

Eisschrank stehengelassen, auf gekühlter Nutsche abfiltriert und über Phosphorpentoxyd im Exsikkator im Eisschrank getrocknet. Die Substanz darf auf dem Filter nur mit gekühltem Äther gewaschen werden, da schon Methanol unter Quecksilberabscheidung zersetzt.

$[HgONSO_3]H_3O$ (329.7) Hg 60.84 Ber. N 4.24 S 9.73 Gef. Hg 60.53 N 4.21 S 9.77

Während das noch feuchte Präparat sich leicht zersetzt, scheint es nach Trocknen beständiger zu sein. Zur Aufnahme des Infrarotspektrums ließ sich die Verbindung jedoch nicht in Kaliumbromid pressen. Sie wurde deshalb mit Hilfe von Äther auf Kochsalzscheiben aufgebracht.

GÜNTER KRESZE und HANS-PETER PATZSCHKE

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, III¹⁾

Addition von Thiophenolen an Thionylaniline; ein Weg zu Alkylaryltrisulfiden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 5. Oktober 1959)

Unter milden Bedingungen werden Thiophenole an Thionylaniline unter Bildung von *N*-Arylthionamidsäurethioestern addiert; Eigenschaften und Reaktionen dieser unbeständigen Addukte werden beschrieben. Die Umsetzung mit Alkylmercaptanen führt zu Alkylaryltrisulfiden.

In der I. Mitteil.²⁾ war dargelegt worden, daß aus physikalischen Eigenschaften auf das Vorliegen einer NS-Vierelektronenverbindung in den Thionylanilinen, ArNSO, geschlossen werden kann. Diese Bindung unterscheidet sich nun in ihrem chemischen Verhalten, speziell in ihrer Additionsfähigkeit, von äußerlich analogen Systemen: in den meisten Fällen, so bei der Hydrolyse oder bei der Reaktion mit Aminen oder Hydrazinen, tritt Umsetzung unter Bildung des Amins ArNH₂ und eines Derivats der schwefeligen Säure ein³⁾. Es sind nur 2 Reaktionstypen bekannt, bei denen eine NS-Einfachbindung bei der Addition erhalten bleibt: die Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen zu Sulfinsäureaniliden⁴⁾ und die Addition an Diene⁵⁾, bei denen die Thionylaniline als Dienophile reagieren.

Wir haben versucht, bei einer einfacheren Reaktion die primären Addukte zu fassen, und dazu die Umsetzung von Thionylanilinen mit Mercaptanen bzw. Thio-

1) II. Mitteil.: G. KRESZE und U. UHLICH, Chem. Ber. **92**, 1048 [1959].

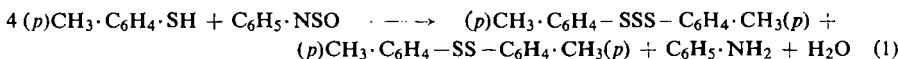
2) G. KRESZE und H. SMALLA, Chem. Ber. **92**, 1042 [1959].

3) Zusammenfassung vgl. K. C. KENNARD, Organic Chemical Bulletin (Kodak) **27**, Nr. 2 [1955].

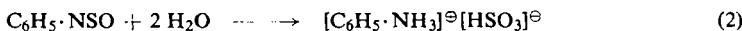
4) a) A. SONN und E. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1355 [1924]. b) A. SCHÖNBERG und Mitarbb., ebenda **66**, 237 [1933]; c) H. GILMAN und H. L. MORIS, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2399 [1926]; d) D. KLAMANN, CHR. SASS und M. ZELENKA, Chem. Ber. **92**, 1910 [1959].

5) O. WICHTERLE und J. ROCEK, C. A. **1955**, 1053.

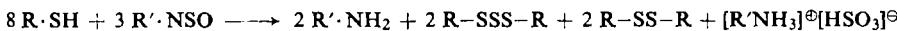
phenolen untersucht. Nach B. HOLMBERG⁶⁾ gilt für die Stöchiometrie der Reaktion von Thionylanilin mit *p*-Tolylmercaptan:



In kaltem Petroläther oder siedendem Äther ist allgemein, wie wir fanden, noch die Hydrolyse der Thionylverbindung durch das entstandene Wasser zu berücksichtigen:

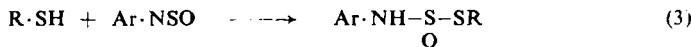


Das unbeständige Aniliniumhydrogensulfat⁷⁾ fällt aus; die Gesamtgleichung lautet also:



Nach dieser Gleichung verläuft die Reaktion von Thionylanilin, *p*-Methoxy-thionylanilin oder *n*-Butylthionylamin mit Thiophenol sowie von *p*-Nitro-thiophenol mit Thionylanilin und *p*-Nitro-thionylanilin.

