

Cycloadditionen mesoionischer 1,3-Dithiolone an cyclische Olefin-Abkömmlinge^{1,2)}

Hans Gotthardt*, C. Michael Weissshuhn und Brigitte Christl

FB 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 9. Dezember 1977

Das 1,3-Dithiolylium-4-olat **1a** reagiert mit 1,2,3-Triphenylcyclopropen bei 100°C in 88% Ausbeute zum isomerenfreien *exo*-Tricyclus **2a**, der durch Oxidation in die Sulfoxide **3** und **4** übergeht. Mit 1,2-Diphenylcyclopropen-3-carbonester vereinigt sich **1a** bei 100°C zu **2b** (88%), während Cyclopropen bereits bei Raumtemp. mit **1a, b** die 1:1-Cycloaddukte **2c, d** bildet. Aus **1a, c** und Acenaphthylen erhält man **5a** bzw. **5b**. Andererseits liefern die Reaktionen von **1a** bzw. **1d** mit überschüssigem *p*-Benzochinon neben den 1:1-Addukten **7a, b** noch die Thiophen-Derivate **9a, b** als Ergebnis einer dehydrierenden Fragmentierung. Durch entsprechende Umsetzungen von **1c** bzw. **1a** mit Norbornadien, Norbornen oder Norbornen-5,6-dicarbonester gelangt man zu den tetracyclischen Addukten **10, 12a** bzw. **12b**. Weiterhin cycloaddiert **1a** an Cyclopenten, Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien und 1,5-Cyclooctadien unter Bildung der Heterotricyclen **13–16, 18a, b**.

Spektroskopische Daten und die Ergebnisse chemischer Überführungsreaktionen sind in Einklang mit den Strukturen der neuen Addukte.

Cycloaddition Reactions of Mesoionic 1,3-Dithiolones to Cyclic Olefin Derivatives^{1,2)}

The 1,3-dithiolylium-4-olate **1a** reacts with 1,2,3-triphenylcyclopropene at 100°C with formation of the isomeric free *exo*-tricycle **2a** in 88% yield; oxidation converts **2a** to the sulfoxides **3** and **4**. At 100°C methyl 1,2-diphenylcyclopropene-3-carboxylate combines with **1a** to produce **2b** (88%), whereas cyclopropene reacts with **1a, b** at room temperature with formation of the 1:1 cycloadducts **2c, d**. From **1a, c** and acenaphthylene one obtains **5a** or **5b**, respectively. On the other hand, the reactions of **1a** or **1d** with excess *p*-benzoquinone yield in addition to the 1:1-adducts **7a, b** the thiophene derivatives **9a, b** which result from dehydrogenation and fragmentation. By analogous reactions of **1a** or **1c** with norborne, norbornadiene or norbornene-5,6-dicarboxylic ester the tetracyclic adducts **10, 12a** or **12b** are formed, respectively. Furthermore, **1a** undergoes cycloaddition with cyclopentene, cyclopentadiene, 1,3-cyclohexadiene, and 1,5-cyclooctadiene with formation of the heterotricycles **13–16, 18a, b**.

Spectroscopic data and the results of chemical reactions are in agreement with the structures of the new adducts.

Als cyclische Thiocarbonyl-ylide vereinigen sich die mesoionischen 1,3-Dithiolone **1**^{3–5)} mit offenkettigen Ethylen-Derivaten nach dem Schema der [3 + 2]-Cycloaddition zu stabilen 1:1-

¹⁾ Teilweise vorveröffentlicht: H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4751.

²⁾ Auszugsweise vorgetragen am 4. 4. 1974 auf der Chemiedozententagung in Stuttgart.

³⁾ H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn und B. Christl, *Chem. Ber.* **109**, 740 (1976), und dort zitierte Literatur.

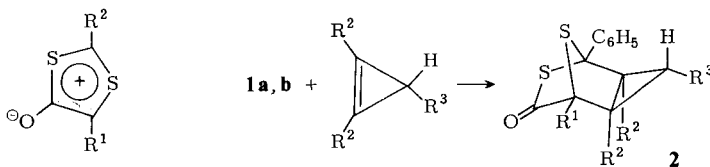
⁴⁾ K. T. Potts, S. J. Chen, J. Kane und J. L. Marshall, *J. Org. Chem.* **42**, 1633 (1977).

⁵⁾ H. Gotthardt und C. M. Weissshuhn, *Chem. Ber.* **111**, 2021 (1978).

Primäraddukten mit 2,7-Dithiabiacyclo[2.2.1]heptan-3-on-Struktur^{1,6,7}). In gleicher Weise reagieren auch cyclische Olefin-Abkömmlinge mit den mesoionischen Verbindungen **1** unter Bildung polycyclischer Primäraddukte, wie bereits einige publizierte Beispiele lehren^{1,8,9}). So wurde nach Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung¹) die Diphenylverbindung **1a** von einem japanischen Arbeitskreis mit folgenden Cycloolefinen erfolgreich umgesetzt: Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]-deca-3,7,9-trien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester⁸), 7-Oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester⁸) sowie Diphenylcyclopropenon und zwei -Derivaten⁹). In dieser Mitteilung berichten wir über die synthetische Erschließung der Reaktionen von **1** mit einigen ausgewählten cyclischen Alken-Abkömmlingen.

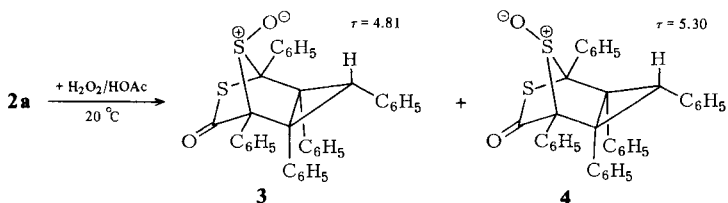
A. Cycloadditionen der mesoionischen 1,3-Dithiolone **1** an Cyclopropene²)

Die Umsetzung des 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olats (**1a**) mit 1.2 Moläquiv. 1,2,3-Triphenylcyclopropen in Toluol bei 100 °C war nach 2.5 h beendet, wie der Farbwechsel von Violett nach Hellgelb anzeigte. Durch Kristallisation gelangte man zu 89% isomerenfreiem Heterotricyclus **2a**, der im ¹H-NMR-Spektrum ein Cyclopropanproton als Singulett bei $\tau = 5.23$ bot. Im IR-Spektrum entsprach die Thiolester-Absorption bei 1700 cm⁻¹ der Erwartung, und das Massenspektrum zeigte den richtigen Molekülpeak bei $m/e = 538$ (31%).



