

Labiaten-Bitterstoffe: Eine neue Verbindung des Clerodantyps¹⁾

Carl Heinz Brieskorn* und Traugott Stehle

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 23. Oktober 1972

Aus einer südamerikanischen Salbeiart (*Salvia rubescens* Kunth) wird ein neues, intensiv bitter schmeckendes Diterpen $C_{20}H_{22}O_6$ vom Clerodantyp isoliert. Auf Grund chemischer Befunde und spektroskopischer Daten wird dafür die Konstitution **6** vorgeschlagen.

Bitter Principles of Labiatae: A New Compound of the Clerodan Type¹⁾

From a South American sauge-species (*Salvia rubescens*) a new diterpene of the clerodan type $C_{20}H_{22}O_6$ with an intensive bitter taste is isolated. The structure **6** is proposed on the basis of chemical and spectroscopic evidence.

Südamerikanische Salbeiarten (*Salvia rubescens*, *Salvia truxillensis*, *Salvia pseudococcinea*) enthalten in ihren Blättern einen Bitterstoff (**6**) der Summenformel $C_{20}H_{22}O_6$, der mit Äther und Aceton extrahiert und aus Methanol kristallin erhalten werden kann.

Die Selendehydrierung des hydrierten und mit $LiAlH_4$ reduzierten Bitterstoffes (**9**) liefert als Hauptprodukt 1,2,5-Trimethylnaphthalin. Hieraus wird auf ein carbobicyclisches Grundgerüst geschlossen^{2–4)}.

6 verharzt in Gegenwart von Mineralsäuren. Dieses Verhalten deutet auf einen Furanring hin, der durch einen positiven Ehrlich-Test⁵⁾, die charakteristischen Banden im IR bei 3140, 1500 und 880 cm^{-1} ⁶⁾ und typische „peaks“ im Massenspektrum bei m/e 81 und 94⁷⁾ angezeigt wird. Nach dem NMR-Spektrum von **6** ist der Furanring in β -Stellung monosubstituiert: 2H-Multiplett bei 7.6–7.7 ppm (α -Protonen), 1H-Multiplett bei 6.53 ppm (β -Protonen)⁸⁾.

Das breite 1H-Doppel-Dublett bei 5.65 ppm ist dem Proton zuzuordnen, das am selben C-Atom (C-12) steht wie der Ringsauerstoff des δ -Lactons. Es koppelt mit den benachbarten Methylenprotonen als X-Teil eines ABX-Systems⁶⁾.

1) Teil der Dissertation T. Stehle, Univ. Würzburg 1972.

2) D. H. R. Barton und D. Elad, J. chem. Soc. [London] 1956, 2085, 2090.

3) D. H. R. Barton, H. T. Cheung, A. D. Cross, L. M. Jackman und M. Martin-Smith, J. chem. Soc. [London] 1961, 5061.

4) R. Misra, R. C. Pandey und Dev Sukh, Tetrahedron Letters [London] 1964, 3751.

5) T. Reichstein, Helv. chim. Acta 15, 1110 (1932).

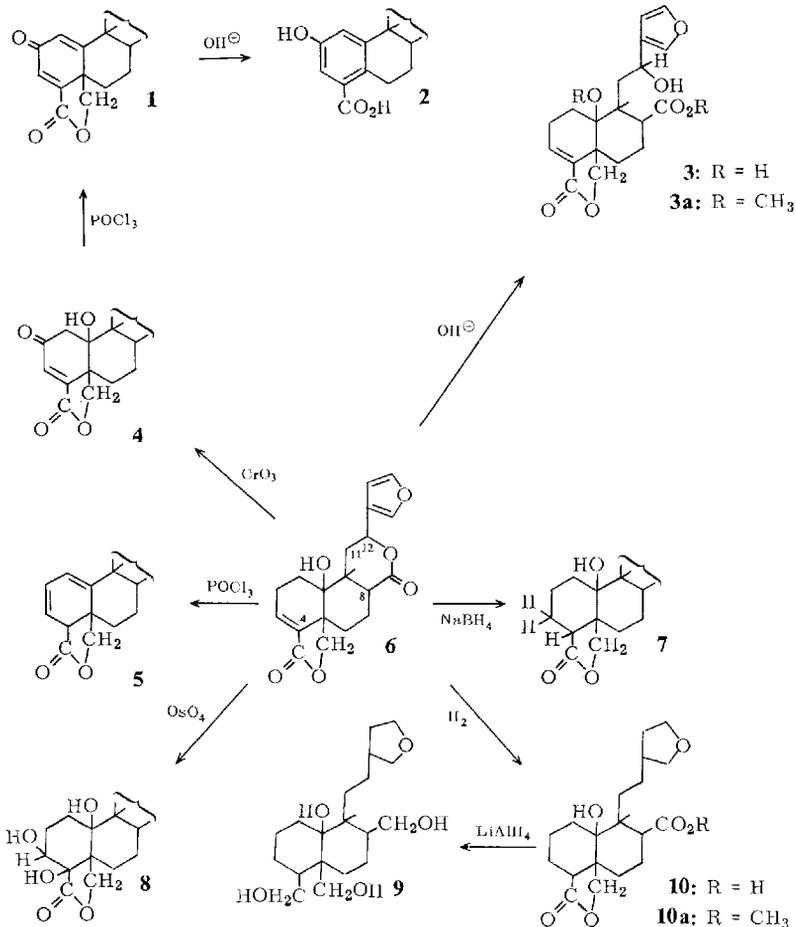
6) G. Aguilar-Santos, Chem. and Ind. 1965, 1074.

