diese Kohlenstoff-Atome nicht wie in Olefinen von drei, sondern wie in gesättigten Verbindungen von vier

¹⁾ D. Wendisch in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

²⁾ W. A. Bennett, J. chem. Educat. 44, 17 (1967); M. Charton in The Chemistry of Alkenes (S. Patai), 1. Aufl., Bd. 2, S. 511, Interscience Publishers, London 1970.

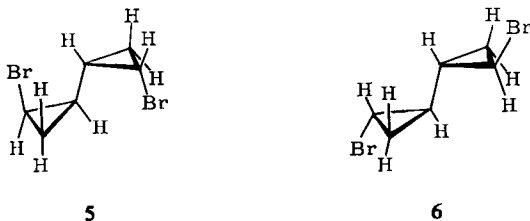
Atomen umgeben. So erlaubt zwar die Hybridisierung grundsätzlich wie beim Butadien eine konjugative Wechselwirkung zwischen den quasi- π -Orbitalen der beiden mittelständigen Kohlenstoff-Atome des Bicyclopropyls, aber die elektronische und sterische Umgebung ähnelt eher der von Alkanen.



Daher stellt sich die Frage, welche Eigenschaften die zentrale C—C-Bindung von **1** besitzt. Sollte es sich erweisen, daß nur geringe Konjugation zwischen den beiden Dreiringen von **1** besteht, so gäbe das Bicyclopropyl ein einzigartiges Modell-Molekül ab, an dem man die Eigenschaften einer reinen σ -Bindung aus zwei sp^2 -Orbitalen beobachten könnte, insbesondere ihre Länge und ihr Einfluß auf die innere Rotation.

Lüttke und Mitarbeiter untersuchten das Konformationsgleichgewicht von **1** mit Hilfe der Schwingungs- und Kernresonanz-Spektroskopie³⁾, und Bastiansen und de Meijere ermittelten anhand der Elektronenbeugungsmethode die Geometrie des Moleküls in der Gasphase⁴⁾. Während das Konformationsproblem weitgehend geklärt werden konnte, ergab sich aus den Elektronenbeugungsdaten von **1** nicht zwingend eine Verkürzung der zentralen C—C-Bindung gegenüber einer „normalen“ exocyclischen Dreiring-Kohlenstoff-Bindung wie etwa bei Methylcyclopropan (**4**), die man sowohl nach der Konjugationstheorie als auch nach der Hybridisierungsvorstellung erwarten würde⁵⁾. Hingegen führte eine Kristallstruktur-Bestimmung von **1** zu dem eindeutigen Ergebnis, daß in festem Zustand die zentrale Bindung deutlich verkürzt ist⁶⁾.

Wesentlich genauere Bindungslängen konnte man von einer Untersuchung der Elektronenbeugung der beiden isomeren 2.2'-Dibrom-bicyclopropyle **5** und **6** erwarten. Tatsächlich wurde beim *anti-cis.cis*-Isomeren **5** eine deutliche, beim *anti-trans.trans*-Isomeren **6** eine etwas geringere Verkürzung der zentralen Bindungslänge beobachtet⁷⁾.



³⁾ W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff, H. Ludwig und H. Schrötter, *Angew. Chem.* **78**, 141 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 123 (1966); A. de Meijere, W. Lüttke und F. Heinrich, erscheint demnächst; S. Braun, Dissertation, Univ. Göttingen 1970.

⁴⁾ O. Bastiansen und A. de Meijere, *Acta chem. scand.* **20**, 516 (1966); vgl. auch M. Traetteberg, private Mitteilung.

⁵⁾ R. G. Ford und R. A. Beaudet, *J. chem. Physics* **48**, 4671 (1968).

⁶⁾ J. Eraker und C. Rømming, *Acta chem. scand.* **21**, 2721 (1967).

⁷⁾ G. Schrumpf, Dissertation, Univ. Göttingen 1968.