1	R ¹	R ²
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	CH ₃	C ₆ H ₅
c	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄
d	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄

2	R ¹	R ²	R ³
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃
c	C ₆ H ₅	H	H
d	CH ₃	H	H



Zur Ermittlung der Konfiguration überführte man **2a** durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig bei Raumtemp. in ein 1:1-Gemisch aus den Sulfoxiden **3** und **4**, die spektroskopisch zugeordnet wurden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **4** zeigt beispielsweise

⁶) H. Gotthardt und B. Christl, Chem. Ber. **111**, 3029 (1978), vorstehend.

⁷) K. T. Potts, D. R. Choudhury, A. J. Elliott und U. P. Singh, J. Org. Chem. **41**, 1724 (1976).

⁸) H. Matsukubo und H. Kato, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 2562, 2565.

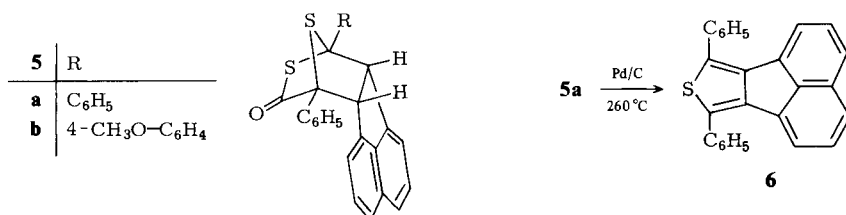
⁹) H. Matsukubo und H. Kato, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 632.

das Cyclopropanproton als Singulett bei $\tau = 5.30$, also fast bei gleichem τ -Wert wie im Ausgangstricyclus **2a**. Demgegenüber weist der Cyclopropanwasserstoff im Sulfoxid **3** infolge der engen Nachbarschaft zum Sulfoxid-Sauerstoff eine Tieffeldverschiebung um 0.49 ppm auf. Diese Tieffeldverschiebung spricht nicht nur für die *exo*-Anordnung des Cyclopropanringes, sondern ist auch beweisend für die *axiale* Stellung des 3-Wasserstoffs am 3-Ring.

Die analoge Reaktion von **1a** mit 1,2-Diphenylcyclopropen-3-carbonsäure-methylester führte in glatter Reaktion zum Heterotricyclus **2b**, dessen Cyclopropanwasserstoff diesmal bei $\tau = 5.60$ lag. Schon bei Raumtemp. cycloaddierte die Diphenylverbindung **1a** an Cyclopropen unter Bildung von 45% **2c**. Die entsprechende Umsetzung des mesoionischen 2-Phenyl-5-methyl-dithiolons **1b** mit Cyclopropen erbrachte 73% kristallines **2d**.

B. Additionen von **1** an Acenaphthylen und *p*-Benzochinon

Mit Acenaphthylen vereinigte sich **1a** bei 140°C in 76proz. Ausbeute zum kristallinen Primäraddukt **5a**, das zur konstitutionellen Sicherung am Palladium-Kontakt bei 260°C unter 2H- und COS-Abspaltung in das Thiophen-Derivat **6** übergeführt wurde.



Als Besonderheit bot **5a** im ¹H-NMR-Spektrum neben dem AB-System der tertiären Protonen bei $\tau = 5.07$ und 4.74 noch ein Doppeldublett der beiden *ortho*-ständigen Acenaphthen-Wasserstoffe bei $\tau = 4.03$ und 3.95 mit $J = 6.9$ Hz. Diese Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen geht auf das Konto der magnetischen Anisotropie der Brückenkopf-Phenyle und ist in Einklang mit der skizzierten *endo*-Stellung des Acenaphthen-Ringsystems.

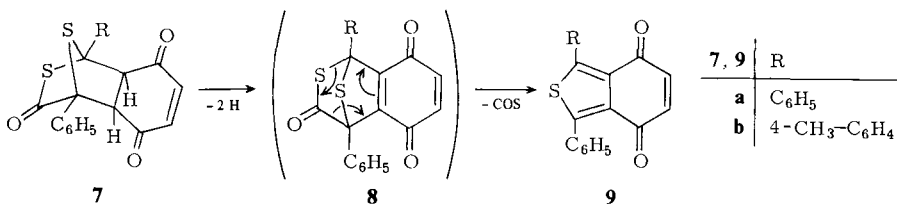
Die analoge Cycloaddition von **1c** an Acenaphthylen erbrachte ein Gemisch, aus dem man 86% reines *endo*-Addukt **5b** abtrennte. Auch **5b** zeigte im ¹H-NMR-Spektrum die Hochfeldverschiebung ($\tau = 3.97 - 3.90$) der *ortho*-Wasserstoffe im Acenaphthen-Ring.

Einen interessanten Verlauf nahmen die Umsetzungen von **1a,d** mit *p*-Benzochinon. So reagierte **1a** in Gegenwart von 1.07 Moläquiv. *p*-Benzochinon unter Bildung des 1:1-Addukts **7a** (60%). Erhöhte man dagegen den *p*-Benzochinon-Anteil auf 2.02 Moläquiv., so gelangte man zu 54% **7a** und 21% **9a**. Die analoge Umsetzung von **1d** mit 2.0 Moläquiv. *p*-Benzochinon lieferte neben 55% **7b** noch 42% **9b**. Offensichtlich erleiden die Primäraddukte **7a,b** durch überschüssiges *p*-Benzochinon eine Dehydrierung zu den Chinon-Derivaten **8**, die analog den Alkin-Primäraddukten¹⁰⁾ einer raschen Retro-Diels-Alder-Spaltung unter COS-Freisetzung zu **9** unterliegen.