7) H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Bd. 2, Holden-Day, Inc., San Francisco 1964.

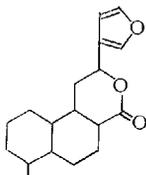
8) E. J. Corey, G. Slomp, Sukh Dev, T. Tobinga und E. R. Glazier, J. Amer. chem. Soc. 80, 1204 (1958).

Im IR von **6** weisen zwei Carbonylabsorptionsbanden bei 1715 (δ -Lacton) und 1755 cm^{-1} (γ -Lacton) auf die Lactonnatur von **6** hin. Bei der potentiometrischen Titration werden nur 1.4 mol Alkali pro mol Bitterstoff verbraucht. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung von **6** fällt ein Gemisch aus relactonisiertem **6** und Bitterstoff mit geöffnetem δ -Lactonring, aber unverändertem γ -Lactonring (**3**) aus.

Bei der katalytischen Hydrierung von **6** werden vier Moläquivalente Wasserstoff verbraucht. Neben der Sättigung der Furandoppelbindungen und einer weiteren Doppelbindung erfolgt Hydrogenolyse zur Octahydrocarbonsäure (**10**). Im NMR-Spektrum des Methylesters **10a** sind die Signale der Furanprotonen und das 1 H-Doppel-Dublett bei 5.65 ppm verschwunden. Die α -Protonen des Tetrahydrofuranringes erscheinen bei 3.8 ppm als Multipllett. Hydrogenolyse des δ -Lactons erfolgt auch bei der katalytischen Hydrierung des Dihydrobitterstoffes (**7**). Sie tritt ein, sobald der Ringsauerstoff des δ -Lactons in Allylstellung zu einer Doppelbindung des Furanrings steht²⁾. Bei den Diterpenbitterstoffen Columbin²⁾ und Palmarin³⁾ ist entsprechendes Verhalten nachgewiesen worden.



Dem angenommenen bicyclischen Grundgerüst, ergänzt durch Furanring und δ -Lacton, kommt unter Berücksichtigung der Biogenese bicyclischer Diterpene aus Geranylgeraniol folgende Teilstruktur zu:



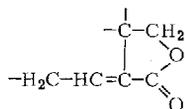
Wie die Lactontitration zeigt, ist es nicht quantitativ möglich, das γ -Lacton zur γ -Hydroxycarbonsäure zu öffnen. Den ersten Hinweis auf die Struktur des γ -Lactons lieferte das NMR-Spektrum von **6**. Bei 4.3 ppm ist ein AB-System erkennbar, das von einer Methylengruppe an einem tertiären C-Atom herrühren sollte. Die angegebene Resonanzfrequenz läßt auf eine CH_2 -Gruppe mit Sauerstoff-Funktion schließen. Die Gruppierung $\text{>C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ muß Teil des γ -Lactons sein, da im NMR-Spektrum der δ -Hydroxycarbonsäure (**3**) die Signale dieser Methylengruppe dieselbe Resonanzfrequenz zeigen.

