

Von den vielen auf diese Weise zugänglichen Gemischthalogenkomplexen sind die neuen fluorhaltigen Verbindungen besonders interessant. Für eine Auswahl sind die Reaktionsbedingungen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Halogenometall(IV)-Komplexe von Ir, Pt und Re reagieren in ähnlicher Weise. Das Verfahren ist nicht auf den wechselseitigen Austausch von F, Cl, Br und I beschränkt, sondern es können auch NO_2^- , CN^- , SCN^- und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ schrittweise in die Hexahalogenokomplexe eingeführt werden.

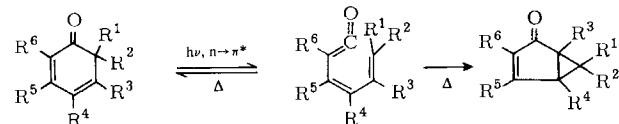
Eingegangen am 20. November 1978 [Z 144b]

- [1] W. P. Weber, G. W. Gokel: Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis. Springer-Verlag, Berlin 1977; E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 493 (1977); G. W. Gokel, W. P. Weber, J. Chem. Educ. 55, 350, 430 (1978).
- [2] A. Jończyk, M. Ludwikow, M. Małosza, Angew. Chem. 90, 58 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 62 (1978).
- [3] W. Preetz, A. K. Shukla, Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 140 (1977).
- [4] W. Preetz, H. J. Walter, Z. Anorg. Allg. Chem. 402, 169 (1973); W. Preetz, H. Homborg, ibid. 407, 1 (1974).
- [5] K. R. Dixon, D. W. A. Sharp, G. A. Sharpe, Inorg. Synth. 12, 232 (1970); W. Preetz, H. Kühl, Z. Anorg. Allg. Chem. 425, 97 (1976).
- [6] G. Barka, W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 147 (1977); L. Rudzik, W. Preetz, ibid. 443, 118 (1978).

Blitzthermolyse von doppelt ungesättigten Säurehalogeniden zu Phenolen^{**}

Von Eckehard V. Dehmlow und Marion Slopianka^[*]

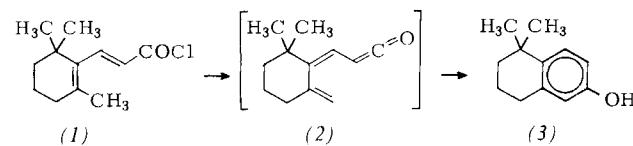
Dienylketene wurden bisher nur als Folgeprodukte der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung ortho-blockierter Cyclohexadienone bei tiefer Temperatur beobachtet und abgelängt^[1]. In Abwesenheit von starken Nucleophilen tritt beim Erwärmen auf Raumtemperatur Recyclisierung zum Cyclohexadienon und in einigen Fällen auch zum Bicyclo[3.1.0]hexenon ein^[2].



Es interessierte, ob Dienylketene mit $R^1, R^2 = H$ auch aus $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Säurechloriden zugänglich sind und ob deren Umlagerungen in Phenole schneller als eine etwaige Polymerisation verläuft.

Behandlung doppelt ungesättigter Säurechloride in wasserfreiem Ether mit Triethylamin führte stets zur Verharzung. Schiess et al. zeigten jedoch, daß ungesättigte Ketene mit einer konjugierten und einer nichtkonjugierten Doppelbindung pyrolytisch u.a. aus Acylhalogeniden entstehen^[3].

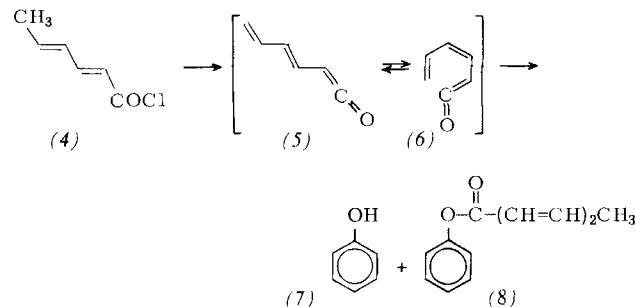
Zur Gewinnung kurzelbiger Dienylketene haben wir nun Blitzthermolysen in der Apparatur nach Seybold^[4, 5] durchgeführt. *trans*-3-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexenyl)propensäurechlorid (1) (ca. 5 mmol) wurde bei $6 \cdot 10^{-5}$ Torr/660°C pyrolysiert. Das Pyrolysat wurde bei -196°C kondensiert und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das vermutete intermedial-



[*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow, M. Slopianka
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

re Dienylketen (2) enthält zwei Doppelbindungen in der für den Ringschluß zu (3) geeigneten Anordnung. In der Tat ist (3)^[6] [neben Spuren von Kohlenwasserstoffen und von unzersetztrem (1)] das Hauptprodukt (Ausbeute 53%). Thermolyse von (1) bei Normaldruck ergab hauptsächlich Polymer, daneben ca. 10% (3).