Die *exo*-Konfigurationen **7a,b** erschloß man aus den relativ hohen Signallagen der AB-Dubletts der *endo*-Wasserstoffe bei $\tau = 5.82, 5.68$ (**7a**) bzw. 5.91, 5.78 (**7b**) im ¹H-NMR-

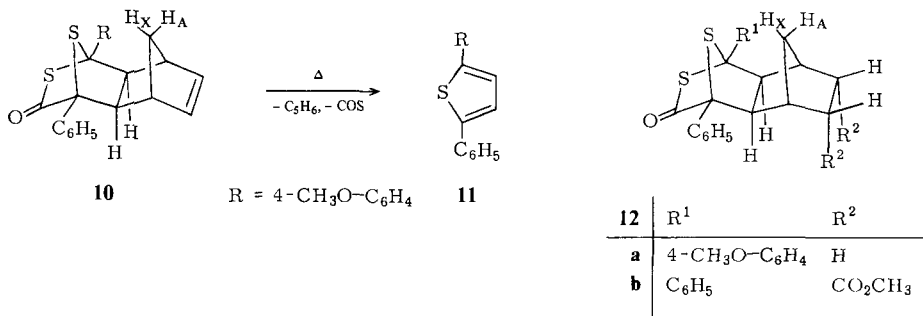
¹⁰⁾ H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn und B. Christl, Chem. Ber. **109**, 753 (1976).

Spektrum durch Vergleich mit den entsprechenden Daten für die *N*-Phenylmaleinimid-Addukte. Im *exo-N*-Phenylmaleinimid-Addukt findet man beispielsweise das AB-Spektrum der *endo*-Wasserstoffe bei $\tau = 5.95$ und 5.60 , während im *endo*-Addukt die *exo*-Protonen bei $\tau = 5.44$ und 5.36 absorbieren⁶). Auch die Größen der AB-Kopplungskonstanten (**7a,b**: $J = 7.20$ Hz) sprechen für die getroffene *exo*-Zuordnung.



C. Additionen an Norbornadien und Norbornen-Derivate

Die Cycloaddition von **1c** an die winkelgespannte CC-Doppelbindung des Norbornadiens verlief bei 100°C fast quantitativ unter Bildung des tetracyclischen Primäraddukts **10**, das bei längerem Erwärmen in siedendem Ethanol unter Violettfärbung teilweise in die Ausgangsmaterialien zurückspaltete. Im ¹H-NMR-Spektrum von **10** findet man für die Brückenwasserstoffe H_A und H_X ein Pseudo-AX-Spektrum bei $\tau = 8.98$ und 6.78 mit $J = 9.20$ Hz. Diese überraschend große Tieffeldverschiebung des H_X um 2.20 ppm wird hauptsächlich durch den Brückenschwefel verursacht und ist in guter Übereinstimmung mit der skizzierten *exo*-Verknüpfung der beiden Bicyclen in **10**. Beim Erhitzen auf 170–180°C spaltete **10** im Sinne einer doppelten Retro-Diels-Alder-Reaktion unter COS- und Cyclopentadien-Verlust in das bekannte Thiophen-Derivat **11**.

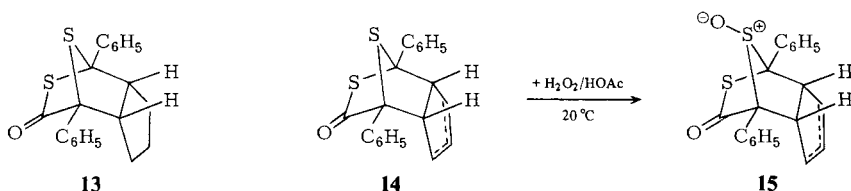


Analog setzte sich **1c** mit überschüssigem Norbornen bei 110°C zum kristallinen Tetracyclus **12a** in 85proz. Ausbeute um. Auch diesmal zeigen die beiden Dubletts der H_A- und H_X-Brückenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum von **12a** eine relativ große Separierung um 2.14 ppm, die wie in **10** auf das Konto des Brückenschwefels geht. Infolge der fehlenden CC-Doppelbindung in **12a** erscheinen die Brückenwasserstoff-Dubletts bei $\tau = 9.24$ und 7.10 , also bei etwas höherem Feld als in **10**.

In gleicher Weise reagierte **1a** mit Norbornen-5-*endo*,6-*endo*-dicarbonsäure-dimethylester bei 140°C unter Bildung von 53% **12b**, das aufgrund der NMR-Daten die beiden Bicyclen wie in **10** und **12a** *exo*-verbunden enthält. So entspricht die 2.38 ppm-Differenz der Chemischen Verschiebungen der H_A- und H_X-Brückenwasserstoffe der Erwartung.

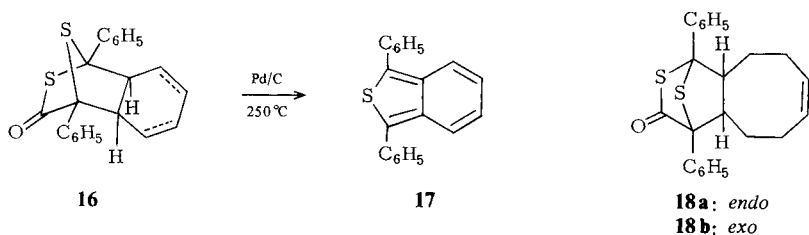
D. Additionen an Cyclopenten und cyclische Diene

Die Umsetzung von **1a** mit Cyclopenten im Einschlußrohr bei 140–150°C führte zu einem Isomerengemisch, aus dem man das *endo*-Addukt **13** durch Kristallisation abtrennte.



Schon bei Raumtemperatur vereinigt sich **1a** mit Cyclopentadien unter Bildung von 90% **14**. Durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid überführte man **14** in 56proz. Ausbeute in ein einheitliches Sulfoxid, dem wir Konstitution **15** zuordnen. Die für **13**–**15** skizzierten *endo*-Konfigurationen stützen sich im wesentlichen auf die Signallagen der tertiären Protonen in den ¹H-NMR-Spektren. So bewirkte die Sulfoxidation von **14** nur eine geringfügige Hochfeldverschiebung der *exo*-Wasserstoffe von $\tau = 5.80$ nach $\tau = 6.18$ – 5.66 (**15**); im Cyclopenten-Addukt **13** liegt vergleichsweise das Multiplett der tertiären Wasserstoffe bei $\tau = 6.41$ – 5.87 .