Es blieb daher die Frage offen, ob die unterschiedlichen Bindungslängen beim gasförmigen und festen **1** auf Festkörperkräfte zurückzuführen sind oder ob sie ein methodisches Problem widerspiegeln. Wir haben daher die Kristallstruktur einiger halogen-substituierter Bicyclopropyle, die bei Raumtemperatur fest sind, untersucht. Neben dem Ziel, einen möglichst präzisen Wert für die Länge der zentralen C—C-Bindung in diesen Molekülen zu erhalten, wurde eine genaue Bestimmung des Gleichgewichtswinkels der inneren Rotation um diese Bindung angestrebt. Wir hoffen, aus diesen Interplanarwinkeln der in der festen Phase stabilen Konformer eine quantitative Aussage über die sterischen Wechselwirkungen zwischen Halogen- und Wasserstoff-Atomen sowie zwischen Halogen-Atomen untereinander zu erhalten.

Als Ergebnis der ersten Untersuchung in dieser Reihe teilen wir in der vorliegenden Arbeit die Kristallstruktur-Daten des *anti-cis.cis*-2.2'-Dibrom-bicyclopropyls (**5**) mit.

Kristallographische Untersuchung

Die Synthese von *anti-cis.cis*-2.2'-Dibrom-bicyclopropyl, $C_6H_8Br_2$, wurde ausgeführt, wie an anderer Stelle beschrieben⁸⁾. Die farblos-durchsichtigen, lang-prismatischen Kristalle wurden für die röntgenographischen Untersuchungen luftdicht in Glaskapillaren eingeschmolzen. Raumgruppe und Gitterkonstanten wurden mit Hilfe von Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert.

Ergebnisse: Monoklin-prismatische Kristallklasse; Prismenachse parallel [001]; Raumgruppe $P2_1/a$; $a = 8.638 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $b = 8.596 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c = 5.167 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $\beta = 100.75 \pm 0.05^\circ$, $V = 376 \text{ \AA}^3$; Molekulargewicht 240; Zellinhalt $2 \times C_6H_8Br_2$; Dichte $d_{\text{ber}} = 2.12 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{\text{gem}} = 2.0 \text{ g cm}^{-3}$ (Flotationsmethode).

Messung der Diffraktionsdaten

Die Intensität der Reflexe ($MoK\alpha$, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, graphit-monochromatisiert) wurde mit Hilfe eines vollautomatischen Vierkreisgoniometers durch einen Szintillationszähler gemessen. Der Kristall wurde im 2Θ - ω -scan durch die Diffraktionsstellung bewegt. Im Bereich bis $\sin \Theta/\lambda \leq 0.70 \text{ \AA}^{-1}$ wurden 939 unabhängige Diffraktionsdaten registriert, die nach ihrer Signifikanz in zwei Gruppen unterteilt wurden. Als signifikant wurde ein Meßwert dann bezeichnet, wenn seine Intensität I größer war als ein angenommener unterer Schwellenwert. Andernfalls wurde die Intensität eines Reflexes als insignifikant betrachtet, und es wurde ihr ein Zahlwert von $1/3$ des Schwellenwertes zugeordnet. Als Schwellenwert wurde $\sqrt{2} \cdot \sigma(I)$ angenommen, wobei

$$\sigma(I) = 0.6 \cdot (I_{\text{ges}} + 0.0252 \cdot I_{\text{ges}}^2)^{1/2}$$

und I_{ges} die Zählrate von Peak plus Untergrund ist. Aus den I -Werten wurden durch Korrektur mit dem Polarisations- und Lorentzfaktor die Strukturfaktorbeiträge $|F|$ berechnet. Die Standardabweichungen der F -Werte wurden mit $\sigma(F) = F \cdot \sigma(I)/2I$ für die Gruppe der signifikanten und mit $\sigma(F) = \sqrt{\sigma(I)} \cdot I/2F$ für die Gruppe der insignifikanten Daten berechnet. Die signifikante Gruppe umfaßt 703, die insignifikante 236 Meßwerte.

Strukturbestimmung und Parameterverfeinerung

Die Position des Brom-Atoms wurde mit Hilfe einer dreidimensionalen Pattersonsynthese bestimmt. Auf der Basis der Br-Koordinaten konnten die Vorzeichen von etwa 80% aller

⁸⁾ G. Schrupf und W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. **730**, 100 (1969).