Bei der Pyrolyse von Sorbinsäurechlorid (4) erwartet man als Primärprodukt das *trans*-Dienylketen (5). Nur das Isomer (6) ist jedoch zum Ringschluß befähigt. Unter den oben angegebenen Bedingungen entstehen aus (4) Phenol (7) und Phenylsorbat (8) (Ausbeute 42 bzw. 25%). Damit ist die einfachste Dienylketen-Phenol-Umlagerung verwirklicht.



Bicyclo[3.1.0]hexenone wurden bei der Blitzthermolyse von (1) und (4) nicht beobachtet, obwohl der möglicherweise aus (1) entstehende Bicyclus nicht leicht in (3) übergehen sollte.

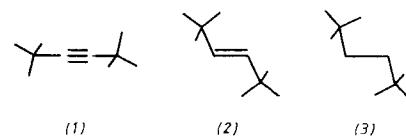
Eingegangen am 8. November 1978 [Z 145]

- [1] Übersichten: G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965); 84, 1157 (1972); 87, 851 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 211 (1965); 11, 1072 (1972); 14, 790 (1975).
- [2] J. Griffiths, H. Hart, J. Am. Chem. Soc. 90, 3297 (1968).
- [3] P. Schiess, P. Fünfschilling, Helv. Chim. Acta 59, 1745, 1756 (1976); P. Schiess, P. Radimerski, ibid. 57, 2583 (1974); Angew. Chem. 84, 345 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 288 (1972).
- [4] G. Seybold, U. Jersak, Chem. Ber. 110, 1239 (1977); G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 365 (1977).
- [5] Hersteller: Otto Fritz GmbH (Normag), D-6238 Hofheim.
- [6] $\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$ (aus Petrolether), MS: $M^+ = 176$; IR: OH-Bande.

Gehinderte Rotation an der Dreifachbindung

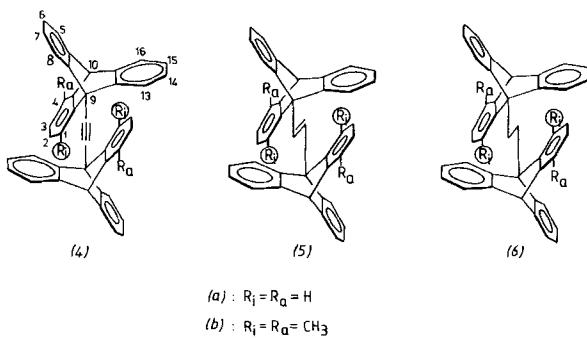
Von Philippe Koo Tze Mew und Fritz Vögtle^[*]

Während die Rotation um die C—C-Einfachbindung in Ethanen schon durch kleine Substituenten gehindert wird^[1a, b], ist vorauszusehen, daß dafür beim gestreckten Dreifachbindungssystem (1)^[1c] räumlich ausladende Substituenten erforderlich sind. Wir fanden, daß geeignet substituierte Triptycenygruppen eine Rotationsbehinderung außer in Butinen (1) auch in Butenen (2) und Butanen (3) bewirken.



