

Darstellung und Eigenschaften von 1,3-Dithietan-2-on-1,1-dioxid

Udo Rheude, Reinhold Schork und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 24. Juli 1984

Ozonolyse von 2-(Benzoylmethylen)-1,3-dithietan-1,1-dioxid (7), dargestellt durch Oxidation von 2-(Benzoylmethylen)-1,3-dithietan (6), ergab 1,3-Dithietan-2-on-1,1-dioxid (5) als erstes 1,3-Dithietan mit α -Oxosulfonstruktur. (1,3-Dithietan-2-yliden)malonsäure-diethylester-*S,S*-dioxid (2) setzte sich dagegen nicht mit Ozon um. 5 kann als potentieller Sulfen-Bildner angesehen werden. Bei der Pyrolyse von 5 konnte jedoch bislang kein Sulfen nachgewiesen werden.

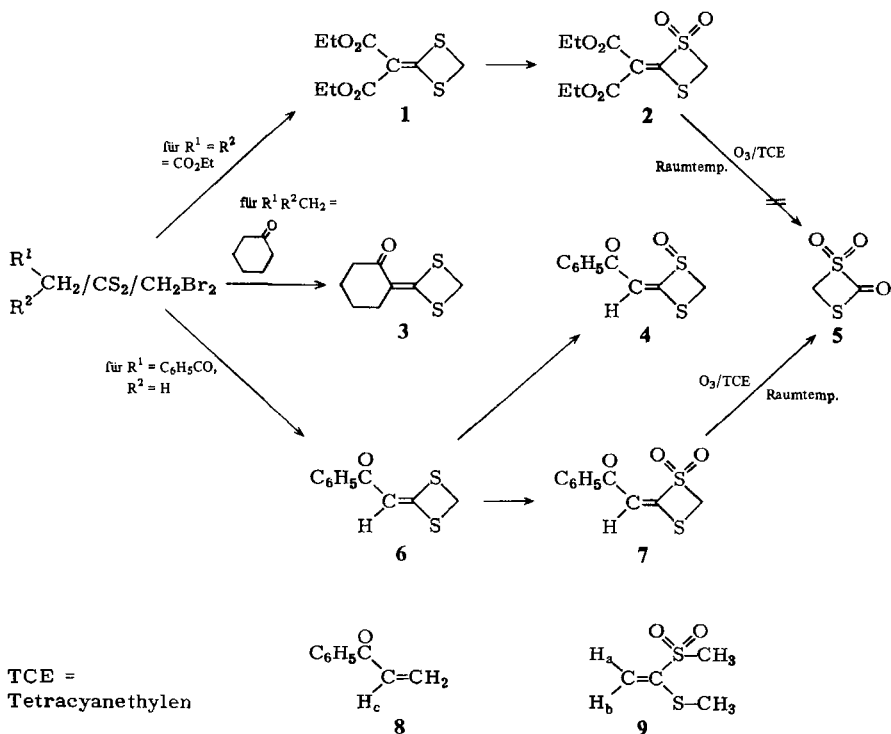
Preparation and Properties of 1,3-Dithietan-2-one 1,1-Dioxide

Ozonolysis of 2-(benzoylmethylene)-1,3-dithietane 1,1-dioxide (7), prepared via oxidation of 2-(benzoylmethylene)-1,3-dithietane (6), yielded 1,3-dithietan-2-one 1,1-dioxide (5) as the first 1,3-dithietane with an α -oxosulfone structure. Diethyl (1,3-dithietan-2-ylidene)malonate *S,S*-dioxide (2) did not react with ozone. 5 can be regarded as a potential sulfene precursor. However, in the pyrolysis of 5 sulfene could not be detected so far.

