

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Zur Kenntnis der Wurtzschen Synthese

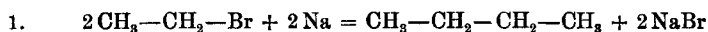
Von Walter Hückel, Agnes Kraemer¹⁾ u. Friedrich Thiele¹⁾

Mit einer Figur

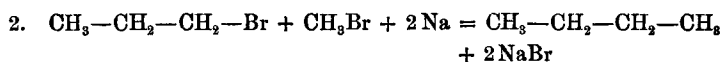
(Eingegangen am 11. März 1935)

Die Wurtzsche Synthese ist nicht nur eine praktisch wichtige Methode, welche die Struktur der durch sie gebildeten Kohlenwasserstoffe klar erkennen läßt, sondern sie ist auch didaktisch von großem Wert, weil man mit ihrer Hilfe zeigen kann, wie man planmäßig durch Synthese den Bau von Kohlenstoffketten erschließt. In der organischen Vorlesung läßt sich auf diese Synthese der einfachste Strukturbeweis aufbauen für den denkbar einfachsten Fall der Strukturisomerie, der Isomerie von n-Butan und Isobutan.

n-Butan ist auf zwei Wegen synthetisierbar:

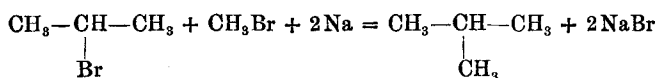


Butan erscheint danach als „Diäthyl“.



Butan erscheint danach als Methyl-propan, und zwar als endständig methyliertes Propan.

Isobutan ist nach Wurtz nur auf einem Weg zu gewinnen:



Isobutan erscheint danach als mittelständig methyliertes Propan.

¹⁾ A. Kraemer, Staatsexamensarbeit Greifswald 1933/34; F. Thiele, Staatsexamensarbeit Greifswald 1934/35.

Mit diesen Synthesen ist gleichzeitig der Beweis für die Struktur der beiden Propylbromide geliefert. Die Benutzung der Bromide für diese Ableitungen ist didaktisch deshalb geboten, weil sie durch unmittelbare Substitution aus den Kohlenwasserstoffen hervorgehen, während die Jodide nur auf Umwegen zu erhalten sind.

Die als Schulbeispiele für die Benutzung des Substitutionsprinzips zur Ermittlung von Strukturen so brauchbaren einfachsten Synthesen sind aber bisher noch nicht beschrieben worden. Sie wurden deshalb durchgeführt, wobei zunächst der Hauptwert auf die durch Synthese entstehenden gesättigten Kohlenwasserstoffe gelegt wurde (1. Versuchsserie, A. Kraemer). In Erweiterung dieser Untersuchungen wurde ein Vergleich der Bromide und Chloride in ihrem Verhalten bei denjenigen Synthesen, die von einem Halogenid ausgehen, angestellt und dabei auch auf andere Kohlenwasserstoffe, die bei der Reaktion entstehen, geachtet (2. Versuchsserie, F. Thiele).

Diese Vergleiche sind dadurch erschwert, daß die Versuche nicht immer genau reproduzierbar sind. Wurden dieselben Versuche mehrere Male rasch hintereinander ausgeführt, so erhielt man praktisch die gleichen Ergebnisse. Lag aber längere Zeit zwischen den einzelnen Versuchen, so zeigten sich häufig erhebliche Abweichungen. So gelang zu einer Zeit in einer neu in Benutzung genommenen Apparatur die früher mit einer Ausbeute von 40% geglückte Synthese des Butans aus Äthylbromid mit Kalium-Natriumlegierung auf keine Weise, trotz mannigfaltigster Variation der Versuchsbedingungen und Verwendung von Äthylbromidpräparaten verschiedenster Herkunft, Reinigung und Trocknung; es entstand nur Äthan¹⁾. Einige Wochen später gelang die Synthese in der gleichen Apparatur, die inzwischen zu andern, geglückten Synthesen benutzt worden war, mit 29% Ausbeute.

Es läßt sich aber aus den Vergleichen mit Sicherheit entnehmen, daß die Bromide bessere Ausbeuten an synthetischen Kohlenwasserstoffen geben als die Chloride; Methylchlorid war

¹⁾ Bei diesen Versuchen war gleichzeitig die Temperatur, bei der die Reaktion einsetzte, mit 80—90° viel höher als bei allen übrigen Versuchen.

unter den Bedingungen der Versuche nicht in Reaktion zu bringen.