Die DNMR-Spektroskopie am unsubstituierten Ditritycene-ethin (4a), -ethen (5a)^[2] und -ethan (6a) (siehe Tabelle 1) ergab nur für das Ethansystem bei tieferer Temperatur nachweisbare sterische Wechselwirkungen.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. P. Koo Tze Mew
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn



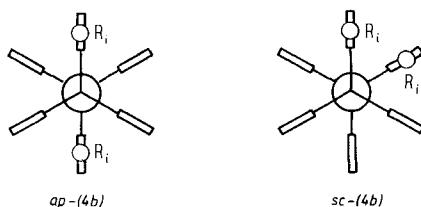
Ausgeprägte Rotationshinderung konnte jedoch auch im Ethinsystem (4) durch Einführen verlängernder innerer Sub-

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Raumtemperatur) der synthetisierten Triptycene vom Typ (4)–(6).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C] [a] (Solvans)	CH(Phenylen)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃ /TMS int., δ-Werte, 90 MHz)			
				CH(Bückenkopf)	—CH=CH—, —CH ₂ —CH ₂ —	(CH ₃) _i	(CH ₃) _a
(4a)	10	450 [b] (Nitrobenzol)	7.08 (m, 12H), 7.48 (m, 6H) 8.01 (m, 6H)	5.54 (s, 2H)			
(4b)	16	423 (Zers.) (Nitrobenzol)	6.71 (q, 4H, $J_{AB} = 7$ Hz), 7.09 (m, 8H) 7.46 (m, 4H), 8.22 (m, 4H)	5.73 (s, 2H)		2.78 (s, 6H) [4]	2.53 (s, 6H)
(5a)	14	480 [c] (Nitrobenzol)	7.07 (m, 12H), 7.51 (m, 6H) 7.86 (m, 6H)	5.54 (s, 2H)	7.53 (s, 2H)		
(5b)	12	435 (Zers.) (Nitrobenzol)	6.65 (q, 4H, $J_{AB} = 7$ Hz), 7.15 (m, 8H) 7.51 (m, 4H), 8.20 (m, 4H)	5.75 (s, 2H)	8.02 (s, 2H)	2.53 (s, 6H)	2.34 (s, 6H)
(6a)	51	475 (Zers.) (Toluol)	7.06 (m, 12H), 7.46 (m, 6H) 7.89 (m, 6H)	5.44 (s, 2H)	4.11 (s, 4H)		
(6b)	47	443 (Zers.) (Toluol)	6.57 (q, 4H, $J_{AB} = 7$ Hz), 7.13 (m, 8H) 7.50 (m, 4H), 8.33 (m, 4H)	5.68 (s, 2H)	4.33 (s, 4H)	2.49 (s, 6H)	2.31 (s, 6H)

[a] Alle Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden im abgeschmolzenen Röhrchen unter N₂ bestimmt. [b] Zersetzungsbeginn; bis 500°C wird kein Schmelzen beobachtet. [c] Ab 389°C teilweise Zersetzung.

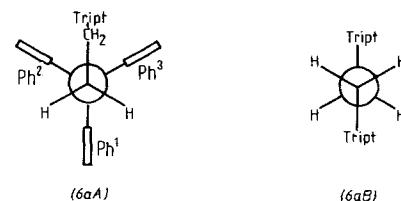
stituenten R_i erreicht werden^[3]: Für die inneren Methylgruppen (CH₃)_i von (4b) beobachtet man schon bei Raumtemperatur eine verbreiterte Absorption^[4], die bei höherer Temperatur in ein scharfes Singulett übergeht ($\delta = 2.80$ bei 70°C, in C₂D₂Cl₄) und beim Abkühlen zu zwei Singulets ($\delta = 2.66$, 3.16, in CD₂Cl₂) aufspaltet (Koaleszenztemperatur T_c = +10°C), deren Intensitätsverhältnis temperaturabhängig ist. Wir deuten dies mit dem Vorliegen zweier Konformere bei niedriger, und deren Umwandlung ineinander bei höherer Temperatur. Das intensive Singulett ordnen wir der antiperiplanaren Konformation (ap-4b) zu, das weniger intensive der synclinalen Konformation (sc-4b). Beim Abkühlen nimmt die Population am stabileren ap- gegenüber dem sc-Konformer von 2.7:1 (0°C) auf 7.6:1 (-80°C) zu. Als Rotationsbarriere ergibt sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Population der Konformere näherungsweise^[5]: $\Delta G_c^\ddagger = 63.1$ kJ/mol (15.1 kcal/mol) für die sc → ap- und 65.2 kJ/mol (15.6 kcal/mol) für die ap → sc-Umwandlung.



Mit (4b) liegt damit ein übersichtlicher Fall sterischer Hindernis des „non bonded interaction“-Typs von (Methyl-)Substituenten vor, die sich ohne wesentliche Einflüsse durch benachbarte Gruppen an ihrer Vorderseite berühren^[6, 7].