Man kann annehmen, daß die gefundenen Produkte durch Weiterreaktion eines primär entstandenen *N*-Arylthionamidsäurethioesters



mit überschüssigem Mercaptan gebildet worden sind. Ist die Basizität des N-Atoms in diesem Addukt nur gering (wie bei Ar = (*p*NO₂·C₆H₄)) und ebenso die Acidität des Mercaptans, so gelingt es, die Primärprodukte nach Gl. (3) zu fassen: sie entstehen in exothermer Reaktion beim langsamen Zutropfen von Thiophenol oder *p*-Methoxy-thiophenol im Unterschuß zu einer stark gekühlten Lösung von *p*-Nitro-thionylanilin. Sehr unbeständige Addukte werden auch mit Äthylmercaptan und *p*-Nitro-thionylanilin bzw. aus Thionylanilin und *p*-Methoxy-thiophenol erhalten. Die Addukte kristallisieren aus der absolut ätherischen Lösung bei -20° oder werden aus Acetonlösung durch Zugabe von Äther/Petroläther ausgefällt; die Ausbeuten bei der erstgenannten Reaktion betragen bei Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluß und Aufarbeitung der Mutterlaugen 90—95%.

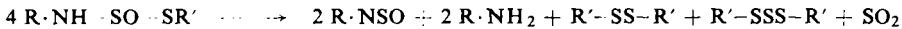
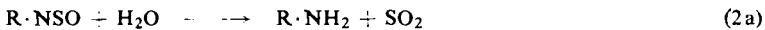
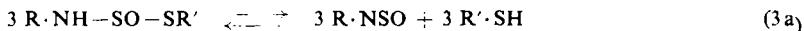
Die Addukte bilden farblose bis gelbe Kristalle, die unter Zersetzung schmelzen. Sie zerfallen in kurzer Zeit im festen Zustand, in Lösung und beim Pressen in KBr unter SO₂-Entwicklung. Die Elementaranalysen der beiden stabileren Verbindungen stimmen gut für das 1:1-Addukt; das kryoskopisch (in Nitrobenzol, E_g = 9.1 Grad/Mol) bestimmte Molekulargewicht von *N*-[*p*-Nitro-phenyl]-thionamidsäure-phenylthioester, 355, liegt wegen der Rückspaltung (s. u.) höher als das berechnete (294). Der Ester ist in Chloroform und Aceton gut, in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Xylol etwas löslich und in Petroläther fast unlöslich; der entsprechende *S-p*-Methoxy-phenylester löst sich etwas besser.

Das IR-Spektrum der Verbindung in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff entspricht dem einer Mischung von *p*-Nitro-thionylanilin und Thiophenol, auch das UV-

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 226 [1910].

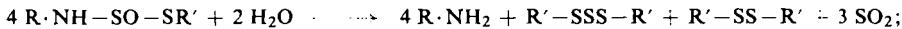
⁷⁾ A. E. HILL, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2598 [1931].

Spektrum in Dioxan spricht für eine — zumindest partielle — Rückspaltung. Wir haben die Stöchiometrie dieser Spaltung sowie der Reaktionen der Thionamidsäurethioester mit Verbindungen vom Typ H—X durch Produktanalysen untersucht. Die Ester stehen danach in Lösung im Gleichgewicht mit ihren Ausgangsstoffen; das in Freiheit gesetzte Mercaptan wirkt jedoch mehr oder weniger rasch auf noch vorhandenen Ester ein, so daß sich für die Gesamtreaktion folgendes Schema ergibt.

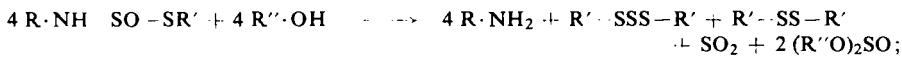


Die bei der Zersetzung der *N*-[*p*-Nitro-phenyl]-thionamidsäure-phenylthioester in Chloroform (6 Std. unter Rückfluß) gefundenen Mengen an *p*-Nitro-thionylanilin, *p*-Nitro-anilin, Di- und Trisulfid sowie SO₂ bestätigen dieses Reaktionsschema.