Strukturfaktoren mit hoher Wahrscheinlichkeit richtig berechnet werden. Eine folgende dreidimensionale Fouriersynthese führte zur Bestimmung der Lage der Kohlenstoff-Atome.

Die Verfeinerung der Brom- und Kohlenstoffatom-Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde zunächst mit isotropen Temperaturfaktoren $\exp[-(B \cdot \sin\Theta/\lambda)]$ durchgeführt. Die Anzahl der variierten Parameter betrug 17. Die Verfeinerung wurde bei einem R -Wert von

$$\frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} = 0.15$$

und Standardabweichungen der Positionsparameter von $\sigma(\text{Br}) = 0.0017 \text{ \AA}$ und $\sigma(\text{C}) = 0.018 \text{ \AA}$ abgeschlossen. Eine anschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte Andeutungen für die Lage der Wasserstoffatome an den vorausberechneten Stellen.

Die weitere Verfeinerung wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

durchgeführt. Die Wasserstoffatom-Parameter wurden mit einem konstanten isotropen Temperaturkoeffizienten von $B = 4 \text{ \AA}^2$ in die Verfeinerung eingeschlossen. Die Anzahl der nun variierten Parameter betrug 41. Minimalisiert wurde die Funktion

$$\sum \omega \cdot (|F_0| - q \cdot |F_c|)^2,$$

wobei q = Skalenfaktor und $\omega = 1/\sigma(F)^2$. Die Verfeinerung führte nach mehreren Zyklen zu einem R -Wert von 12.4% für alle Daten und 10.5% für die signifikanten Daten allein. Der gewichtete R -Wert

$$R_w = \{\sum \omega \cdot (|F_0| - |F_c|)^2 / \sum \omega \cdot |F_0|^2\}^{1/2}$$

unter Einschluß aller Daten ist 10.2%.

Die verfeinerten Positionsparameter der Atome finden sich in Tab. 1. Die durchschnittliche Standardabweichung dieser Koordinaten ist $\sigma(\text{Br}) = 0.0012 \text{ \AA}$ und $\sigma(\text{C}) = 0.012 \text{ \AA}$. Tab. 2 enthält die Temperaturparameter β . Die Parameter der Schwingungsellipsoide der Atome sind in Tab. 3 angegeben. In der letzten Spalte sind die mittleren Schwingungs-Amplituden \bar{q} aufgeführt, die als Radien der hypothetischen Schwingungs-Kugeln mit gleichen Volumina wie die entsprechende Ellipsoide aufzufassen sind. Die Tabellen 4 und 5 enthalten die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Diskussion

Aus Abbild. 1 läßt sich die Lage der Moleküle in der Elementarzelle ersehen. In Abbild. 2 ist ein Molekül herausgegriffen und mit den in dieser Untersuchung gewonnenen Bindungslängen und -winkeln versehen worden.

Die Bindungsabstände des Kohlenstoff-Gerüstes von *anti-cis.cis-2.2'*-Dibrombicyclopropyl (5) weisen einige Abweichungen von denen des Kohlenwasserstoffs 1 auf. So sind die Bindungen C(1)–C(2) und C(2)–C(3), die von dem bromsubstituierten Kohlenstoff-Atom C(2) ausgehen, einige Hundertstel Å kürzer als in 1. Es liegt nahe, diese Verkürzung wie bei Aliphaten als Folge der Substitution am Dreiring durch das elektronegative Brom-Atom zu deuten. Jedoch wird beim Chlor- und Bromcyclopropan, deren Geometrie in der Gasphase sehr genau mit Hilfe der Mikrowellen-Spektroskopie bestimmt wurde^{9,10}, keine Veränderung der Bindungslängen von diesem Ausmaß beobachtet, die zu der ausgesprochenen Asymmetrie des Dreirings führen.

⁹ R. H. Schwendeman, G. D. Jacobs und T. M. Krigas, J. chem. Physics 40, 1022 (1964).

¹⁰ F. M. K. Lam und B. P. Dailey, J. chem. Physics 49, 1588 (1968).