Die Versuche wurden in der nachstehend abgebildeten Apparatur ausgeführt. Diese wurde sorgfältig getrocknet und mit Wasserstoff gefüllt. Als Metall wurde Natrium, und falls dieses nicht reagierte, Kalium-Natriumlegierung zur Anwendung gebracht. Das Natrium wurde durch Schütteln mit siedendem, trockenem Xylol im Reaktionsgefäß selber in einen möglichst feinverteilten Zustand gebracht; auch die Kalium-Natriumlegierung — 2 Gewichtsteile Kalium auf 1 Gewichtsteil Natrium — wurde im Reaktionsgefäß selbst bereitet. Trotzdem ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß sich durch Spuren von Feuchtigkeit ein wenig Hydroxyd gebildet hat. Die zur Reaktion gebrachten Alkylhalogenide — teils Präparate von Schering-Kahlbaum, teils Präparate eigener Anfertigung — waren mit konz. Chlorcalciumlösung, Wasser und Sodalösung durchgeschüttelt, mehrere Tage über Calciumchlorid getrocknet, destilliert und z. T. nochmals über Phosphorpentoxyd getrocknet worden. Sie wurden in das obere Gefäß gefüllt oder destilliert und aus diesem in das Reaktionsgefäß hineindestilliert, das mit Kohlensäureschnee und Aceton gekühlt wurde. Dann wurde das Reaktionsgemisch langsam erwärmt bis zu der Temperatur, bei der Reaktion eintrat. Um ein vorzeitiges Überdestillieren nicht umgesetzten Alkylhalogenids zu verhüten, wurde nunmehr der obere Teil des Gefäßes mit Kohlensäureschnee gekühlt. Soweit die Versuche in Lösungsmitteln ausgeführt wurden, gelangten 20—40 ccm des Lösungsmittels (in den meisten Fällen Xylol) zur Verwendung.

Die entstehenden Kohlenwasserstoffe wurden, soweit sie Gase sind, nach beendeter Reaktion mit Wasserstoff aus dem Reaktionsgefäß herausgespült und durch ein mit Kohlensäureschnee gekühltes Gefäß geleitet. Dort werden Propan, Propen, Butan und Isobutan zurückgehalten; Äthan und Äthylen gelangen, mit Wasserstoff gemischt, in ein Gasometer. Die kondensierten Gase werden dann bis zur Temperatur einer Eis-Kochsalz-Mischung erwärmt; dabei gehen Propan und Propen fort. Isobutan und Butan, die zurückbleiben, können auf Grund ihrer Siedepunkte von begleitenden Alkylhalogeniden getrennt werden; ist Methylbromid (Sdp. + 4,5°) neben n-Butan (Sdp. 0°)

vorhanden, so ist mehrfache Destillation, die durch Eiswasser geregelt wird, erforderlich. Hexan bleibt, in Xylol gelöst, im Reaktionsgefäß zurück und wird daraus durch fraktionierte Destillation, zuletzt über Natrium, gewonnen. Auf diese Weise ist eine angenähert quantitative Trennung der an den Reaktionen beteiligten Stoffe verhältnismäßig einfach durchzuführen.

Die quantitative Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffe erfolgte durch Verbrennung im Gemisch mit Wasserstoff in der Explosionspipette und Absorption des gebildeten Kohlendioxyds. Butan und Isobutan wurden durch Siedepunkt und durch Molekulargewichtsbestimmung identifiziert. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wurden teils durch Hydrierung über Platinasbest (A. Kraemer), teils durch Absorption in Bromwasser und zur Kontrolle auch nach beiden Methoden bestimmt (F. Thiele).