Während das Methyltriptycen-substituierte Ethen (5b) und das analoge Ethan (6b) keine temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, findet man beim unsubstituierten Di-triptycenylolethan (6a) bei Temperaturerhöhung eine Verschärfung der Multipletts der Arenprotonen und des Singulets der Methylenprotonen gegenüber dem Singulett der Brückenkopfprotonen. Abkühlen auf -20°C führt zu starker Verbreiterung der Multipletts der Arenprotonen, insbesondere von H-1, H-8 und H-13. Bei -40°C spalten H-1, H-4 und H-2, H-3 bei $\delta = 7.42$ und 7.00 im Intensitätsverhältnis 1:1 auf. Diese Befunde sind in Einklang mit einer bei Raumtemperatur freien, bei tieferer Temperatur einfrierenden Rotation der Triptycenygruppen in (6a) um die C-9—CH₂-Bindung, denn in der Konformation (6aA) unterscheidet sich Ph¹ von den äquivalenten Phenylengruppen Ph² und Ph³^[8]. Die freie Aktivie-

rungsenthalpie ergibt sich zu $\Delta G^\ddagger = 58.5$ kJ/mol (14 kcal/mol) bei -30°C^[9].



Das bei Raumtemperatur scharfe Singulett der vier Methylenprotonen in (6a) deutet im übrigen darauf hin, daß im zeitlichen Mittel die sterisch günstigere antiperiplanare Konformation (6aB) mit äquivalenten Methylenprotonen vorliegt. Die starke Verbreiterung mit sinkender Temperatur (bis -80°C) weist auf eine langsamere werdende Hin- und Her-Rotation der Triptycenytmethylen-Gruppen um die mittlere CH₂—CH₂-Bindung hin. Dabei können sc-Konformere entstehen, jedoch wird die sp-Barriere nicht überschritten.

Mit diesen Deutungen in Einklang ist die Temperaturunabhängigkeit der Protonenresonanzen von (5b) und (6b), die überwiegend ap-Konformationen haben und deren Rotationsbarrieren noch höher liegen dürften.

Eingegangen am 14. November 1978 [Z 135]

[1] a) G. Binsch, Top. Stereochem. 3, 97 (1968); b) F. Vögtle, H. Förster, Angew. Chem. 89, 443 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 429 (1977); c) S. Patai: The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond. Interscience, London 1978.

[2] (5a) scheint aus 9-Formyltriptycenytcentsylhydrazone dargestellt worden zu sein: I. I. Brunovlenskaya, T. A. Gudasheva, V. R. Skvarchenko, Zh. Org. Khim. 10, 1495 (1974); Schmelzpunkt (388°C) sowie $^1\text{H-NMR}$ -Daten

- [δ =7.4 (m, 12H), 7.0 (m, 14H), 5.4 (s, 2H), in Thionylchlorid] stimmen mit den von uns gefundenen (Tabelle 1, CDCl₃) sowie den zum Vergleich in Thionylchlorid aufgenommenen Daten aber nicht überein.
- [3] Wir synthetisierten (4)–(6) aus den entsprechenden Anthracenen und Dehydrobenzol bzw. 3,6-Dimethyldehydrobenzol. Elementaranalytische und spektroskopische Daten sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [4] Die äußeren CH₃-Gruppen erscheinen als scharfes Singulett; die Absorption von H-8, H-13 ist jedoch bei Raumtemperatur gleichfalls verbreitert; Abkühlen führt zu einem scharfen Multiplett.
- [5] H. Shanan-Atidi, K. H. Bar-Eli, J. Phys. Chem. 74, 961 (1970).
- [6] Nach Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen sind keine so ausgeprägten sterischen Wechselwirkungen zu erwarten, während CPK-Modelle eine recht starre Struktur nahelegen. Die derzeitigen Kalottenmodelle sind also für solche Voraussagen bei großen Molkülen nur beschränkt brauchbar.
- [7] Zum Raumbedarf der Methylgruppe vgl. [1b] sowie Ch. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner, R. Winiker, Angew. Chem. 89, 913 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 875 (1977); zit. Lit.
- [8] Vgl. z.B. a) Yu. K. Grishin, N. M. Sergeyev, O. A. Subbotin, Yu. A. Ustynyuk, Mol. Phys. 25, 297 (1973); b) F. Vögtle, P. Koo Tze Mew, Angew. Chem. 90, 58 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 60 (1978).
- [9] „Temperature of stereochemical rigidity“; N. M. Sergeyev, K. F. Abdulla, V. R. Skvarchenko, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 368.