Dagegen lieferte die wesentlich langsamer verlaufende Cycloaddition von **1a** an 1,3-Cyclohexadien bei 90°C 74% *exo*-Addukt **16**, wie die relativ hohe Lage des NMR-Multipletts der tertiären Wasserstoffe bei $\tau = 6.73$ – 6.24 nahelegt. Bei der Thermolyse am Palladium-Kontakt fragmentierte **16** in das bekannte Benzo[*c*]thiophen-Derivat **17**. Aus den vorhandenen Daten ist die genaue Lage der CC-Doppelbindungen in den Addukten **14**–**16** allerdings nicht ableitbar.



Schließlich setzte sich **1a** mit 1,5-Cyclooctadien bei 80°C zu einem Isomerengemisch um, das man schichtchromatographisch in 37% *endo*-Addukt **18a** und 16% *exo*-Isomeres **18b** auftrennte. Die konfigurativen Zuordnungen basieren auch hier auf den NMR-Daten des experimentellen Teils.

Interessanterweise führen die Umsetzungen von **1** mit 3- und 6gliedrigen Cycloalkenen zu *exo*-Addukten, während die analogen Reaktionen mit Fünfringalkenen oder offenkettigen Olefinen^{1,11)} *endo*-Addukte ergeben. Die bei den Dreiringalkenen realisierte *exo*-Konfiguration der Cycloaddukte geht vermutlich — wie bei den *Diels-Alder*-Reaktionen des 1,3-Diphenylisobenzofurans angenommen^{12, 13)} — auf das Konto ungünstiger sekun-

¹¹⁾ H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn und B. Christl, Manuskript in Vorbereitung.

¹²⁾ V. Nair, J. Org. Chem. **37**, 2508 (1972).

¹³⁾ A. Hassner und D. J. Anderson, J. Org. Chem. **39**, 2031 (1974).

därer Orbitalwechselwirkungen im *endo*-Übergangszustand. Im Falle der Sechs- und Acht-ringalkene könnten dagegen sterische Effekte und teilweise auch höhere Reaktions-temperaturen für das partielle bis totale Auftreten der thermodynamisch bevorzugten *exo*-Konfiguration verantwortlich sein.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn J. Dönecke sei für die Mithilfe an einigen Experimenten gedankt. Für die Aufnahmen der IR- und Massenspektren sowie für die Durchführung der Elementaranalysen danken wir den Herren H. Huber, R. Seidl, H. Schulz und Frau M. Schwarz, Universität München.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als innerer Standard): Varian A-60- und EM 390-Gerät (TMS-Lock); Massenspektren (70 eV): AEI MS 902-Gerät; PDC-Platten: 2 mm Kieselgel PF_{254 + 366}, Merck; Schmp.: unkorrigiert. Alle Cycloadditionen wurden unter Reinstickstoff als Schutzgas ausgeführt.

1,2-*endo*,3-*anti*,4-*endo*,5-*Pentaphenyl*-6,8-*dithia*-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-7-on (**2a**): Das Gemisch aus 0.110 g (0.41 mmol) **1a**, 0.130 g (0.49 mmol) 1,2,3-Triphenylcyclopropen¹⁴⁾ und 3.0 ml Toluol erhitzte man 2.5 h im 100°C-Bad, engte die hellgelbe Lösung i. Vak. ein, und kristallisierte den Rückstand aus Ethanol zu 0.195 g (89%) **2a** um; farblose Nadeln, Zers.-P. 202–203°C. Im ¹H-NMR-Spektrum des Mutterlaugenrückstands war kein weiteres Isomeres erkennbar.

IR (KBr): 3055, 3025 (C–H), 1700 (C=O), 1587, 1575 (C=C), 760, 730, 718, 691 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.23 (s, CH), 3.81–3.65 (m, 2 arom. H), 3.20–2.77 (m, 13 arom. H), 2.81 (s, 2 C₆H₅). – MS (150°C): *m/e* = 538 (31%, M⁺), 478 (46, M⁺ – COS), 402 (31), 401 (84), 389 (38), 388 (46), 331 (26), 296 (65), 268 (26), 210 (44), 178 (43), 165 (33), 121 (100, C₆H₅CS⁺).

C₃₆H₂₆O₂ (538.7) Ber. C 80.26 H 4.87 S 11.90 Gef. C 80.41 H 4.89 S 11.97

Überführung von **2a** in 8-*syn*-Oxido-1,2-*endo*,3-*anti*,4-*endo*,5-*pentaphenyl*-6-*thia*-8-*thionia*-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-7-on (**3**) und 8-*anti*-Oxido-1,2-*endo*,3-*anti*,4-*endo*-5-*pentaphenyl*-6-*thia*-8-*thionia*-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-7-on (**4**): 0.130 g (0.24 mmol) **2a** und 0.400 g 30proz. Wasserstoffperoxid wurden in 10 ml Eisessig bis zum Verschwinden des Ausgangsmaterials 3.5 d bei Raumtemp. aufbewahrt, danach in Eiswasser gegossen und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die mit 0.5 N wäbr. Natriumcarbonat-Lösung säurefrei gewaschene organische Phase wurde getrocknet, eingengt und einer NMR-Sichtung unterworfen (CDCl₃): τ = 5.27 (s, 3-H in **4**), 4.81 (s, 3-H in **3**), Flächenintegrale im 1:1-Verhältnis.

Öfteres Umkristallisieren aus Methanol (Tiefkühlung) erbrachte 32.1 mg (24%) **4** als farblose, feine Kristalle mit Zers.-P. 158–162°C. – IR (KBr): 3085, 3050, 3020 (C–H), 1709 (C=O), 1598, 1576 (C=C), 1096 (S=O), 766, 714, 698, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.30 (s, 3-H), 3.78–3.62 (m, 2 arom. H), 3.35–2.31 (m, 13 arom. H), 2.75 (s, 2 C₆H₅).

