

[3.3]Metacyclophane mit *anti*-Konformation

Jörg Breitenbach^a, Ralf Hoss^a, Martin Nieger^b, Kari Rissanen^c und Fritz Vögtle*^a

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1, F.R.G.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1, F.R.G.

Department of Chemistry, University of Jyväskylä^c,
Kyllinkinkatu 1–3, SF-40100 Jyväskylä, Finnland

Eingegangen am 23. August 1991

Key Words: Cyclophane / [3.3]Metacyclophane, conformation of

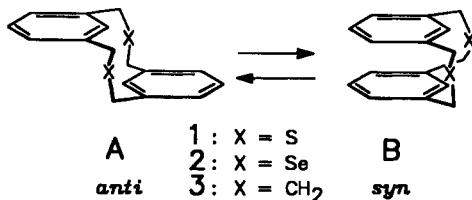
[3.3]Metacyclophanes with *anti* Conformation

The [3.3]metacyclophanes **5** and **9** with prevailing *anti* conformation were prepared by using different cyclisation tech-

niques. ¹H-NMR studies and X-ray structure analyses of both phanes **5** and **9** prove their unprecedented conformations.

Konformations-Untersuchungen zur Struktur von [3.3]-Metacyclophanen mittels Röntgenstrukturanalyse, Kernresonanzspektroskopie und Berechnungen zeigten bislang, daß die *anti*-Konformation A als energetisch ungünstigere Konformation angesehen werden muß^[1]. Das unsubstituierte Dithia[3.3]metacyclophane liegt im Kristall ausschließlich in der *syn*-Form vor^[2].

Schema 1. *syn*- und *anti*-Gleichgewicht bei [3.3]Metacyclophanen



Allgemein ist die bevorzugte Konformation der [m,n]Metacyclophane (vgl. **1**, **2**) von der Länge der Brücken und dem Substitutionsmuster abhängig^[3]. An der Peripherie befindliche Substituenten schienen bisher keinen nennenswerten Einfluß auf das konformative Gleichgewicht in [3.3](1,3)-Phanen zu haben^[4].

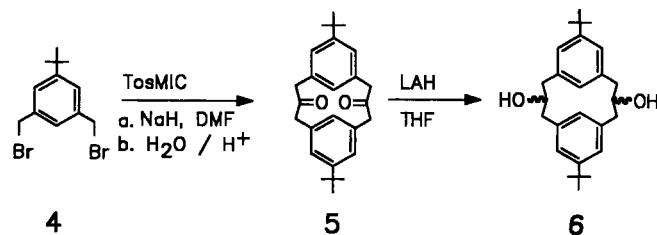
Da durch Extrusion des Schwefels der Dithia[3.3]metacyclophane (**1**) die carbocyclischen [2.2]Cyclophane zugänglich sind, sind sie wichtige Zwischenstufen^[5]. Die bevorzugte Konformation der Seleno[3.3]metacyclophane (**2**) ist gleichfalls *syn*^[6].

Wir konnten nun zwei Vertreter dieser [3.3]Metacyclophane mit bevorzugter *anti*-Konformation darstellen und charakterisieren^[7]: das carbocyclische [3.3]Phan **5** und das Dithiaphan **9**. Bei der Reduktion der Carbonylfunktionen von **5** zum Dialkohol **6** geht die bevorzugte Konformation von *anti* (**5**) in *syn* (**6**) über.

Darstellung

Die Darstellung von **5** gelang ausgehend von der Bis(brommethyl)-Verbindung **4** mit TosMIC (DMF und Na-

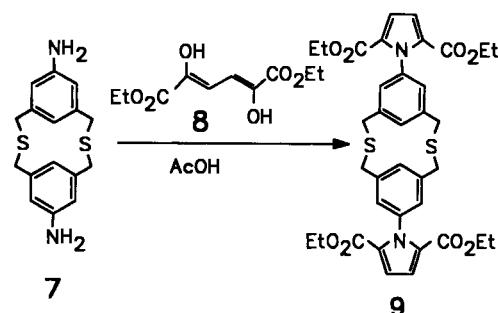
triumhydrid als Base)^[8]. Die Lösungsmittelmenge konnte im Vergleich zu den in der Literatur mit Phasentransferkatalysator unter Verdünnungsbedingungen beschriebenen Methoden^[9] stark verringert werden.