Es ist zu erwarten, daß sich die bislang unbekanntenen 1,3-Dithietan-2-on-1-oxide bzw. -1,1-dioxide unter milden Bedingungen durch Abspaltung von COS zu Sulfinen bzw. Sulfenen¹⁾ umsetzen lassen. So konnten wir das 4,4-Dichlor-1,3-dithietan-2-on-1-oxid nicht isolieren; es zerfällt bereits bei 40°C unter Bildung von Dichlorsulfin²⁾. 1,3-Dithietan-2-on-1,1-dioxide wären geeignete Edukte, um schonend und ohne reaktive Nebenprodukte zu den seit langem bearbeiteten, jedoch nach wie vor nicht in Substanz isolierten Sulfenen¹⁾ zu gelangen. Wir berichten hier zunächst über die Synthese und Charakterisierung der Stammsubstanz, des 1,3-Dithietan-2-on-1,1-dioxids (5). — Verbindungen mit der α -Oxosulfonstruktur sind vereinzelt bekannt geworden. Einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse bietet Lit.³⁾.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Oxidation von 1,3-Dithietan-2-onen nicht ohne weiteres zu den entsprechenden 1,3-Dithietan-2-on-1,1-dioxiden führte^{2,4)}, wählten wir den von Criegee und Günther⁵⁾ entdeckten und von Schank und Werner³⁾ auf die Darstellung von α -Oxosulfonen angewandten Weg der Ozonolyse von Vinylsulfonen in Gegenwart von Tetracyanethylen. Zu diesem Zwecke mußte zunächst ein geeignetes 2-Methylen-1,3-dithietan-1,1-dioxid hergestellt werden. Diese Verbindungsklasse ist zwar unseres Wissens bisher unbekannt, sollte

aber durch Oxidation der bereits beschriebenen 2-Methylen-1,3-dithietane zugänglich sein. Letztere lassen sich durch Cyclisierung von Dithioessigsäuren⁶⁾ mit Dibrommethan herstellen.



Durch Oxidation von (1,3-Dithietan-2-yliden)malonsäure-diethylester (**1**)⁷⁾ mit *m*-Chlorperbenzoesäure gelingt die Darstellung des Dioxids **2**. Aber weder **1** noch **2** setzten sich mit Ozon um, auch nicht bei Raumtemperatur. Offensichtlich ist die Doppelbindung schon zu elektronenarm. Deshalb stellten wir 2-(1,3-Dithietan-2-yliden)cyclohexanon (**3**) mit nur einer elektronenziehenden Carbonylgruppe dar. Die Ausbeute an **3** ließ sich aber nicht über 10% steigern; daher erschien die Verbindung als Ausgangssubstanz für die weiteren Reaktionen ungeeignet.

Als gutes Edukt erwies sich schließlich 2-(Benzoylmethylen)-1,3-dithietan (**6**)⁸⁾. Durch Ausarbeiten einer einfachen, schnellen und preiswerten Synthese konnten wir **6** in molaren Ansätzen mit einer brauchbaren Gesamtausbeute von 30% darstellen.

Die Oxidation von **6** mit *m*-Chlorperbenzoesäure, KHSO_5 (vgl. Lit.⁹⁾) sowie Trifluorperessigsäure²⁾ führte nicht zu einheitlichen Produkten. Mit Peressigsäure entstand in geringer Ausbeute das 2-(Benzoylmethylen)-1,3-dithietan-1-oxid (**4**), das rein dargestellt und charakterisiert wurde.

Das gesuchte 2-(Benzoylmethylen)-1,3-dithietan-1,1-dioxid (**7**) konnte schließlich sehr leicht durch Oxidation von **6** mit Kaliumpermanganat in Eisessig her-

gestellt werden. Wie das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, handelt es sich bei dem Produkt nur um eines der beiden möglichen geometrischen Isomeren.

Die Berechnung der chemischen Verschiebung des olefinischen Protons ergibt sich aus den Werten für H_a und H_b in 1-(Methylsulfonyl)-1-(methylthio)ethen (**9**)¹⁰ und für H_c in Phenylvinylketon (**8**)¹¹, basierend auf der Resonanz für Ethen selbst von $\delta = 5.28$ ¹². Für H_a beobachtet man den Wert $\delta = 6.57$, für H_b $\delta = 5.87$ ¹⁰, für H_c $\delta = 7.20$ ¹¹. Daraus geht hervor, daß die Benzoylgruppe die Resonanz des geminalen Protons gegenüber Ethen um 1.92 ppm nach tieferem Feld verschiebt. Denkt man sich, als Modellsubstanz für **7**, in **9** entweder H_a oder H_b durch die Benzoylgruppe ersetzt, so errechnet sich für das *Z*-Isomere die Resonanz des verbleibenden Protons zu $\delta = 7.79$, für das *E*-Isomere zu $\delta = 8.49$. Die gemessenen Werte betragen $\delta = 7.87$ (CD_3CN) bzw. $\delta = 7.66$ (CDCl_3), demnach handelt es sich offensichtlich um das *Z*-Isomere (als Erklärung bietet sich eine Koordination des Permanganats mit der Carbonylgruppe während der Oxidation an).