In Konjugation zur Carbonylgruppe des γ -Lactons steht eine Doppelbindung mit einem olefinischen Proton in β -Stellung (NMR: 1H-Triplett bei 6.7 ppm⁴⁾; IR: Absorptionsbande bei 1680 cm^{-1} ^{9,10)}; UV: λ_{max} bei 213 nm, $\epsilon = 15000$ ⁴⁾. Diesem Proton ist eine Methylengruppe benachbart, die durch CrO_3 zum α,β -ungesättigten Keton (**4**) oxidiert werden kann. Im NMR-Spektrum dieses Ketons ist das Triplett des olefinischen Protons zum Singulett zusammengefallen.

Mit $\text{OsO}_4/\text{Pyridin}$ läßt sich die Doppelbindung zum *cis*-Diol (**8**) oxidieren. Im IR von **8** ist die Carbonylabsorption des γ -Lactons von 1755 nach 1785 cm^{-1} verschoben.

Beim Dihydrobitterstoff (**7**) fehlen im NMR-Spektrum das Signal des olefinischen Protons bei 6.7 ppm und im IR die Doppelbindungsbande bei 1680 cm^{-1} . Die selektive Hydrierung einer Doppelbindung bei Lactonen mit zum Lactoncarbonyl konjugierter Doppelbindung mit NaBH_4 ist bekannt^{9,10)}.

Zusammengefaßt ergibt sich für das γ -Lacton folgende Teilstruktur:

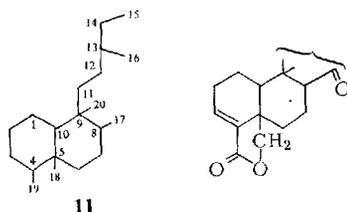


Die Carbonylfunktionen des γ - und δ -Lactonrings müssen durch Oxidation zweier sekundärer Methylgruppen des **6** zugrundeliegenden bicyclischen Diterpenkohlenwasserstoffs entstanden sein. Zwei sekundäre Methylfunktionen hat aber in dieser Reihe nur Clerodan (**11**), von dem sich auch die Bitterstoffe Columbin²⁾, Palmarin³⁾, und Clerodin³⁾ ableiten. Die Carbonylgruppe des γ -Lactons ist aus der Methylfunk-

⁹⁾ C. Djerassi, P. Sengupta, J. Herran und F. Walls, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2966 (1954).

¹⁰⁾ C. Djerassi und W. Rittel, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3528 (1957).

tion an C-4, die Carbonylgruppe des δ -Lactons aus der Methylgruppe an C-8 des Grundgerüsts entstanden. Für das γ -Lacton ergibt sich daher folgende Anordnung:



Nach den bisherigen Ergebnissen sind fünf der sechs Sauerstoff-Funktionen geklärt. Das noch fehlende Sauerstoffatom gehört zu einer tertiären Hydroxylgruppe. Sie ergibt sich aus dem IR von **6** durch eine scharfe Absorptionsbande bei 3500 cm^{-1} ; im NMR-Spektrum von **6**, aufgenommen in DMSO- d_6 , findet sich ein 1H-Singulett bei 4.77 ppm, austauschbar durch D_2O ¹¹⁾. Die OH-Gruppe läßt sich weder mit Acetanhydrid in Pyridin noch mit Natriumacetat acetylieren, kann nicht mit CrO_3 oxidiert werden und wird quantitativ in Pyridin mit $POCl_3$ dehydratisiert.

Die Lage der Hydroxylgruppe ergibt sich aus den spektroskopischen Eigenschaften des bei der Dehydratisierung erhaltenen Anhydrobitterstoffs (**5**): Das Elektronen-Spektrum von **5** zeigt die Absorptionsbanden eines konjugierten homoannularen Diens [264 nm ($\epsilon = 6450$), 271 nm ($\epsilon = 6350$) und 282 nm (Schulter)]¹²⁾. Im IR von **5** ist die Absorptionsbande des γ -Lactoncarbonyls von 1755 nach 1770 cm^{-1} verschoben, während die Doppelbindungsbande bei 1680 cm^{-1} fehlt. Im NMR-Spektrum von **5** treten statt des Signals des olefinischen Protons bei 6.7 ppm neue Signale im Bereich von 5.35–6.35 ppm auf, die drei olefinischen Protonen entsprechen. Diese Eigenschaften lassen folgenden Schluß zu:

Bei der Dehydratisierung wandert die zum γ -Lactoncarbonyl konjugierte Doppelbindung von Δ^3 nach Δ^2 und ergibt mit der durch Wasserabspaltung neu eingeführten Doppelbindung ein konjugiertes, homoannulares Dien mit drei olefinischen Protonen. Die tertiäre Hydroxylgruppe muß sich daher an C-10 befinden.