Die Umsetzung äquimolarer Mengen 1,3-Bis(brommethyl)-5-*tert*-butylbenzol (**4**) und TosMIC (Toluol-4-sulfonylmethylisocyanid) in DMF unter Verwendung eines Überschusses an Natriumhydrid, das als Suspension bei Raumtemperatur zu der Lösung der Reaktanden getropft wird, führte mit 20% Ausbeute zum Carbocyclus **5**.

Von Interesse war die Reaktivität der Carbonylfunktionen des neuen Cyclophans **5**. Bislang wurden an vergleichbaren Ketonen lediglich die Umsetzung mit Methylolithium^[10] und die Reduktion nach Wolff-Kishner^[11] beschrieben. Mit LiAlH₄ konnte **5** zum Alkohol **6** reduziert werden.

Die Darstellung des Dipyrrolyl-substituierten [3.3]Dithiaphans **9** gelang durch Umsetzung des Diamino[3.3]metacyclophans **7**^[12] mit 2,5-Dihydroxymuconsäure-di-



ethylester (**8**)^[13]. Durch verbesserte Aufarbeitung^[14] konnte die Ausbeute an **7** von 28 auf 43% gesteigert werden.

Röntgenstruktur

Röntgenstrukturanalysen von **5** und **9** beweisen die *anti*-Konformation im Kristall (Abb. 1). Die raumbeanspruchenden extraannularen Substituenten dürfen in beiden Fällen die Einnahme dieser Konformation im Kristallgitter beeinflussen, da sie sich in der *syn*-Konformation räumlich stören können. Auffällig ist zudem die gleichartige Ausrichtung der Carbonylgruppen der Verbindung **5**.

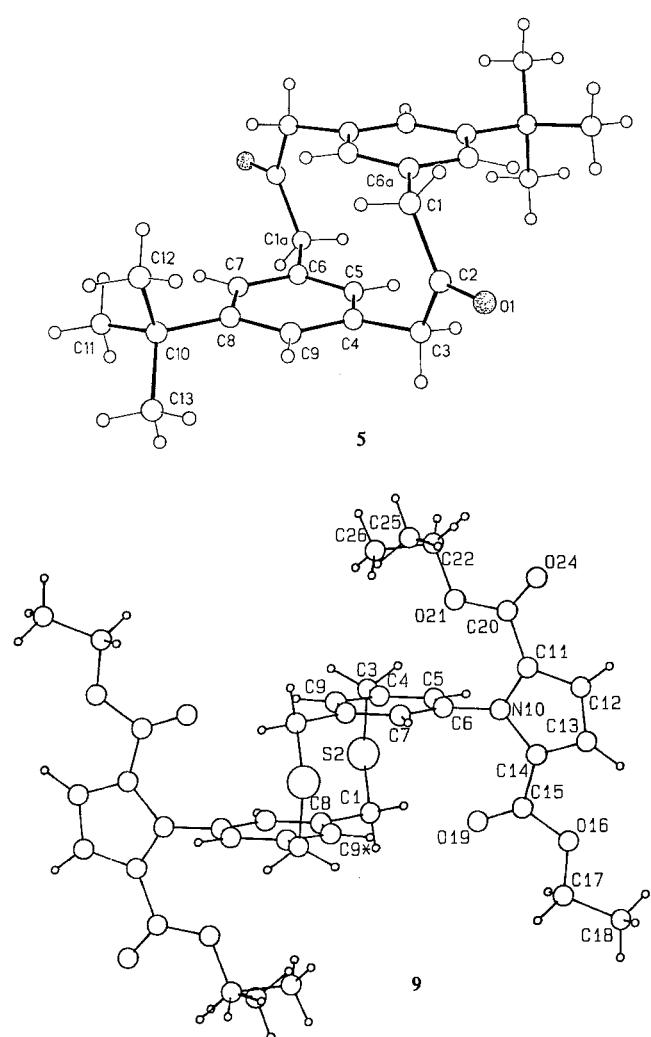


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Moleküle **5** und **9** mit Bezeichnung der Atome

Die Röntgenstruktur von **9** zeigt neben der *anti*-Konformation die nahezu orthogonale Anordnung des Pyrrol-Systems zum Benzolring. Die Desorientierung der Ethylgruppen ist auf zwei verschiedene Ausrichtungen der gleichen Methylgruppen (C25 und C26) zurückzuführen. Die Belegungsrate beträgt für C25 0.65, für C26 0.35. Chemisch repräsentieren sie lediglich eine Methylgruppe.