Analoge Reaktionen spielen auch bei den Versuchen zur Umsetzung der Thionamidsäurethioester mit anderen HX-Komponenten eine Rolle. So folgt aus der Produktanalyse für die Hydrolyse (1 Stde. Erhitzen auf dem Wasserbad) die Gleichung

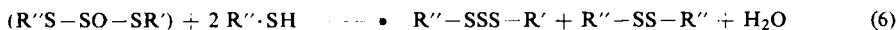


und für die Alkoholyse (Stehenlassen mit NaOCH₃ in Methanol bzw. mit absol. Äthanol)



dabei scheint es uns wahrscheinlich, daß primär eine Rückspaltung des Esters zum Gemisch aus Mercaptan und Thionylamin eintritt, das dann mit dem Reagenz die genannten Produkte liefert. Die Bildung von Dimethylsulfit aus Thionylanilin und Methanol ist kürzlich⁸⁾ beobachtet worden; wir isolierten bei der Äthanolyse des *N*-[*p*-Nitro-phenyl]-thionamidsäure-phenylthioesters 73% an Diäthylsulfit. Eine Spaltung des Esters wurde auch in Essigsäurelösung beobachtet.

Die Bildung eines äquimolaren Gemisches von Di- und Trisulfid nach den Reaktionen (1) oder (4) ist bemerkenswert. Sie kann nur durch eine Redoxreaktion zwischen einem Thionyllderivat und 2 Moll. Mercaptan erklärt werden, am wahrscheinlichsten durch die Reaktionsfolge:



Eine Möglichkeit zur Prüfung dieser Folge ergibt sich, falls man einen Thionamidsäurethioester mit einem Mercaptan umsetzt, bei dem R'' ≠ R' ist: Neben dem symmetrischen Disulfid sollten hier unsymmetrische Trisulfide isoliert werden können. Asymmetrische Dialkyltrisulfide sind zum ersten Mal vor kurzem von H. BÖHME und

⁸⁾ Vgl. W. T. SMITH, D. TRIMMEL und L. D. GRINNINGER, J. org. Chemistry 24, 664 [1959].

G. VAN HAM⁹⁾ aus Alkyldischwefelchloriden und Alkylmercaptanen dargestellt worden, die Verbindungen sind relativ instabil. Aliphatisch-aromatische Trisulfide waren bisher nicht bekannt. Wir fanden, daß aus dem *N*-[*p*-Nitro-phenyl]-thionamidsäure-phenylthioester und Äthylmercaptan in Aceton in exothermer Reaktion Äthylphenyl-trisulfid entsteht, das durch Chromatographie und anschließende Destillation i. Hochvak. in 46% Ausbeute isoliert werden konnte. Die Verbindung verändert sich langsam schon beim Stehenlassen bei normaler Temperatur, schneller beim Erhitzen¹⁰⁾. Für ihre Struktur spricht außer der Analyse auch das Raman-Spektrum: ein großer Teil der beobachteten Linien sind auf die C₆H₅S- und C₂H₅S-Gruppierung zurückzuführen; es treten jedoch – im Vergleich zu dem Spektrum des Diäthyltrisulfids und Diphenyldisulfids – eine Anzahl neuer Linien auf, andere, dort beobachtete, fehlen. Im Bereich der ν(S–S) finden wir zwei Linien: 481/cm(2) und 518/cm (5). Die Abweichung von der Regelmäßigkeit, die FEHÉR¹⁰⁾ gefunden hatte: Di- und Trisulfane nur *eine* Linie über bzw. unter 500/cm, Tetrasulfane *zwei* und Pentasulfane *drei* Linien unter 500/cm – kann entweder durch Bildung von Disulfidverunreinigungen während der Belichtung oder – wahrscheinlicher – durch die niedrigere Symmetrie des asymmetrischen Trisulfids (2 verschiedene R–SS-Gruppierungen im Molekül) erklärt werden. Zur Darstellung des Äthylphenyltrisulfids ist eine Isolierung des Thionamidsäurethioesters nicht erforderlich, es konnte im „Eintopfverfahren“ durch Reaktion von Thionylanilin mit Thiophenol in Äther bei –15° (Bildung des instabilen Esters in Lösung) und Zugabe von überschüssigem Äthylmercaptan in Aceton in 24-proz. Ausbeute isoliert werden.