Die Ozonolyse von **7** wurde bei Raumtemp. in Gegenwart von Tetracyanethylen vorgenommen, um direkt zu der gewünschten Carbonylverbindung zu gelangen³. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit Petroläther/ CHCl_3 läßt sich das 1,3-Dithietan-2-on-1,1-dioxid (**5**) nach mehrfachem Umkristallisieren als eine farblose, kristallisierte, leicht sublimierbare Verbindung isolieren. Mit Feuchtigkeit erfolgt leicht Zersetzung zu Schwefel und einer übelriechenden Substanz.

Bei der Pyrolyse von **5**, ausgeführt in einem Quarzrohr bei etwa 0.05–0.1 Torr, wurden die Pyrolysegase direkt massenspektroskopisch untersucht. Das wesentliche Ergebnis besteht darin, daß unter diesen Bedingungen im Temperaturbereich von 50–500°C die Zersetzung unter Abspaltung von Kohlendioxid stattfindet. Bis 200°C entsteht ein Teilchen der Masse 94 (CH_2OS_2). Bei höheren Temperaturen zersetzt sich auch dieses Teilchen unter Bildung der Massen 62 (CH_2SO), 80 (S_2O) und anderer. Für die gewünschte Spaltung in Kohlenoxidsulfid und Sulfen fanden wir bisher keine Hinweise.

5, das erste 1,3-Dithietan mit α -Oxosulfonstruktur, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. R. Geist für die massenspektroskopischen Untersuchungen und die Interpretation im Zusammenhang mit der Pyrolyse. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten dankenswerterweise Sachmittel zur Verfügung, die Peroxid-Chemie Chemikalien.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. — ^1H -NMR-Spektren: C-60 HL, JEOL und FX 90 Q, JEOL, TMS innerer Standard. — ^{13}C -NMR-Spektren: FX 90 Q, JEOL. — Massenspektren: CH 7 Varian MAT und VG Micromass 7070 H. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen, und Mikroanalytische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg. — Schmelzpunkte unkorrigiert.

Benzoyldithioessigsäure wurde nach Lit.⁶⁾ synthetisiert (0.7 molarer Ansatz, 75% Ausb.). (1,3-Dithietan-2-yliden)malonsäure-diethylester (**1**) [„2-(Diethoxycarbonyl-methylen)-1,3-dithietan-“] wird in einigen Patenten⁷⁾ beschrieben. Die Synthese entspricht im Prinzip derjenigen des 2-(Benzoylmethylen)-1,3-dithietans (**6**).

(1,3-Dithietan-2-yliden)malonsäure-diethylester-*S,S*-dioxid (**2**): 7.1 g (28.6 mmol) (1,3-Dithietan-2-yliden)malonsäure-diethylester (**1**)⁷⁾ löst man in 140 ml Chloroform und tropft unter Rühren eine Lösung von 14.8 g (77.4 mmol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 90 ml absol. Ether zu. Die Temp. steigt auf 40°C; die zuerst gelbe und schließlich orangerote Lösung wird 3 h bei 45°C gerührt. Anschließend schüttelt man die Säure mit 400 ml Natriumcarbonatlösung aus, trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Nach Umkristallisation aus Ethanol und *n*-Hexan erhält man 3.3 g (41%) farblose Kristalle. Schmp. 70°C. — IR (KBr): 3060 w, 2995 m, 2955 w, 2915 w, 2885 w, 1740 vs, 1696 s, 1675 s, 1569 s, 1468 m, 1452 m, 1404 s, 1377 s, 1341 vs, 1311 vs, 1265 vs, 1200 vs, 1140 s, 1104 vs, 1025 s, 1018 s, 948 w, 902 w, 889 s, 875 s, 800 s, 735 m, 678 w, 582 s, 561 m, 495 s, 450 w, 392 w, 368 cm⁻¹ w. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (t, 6H, CH₃, *J* = 6.75 Hz), 4.28 (q, 4H, CH₂, *J* = 6.75 Hz), 5.02 (s, 2H, CH₂). — MS (70 eV): *m/e* = 280 (84%, M⁺), 252 (6), 235 (100).