J. Breitenbach, R. Hoss, M. Nieger, K. Rissanen, F. Vögtle

¹H-NMR Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren der [3.3]Cyclophane **5** und **9** sind stark hochfeldverschobene intraannulare Protonen (H_i) bei $\delta = 5.53$ (**5**) bzw. 6.52 (**9**) zu erkennen: Auch in Lösung liegt daher nicht die *syn*-, sondern überwiegend die *anti*-Konformation vor, in welcher die intraannularen Protonen (H_i) abgeschirmt und ihre Signale zu hohem Feld verschoben werden. Dieser Sachverhalt wurde bislang nur bei den [2.2]Metacyclophanen beobachtet^[15].

Bei der Reduktion zum Dialkohol **6** legt das ¹H-NMR-Spektrum den Übergang zur *syn*-Konformation in **6** nahe, da das Signal des intraannularen Protons H_i nun bei $\delta = 7.8$ erscheint. Die Umwandlung des Carbonyl-C-Atoms von sp^2 zu sp^3 durch die Reduktion zum Alkohol **6** dürfte den Übergang der *anti*- in die *syn*-Konformation beeinflussen. Die Reduktion führt zu einem Gemisch der Diastereomere (1:1).

Aus der Untersuchung kann allgemein gefolgert werden, daß die *syn*-Konformation bei [3.3]Phanen durch voluminöse Substituenten an der Peripherie der Aromatenringe gegenüber der *anti*-Konformation destabilisiert wird.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WH 200 (200 MHz). — ¹³C-NMR: WH-90 (20.64 MHz). — Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. — MS: MS-30 und MS-50 A.E.I. — Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). — Säulenchromatographie: Kieselgel (63–100 µm) (Merck). — IR: Bruker IFS 113.

6,15-Di-tert-butyl/[3.3]metacyclophan-2,11-dion (**5**): TosMIC (3.90 g, 0.02 mol) und 6.40 g (0.02 mol) Dibromid **4** werden unter Argon in Dimethylformamid (DMF) gelöst, das über Molekülsieb (4 Å) getrocknet wurde. Hierzu tropft man unter starkem Rühren während 1 h eine Suspension von 1.80 g (0.06 mol) Natriumhydrid in DMF. Man läßt 5 h bei Raumtemp. röhren, hydrolysiert überschüssiges NaH mit 100 g Eis, extrahiert mit 3 × 50 ml Dichlormethan und engt schließlich nach Trocknen mit MgSO₄ auf ca. 20 ml Lösungsmittelvolumen ein. Nachfolgend hydrolysiert man mit 20 ml konz. Salzsäure, wobei die Hydrolysezeit von 15 min nicht überschritten werden sollte. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird zunächst mit Dichlormethan/Methanol (20:1, v/v) an Kieselgel eluiert; Ausb. 0.75 g (20%), Schmp. 176–179 °C. — MS (70 eV): $m/z = 376.2400$ [M^+], ber. 376.2402. — ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.34$ (s, 18H, CH_3), 3.50 (s, 8H, CH_2), 5.53 (s, 2H, H_{arom} , H_i), 7.17 (s, 4H, H_{arom}). — ¹³C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 31.37$, 34.68, 50.27, 125.43, 132.54, 133.39, 152.23, 207.35. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1705$ ($C=O$) cm^{-1} .

$C_{26}H_{32}O_2$ (376.5) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 82.43 H 8.58

6,15-Di-tert-butyl/[3.3]metacyclophan-2,11-diol (**6**): Eine Lösung von 100 mg (0.26 mmol) **5** in 10 ml absol. THF wird unter Eiskühlung langsam zu einer Suspension von 100 mg (2.63 mmol) LiAlH₄ in 20 ml absol. THF getropft. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man hydrolysiert durch Zugabe von 50 ml Wasser und filtriert von unlöslichem Rückstand ab. Die wäßrige THF-Phase wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (10:1, v/v) als Eluent; Ausb. 93 mg (95%), Schmp. 173–176 °C. — MS (70 eV): $m/z = 380.2723$ [M^+], ber. 380.2715. — ¹H-NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 1.03$ (s, 18H, CH_3), 2.55