Daß als Zwischenprodukt nach (5) die Thionylverbindung R''S–SO–SR' entsteht, die als Oxydationsmittel wirkt, konnte schließlich auch durch Darstellung des Äthylphenyltrisulfids auf einem anderen Wege bewiesen werden: aus Chlorsulfinsäure-ester wurde nach G. ZINNER¹¹⁾ mit Äthylmercaptan der Diäthylester der thio-schwefeligen Säure hergestellt,



der mit Thiophenol unter intermediärer Bildung der gleichen Thionylverbindung wie bei (5) in das asymmetrische Trisulfid überging:



Da hierbei keine leichtflüchtigen aliphatischen Disulfide, sondern nur Diphenyl-disulfid entsteht, ist die Isolierung des reinen Trisulfids durch Destillation einfacher; es wurde in 64-proz. Ausbeute erhalten. Dieses Verfahren scheint allgemein zur präparativen Darstellung der unsymmetrischen Trisulfide geeignet. Aus *N*-[*p*-Nitro-phenyl]-thionamidsäure-phenylthioester bzw. der *p*-Methoxyverbindung wurden nach der ersten Methode noch dargestellt: n-Propyl-phenyl- (39%), n-Butyl-phenyl- (52%) und Äthyl-[*p*-methoxy-phenyl]-trisulfid (3%). Wegen der höheren Siedetemperatur bei

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 617, 62 [1958].

¹⁰⁾ Vgl. das Verhalten von Diäthyltrisulfid: F. FEHÉR, G. KRAUSE und K. VOGELBRUCH, Chem. Ber. 90, 1570 [1957].

¹¹⁾ Angew. Chem. 69, 508 [1957].

der Hochvakuumdestillation waren, besonders im letzten Fall, die Ausbeuten gering; die Verbindungen konnten nicht ganz frei von Zersetzungprodukten erhalten werden.

Die Isolierung von *N*-Arylthionamidsäurethioester zeigt, daß auch eine einfache HX-Addition an die NS-Vierelektronenbindung prinzipiell möglich ist. Die leichte Spaltung der N—S-Einfachbindung in den Addukten sowie die Rückspaltung der Ester in die Ausgangsstoffe verhindert in den meisten Fällen die Durchführung gerichteter Reaktionen mit diesen Verbindungen, die Umsetzung mit Mercaptanen kann zur Darstellung von Alkylaryltrisulfiden benutzt werden.

Wir danken dem FONDS DER CHEMIE für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-(p-Nitro-phenyl)-thionamidsäure-phenylthioester: 18.5 g *p-Nitro-thionylanilin* werden in einem Vierhalskolben in 40 ccm vorher über Kaliumcarbonat getrocknetem Aceton gelöst. Der Kolben wird mit Eiswasser gekühlt (Innentemperatur während der Reaktion < 5°), durch die Lösung wird ein trockener Stickstoffstrom geleitet. Unter ständigem Rühren wird innerhalb 1/4 Stde. aus einem Tropftrichter eine Lösung von 11.0 g *Thiophenol* in 20 ccm wasserfreiem Diäthyläther langsam zugegeben. Nach einer weiteren Viertelstunde werden 2/3 des Lösungsmittels abgezogen, der Rest der Reaktionslösung mit einer Mischung von 25 ccm Diäthyläther und 75 ccm Petroläther (Sdp. 50—80°) versetzt und mit Eis/Kochsalz gekühlt. Der langsam auskristallisierende Niederschlag wird unter Stickstoff abgesaugt und mit wenig kaltem trockenem Diäthyläther gewaschen. Zum Umkristallisieren wird bei 25° in wenig trockenem Aceton gelöst, bis zur beginnenden Fällung mit einem Petroläther/Diäthyläther-Gemisch versetzt und auf —20° im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Umkristallisieren hat ebenso wie auch das Absaugen des Niederschlags wieder unter Stickstoffatmosphäre zu erfolgen. Farblose, schön ausgebildete Kristalle von Schmp. 93° (Zers.), Ausb. 26.5 g (90 % d. Th.).