Nachweis großer Ringe in flüssigem Schwefel: Einfache Darstellung von S₁₂, α -S₁₈ und S₂₀ aus S₈^[1]

Von Ralf Steudel und Hans-Joachim Mäusle^[*]

cyclo-Octaschwefel wandelt sich beim Schmelzen (120°C) langsam in ein Gleichgewichtsgemisch von S₈ und π -Schwefel (S_n) um, die Erstarrungstemperatur (Tripelpunkt) ist deshalb ca. 5°C niedriger als die Schmelztemperatur; der S_n-Gehalt steigt von 5.5 Gew.-% bei 115°C auf 12 % bei 159°C^[2]. Schwingungsspektroskopisch wurden S₆, S₇ und S₁₂ als Komponenten von S_n nachgewiesen^[3a], und S₇ konnte aus abgeschreckten Schwefelschmelzen isoliert werden^[3b]. Wir berichten jetzt über die einfache Darstellung von reinem S₁₂, α -S₁₈ sowie S₂₀ aus flüssigem Schwefel, und zwar mit Ausbeuten, die denen der bisher zur Synthese dieser Ringe benutzten Kondensationsreaktionen^[4, 5] vergleichbar sind^[6]. Die Abtrennung von S₁₂ bzw. α -S₁₈ und S₂₀ vom S₈-Überschuß gelingt durch Flotation bzw. durch fraktionierende Kristallisation (Lösungen von S₁₈ und S₂₀ in CS₂ neigen zur Übersättigung).

S₁₂ wurde durch Kristallform, Schmelzpunkt und Raman-Spektrum^[7] identifiziert, α -S₁₈ und S₂₀ durch Schmelzpunkt, Farbe, Kristallform, Dichte und Gitterkonstanten (beide kristallisieren orthorhombisch). Das isolierte α -S₁₈ war frei von

Tabelle 1. Raman- und IR-Spektren von festem α -S₁₈ und S₂₀ (in cm⁻¹; Raman-Spektrometer Cary 82 mit Krypton-Laser 647.1 nm, Probentemperatur –80°C, Spalt 1.5 cm⁻¹, relative Intensitäten in Klammern; IR-Spektrometer Perkin-Elmer 325, Bereich 200–600 cm⁻¹, CsI-Preßlinge, 25°C).

α -S ₁₈			S ₂₀		
Raman		IR	Raman		IR
478 (72)	136 (43)	465 s	470.5 (41)	188 (12)	460 m, br
469 sh	131 sh	456 m	466 (100)	173 (5)	
462 (25)	99 (21)	427 m	462 sh	167 (16)	423 vw
458 (100)	85 (26)	271 m	454 (9)	136 (73)	278 m
445 (45)	80 (10)	263 vs	444 (17)	113 (4)	270 m
420 (2)	69 (>100)	253 s	428 (8)	93 (63)	260 s
276 (14)	59 (52)	224 w	416 (3)	66 (46)	252 s
257 (16)	50 (7)		411 (3)	54 (31)	
250 (18)	45 (24)		270 (26)	48 (17)	
234 (6)	36 (51)		254 sh	40 sh	
228 (45)	30 (10)		250 (24)	32 (34)	
166 (74)	20 (12)		213} (5)	29 sh	
153 (34)			207} (5)	18 (7)	

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. H.-J. Mäusle
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

β -S₁₈. Die bisher nicht bekannten Schwingungsspektren von α -S₁₈ und S₂₀, die zu deren schneller Charakterisierung und Unterscheidung von anderen Schwefelmodifikationen am besten geeignet sind, zeigt Tabelle 1. Wegen der niedrigen Molekülsymmetrie (α -S₁₈: C_{2h}; S₂₀: C₂^[4b]) beobachtet man linienreiche Spektren.