Bei der Wurtz-Fittigschen Synthese hat man schon nach den Beobachtungen von Wurtz außer mit der Entstehung der synthetischen Kohlenwasserstoffe auch mit der Bildung von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen, wie sie die zur Reaktion gebrachten Halogenalkyle besitzen, zu rechnen. Beispielsweise ist bei Anwendung von Äthylbromid neben Butan auch Äthylen und Äthan zu erwarten. Die Ursache der Bildung solcher Kohlenwasserstoffe ist nach den Untersuchungen von Schorigin¹⁾ und Schlubach²⁾ einmal in einer Disproportionierung von Radikalen, z. B. $2C_2H_5 = C_2H_6 + C_2H_4$ zu suchen, oder sie ist durch eine Zersetzung der intermediär entstehenden Natriumalkyle bedingt $2C_2H_5-Na = 2Na + C_2H_6 + C_2H_4$. Schließlich kann auch das Lösungsmittel in die Reaktion eingreifen und zur Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe führen nach dem Schema: $C_6H_6 + C_2H_5-Na = C_6H_5Na + C_2H_6$; aus $C_6H_5Na + C_2H_5Br$ kann dann außerdem $C_6H_5C_2H_5$ entstehen usw.

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben fast durchweg ein Mengenverhältnis von gesättigtem zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff, das wesentlich größer als 1:1 war. Es ist daher

¹⁾ Ber. 40, 3111 (1907); 41, 2711, 2717 (1908).

²⁾ Ber. 52, 1910 (1919); 55, 2889 (1922).

daß die Substanz im Aufsatzgefäß (*A*) abgewogen und dann aus diesem in das Reaktionsgefäß überdestilliert wurde. Die dabei im Aufsatzgefäß zurückbleibende Substanz wurde jedesmal zurückgewogen. Das Aufsatzgefäß wurde nun wieder durch die Hülse N_1 ersetzt und die Apparatur noch einmal gut mit Wasserstoff durchgespült. Die Apparatur wurde jetzt mit dem Gasometer verbunden, der Wasserstoffstrom abgestellt und der Hahn H_1 geschlossen. Darauf ließ man das Reaktionsgemisch sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen und beschleunigte die Reaktion nötigenfalls durch Erhitzen in einem Paraffinbade. Das Kondensationsgefäß war während der ganzen Dauer des Versuches durch ein geeignetes Kältegemisch stark gekühlt (Kohlensäureschnee oder Eis-Kochsalz). Die am oberen Teil des Reaktionsgefäßes angebrachte Messinghülse war mit fester Kohlensäure gefüllt, diente also als Rückflußkühler. Nach Beendigung der Reaktion wurden die in der Apparatur verbliebenen Gasreste durch Wasserstoff quantitativ in das Gasometer überführt. Enthielt das Kondensationsgefäß einen bei Zimmertemperatur gasförmigen Stoff, so wurde jetzt die Apparatur mit einem zweiten Gasometer verbunden. Das kondensierte Gas wurde langsam verdampfen gelassen und die in der Apparatur verbleibenden Gasreste mittels Wasserstoff in den Gasometer überführt.

Zu den Gasanalysen ist zu bemerken, daß die Volumina der aufgefangenen Gasgemische stets auf Normalbedingungen reduziert wurden.

Von den zahlreichen Versuchen seien einige Versuchsprotokolle wiedergegeben.

I. Reaktion zwischen Äthylchlorid und einer Legierung von K-Na in 40 ccm Xylol (F. Thiele)

Äthylchlorid, dargestellt aus Alkohol, Chlorwasserstoff und Zinkchlorid. Reinigung durch Waschen mit Wasser und konz. Schwefelsäure.

Angewendet 2170 ccm C_2H_5Cl , wiedergewonnen (s. weiter unten) 58 ccm, in Reaktion getreten mithin 2112 ccm (ber. auf 0° , 760 mm).

Theorie: 1056 ccm C_4H_{10} oder 2112 ccm $C_2H_6 + C_2H_4$.

Erhalten:

Erstes Gasometer:

Leichtflüchtige Gase + Wasserstoff (C_2H_6 , C_2H_4 , H_2) 2435 ccm.