Die einzige in **6** nachweisbare tertiäre Methylgruppe (NMR: 3H-Singulett bei 1.15 ppm) muß, wie aus dem Clerodangerüst folgt, an C-9 stehen.

Eine Bestätigung der Substituenten am Ring A und ihrer Anordnung bringt die Aromatisierung des Ringes A:

6 wird zu **4** oxidiert und durch Dehydratisieren mit $POCl_3$ in ein Dienon¹³⁾ (**1**) übergeführt. Wird in **1** der γ -Lactonring durch Alkalien geöffnet, so erfolgt eine Grolsche Fragmentierung an der Hydroxymethylengruppe an C-5¹⁴⁾. Formaldehyd¹⁵⁾

¹¹⁾ O. L. Chapman und R. W. King, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1256 (1964).

¹²⁾ A. I. Scott, Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products, Pergamon Press, Oxford 1964.

¹³⁾ H. H. Appel, J. D. Conolly, K. H. Overton und R. P. M. Bond, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4685.

¹⁴⁾ C. A. Grob und W. Baumann, Helv. chim. Acta **72**, 594 (1955).

¹⁵⁾ R. P. A. Sneeden und R. B. Turner, J. Amer. chem. Soc. **77**, 130 (1955).

und eine *m*-Phenolcarbonsäure (**2**) entstehen (mit FeCl_3 braunrot, im IR Aromatenbanden bei 1605 und 1580 cm^{-1}). Der Nachweis von Formaldehyd erfolgt mit Chromotropsäure/Schwefelsäure. Das Absorptionsspektrum des violettrotten Farbprodukts entspricht dem Spektrum einer Vergleichslösung aus Formaldehyd/Chromotropsäure/Schwefelsäure.

Auf Grund der chemischen Reaktionen und den Aussagen der Elektronen-, IR- und NMR-Spektren wird für das Bitterstoffmolekül die Struktur **6** vorgeschlagen.

Wir haben zu danken: Herrn Prof. Dr. C. Seelkopf, Merida/Venezuela, für die Beschaffung der Drogen, Herrn Prof. Dr. E. Hecker, Institut für Biochemie des Deutschen Krebsforschungszentrums, Heidelberg, und den Herren Dr. H. Scheutsov und Dipl.-Chem. Pelz, beide Institut für Organische Chemie Würzburg, für die Aufnahme von Kernresonanzspektren bzw. von Massenspektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop nach Kofler der Firma Reichert. Sie sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen führte R. Glier, Schweinfurt-Röthlein, durch. IR-Spektren: KBr-Preßlinge (Einwaage: 1–2 mg pro 100 mg KBr) mit dem Gerät IR 10 der Firma Beckman. Die Zuordnung der Banden erfolgte, sofern nicht anders angegeben, nach Bellamy¹⁶⁾ und den Ircot-Tables¹⁷⁾. Spezifische Drehung: Kreispolarimeter 0.05° der Firma Zeiss. Elektronenspektren: Spektralphotometer PMQ 2 der Firma Zeiss. NMR-Spektren: Jeol JNM-C-60 HL (TMS als innerer Standard). Die Zuordnung der Signale erfolgte, sofern nicht anders angegeben, nach Suhr¹⁸⁾ sowie Williams und Fleming¹⁹⁾. Massenspektren: mit den Geräten SM 1 B der Firma Varian und LKB 9000 der Firma LKB Producter. Säulenchromatographie: Kieselgel Merck, Korngröße 0.08–0.2 mm. Dünnschichtchromatographie: Kieselgel G Merck. Zur Detektion diente eine 3proz. Lösung von Vanillin in konz. Schwefelsäure. Der verwendete Äther ist Diäthyläther.

Isolieren des Bitterstoffs (6): 2.5 kg getrocknete, grob gepulverte Blätter von *Salvia rubescens* Kunth werden im Soxhlet zunächst mit Petroläther, sodann mit Äther und Aceton erschöpfend extrahiert. 10 g des Ätherextraktes werden über 400 g Kieselgel mit Benzol/Methanol (97 + 3) chromatographiert. Fraktionen zu 100 ml werden aufgefangen und dünn-schichtchromatographisch kontrolliert. Die Fraktionen 10–14 enthalten den Bitterstoff. Nach dem Abdestillieren des Elutionsmittels wird aus Methanol umkristallisiert: 250 mg **6**, farblose Rosetten.