C₃₆H₂₆O₂S₂ (554.7) Ber. C 77.95 H 4.72 Gef. C 77.52 H 4.67

7-Oxo-1,2-*endo*,4-*endo*-5-*tetraphenyl*-6,8-*dithia*-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-*anti*-carbonsäuremethylester (**2b**): Nach 1.5 h Erwärmen von 0.930 g (3.44 mmol) **1a**, 0.930 g (3.72 mmol) 1,2-Diphenylcyclopropen-3-carbonsäuremethylester¹⁵⁾ und 8 ml Toluol im 100°C-Bad isolierte man 1.58 g (88%) **2b**, farblose Prismen mit Zers.-P. 183–184.5°C. Die ¹H-NMR-Spektren des Rohprodukts und der vereinigten Mutterlaugenrückstände zeigten nur Signale von **2b**.

¹⁴⁾ R. Breslow und H. W. Chang, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2367 (1961).

¹⁵⁾ R. Breslow, R. Winter und M. Battiste, J. Org. Chem. **24**, 415 (1959).

IR (KBr): 3055, 3025, 2945 (C–H), 1743, 1709 (C=O), 1599, 1575 (C=C), 1189, 1162 (C–O), 771, 732, 715, 692 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.76$ (s, OCH_3), 5.60 (s, 3-H), 3.02–2.51 (m, $4\text{C}_6\text{H}_5$). – MS (145°C): $m/e = 520$ (0.6%, M^+), 402 (43), 401 (96), 178 (21), 162 (31), 133 (48), 121 (89), 119 (100), 105 (40), 91 (34), 77 (51), 59 (31).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}_2$ (520.7) Ber. C 73.82 H 4.65 S 12.32 Gef. C 73.59 H 4.69 S 12.39

1,5-Diphenyl-6,8-dithia-exo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-7-on (2c): In die tiefviolette Lösung aus 0.270 g (1.00 mmol) **1a** und 30 ml Chloroform leitete man bei Raumtemp. bis zur Entfärbung (ca. 15 min) Cyclopropen¹⁶⁾ ein, engte i. Vak. ein und kristallisierte den blaßrosa Rückstand aus Chloroform/Methanol um: 0.140 g (45%) **2c**, farblose Prismen mit Zers.-P. 139–140.5°C. NMR-Sichtung des Mutterlaugenrückstands ergab keinen Hinweis auf die Anwesenheit eines weiteren Isomeren.

IR (KBr): 3080, 3065, 3015, 3000 (C–H), 1700 (C=O), 774, 731, 691 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.02$ –8.64 (m, 1H), 8.17–7.82 (m, 2H), 7.70–7.42 (m, 1H), 2.70–2.24 (m, $2\text{C}_6\text{H}_5$). – MS (90°C): $m/e = 310$ (4%, M^+), 251 (23), 252 (100, $\text{M}^+ - \text{COS}$), 249 (97), 173 (27), 121 (28), 115 (26), 77 (22), 60 (50), 58 (55).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{OS}_2$ (310.4) Ber. C 69.64 H 4.54 S 20.65 Gef. C 69.87 H 4.51 S 20.57

1-Methyl-5-phenyl-6,8-dithia-exo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-7-on (2d): 1.250 g (6.01 mmol) **1b** in 15 ml Chloroform wurden wie oben durch Einwirkung von Cyclopropen in 3 h entfärbt. Aus Ethanol/Tetrachlorkohlenstoff kristallisierten nach Tiefkühlung 1.085 g (73%) **2d** als farblose, derbe Spieße mit Zers.-P. 70–71°C. Auch hier verriet das NMR-Spektrum der vereinigten Mutterlaugenrückstände kein weiteres Isomeres.

IR (KBr): 3070, 3010, 2975, 2915 (C–H), 1691 (C=O), 739, 695 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.22$ –8.90 (q, 1H), 8.58–8.07 (m, 2H), 8.30 (s, CH_3), 7.88–7.60 (m, 1H), 2.77–2.28 (m, C_6H_5). – MS (25°C): $m/e = 248$ (2%, M^+), 188 (100, $\text{M}^+ - \text{COS}$), 173 (54), 77 (21).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{OS}_2$ (248.4) Ber. C 62.87 H 4.87 S 25.82 Gef. C 62.72 H 4.73 S 25.78

Addukt aus 1a und Acenaphthylen („1,4-Diphenyl-endo-acenaphtho[1,2-e]-2,7-dithiacyclo[2.2.1]heptan-3-on“, 5a): 20 stdg. Erwärmen von 1.08 g (4.00 mmol) **1a**, 0.650 g (4.28 mmol) Acenaphthylen und 8 ml Xylol auf 140°C (Bad) ergab nach Einengen i. Vak. und Umkristallisieren aus Methanol/Methylenchlorid 1.28 g (76%) farblose Kristalle mit Roh-Schmp. 232–248°C (Zers.). Die farblosen Nadeln der Analysenprobe zeigten Zers.-P. 248–249°C (aus Ethanol/Chloroform).

IR (KBr): 1698 sh, 1682 (C=O), 1613, 1586 (C=C), 778, 742, 695, 688 cm^{-1} (aromat. CH-Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\tau = 5.07$, 4.74 (2d, AB, $J = 5.6$ Hz, 5-*exo*-H, 6-*exo*-H), 4.03, 3.95 (dd, $J = 6.9$ Hz, 2 *o*-Acenaphthen-H), 3.02–2.43 (m, 14 aromat. H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ (422.6) Ber. C 76.74 H 4.29 S 15.18 Gef. C 76.77 H 4.31 S 15.28

Überführung von 5a in 7,9-Diphenylacenaphtho[1,2-c]thiophen (6): Aus 0.500 g (1.19 mmol) **5a** und 0.50 g 10proz. Palladium/Aktivkohle erhielt man nach 30 min Erhitzen auf 260°C 0.387 g (91%) **6**, gelbe Kristalle mit Schmp. 202–203°C (aus Methanol/Methylenchlorid).