Zweites Gasometer:

Schwerflüchtige Gase + Wasserstoff (C_4H_{10} , C_2H_5Cl , H_2) 1270 ccm.

| | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|-----------------------------------|
| Abgemessen (ccm) | 98,0 | 95,4 | 98,8 | |
| Nach Behandlung mit Bromwasser | 93,4 | 91,0 | 94,1 | |
| Äthylen | 4,6 | 4,4 | 4,7 | |
| Ber. auf 2435 ccm | 114 | 112 | 116 | Mittel: 114 ccm = 5,5% Äthylen |

Vom Äthylen befreites Gas 2321 ccm

| | | | | |
|--|-----------------|------|------|--------------------------------|
| Abgemessen (ccm) | 19,8 | 16,3 | 19,6 | |
| Mit O ₂ -Überschuß explodiert . . | 59,9 | 75,1 | 64,3 | |
| Nach der Absorption von CO ₂ . | 48,5 | 65,6 | 53,0 | |
| | CO ₂ | 11,4 | 9,5 | 11,3 |
| Entspricht Äthan | 5,7 | 4,75 | 5,65 | |
| Ber. auf 2321 ccm | 669 | 667 | 670 | Mittel: 672 ccm = 32% Äthan |

Verseifung des Äthylchlorids durch 7-stündiges Schütteln mit Kalilauge (1:1) in der Gaspipette.

| | | |
|--|----------------------------|-----------------------|
| Abgemessen (ccm) | 85,2 | |
| Nach der Verseifung | 81,3 | |
| C ₂ H ₅ Cl | 3,9 ccm; ber. auf 1270 ccm | = 58 ccm Äthylchlorid |

Gasvolumen ohne Äthylchlorid 1212 ccm

| | | | |
|--|-----------------|------|--------------------------------|
| Abgemessen (ccm) | 20,4 | 20,2 | |
| Mit O ₂ -Überschuß explodiert . . | 67,1 | 70,0 | |
| Nach der Absorption von CO ₂ . | 58,4 | 61,3 | |
| | CO ₂ | 8,7 | 8,7 |
| Entspricht Butan | 2,18 | 2,18 | |
| Ber. auf 1212 ccm | 130 | 131 | Im Mittel 130,5 = 12% Butan |

II. n-Butan aus Methylbromid + Propylbromid
(A. Kraemer)

20 g Natrium in 30 ccm Xylol, 24 g CH₃Br, 32 g n-C₃H₇Br.

Theorie: 5850 ccm C₄H₁₀ oder 5850 ccm (C₃H₆ + C₃H₈), oder 2925 ccm C₂H₆, oder 9,1 g C₆H₁₄.

Reaktion bei 30°; es muß gelegentlich gekühlt werden.

| | 1. Versuch | 2. Versuch |
|--|------------|------------|
| In Kältemischung nicht kondensierbares Gas (C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , H ₂) | 3,1 Liter | 3,1 Liter |
| Davon abgemessen | 82,6 ccm | 82,0 ccm |
| Nach dem Überleiten über Pt-Asbest | 68,6 | 68,2 |
| | 14,0 | 13,8 |

| | | |
|---|---|---------|
| Entspricht Propylen in 100 ccm . . . | 16,94 | 16,83 |
| C ₃ H ₆ insgesamt | 525 ccm | 525 ccm |
| | = 9 % Propylen der theor. Ausbeute von C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈ | |

Propan wurde nicht bestimmt.

Nach dem Kondensieren in Kohlensäureschnee hinterblieben 1,1 Liter Gas von den 3,1 Litern (C₂H₆ + H₂)

| | | |
|-------------------------------------|-------------|--------|
| Davon abgemessen | 14,8 | 15,0 |
| Mit Sauerstoff | 59,4 | 65,8 |
| Nach der Explosion | 35,2 | 41,3 |
| Nach der Absorption mit KOH . . . | 34,1 | 40,2 |
| | 1,1 | 1,1 |
| Entspricht Äthan in 100 ccm | 3,03 | 3,03 |
| Insgesamt | 93 ccm | 93 ccm |
| | = 3 % Äthan | |

Aus Kältemischung erhaltenes, in Eiswasser destilliertes Butan.
Sdp. -1,5° bis 0°:

| | | |
|--|----------------------|-----------|
| Mit Wasserstoff verdünnt auf . . . | 2,5 Liter | 2,4 Liter |
| Davon abgemessen | 15,4 | 15,0 |
| Mit Sauerstoff | 86,2 | 87,4 |
| Nach der Explosion | 65,2 | 61,2 |
| Nach der Absorption mit KOH . . . | 54,4 | 50,2 |
| | CO ₂ 10,8 | 11,0 |
| Entspricht Butan in 100 ccm | 17,53 | 18,33 |
| C ₄ H ₁₀ insgesamt | 435 ccm | 435 ccm |
| | = 7,5 % Butan | |