Der größere Anteil von **6** ist im Acetonextrakt enthalten. Aus dem eingeeengten Extrakt bleibt nach mehrmaligem Digerieren mit Äther und Dekantieren das Bitterstoff-Rohprodukt zurück. Weitere Behandlung wie vorstehend. Rohausb. 0.3%, bez. auf getrocknete Droge. Schmp. 229°. $[\alpha]_D^{25}$: +45° ($c = 0.2$ in Aceton). – UV (Methanol): λ_{max} 213 nm ($\epsilon = 15000$). – IR (KBr): 3500 (OH), 1755 (C=O), 1715 (C–O), 1680 (C=C), 3140, 1500 und 880 cm^{-1}

¹⁶⁾ L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

¹⁷⁾ R. G. J. Miller und H. Willis, Ircot-Tables, Heyden and Sons Ltd., London 1963.

¹⁸⁾ H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organ. Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1965.

¹⁹⁾ D. H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organ. Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

(Furan). — NMR (DMSO- d_6): δ 1.15 (s; 3H), 4.3 (dd; 2H), 4.77 (s; 1H), 5.65 (dd; 1H), 6.53 (m; 1H), 6.7 (t; 1H), 7.6–7.7 (m; 2H).

$C_{20}H_{22}O_6$ (358.4) Ber. C 67.02 H 6.19

Gef. C 66.79 H 6.24 Mol.-Masse 358 (MS)

Katalytische Hydrierung: 10.1 mg **6**, in 5 ml Methanol, werden in Gegenwart von Pd/Kohle (5%) in der Mikrohydricrapparaturnach Clausen/Kaas und Limborg hydriert. Reaktionsdauer 15–20 min. Der Katalysator wird abfiltriert und die methanol. Lösung i. Vak. eingengt. Die Octahydrocarbonsäure **10** kristallisiert aus Äthanol/Wasser in farblosen Blättchen, Schmp. 211°, Ausb. 100%; H_2 -Verbrauch 2.73 ml, entspr. 4.05 Moläquivv.

$C_{20}H_{30}O_6$ (366.5) Ber. C 65.54 H 8.25

Gef. C 65.21 H 8.17 Mol.-Masse 366 (MS)

Methylierung von 10: 100 mg **10**, in einer Mischung aus 2 ml Methanol und 10 ml Äther, werden mit Diazomethan in üblicher Weise methyliert. Das Reaktionsgemisch bleibt 5 h in Eis stehen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels resultiert ein amorphes Produkt. **10a** wird aus Methanol kristallin erhalten. Ausb. 90 mg, Schmp. 185°, Mol.-Masse 380 (MS).

LiAlH₄-Reduktion von 10a: Zu einer Lösung von 250 mg **10a** in 10 ml trockenem THF werden 250 mg LiAlH₄ in 15 ml Äther unter Rühren zugetropft; dann wird der Ansatz 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zerstören des überschüss. LiAlH₄ mit 1 proz. Schwefelsäure werden Äther und THF i. Vak. abdestilliert und die entstandene Suspension 10mal mit je 10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt eine gelatinöse Masse. Chromatographie an 10 g Kieselgel, Chloroform/Methanol (95 + 5) als Elutionsmittel, liefert 120 mg **9**, drusenförmige Kristalle (Methanol/Äther), Schmp. 193°, Mol.-Masse 356 (MS, M – 18-Peak).

Selendehydrierung: 250 mg **9**, mit 300 mg grauem Selen gründlich verrieben, werden in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr innerhalb von 6 h auf 320° erhitzt (Metallbad). Diese Temperatur wird 24 h beibehalten. Das abgekühlte Reaktionsprodukt wird mit Äther im Soxhlet extrahiert und der Ätherextrakt zur Trockne eingengt. Der erhaltene ölige Rückstand (80 mg) wird an Kieselgel (Belastung 1:30) mit Pentan chromatographiert. Die mit methanol. Pikrinsäurelösung ein orangerotes Pikrat (Schmp. 126–130°) gebenden Fraktionen werden gaschromatographiert. Mit Hilfe authent. Vergleichssubstanz wird 1,2,5-Trimethylnaphthalin als Hauptpeak im Mischchromatogramm identifiziert (Säule SE 30/3%, Varian Aerograph 1522 c, Temp.: Injektor 300°, Detektor 320°, Ofen: Temperaturprogramm ab 120°, Aufheizrate 4°/min, Trägergas: N₂).