IR (KBr): 1596 (C=C), 820, 780, 770, 765, 738, 698 cm^{-1} (aromat. CH-Wagging).

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{S}$ (360.5) Ber. C 86.63 H 4.47 Gef. C 86.90 H 4.70

Addukt aus 1c und Acenaphthylen („1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-endo-acenaphtho[1,2-e]-2,7-dithiacyclo[2.2.1]heptan-3-on“, 5b): 0.600 g (2.00 mmol) **1c**, 0.480 g (3.16 mmol) Acenaphthylen und 4.0 ml Xylol erwärmte man 30 min auf 130°C und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Ethanol/Chloroform zu 0.780 g (86%) blaustichigen Kristallen mit Zers.-P. 221–224°C

¹⁶⁾ G. L. Closs und K. D. Krantz, J. Org. Chem. **31**, 638 (1966).

um. Nochmals aus Methanol/Methylenchlorid umgelöst zeigten die farblosen, feinen Nadeln Zers.-P. 228–230°C.

IR (KBr): 1695 (C=O), 1602, 1588, 1572, 1502 (C=C), 1245 (C–O), 825, 815, 802 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 780, 732 (Acenaphthen-Wagging), 769, 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 6.07 (s, OCH₃), 5.06, 4.74 (2 d, AB, *J* = 8.0 Hz, 2 *exo*-H), 3.97–3.90 (m, 2 arom. H), 3.03–2.39 (m, 13 arom. H).

C₂₈H₂₀O₂S₂ (452.6) Ber. C 74.31 H 4.45 S 14.17 Gef. C 74.14 H 4.53 S 13.93

1,8-Diphenyl-9,11-dithia-exo-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4-en-3,6,10-trion (7a) und *1,3-Diphenylbenzofc]thiophen-4,7-dion (9a)*

a) Die Mischung aus 1.08 g (4.00 mmol) **1a**, 0.460 g (4.26 mmol) *p*-Benzochinon und 8.0 ml Xylol erwärmte man 3 h im 130°C-Bad, engte i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Chloroform/Ethanol zu insgesamt 1.165 g braungelben Kristallen mit Roh-Schmp. 225–230°C (ab 198°C Sinterung) um. Öfteres Umlösen lieferte 0.901 g (60%) **7a**, gelbgrüne Nadeln mit Zers.-P. 227.5–229°C.

b) Aus 0.540 g (2.00 mmol) **1a**, 0.435 g (4.03 mmol) *p*-Benzochinon und 6.0 ml Xylol erhielt man durch fraktionierende Kristallisation aus Chloroform/Ethanol insgesamt 0.410 g (54%) **7a** und 0.130 g (21%) gelbes **9a**, Schmp. 148–150°C.

7a: IR (KBr): 1708 st, 1680 st (C=O), 1602, 1582, 1492 (C=C), 760, 740, 690 (C₆H₅-Wagging), 725 cm⁻¹ (*cis*-CH=CH-Wagging). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 5.82, 5.68 (2 d, AB, *J* = 7.20 Hz, 7-*endo*-H, 2-*endo*-H), 3.53, 3.40 (2 d, AB, *J* = 10.20 Hz, 2 = CH), 2.60, 2.53 (2 s, 2 C₆H₅). Die Hochfelddoublets der beiden AB-Systeme zeigen eine Dublett-Feinaufspaltung mit einer Fernkopplungskonstante von *J* = 0.6 Hz.

C₂₁H₁₄O₃S₂ (378.5) Ber. C 66.64 H 3.73 S 16.95 Gef. C 66.67 H 3.70 S 16.84

9a: IR (KBr): 1660 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 3.26 (s, 2 CH), 2.61–2.32 (m, 2 C₆H₅).

C₂₀H₁₂O₂S (316.4) Ber. C 75.93 H 3.82 Gef. C 76.07 H 3.82

1-Phenyl-8-(p-tolyl)-9,11-dithia-exo-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4-en-3,6,10-trion (7b) und *1-Phenyl-3-(p-tolyl)benzofc]thiophen-4,7-dion (9b)*: Man erhitzte 0.568 g (2.00 mmol) **1d**, 0.432 g (4.00 mmol) *p*-Benzochinon und 4.0 ml Xylol 30 min auf 140–145°C (Bad), engte i. Vak. ein und nahm den öligen Rückstand in Methanol/wenig Methylenchlorid auf. Es kristallisierten 0.280 g (42%) **9b**, gelborangefarbene, feine Nadeln mit Roh-Schmp. 140–143°C (ab 135°C Sinterung); Rein-Schmp. 154–155.5°C (aus Methanol). Aus der eingeengten Primärmutterlauge isolierte man insgesamt 0.431 g (55%) **7b** mit Zers.-P. 180–182°C (ab 177°C Sinterung). Zweimaliges Umlösen aus Methanol erbrachte blaßgelbe Nadeln mit Zers.-P. 193–195°C (nach Braunfärbung).

7b: IR (KBr): 1705, 1675 (C=O), 1598, 1578, 1508 (C=C), 821, 802 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 743, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.62 (s, CH₃), 5.91, 5.78 (2 d, AB, *J* = 7.20 Hz, 7-*endo*-H, 2-*endo*-H), 3.61, 3.47 (2 d, AB, *J* = 10.40 Hz, 2 = CH), 2.73 (mc, *p*-disubst. C₆H₄), 2.65 (s, C₆H₅). Auch hier zeigten die Hochfelddoublets der beiden AB-Systeme eine Dublett-Feinaufspaltung von 0.6 Hz.

C₂₂H₁₆O₃S₂ (392.5) Ber. C 67.32 H 4.11 S 16.34

Gef. C 67.04 H 4.05 S 16.59 Molmasse 417 (osmometr. in Benzol)

9b: IR (KBr): 1658 (C=O), 1607, 1506 (C=C), 848, 812, 802 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 758, 693 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 7.59 (s, CH₃), 3.25 (s, 2 = CH), 2.80–2.42 (m, C₆H₅, *p*-disubst. C₆H₄).