C₉H₁₂O₆S₂ (280.3) Ber. C 38.56 H 4.32 S 22.88 Gef. C 38.65 H 4.36 S 22.97

2-(1,3-Dithietan-2-yliden)cyclohexanon (**3**): Zu 4.8 g (0.2 mol) Natriumhydrid, dispergiert in 100 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), werden bei Raumtemp. 9.8 g (0.1 mol) Cyclohexanon getropft und 20 h weitergerührt. Anschließend werden 7.6 g (0.1 mol) Kohlenstoffdisulfid in 30 ml HMPT zugegeben. Man läßt 1 h abreagieren und setzt 19 g (0.11 mol) Dibrommethan zu. Nach 1 h wird auf Eis gegossen. Der dunkelrote Niederschlag wird mit heißem Petrolether (60–70°C) extrahiert, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 1.5 g (8.1%) gelbe Kristalle, Schmp. 108°C. — IR (KBr): 3020 w, 2940 m, 2870 m, 2840 w, 1628 vs, 1482 vs, 1439 m, 1414 m, 1403 w, 1353 m, 1340 vs, 1326 vs, 1307 vs, 1260 w, 1242 w, 1155 s, 1140 m, 1074 w, 988 w, 965 w, 918 w, 901 w, 860 w, 822 w, 799 m, 731 w, 705 w, 635 w, 544 s, 520 w, 445 cm⁻¹ w. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75 (m, 4H), 2.25 (m, 4H), 4.07 (s, 2H). — MS (70 eV): *m/e* = 186 (100%, M⁺).

C₈H₁₀OS₂ (186.3) Ber. C 51.58 H 5.41 S 34.42 Gef. C 51.46 H 5.65 S 34.51

2-(Benzoylmethylen)-1,3-dithietan (**6**)⁸⁾: 101 g (0.515 mol) Benzoyldithioessigsäure werden in 1000 ml Ethanol suspendiert und auf 10°C gekühlt. Bei dieser Temp. tropft man unter Rühren 57.7 g (1.03 mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 75 ml Wasser, zu. Anschließend wird bei 10°C zu der tiefroten Lösung tropfenweise 109.5 g (0.63 mol) Dibrommethan gegeben, 1 h bei 10°C weitergerührt und dann innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und dreimal mit Wasser aufgeschlämmt (zur Entfernung des mitentstandenen Kaliumbromids). Das Rohprodukt löst man in 350 ml Dichlormethan, trennt von Restwasser ab, filtriert und destilliert dann das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation ab. Nach Aufbewahren der Lösung bei –20°C isoliert man **6** in gelben Nadeln, die ¹H-NMR-spektroskopisch rein sind; man kann **6** aus Ethanol umkristallisieren. Zum Erzielen guter Ausb. ist offensichtlich die Anwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung von Bedeutung. Ausb. 45.8 g (42.8%); Schmp. 128°C (Lit.⁸⁾ 128–129°C). — IR (KBr): 2940 w, 1610 s, 1595 s, 1562 s, 1490 vs, 1441 m, 1410 m, 1345 m, 1310 w, 1298 w, 1278 w, 1225 s, 1181 m, 1105 w, 1080 w, 1050 s, 1025 m, 1000 w, 870 w, 800 m, 768 s, 710 s, 695 w, 635 s, 511 cm⁻¹ w. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.33 (s, 2H), 6.93 (s, 1H), 7.40 (m, 3H), 7.84 (m, 2H). — MS (70 eV): *m/e* = 208 (68%, M⁺), 144 (27), 105 (100).

2-(Benzoylmethylen)-1,3-dithietan-1-oxid (4): Zu 4.0 g (19 mmol) **6** in 150 ml Essigsäure werden 20 g (176 mmol) 30proz. Wasserstoffperoxid getropft. Das Gemisch wird 2 h bei 75°C gerührt, nach Abkühlen auf Raumtemp. mit Wasser verdünnt und mit NaCl gesättigt. Man schüttelt mehrmals mit Dichlormethan aus, die vereinigten organischen Phasen werden mit Hydrogencarbonat entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand mit wenig Aceton aufgenommen und bei -30°C kristallisiert. Umkristallisation aus Ethanol liefert 1.1 g (26%) gelbe Kristalle. Schmp. 106°C. — IR (KBr): 3060 w, 3025 w, 2940 w, 1623 vs, 1600 m, 1582 s, 1521 s, 1448 m, 1445 w, 1407 m, 1339 s, 1315 m, 1308 m, 1225 vs, 1188 m, 1185 w, 1086 w, 1039 m, 1024 s, 1020 s, 940 m, 878 w, 822 m, 781 m, 770 s, 688 vs, 634 m, 550 m, 425 w, 360 w, 350 cm⁻¹ w. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.49 (AB-System, 2H), 7.46 (m, 3H), 7.65 (s, 1H), 7.93 (m, 2H). — MS (70 eV): *m/e* = 224 (7%, M⁺), 194 (88), 110 (40), 105 (100).