Tabelle 1

Atomkoordinaten des anti-cis,cis-2,2'-Dibrombicyclopropyls^{a,b)}

Atom	x/a	y/b	z/c
Br	0.21365(14)	0.04164(15)	0.06542(24)
C(1)	0.5217 (15)	0.0723 (12)	0.4367 (21)
C(2)	0.4154 (12)	0.1415 (14)	0.2111 (19)
C(3)	0.4290 (18)	0.2180 (14)	0.4632 (25)
H(1)	0.637	0.084	0.437
H(2)	0.462	0.192	0.072
H(3)	0.491	0.318	0.484
H(4)	0.340	0.290	0.560

a) Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern

b) Die Atomkoordinaten der Wasserstoff-Atome sind berechnete Werte.

Tabelle 2

Temperatur-Parameter der schweren Atome von anti-cis,cis-2,2'-Dibrombicyclopropyl^{a)}

	Br	C(1)	C(2)	C(3)
β_{11}	0.01387(17)	0.0131(17)	0.0118(16)	0.0211(25)
β_{22}	0.01776(20)	0.0109(19)	0.0147(19)	0.0090(18)
β_{33}	0.03768(46)	0.0283(44)	0.0221(42)	0.0276(55)
β_{21}	-0.00093(19)	-0.0013(15)	-0.0008(15)	0.0029(18)
β_{31}	-0.00065(20)	0.0021(22)	-0.0031(19)	-0.0016(27)
β_{32}	0.00036(31)	0.0009(21)	-0.0016(22)	-0.0012(27)

a) s. Fußnote a) von Tab. 1.

Tabelle 3

Parameter der Schwingungsellipsoide des anti-cis,cis-2,2'-Dibrombicyclopropyls

Atom	Mittlere Amplituden entlang den Hauptachsen der Ellipsoide \bar{A}_i^2	Winkel der Hauptachsen mit den reziproken Gittervektoren [Grad]			Mittlere isotrope Amplituden $\bar{q}^2/\text{Å}^2$
		\vec{a}^*	\vec{b}^*	\vec{c}^*	
Br	0.25	55.9	65.1	126.6	0.24
	0.26	110.3	25.7	79.1	
	0.20	41.3	84.1	52.7	
C(1)	0.23	34.0	115.7	101.1	0.20
	0.20	58.0	35.8	70.0	
	0.19	79.7	113.1	23.1	
C(2)	0.23	44.1	69.3	117.0	0.20
	0.24	110.8	22.1	87.0	
	0.15	53.3	82.7	29.2	
C(3)	0.30	31.1	78.4	107.9	0.22
	0.18	102.5	12.5	90.9	
	0.21	62.0	85.4	17.9	

Tabelle 4

Interatomare Abstände im
anti-cis,cis-2,2'-Dibrombicyclopropyl^{a)}

Atome		Abstände [Å]
A	B	A-B
intramolekular		
Br(1)	Br(1̄)	6.072 ± 0.002
	C(1)	2.99 ± 0.01
	C(1̄)	3.26 ± 0.01
	C(2)	1.95 ± 0.01
	C(2̄)	4.73 ± 0.01
	C(3)	2.93 ± 0.01
C(1)	C(2)	1.48 ± 0.02
	C(3)	1.51 ± 0.02
	C(1̄)	1.49 ± 0.02
C(2)	C(3)	1.44 ± 0.02
intermolekular		
Br(1)	Br(2)	5.167 ± 0.002
	Br(2̄)	5.167 ± 0.002
	Br(12)	5.166 ± 0.002
	Br(a)	4.414 ± 0.002
	Br(b)	4.414 ± 0.002
	Br(i)	5.696 ± 0.002
Br(1)	C(1a)	4.32 ± 0.01
	C(12)	3.89 ± 0.01
	C(2a)	3.93 ± 0.01
	C(2b)	5.81 ± 0.01
	C(22)	4.08 ± 0.01
	C(3a)	4.05 ± 0.01
	C(3a)	4.14 ± 0.01
	C(3b)	4.04 ± 0.01
	C(3b)	3.93 ± 0.01
	C(3c)	4.20 ± 0.01