C₂₁H₁₄O₂S (330.4) Ber. C 76.34 H 4.27 S 9.71 Gef. C 76.00 H 4.30 S 9.68

8-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl-9,11-dithia-*exo/exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4-*en*-10-*on* (**10**): Nach 5stdg. Erwärmen einer Mischung aus 0.600 g (2.00 mmol) **1c** und 4.00 g (43.5 mmol) Norbornadien im 100°C-Bad engte man i. Vak. ein und löste den Rückstand aus Methanol zu 0.776 g (99%) derben, fast farblosen Kristallen mit Zers.-P. 132–135°C um. Aus Ethanol farblose Kristalle mit Zers.-P. 138–139°C. Bei längerem Kochen in Ethanol färbt sich die farblose Lösung infolge teilweiser Rückspaltung violett.

IR (KBr): 1690 (C=O), 1642 (*cis*-C=C), 1611, 1576, 1510 (C=C), 1255, 1248 (C–O), 832 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 739, 730, 712, 690 cm⁻¹ (C₆H₅- und *cis*-CH=CH-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.98, 6.78 (2d, breit, AX, J = 9.20 Hz, H_A, H_X), 7.42 (s, breit mit m-Feinstruktur, 2 Brückenkopf-H), 7.07, 6.60 (2d, breit, AB, J = 6.50 Hz, 7-*endo*-H, 2-*endo*-H), 6.22 (s, OCH₃), 3.78 (t, J = 1.7 Hz, 2 = CH), 3.17–2.50 (m, AA'BB', *p*-disubst. C₆H₄), 2.63 (s, C₆H₅).

C₂₃H₂₀O₂S₂ (392.5) Ber. C 70.38 H 5.14 S 16.34 Gef. C 70.27 H 5.19 S 16.23

Überführung von **10** in 2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenylthiophen (**11**): 63.0 mg (0.16 mmol) **10** erhitzte man bis zur Beendigung der Gasentwicklung (40 min) auf 170–180°C und löste die erkaltete Schmelze aus Methanol zu 37.0 mg (87%) **11** um; farblose Schuppen mit Schmp. 164 bis 165.5°C. **11** war mit einem auf anderem Wege bereiteten Präparat¹⁰⁾ identisch (Misch.-Schmp., übereinstimmende IR-Spektren).

8-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl-9,11-dithia-*exo/exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-10-*on* (**12a**): Man erwärmte 0.600 g (2.00 mmol) **1c**, 1.00 g (10.6 mmol) Norbornen und 2.0 ml Xylol 4 h im 110°C-Bad und löste den Eindampfrückstand aus Methanol/Methylenchlorid zu farblosen Kristallen mit Roh-Schmp. 140–144°C (ab 115°C Sinterung) um. Zweimalige Umkristallisation wie oben ergab 0.670 g (85%) **12a** mit Schmp. 149–150°C.

IR (KBr): 1690 (C=O), 1607, 1572, 1506 (C=C), 1248 (C–O), 838, 808 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 777, 744, 726, 686 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 9.24, 7.10 (2d, AX, J = 10.5 Hz, H_A, H_X), 8.80, 8.56 (2d mit m-Feinstruktur, J = 10.3 Hz, 2 CH₂), 7.92 (s, breit mit m-Feinstruktur, 2 Brückenkopf-H), 7.13, 6.67 (2d, AB, J = 6.75 Hz, 7-*endo*-H, 2-*endo*-H), 6.17 (s, OCH₃), 3.08–2.48 (m, AA'BB', *p*-disubst. C₆H₄), 2.60 (s, C₆H₅).

C₂₃H₂₂O₂S₂ (394.6) Ber. C 70.02 H 5.62 S 16.25 Gef. C 70.50 H 5.60 S 16.10

10-Oxo-1,8-diphenyl-9,11-dithia-*exo/exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-*endo*,5-*endo*-dicarbonsäure-dimethylester (**12b**): 0.540 g (2.00 mmol) **1a**, 1.00 g (4.76 mmol) Norbornen-5-*endo*-6-*endo*-dicarbonsäure-dimethylester und 5.0 ml Xylol erhitzte man 10 h im 140°C-Bad und unterwarf den Eindampfrückstand einer PDC-Reinigung mit Benzol/5% Essigester. Aus Methanol 0.510 g (53%) farblose Kristalle mit Schmp. 196–198°C. Die Mutterlauge erbrachte noch 0.160 g Gemisch mit Schmp. 147–170°C.

IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (breit, C=O). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 9.10, 6.72 (2d, AX, J = 11.1 Hz, H_A, H_X), 7.52–7.42 (m, 3-H, 6-H), 7.19, 6.97 (2dd, AB-Teil von ABXY, J_{4,5} = 10.5 Hz, J_{3,4}; _{5,6} = 3.9 Hz, 5-*exo*-H, 4-*exo*-H), 6.55, 5.75 (2d, AB, J_{2,7} = 6.75 Hz, 7-*endo*-H, 2-*endo*-H), 6.27, 6.23 (2s, 2 OCH₃), 2.57 (mc, C₆H₅), 2.55–2.20 (m, C₆H₅).

C₂₆H₂₄O₅S₂ (480.6) Ber. C 64.98 H 5.03 S 13.34 Gef. C 65.11 H 5.21 S 13.08

1,7-Diphenyl-8,10-dithia-*endo*-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-9-*on* (**13**): Die Mischung aus 0.540 g (2.00 mmol) **1a**, 1.00 ml (11.4 mmol) dest. Cyclopenten und 1.0 ml Xylol erhitzte man 4.5 h im Einschlußrohr auf 140–150°C und löste den Eindampfrückstand aus Methanol zu 0.460 g (68%) braunschichtigen Kristallen mit Roh-Schmp. 108–120°C (ab 100°C Sinterung) um. Nach dreimaligem Umlösen aus Methanol schmolzen die farblosen Kristalle bei 147.5–148.5°C.