Außer den drei genannten, reinen und bei 25°C beständigen Komponenten haben wir aus S_n erstmals einen harzartigen orangegelben Anteil isoliert, der als ein Gemisch von großen Ringen S_x anzusehen ist. S_x ist bei 25°C in CS₂ extrem gut löslich, bei –78°C lösen sich etwa 4 g in 100 g CS₂. Diese verdünnte Lösung ist bei 25°C wochenlang haltbar. Reines S_x zerfällt sich hingegen bei 25°C innerhalb einer Woche in polymeren Schwefel (ca. 60%), S₈ (ca. 40%) und Spuren von S₁₂; bei –78°C tritt keine Zersetzung ein. In Benzol, Toluol, Trichlor-, Dichlor- und Dibrommethan ist S_x praktisch unlöslich. Die in CS₂ osmotisch bestimmte relative Molekülmasse entspricht 25 Atomen pro Molekül, jedoch zeigt das Raman-Spektrum, daß es sich um ein komplexes Gemisch von Homocyclen handeln muß, da im Bereich der SSS-Deformationsschwingungen (285–100 cm⁻¹) anstelle diskreter Linien ein Kontinuum beobachtet wird (infolge zahlreicher dicht benachbarter Linien), während andererseits nur wenige SS-Valenzschwingungen auftreten. Säulenchromatographie an Silicagel 60 ergab bei –40°C bei teilweiser (10%) Zersetzung von S_x zu S₈ nur eine partielle Trennung in sechs S₈-freie Fraktionen mit relativen Molekülmassen entsprechend x=23 bis 34 (Säulenlänge 120 cm, Lösungsmittel CS₂). Unter gleichen Bedingungen wurden S₆/S₁₂-Gemische praktisch quantitativ getrennt.

Diese Befunde bestätigen frühere Vermutungen^[2], daß flüssiger Schwefel außer S₈ sowohl kleinere als auch größere Ringe S_n enthält (n=6, 7, 12, 18, 20, >20); für das Vorhandensein von S₉, S₁₀ und anderen mittelgroßen Ringen (n=13–17) gibt es allerdings bisher keine Anzeichen. Die in neueren Arbeiten vertretene Ansicht^[8], daß S_n aus S₈-Ringen mit einer von der normalen (D_{4d}) abweichenden Konformation besteht, ist damit widerlegt.

Experimentelles

Darstellung von S_x: 400 g einer 3 h auf 155–159°C erhitzten und dann durch Eingießen in flüssigen Stickstoff abgeschreckten Schwefelschmelze werden bei 25°C 1 h mit 250 ml CS₂ extrahiert; der filtrierte Extrakt wird 20 h bei –78°C aufbewahrt. Vom ausgesunkenen S₈ und S₁₂ wird rasch dekantiert, nach Erwärmung auf 25°C gibt man zur Lösung das gleiche Volumen n-Pentan. Nach 10 min wird die Lösung vom ölichen S_x vorsichtig dekantiert. Durch Lösen des CS₂-haltigen S_x in 40 ml CS₂, Zugabe von 40 ml n-Pentan und Dekantieren wie zuvor wird das S_x noch fünfmal umgefäßt. Das harzartige Produkt ist dann frei von S₈, S₇ und S₆. Ausbeute: 1.2 g.

Darstellung von α -S₁₈ und S₂₀: Die 5 × 80 ml CS₂/Pentan-Gemisch, die beim Umfüllen des S_x zurückbleiben, werden in einem verschlossenen Kolben 3 d bei 25°C belassen, wobei ein zitronengelber Niederschlag ausfällt, der nach Dekantieren 30 min mit 50 ml CS₂ bei 25°C extrahiert wird. Die Lösung wird auf 5 ml eingeeignet und der nach 1 h ausgefallene Schwefel aus 40 ml CS₂ durch Eingehen auf 3 ml umkristallisiert. Nach 3 h sind 150 mg eines Gemisches aus α -S₁₈ (intensiv gelbe rhombische Tafeln) und S₂₀ (schwach gelbe prismatische Stäbchen) auskristallisiert. Zur Trennung wird ein kleiner Teil des grob zerkleinerten Gemisches in einem Scheidetrichter in eine Mischung aus 14 ml CHBr₃ und 20 ml CHCl₃ gegeben, und durch Zutropfen von weiterem CHBr₃ (ca. 0.25 ml) wird die Dichte der Mischung so eingestellt, daß S₂₀ (ρ =2.01 g·cm⁻³) auf der Lösung schwimmt und sich α -S₁₈ (ρ =2.09 g·cm⁻³) am Gefäßboden absetzt, während ein kleiner Teil S₁₈ und