C₁₂H₁₀N₂O₃S₂ (294.3) Ber. C 48.96 H 3.43 N 9.52 S 21.78
Gef. C 49.08 H 3.30 N 9.60 S 21.82

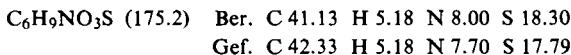
N-(p-Nitro-phenyl)-thionamidsäure-[p-methoxy-phenyl]-thioester: Die Darstellung erfolgte, wie vorstehend beschrieben, aus 9.2 g *p-Nitro-thionylanilin* in 250 ccm trockenem Äther durch Zutropfen von 7 g *p-Methoxy-thiophenol* in 25 ccm Äther. Beim Abkühlen der Reaktionslösung auf —15° fiel der Ester kristallin aus. Gelbe Kristalle aus Aceton mit Äther/Petroläther, Schmp. 105° (Zers.), Ausb. 14.5 g (90 % d. Th.).

C₁₃H₁₂N₂O₄S₂ (324.4) Ber. C 48.14 H 3.73 N 8.63 S 19.76
Gef. C 48.07 H 3.84 N 9.06 S 19.65

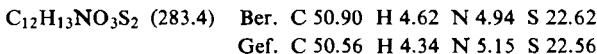
Analog wurden aus 5.6 g *Thionylanilin* und 5.6 g *p-Methoxy-thiophenol* 9.0 g Ester (Schmp. ca. 30°) erhalten (81 % d. Th.). Die Verbindung zersetzte sich in kurzer Zeit bei Raumtemperatur unter Gelbfärbung und SO₂-Entwicklung, ebenso wie das kristalline Produkt aus *p-Nitro-thionylanilin* und Äthylmercaptan, bei dessen Rückspaltung im Exsikkator die rote Form des *p-Nitro-thionylanilins*¹²⁾ entstand. Bei der Reaktion von 11 g Thiophenol mit 6 g *Thionylanilin* in Petroläther bei —30 bis —40° entsteht ein Salzgemisch (4.5 g Ausb.), das zum

¹²⁾ Von K. A. JENSEN und N. HOFMAN BANG (Liebigs Ann. Chem. **548**, 95 [1941]) als Hydrat angesprochen.

großen Teil aus „*Aniliniumhydrogensulfit*“ besteht, dessen hoher Zersetzungsdruk⁷⁾ eine Reindarstellung verhindert.



Bei einem Ansatz wurde neben diesem Salz durch Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol eine Verbindung vom Schmp. 185° isoliert, die wir der Analyse und dem IR-Spektrum nach für das *Anilinsalz der S-Phenyl-thioschwefelsäure*, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]^{\oplus} [\text{C}_6\text{H}_5\text{SSO}_3]^-$, halten:



Produktanalyse bei der Spaltung und den Umsetzungen des N-[p-Nitro-phenyl]-thionamidsäure-phenylthioesters

a) Während der Reaktionen wurde durch die Lösung ein langsamer N_2 -Strom geleitet, der das entstandene SO_2 mit sich führte. Das SO_2 wurde in einer Waschflasche mit $\text{BaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung aufgefangen und als BaSO_4 ausgewogen.

b) Aus dem Reaktionsprodukt wurden die Sulfide — gegebenenfalls nach Abdestillieren des Lösungsmittels — mit Petroläther ausgeschüttelt. Unlöslich blieb *p*-Nitro-anilin, das als *p*-Toluolsulfonylverbindung bestimmt wurde. Bei Gegenwart von — ebenfalls in Petroläther schwerlöslichem — *p*-Nitro-thionylanilin wurde das Anilin aus der ätherischen Lösung beider Produkte mit Phenylisocyanat abgetrennt. Das Thionylanilin reagiert mit dem Reagenz unter diesen Bedingungen nicht; es wurde nach Hydrolyse ebenfalls als Anilin bestimmt.

c) Das in Petroläther lösliche Gemisch von Diphenyldi- und -trisulfid wurde als Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels ausgewogen und eine angenäherte Trennung durch Kristallisation des Disulfides von dem ölichen Trisulfid bei 0° erreicht.