Molekulargewichtsbestimmung des mehrfach umdestillierten Butans

| | | |
|---|---------|---------|
| m | 51,4259 | 51,2547 |
| m' | 51,7695 | 51,5942 |
| m = Gewicht des luftgefüllten Kolbens W | 345,14 | 344,47 |
| m' = „ „ dampfgefüllten Kolbens b | 755 mm | 755 mm |
| W = „ „ wassergefüllten Kolbens t | 24,0° | 24,0° |
| b = Barometerstand, d = Dichte (auf Luft bezogen) d | 1,9948 | 1,99482 |
| t = Temperatur, M = Mol.-Gew. M . . . | 57,74 | 57,75 |

Aus dem Xylol wurden bei beiden Versuchen 4 g Hexan vom Sdp. 69° herausdestilliert = 44 %.

III. Isobutan aus Methylbromid + Isopropylbromid (A. Kraemer)

10 g Kalium + 5 g Natrium in 40 ccm Xylol. 24 g CH₃Br, 32 g iso-C₃H₇Br.

Theorie: 5850 ccm C₄H₁₀ oder 5850 ccm (C₃H₈ + C₃H₈) oder 2925 ccm C₂H₆, oder 9,1 g C₈H₁₄.

Reaktion bei 20—45°; weniger lebhaft als bei n-C₃H₇Br.

| | I | II | III |
|--|--|------------|------------|
| In Kältemischung nicht kondensierbares Gas | 3,75 Liter | 3,75 Liter | 3,75 Liter |
| Davon abgemessen | 79,6 ccm | 25,4 ccm | 21,8 ccm |
| Nach dem Überleiten über Pt-Asbest | 56,3 | 19,4 | 16,7 |
| | 23,3 | 6,0 | 5,1 |
| Entspricht Propylen in 100 ccm . . | 29,3 | 23,5 | 23,3 |
| Insgesamt | 1080 ccm | 880 ccm | 870 ccm |
| Ber. auf angewendete Substanz . . | 18,5 % | 15 % | 15 % |
| | der theoret. Ausbeute an (C ₃ H ₈ + C ₃ H ₈) | | |

Propan wurde nicht bestimmt.

| | | | |
|---|---------------------|-----------|-----------|
| Nach dem Kondensieren in Kohlen-säureschnee hinterblieben . . . | 2,2 Liter | 2,6 Liter | 2,6 Liter |
| Davon abgemessen | 17,2 ccm | 17,6 ccm | 17,8 ccm |
| Mit Sauerstoff | 97,6 | 86,8 | 88,8 |
| Nach der Explosion | 80,2 | 68,2 | 69,6 |
| Nach der Absorption mit KOH . . | 76,8 | 62,4 | 63,6 |
| | CO ₂ 3,4 | 5,8 | 6,0 |
| Entspricht Äthan in 100 ccm . . . | 9,3 | 16,5 | 16,85 |
| Insgesamt | 205 ccm | 430 ccm | 435 ccm |
| | = 7 % | = 15 % | = 15 % |

Aus Kältemischung erhaltenes, in auftauender Kältemischung destilliertes Isobutan, Sdp. -11,5° bis -9,5°:

| | | |
|---------|-----------|-----------|
| 2 Liter | 2,5 Liter | 2,4 Liter |
| = 34 % | = 43 % | = 41 % |

Molekulargewichtsbestimmung:

| | | | |
|---------------------|---------|---------|---------|
| <i>m</i> | 52,0032 | 52,1154 | 51,6673 |
| <i>m'</i> | 52,3554 | 52,4637 | 52,0153 |
| <i>W</i> | 345,063 | 345,815 | 344,967 |
| <i>b</i> | 750 mm | 750 mm | 750 mm |
| <i>t</i> | 24,0° | 24,0° | 24,0° |
| <i>d</i> | 2,0145 | 2,011 | 2,012 |
| <i>M</i> | 58,3 | 58,22 | 58,24 |