C₁₀H₈O₂S₂ (224.3) Ber. C 53.54 H 3.59 S 28.59 Gef. C 53.21 H 3.67 S 28.70

2-(Benzoylmethylen)-1,3-dithietan-1,1-dioxid (7): 45 g (0.216 mol) feingepulvertes **6** werden in 450 ml Eisessig suspendiert. Unter Rühren gibt man portionsweise 63.9 g (0.405 mol) fein gepulvertes Kaliumpermanganat zu, wobei die Temp. des Reaktionsgemisches durch Eiskühlung unter 30°C gehalten wird. Nach 1 h Rühren wird auf Eis gegossen, mit Hydrogensulfidflauge entfärbt und das Rohprodukt abgesaugt. Die noch feuchte Substanz wird in 1300 ml siedendem Ethanol gelöst, dann läßt man bei Raumtemp. auskristallisieren. Man erhält blaßgelbe, feine Nadeln, die zusätzlich noch aus Chloroform umkristallisiert werden können. Ausb. 17.5 g (33.8%), Schmp. 168–170°C. — IR (KBr): 3065 w, 3035 w, 2960 w, 1638 vs, 1596 m, 1580 m, 1549 m, 1451 m, 1435 w, 1409 w, 1338 s, 1323 vs, 1225 s, 1176 vs, 1130 s, 1034 m, 1020 s, 945 m, 833 w, 800 m, 779 m, 698 m, 562 m, 530 w, 485 m, 466 m, 387 cm⁻¹ w. — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 5.42 (s, 2H), 7.61 (m, 3H), 7.87 (s, 1H), 8.00 (m, 2H). — MS (70 eV): *m/e* = 240 (29%, M⁺), 176 (12), 105 (100).

C₁₀H₈O₃S₂ (240.3) Ber. C 49.98 H 3.35 S 26.69 Gef. C 50.22 H 3.52 S 26.65

1,3-Dithietan-2-on-1,1-dioxid (5): 8.5 g (35 mmol) **7** werden in einen trockenen Kolben gefüllt und in 175 ml absol. Dichlormethan gelöst. Anschließend gibt man 4.5 g (35 mmol) Tetracyanethylen in 60 ml absol. Essigester zu. In die klare, tiefgelbe Lösung wird bei Raumtemp. während 3 h unter intensivem Rühren ein O₃/O₂-Gemisch (≈ 40 mmol O₃/h) eingeleitet, wobei sich die Farbe nur geringfügig ändert. Anschließend wird mit Stickstoff gespült und dann das Lösungsmittel bei ≈ 50 Torr/40°C Badtemp. abgezogen. Der halb-feste, rotbraune Rückstand wird unter Rühren mit 65 ml absol. Petrolether (40°C)/Chloroform (10:1) ausgekocht. Nach Dekantieren der gelblichen Lösung läßt man bei -18°C kristallisieren. (Der Extraktionsrückstand, 5.5 g einer zähen gelbroten Masse, wird verworfen.) Man erhält 2.7 g Rohsubstanz, die dreimal aus dem oben genannten Lösungsmittelgemisch (je etwa 300 ml) umkristallisiert wird. Bei der letzten Umkristallisation wird durch eine Umkehrfritte G 4 filtriert, man läßt jeweils bei 0°C kristallisieren und erhält farblose Nadeln, die bei Raumtemp./10⁻³ Torr sublimiert werden können. Ausb. 1.1 g (23%), Schmp. 65–66°C (Zers.). — IR (CDCl₃): 3035 w, 1805 vs, 1403 w, 1350 vs, 1182 vs, 1122 m, 840 m, 572 cm⁻¹ m. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.77 (s). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 56.9 (t, CH₂), 184.9 (s, CO). — MS (70 eV): *m/e* = 94 (1.5%, M⁺ - CO₂), 74 (3), 66 (1.3), 64 (6), 62 (2), 60 (3), 48 (15), 46 (100), 45 (30), 44 (7).