δ -Hydroxycarbonsäure (3): 100 mg **6**, in einem Gemisch aus 3 ml Methanol und 3 ml 10proz. Natronlauge in der Wärme und unter Rühren gelöst, werden 15 min unter Rückfluß erhitzt. Das Methanol wird i. Vak. abdestilliert. Der nach dem Ansäuern mit 2 N H₂SO₄ entstehende Niederschlag aus **3** und **6** wird abfiltriert und an 10 g Kieselgel mit Chloroform/Methanol (95 + 5) aufgetrennt. Ausb. 65 mg **3**, Schmp. 165°, Mol.-Masse 376 (MS).

3 wird in üblicher Weise mit Diazomethan und Dimethylsulfat in **3a** übergeführt. Schmp. 199°.

$C_{22}H_{28}O_7$ (404.5) Ber. C 65.31 H 6.98

Gef. C 64.60 H 6.95 Mol.-Masse 404 (MS)

Dihydrobitterstoff (7): 50 mg **6**, in 10 ml Äthanol, werden portionsweise mit 100 mg NaBH₄ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Überschuß an NaBH₄ wird mit verd. Essigsäure zerstört, der Ansatz mit 10 ml Wasser verdünnt und das Äthanol i. Vak. abge-

zogen. Die entstandene Suspension wird mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformphase i. Vak. eingeengt. **7**, aus Methanol/Äther feine Nadeln (35 mg), Schmp. 265°, Mol.-Masse 360 (MS), UV/Uvasol: λ_{\max} 210 nm ($\epsilon = 7300$).

Oxidation von 6 mit OsO₄: 100 mg **6** und 100 mg OsO₄, beide in je 5 ml Pyridin gelöst, werden gemischt und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. 200 mg Natriumhydrogensulfid in 3 ml Wasser werden zugesetzt und 15 min gerührt, um die Osmatester zu spalten. Die orange-farbene Suspension wird mit Chloroform extrahiert und die organische Phase i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird an 10 g Kieselgel mit Benzol/Methanol (9 + 1) chromatographiert. Umkristallisieren von **8** aus Aceton liefert 65 mg Rosetten, Schmp. 250°, Mol.-Masse 392 (MS).

Anhydrobitterstoff (5): 100 mg **6**, gelöst in 5 ml trockenem Pyridin, werden mit 500 mg frisch dest. Phosphoroxidtrichlorid 5 h unter N₂-Atmosphäre auf 110–120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz in Eiswasser eingetragen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die organische Phase wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand an 20 g Kieselgel mit Chloroform/Äthylacetat (95 + 5) chromatographiert. Kristallisation aus Aceton liefert 40 mg **5**, Schmp. 185°, Mol.-Masse 340 (MS). — UV: Furan, 209 nm, ($\epsilon = 6500$), 264 nm ($\epsilon = 6450$), 271 nm ($\epsilon = 6350$), 282 nm (Schulter).

Keton 4: 100 mg **6**, gelöst in 1 ml Pyridin, werden mit einer Aufschlammung von 200 mg CrO₃ in 2 ml Pyridin versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wird in Eiswasser eingetragen und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung von **4** wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus Aceton/Äther kristallisiert (50 mg), Mol.-Masse 372 (MS).

Dienon 1: Nach dem Dehydratisieren von 50 mg **4** mit POCl₃ (s. Darstellung des Anhydrobitterstoffes) kristallisiert **1** aus Aceton/Äther in feinen Nadeln. Schmp. 236–237°, Ausb. 20 mg, Mol.-Masse 354 (MS). IR (KBr): 1775 (C=O, γ -Lacton), 1710 (C=O, δ -Lacton), 1670 und 1640 cm⁻¹ (Cyclohexadienon).

Alkalische Hydrolyse von 1: 10 mg **1**, in 2 ml Wasser suspendiert und nach Zugabe von 400 mg NaOH bis zur klaren Lösung gerührt, werden 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 5 N HCl angesäuert und die entstandene Suspension mit Äther ausgeschüttelt. Aus der wäbr. Phase erfolgt der Nachweis von Formaldehyd. Die ätherische Lösung enthält die Phenolcarbonsäure **2**. Sie liefert nach dem Einengen ein amorphes Produkt, das nicht kristallisiert, Ausb. 6 mg, Mol.-Masse 342 (MS). IR (KBr): 3400 (OH), 1700 (C=O), 1605, 1580 und 1500 cm⁻¹ (Aromatenbanden).

[390/72]