Ergebnisse der Umsetzung einheitlicher Halogenide
(F. Thiele). Ausbeuten in Prozent der Theorie

| Substanz | Legierung | Lösungs- mittel | Äthan | Äthylen | Propan | Propylen | Butan | Hexan | Verhältnis ges. Kohlenw. unges. Kohlenw. |
|----------------|-----------|--------------------|----------------|---------|--------|----------|-------|-------|--|
| C_2H_5Br | K-Na | Xylol | 22 | — | — | — | — | — | — |
| " | " | " | 23 | — | — | — | — | — | — |
| " | " | " | 25 | — | — | — | — | — | — |
| " | " | " | 29 | — | — | — | — | — | — |
| " | " | " | 26 | 3,5 | — | — | — | — | 8 |
| " | " | " | 14 | 1 | — | — | — | — | 15 |
| " | " | " | 27 | 2 | — | — | 29 | — | 13,5 |
| " | " | " | 33,5 | 3 | — | — | 27 | — | 12 |
| C_3H_7Br | Na | " | — | — | 11,5 | 7,5 | — | 55 | 1,55 |
| " | " | " | — | — | 8 | 6 | — | 65 | 1,3 |
| CH_3Cl | K-Na | " | keine Reaktion | | | | | | |
| C_2H_5Cl | " | " | 32 | 5,5 | — | — | 12 | — | 6 |
| " | " | " | 27 | 5 | — | — | 16 | — | 5,5 |
| " | " | " | 25 | 2 | — | — | 3,5 | — | 12,5 |
| " | " | " | 20,5 | 2 | — | — | 3,3 | — | 10 |
| $n-C_8H_7Cl$ | Na | " | — | — | 22 | 11 | — | 18 | 2 |
| " | " | " | — | — | 19 | 7,5 | — | 24 | 2,5 |
| " | " | " | — | — | 21,5 | 10,5 | — | 23 | 2,1 |
| $CH_3CHClCH_3$ | K-Na | " | — | — | 40 | 18,5 | — | — | 2,1 |
| " | " | " | — | — | 36,5 | 14 | — | — | 2,6 |
| " | " | " | — | — | 35,5 | 14 | — | — | 2,5 |
| $CH_3CHBrCH_3$ | " | " | — | — | 45 | 10 | — | — | 4,4 |
| $n-C_8H_7Br$ | Na | Dekalin | — | — | 21 | 8,5 | — | 36 | 2,5 |
| " | " | keines | — | — | 16,5 | 7 | — | 145 | 2,4 |
| $CH_3CHBrCH_3$ | K-Na | Dekalin | — | — | 27,5 | 25 | — | — | 1,1 |
| " | " | Benzol | ? | ? | 40 | 31,5 | — | — | 1,3 |

(A. Kraemer)

| | | | | | | | | | |
|------------|------|-------|-----------------------|----|---|---|----|---|---|
| CH_3Br | K-Na | Xylol | 12,5 | — | — | — | — | — | — |
| " | " | " | 12,5 | — | — | — | — | — | — |
| C_2H_5Br | " | " | } nicht bestimmt { | 28 | — | — | 40 | — | — |
| " | " | " | | 28 | — | — | 40 | — | — |

Umsetzungen von Gemischen zweier Alkylbromide
(A. Kraemer)

| Substanz | Legierung | Lösungs- mittel | Äthan | Äthylen | Propan | Propylen | Butan | Isobutan | Hexan | Reaktions- temperatur |
|--|-----------|--------------------|-------|---------|--------|----------|-------|----------|-------|--------------------------|
| $\text{CH}_3\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ | K-Na | Xylol | 7 | 9,5 | 15 | — | 28 | — | — | 20—30 |
| $\text{CH}_3\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ | „ | „ | 7 | 9,5 | 15 | — | 28 | — | — | 20—30 |
| $\text{CH}_3\text{Br} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ | „ | „ | 3 | — | — | 9,4 | 7,5 | — | 44 | 30 |
| „ | „ | „ | 3 | — | — | 9,4 | 7,5 | — | 44 | 30 |
| $\text{CH}_3\text{Br} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ | „ | „ | 7 | — | — | 18,5 | — | 34 | — | 20—40 |
| „ | „ | „ | 15 | — | — | 15 | — | 43 | — | 20—40 |
| „ | „ | „ | 16 | — | — | 15 | — | 41 | — | 20—40 |