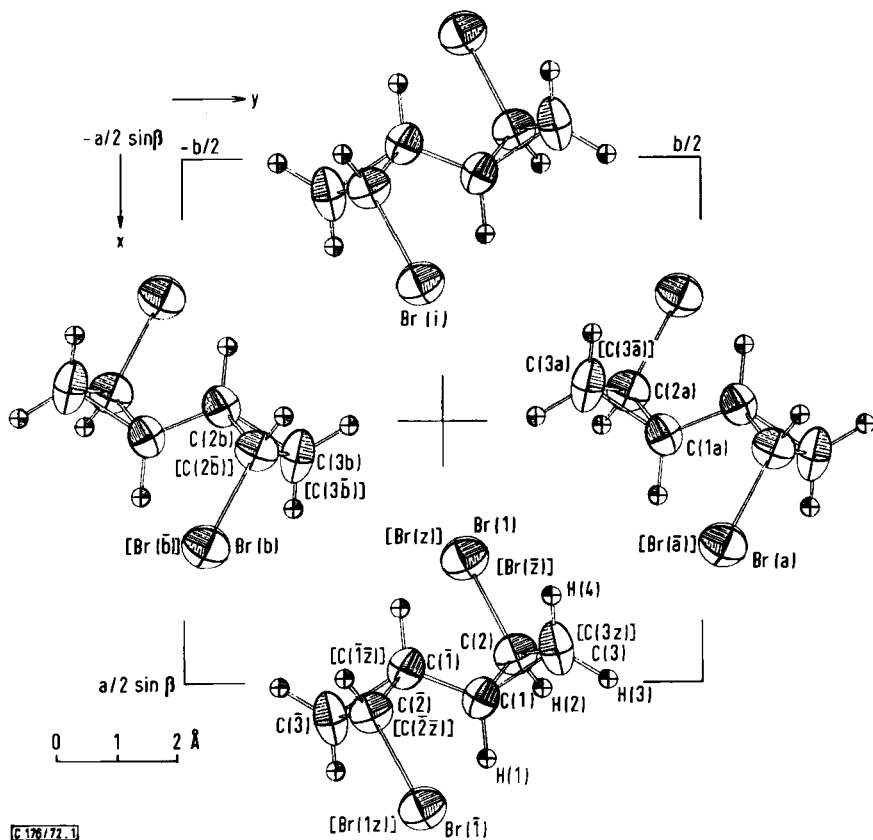
a) Bezeichnung der Atome in Abbild. 1.

Tabelle 5

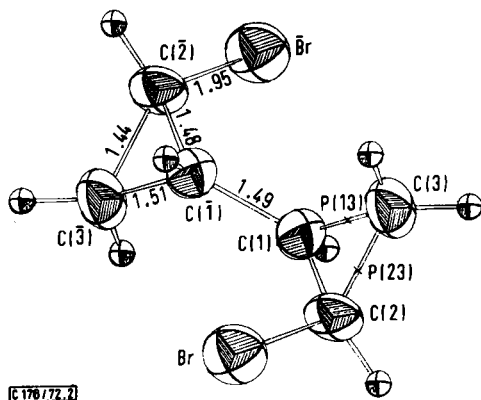
Intramolekulare Winkel zwischen den Atomen des
anti-cis,cis-2,2'-Dibrombicyclopropyls^{a)}

Atome			Winkel [Grad]
A	B	C	A-B-C
C(5)	C(1)	C(1̄)	57.9 ± 1.3
C(3)	C(2)	C(1)	62.1 ± 1.1
C(1)	C(5)	C(2)	60.1 ± 1.3
Br	C(2)	C(1)	120.9 ± 0.8
Br	C(2)	C(3)	118.5 ± 0.9
C(1)	C(1)	C(2)	120.7 ± 1.0
C(1̄)	C(1)	C(3)	118.3 ± 1.0
C(1̄)	C(1)	P(23)	124.2 ± 1.1
Br	C(2)	P(13)	125.3 ± 0.9

a) Bezeichnung der Atome in Abbild. 2.