C₂H₂O₃S₂ (138.2) Ber. C 17.39 H 1.46 S 46.41 N 0.00
Gef. C 17.47 H 1.55 S 46.54 N 0.00

Pyrolyse von **5**: Die Apparatur entspricht im Prinzip derjenigen aus Lit.¹³⁾. Ein Verdampfungssofen ist nicht notwendig, da **5** im Vak. einer zweistufigen Ölpumpe bereits bei

Raumtemp. sublimiert. Als Pyrolyseofen wurde ein 8-cm-Rohröfen verwendet. Der Druck vor der Pyrolysezone betrug etwa 0.1 Torr.

Verlauf der Pyrolyse: Der Ionenstrom der Masse 44 steigt bis 140°C kontinuierlich an und bleibt im weiteren bis 500°C etwa konstant. Masse 44 liefert in allen während der Pyrolyse aufgezeichneten Spektren den Basispeak (vgl. dagegen Edukt!). Der Ionenstrom der Masse 94 verläuft bis zum Maximum bei etwa 160°C parallel zur Masse 44 und fällt dann bis 400°C kontinuierlich auf sehr kleine Werte ab. Genau parallel zu 94 verläuft die Masse 66 (H₂S₂), die offensichtlich im Massenspektrometer entsteht. Spektrum bei 160°C (70 eV): *m/e* = 96 (4%), 94 (46), 76 (7), 66 (18), 64 (12), 62 (12), 48 (13), 46 (45), 45 (53), 44 (100), 32 (9), 28 (13). Oberhalb von 160°C nehmen die Intensitäten der Massen 62 (CH₂SO) und 80 (S₂O) kontinuierlich zu bis zum Maximum bei etwa 300°C: *m/e* = 94 (9%), 80 (24), 78 (5), 76 (9), 66 (5), 64 (23), 62 (59), 60 (6), 48 (17), 46 (23), 45 (42), 44 (100), 33 (8), 32 (14), 29 (10), 28 (9).

¹⁾ J. F. King, Acc. Chem. Res. **8**, 10 (1975), und dort zit. Lit.

²⁾ R. Schork und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **118**, 1415 (1985).

³⁾ K. Schank und F. Werner, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1977.

⁴⁾ R. Schork, Dissertation, Univ. Heidelberg 1982.

⁵⁾ R. Criegee und P. Günther, Chem. Ber. **96**, 1564 (1963).

⁶⁾ F. C. V. Larsson und S.-O. Lawesson, Tetrahedron **28**, 5341 (1972).

⁷⁾ Nihon Nohyaku Co., Ltd. (Erf. K. Taninaka, H. Kurono, S. Mine, A. Hirano und H. Tanaka), D. O. S. 2,316,921 (25. Okt. 1973); Rohm and Haas Co. (Erf. S. A. Greenfield), US-Pat. 3,772,331 (13. Nov. 1973); Nihon Nohyaku Co., Ltd. (Erf. K. Taninaka, O. Shioyama und K. Murata), US-Pat. 3,761,596 (25. Sept. 1973) [Chem. Abstr. **80**, P 14935 x, P 47969 q, P 67411 e (1974)], und weitere Patente.

⁸⁾ P. Yates, D. R. Moore und T. R. Lynch, Can. J. Chem. **49**, 1467 (1971).

⁹⁾ B. M. Trost und D. P. Curran, Tetrahedron Lett. **22**, 1287 (1981).

¹⁰⁾ F. R. Tantasheva, V. S. Savel'ev, E. A. Berdnikov und E. G. Kataev, Zh. Org. Khim. **14**, 478 (1978) [Chem. Abstr. **89**, 42654j (1978)].

¹¹⁾ W. Brügel, Kernresonanz-Spektrum und Chemische Konstitution, Bd. 1, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1967.

¹²⁾ S. W. Tobey, J. Org. Chem. **34**, 1281 (1969).

¹³⁾ M. Eschwey, W. Sundermeyer und D. S. Stephenson, Chem. Ber. **116**, 1623 (1983).

[236/84]