IR (KBr): 1704, 1687 (C = O), 1593, 1574, 1487 (C = C), 742, 725, 694 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\tau = 8.35\text{--}7.71$ (m, 3 CH_2), 6.41–5.87 (m, 6-*exo*-H, 2-*exo*-H), 2.59 (mc, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ (338.5) Ber. C 70.97 H 5.36 S 18.95 Gef. C 70.68 H 5.41 S 18.98

1,7-Diphenyl-8,10-dithia-endo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3- (oder 4-)en-9-on (**14**): Nach 16h Aufbewahren bei Raumtemp. einer Mischung aus 0.540 g (2.00 mmol) **1a**, 0.660 g (10.0 mmol) frisch dest. Cyclopentadien und 80 ml Benzol war die violette Farbe verschwunden. Den hellbraunen, öligen Eindampfrückstand unterwarf man einer PDC-Reinigung mit Benzol/5% Essigester und Petrolether/30% Ether und fällte das eluierte **14** aus Methylenchlorid/Ethanol zu 0.605 g (90%) farblosen Prismen mit Schmp. 153.5–155°C um.

IR (KBr): 3055, 3025, 2935, 2905, 2880, 2835 (C–H), 1700 (C=O), 1597, 1580 (C=C), 754, 731, 708, 694 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.18\text{--}7.18$ (m, CH_2), 5.80 (mc, 2H), 4.88 (mc, 1H), 4.25 (mc, 1H), 2.77–2.40 (m, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{OS}_2$ (336.5) Ber. C 71.39 H 4.79 S 19.06 Gef. C 71.19 H 4.73 S 19.11

10-Oxido-1,7-diphenyl-8-thia-10-thionia-endo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3- (oder 4-)en-9-on (**15**): 0.300 g (0.89 mmol) **14**, 1.5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid, 10 ml Eisessig und 5 ml Methylenchlorid rührte man 12 h bei Raumtemp. und arbeitete über die Methylenchloridphase auf. PDC-Reinigung und Umkristallisation aus Chloroform/Methanol erbrachte 0.175 g (56%) **15**, farblose Prismen mit Schmp. 188.5–189.5°C. Im Mutterlaugenrückstand war NMR-spektroskopisch kein weiteres Isomeres nachweisbar.

IR (KBr): 3085, 3065, 3050, 3020, 2920, 2885, 2840 (C–H), 1696 (C=O), 1596, 1580 (C=C), 1094 (S=O), 738, 726, 692 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.00\text{--}6.88$ (m, CH_2), 6.18–5.66 (m, 2H), 4.84–4.67 (m, 1H), 4.45–4.20 (m, 1H), 2.78–2.20 (m, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ (352.5) Ber. C 68.15 H 4.58 S 18.19 Gef. C 68.17 H 4.66 S 18.02

1,8-Diphenyl-9,11-dithia-*exo*-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undecan-3- (oder 5-)en-10-on (**16**): 0.810 g (3.00 mmol) **1a**, 1.60 g (20.0 mmol) frisch dest. 1,3-Cyclohexadien und 4 ml Xylol erwärmte man 3 h auf 90°C, engte die blaßgelbe Lösung i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Chloroform/Methanol um: 0.780 g (74%) **16**, farblose, feine Nadeln, Zers.-P. 189–192°C.

IR (KBr): 3010, 2950, 2920, 2835 (C–H), 1696 (C=O), 1594, 1575 (C=C), 747, 725, 691 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.03\text{--}7.95$ (m, 2 CH_2), 6.73–6.24 (m, 2H), 4.88, 4.70 (2mc, 1H), 4.26–3.91 (m, 1H), 2.62, 2.58 (2s, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ (350.5) Ber. C 71.96 H 5.17 Gef. C 71.99 H 5.13

Überführung von **16** in 1,3-Diphenylbenzo[*c*]thiophen (**17**): 0.500 g (1.43 mmol) **16** wurden mit 0.500 g 10proz. Palladium/Aktivkohle 30 min auf 250°C erhitzt und anschließend mit Chloroform extrahiert. Der in Lösung grünfluoreszierende Rückstand ergab aus Ethanol (Klärung mit A-Kohle) 0.150 g (37%) **17**, gelbe Prismen mit Schmp. 117–118°C. **17** war mit unabhängig bereitetem Material¹⁷⁾ identisch (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

1,10-Diphenyl-11,13-dithia-endo-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]tridecan-5-en-12-on (**18a**) und 1,10-Diphenyl-11,13-dithia-*exo*-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]tridecan-5-en-12-on (**18b**): Die Mischung aus 0.540 g (2.00 mmol) **1a**, 1.08 g (10.0 mmol) 1,5-Cyclooctadien und 5 ml Toluol erwärmte man 2d im 80°C-Bad, engte i. Vak. ein und unterwarf das blaßgelbe Öl einer PDC-Trennung mit Benzol/5% Essigester. Die obere Zone lieferte 0.276 g (37%) **18a** mit Zers.-P. 169.5–171°C (aus Methylenchlorid/Ethanol). Die untere Bande erbrachte nach erneuter PDC-Trennung mit Petrolether/10% Ether 0.117 g (16%) **18b**, farblose Nadeln mit Zers.-P. 184–188°C (aus Ethanol/Cyclohexan).

¹⁷⁾ R. Weiss und A. Abeles, Monatsh. Chem. **61**, 162 (1932).

18a: IR (KBr): 3050, 3015, 2930 (C-H), 1703 (C=O), 1595, 1574 (C=C), 691 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); weitere Banden bei 1490, 1444, 1085, 1053, 1031, 990, 841 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.28 - 7.26$ (m, 4 CH_2), 6.02 (mc, 2-*exo*-H, 9-*exo*-H), 4.09 (mc, 2CH), 2.60 (mc, 2 C_6H_5).

18b: IR (KBr): 3050, 3010, 2945, 2878 (C-H), 1700 (C=O), 1596, 1576 (C=C), 744, 729, 699 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); weitere Banden bei 1490, 1446, 1080, 1043, 980, 845 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.53 - 7.33$ (m, 4 CH_2), 6.39 (mc, 2-*endo*-H, 9-*endo*-H), 4.19 (mc, 2CH), 2.81 – 2.46 (m, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{OS}_2$ (378.6)Ber. C 72.98 H 5.86 S 16.94

18a: Gef. C 72.40 H 5.67

18b: Gef. C 72.77 H 5.79 S 17.11

[429/77]