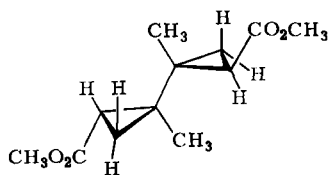


Abbild. 1. Elementarzelle des *anti-cis.cis*-2.2'-Dibrom-bicyclopropyls



Abbild. 2. Molekülgeometrie des *anti-cis.cis*-2.2'-Dibrom-bicyclopropyls

Ebenso wie bei **1** beobachtet man für die Länge der zentralen C—C-Bindung von **5** $1.49 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Es ist schwer, eine durch Röntgenbeugung bestimmte „normale“ Länge einer exocyclischen C—C-Bindung am Dreiring anzugeben. Die C—C-Bindungslänge zwischen dem Dreiring und der Methylgruppe in einem Derivat des 1.1'-Dimethyl-bicyclopropyls (**7**), das mit der Röntgenbeugungsmethode untersucht wurde, beträgt 1.51 \AA ¹¹⁾.



7

Verglichen damit erscheint die hier für **5** beobachtete zentrale Bindungslänge tatsächlich etwas verkürzt¹²⁾. Der gegenüber den Elektronenbeugungs- und Mikrowellen-Methoden größere Fehler von 0.02 \AA macht allerdings eine quantitative Abschätzung der Bindungslängen-Kontraktion sehr schwierig.

Der C—Br-Bindungsabstand in **5** von $1.95 \pm 0.01 \text{ \AA}$ liegt um etwa 0.03 \AA höher als der in der Gasphase durch Elektronenbeugung gemessene Wert. Er unterscheidet sich damit kaum von den C—Br-Bindungslängen aliphatischer Bromide¹³⁾.

Bei Raumtemperatur in der festen Phase liegt **5** in der antiperiplanaren *s-trans*-Form vor, in der es ein Symmetrie-Zentrum besitzt. Dieser Befund weicht etwas von den Ergebnissen der Elektronenbeugungsuntersuchung an diesem Molekül ab, die zu einem von der antiperiplanaren Konformation um etwa 20° abweichenden Gleichgewichtswinkel führt. Das Torsionspotential um die zentrale C—C-Bindung wurde durch ein Doppelminimum beschrieben¹⁴⁾.

In der vorliegenden Struktur liegt das Symmetrie-Zentrum der Elementarzelle in der Mitte der zentralen C—C-Bindung eines Moleküls. Da die Beugungsdaten eine zentrosymmetrische Struktur fordern, muß auch das einzelne Molekül zentrosymmetrisch sein und damit in der *s-trans*-Form vorliegen. Ein Torsionspotential mit einem Doppelminimum für **5** scheidet demnach in der festen Phase aus.

Auch die thermischen Schwingungen der Atome (Tab. 3) scheinen nicht ungewöhnlich groß zu sein und weisen daher auf keine großen Torsionsamplituden um die antiperiplanare Konformation hin.

Wie beim Kohlenwasserstoff **1** schwingt C(1) nahezu isotrop (Tab. 3) mit einer mittleren Amplitude von 0.20 \AA . Die größte Anisotropie wird bei C(3) beobachtet, wobei die Achse größter Amplitude senkrecht zur Dreiring-Ebene liegt.

¹¹⁾ C. Jongasma und H. van der Meer, Recueil Trav. chim. Pay-Bas **90**, 33 (1971).

¹²⁾ Der Zahlenwert der zentralen Bindungslänge von **7** von 1.51 \AA könnte einen Dehnungsbeitrag durch die sterische Wechselwirkung über diese C—C-Bindung hinweg enthalten.

¹³⁾ Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions (Hrsg. L. E. Sutton), The Chemical Society, London 1958.

¹⁴⁾ G. Schrumpf, unveröffentlichte Ergebnisse.

Die wenigen hier vorgelegten thermischen Schwingungsdaten lassen eine eingehendere Analyse der Torsionsbewegung nicht gerechtfertigt erscheinen. Daher sollen zunächst die Kristallstruktur-Daten weiterer, ähnlich substituierter Halogen-Derivate des Bicyclopropyls gesammelt werden. Wir hoffen, uns dann anhand des umfangreicheren, in sich geschlosseneren Datenmaterials ein besseres Bild von der Größe der Verkürzung der zentralen Bindung und von der Torsionsbewegung machen zu können.

Wir danken den Herren Professoren *V. Kupčik* und *W. Lüttke* für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise. Die numerischen Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung mbH in Göttingen-Nikolausberg durchgeführt.

[176/72]