Ergebnisse (Mengen in g)

	Spaltung (6stdg. Kochen in Chloroform)		Hydrolyse (1 Stde. in siedendem Wasser)		Äthanolyse (mehrere Tage Stehen- lassen bei Gegenwart von NaOCH_3)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
<i>p</i> -Nitro-anilin	4.7	4.1	2.85	2.6	2.85	2.4
<i>p</i> -Nitro-thionyl- anilin	3.5	3.9	—	—	—	—
Diphenyldi- und -trisulfid	(2.8+3.2)	5.6	(1.1+1.3)	2.0	(1.1+1.3)	2.6
SO_2	0.8	0.7	1.0	0.9	0.3	0.5*)

*) z. T. durch Verseifung des Dimethylsulfits bei der Aufarbeitung entstanden. Bei der Äthanolyse ohne Basenzusatz wurde das Diäthylsulfit, Sdp.₂₀ 61–62°, durch fraktionierte Destillation der Reaktionslösung in einer Ausb. von 73% d. Th. rein isoliert und durch das IR-Spektrum identifiziert.

Darstellung der Alkylaryltrisulfide

Allgemeines Verfahren: $1/20$ Mol *N-[p*-Nitro-phenyl]-thionamidsäure-thioester wird in 30 ccm trockenem Aceton gelöst. Es werden dann in Stickstoffatmosphäre und gutem Rühren $3/20$ Mol Mercaptan in 20 ccm Aceton tropfenweise zugegeben. Die Reaktion ist exotherm, es wird mit Wasser gekühlt. Nach 4 Std. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Nach Versetzen mit 50 ccm Petroläther (Sdp. 50–80°) wird das ausgefallene *p*-Nitro-anilin abgesaugt

und mit etwas Petroläther ausgewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird die Lösung durch eine Al_2O_3 -Säule filtriert, das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum unter Erhitzen auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand sorgfältig mehrmals i. Hochvak. fraktioniert (beheizte 8-cm-Stechkolonne, etwa 20° unter der Siedetemperatur). Nach diesem Verfahren wurden dargestellt:

Äthyl-phenyl-trisulfid: Sdp._{0.01} 67—69°, Ausb. 9.4 g (46.5 % d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_3$ (202.3) Ber. C 47.48 H 4.98 S 47.53 Gef. C 47.47 H 5.04 S 47.68

Beim Aufbewahren der Substanz veränderten sich die Schwefelwerte; S-Gehalte bei Proben, die längere Zeit gestanden hatten: 43.67; 49.17; 46.22.

n-Butyl-phenyl-trisulfid: Sdp._{0.02} 80—85°, Ausb. 11 g (52 % d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_3$ (230.3) Ber. C 52.13 H 6.12 S 41.75 Gef. C 51.00 H 7.59 S 40.22

*Äthyl-[*p*-methoxy-phenyl]-trisulfid*: Sdp._{0.8} 120°, Ausb. 0.5 g (3 % d. Th.).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OS}_3$ (232.4) Ber. C 46.52 H 5.21 S 41.39 Gef. C 45.97 H 6.18 S 42.14

n-Propyl-phenyl-trisulfid, Sdp._{0.03} 74—77°, konnte in 8.4 g Ausb. (39 % d. Th.) nur sehr unrein (S ber. 44.8, gef. 39.57) erhalten werden.

Das *Äthyl-phenyl-trisulfid* wurde auch auf folgendem Wege dargestellt:

7.8 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{SO}-\text{SC}_2\text{H}_5$ wurden in 30 ccm trockenem Aceton gelöst und mit 15.3 ccm Thiophenol in 20 ccm Aceton unter Eiskühlung und in Stickstoffatmosphäre gemischt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde 15 Min. unter Rückfluß erhitzt und danach das Lösungsmittel abgezogen. Durch fraktionierte Destillation i. Hochvak. wurde mit Hilfe einer kleinen heizbaren Stechkolonne das asymmetrische Trisulfid vom Diphenyldisulfid abgetrennt, Sdp._{0.01} 67—69°, Ausb. 6 g (64 % d. Th.).

Raman-Spektrum des Äthylphenyltrisulfids: 300 (1); 360 (1); 412 (2); 482 (2); 518 (5); 616 (3); 636 (4); 662 (2); 691 (3); 740 (0); 760 (1); 805 (1); 837 (0); 900 (2); 941 (2); 968 (1); 998 (10); 1022 (6); 1076 (8); 1110 (2); 1156 (4); 1180 (1); 1255 (1); 1270 (1); 1330 (2); 1355 (1); 1382 (0); 1418 (1); 1448 (1); 1455 (1); 1481 (1); 1523 (1); 1579 (10); 2870 (5); 2928 (7); 2962 (4); 3052 (10).

— — —