(m, 4 H, CH₂), 2.89 (m, 4 H, CH₂), 3.69 (m, 2 H, CH), 4.20 (m, 2 H, CH), 4.82 (s, br, 2 H, OH), 4.93 (s, br, 2 H, OH), 6.58 (s, 4 H, H_{arom}), 6.71 (s, 2 H, H_{arom}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.04, 33.94, 44.99, 67.70, 123.38, 135.11, 135.52, 149.67.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **5** (oben) und **9** (unten). Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. Koordinaten und Koeffizienten U_{iso} (\AA^2) der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit von **9** mit den Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern. Die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren wurden nach der allgemeinen Formel $U_{iso} = [U(11) \times U(22) \times U(33)]^{1/3}$ berechnet

	x	y	z	U(eq)
O(1)	-976(4)	9442(2)	1854(2)	102(1)
C(1)	-2506(4)	7179(3)	1548(2)	58(1)
C(2)	-673(4)	8183(2)	1448(2)	54(1)
C(3)	1532(4)	7663(2)	812(3)	61(1)
C(4)	2055(3)	5938(2)	849(2)	46(1)
C(5)	2292(3)	5212(2)	-338(2)	46(1)
C(6)	2525(3)	3614(2)	-287(2)	44(1)
C(7)	2646(3)	2743(2)	949(2)	46(1)
C(8)	2507(3)	3432(2)	2154(2)	44(1)
C(9)	2183(3)	5041(2)	2072(2)	47(1)
C(10)	2609(4)	2480(3)	3533(2)	54(1)
C(11)	3358(6)	807(3)	3384(3)	91(1)
C(12)	388(5)	2483(4)	4405(3)	106(1)
C(13)	4056(6)	3196(4)	4271(3)	100(2)
				U(iso)
S(2)	0.20689(6)	0.97593(6)	0.15193(8)	0.0509
O(16)	0.2088(2)	1.5513(2)	-0.0277(2)	0.0505
O(19)	0.2909(2)	1.3359(2)	-0.0320(2)	0.0526
O(21)	0.7692(2)	1.2926(2)	0.4769(2)	0.0573
O(24)	0.7968(2)	1.4948(2)	0.5696(2)	0.0720
C(1)	0.2163(2)	1.0331(2)	-0.0284(3)	0.0448
C(3)	0.3696(3)	0.9994(3)	0.2971(3)	0.0559
C(4)	0.4707(2)	1.0651(2)	0.2482(2)	0.0395
C(5)	0.4502(2)	1.1998(2)	0.2707(2)	0.0381
C(6)	0.5412(2)	1.2573(2)	0.2178(2)	0.0340
C(7)	0.6493(2)	1.1852(2)	0.1398(2)	0.0354
C(8)	0.6704(2)	1.0507(2)	0.1171(2)	0.0361
C(9)	0.5825(2)	0.9918(2)	0.1745(2)	0.0393
C(11)	0.6090(2)	1.4680(2)	0.3528(2)	0.0410
C(12)	0.5554(3)	1.5974(2)	0.3333(3)	0.0475
C(13)	0.4339(3)	1.6070(2)	0.2105(3)	0.0460
C(14)	0.4143(2)	1.4828(2)	0.1549(2)	0.0380
C(15)	0.3014(2)	1.4446(2)	0.0241(3)	0.0405
C(17)	0.0879(2)	1.5342(2)	-0.1583(3)	0.0492
C(18)	-0.0057(3)	1.6669(3)	-0.1757(4)	0.0650
C(20)	0.7335(3)	1.4208(2)	0.4763(3)	0.0495
C(22)	0.8911(4)	1.2415(3)	0.6001(4)	0.0729
C(25)*	1.0339(6)	1.2205(6)	0.5609(7)	0.087(1)
C(26)*	0.970(1)	1.121(1)	0.528(1)	0.096(3)
N(10)	0.5215(2)	1.3970(2)	0.2421(2)	0.0368

*: Besetzung 0.35 und isotrop verfeinert. — #: Besetzung 0.65 und isotrop verfeinert.

6,15-Bis[2,5-bis(ethoxycarbonyl)-1-pyrrolyl]-2,11-dithia[3.3]-metacyclophan (9**):** 0.10 g (0.3 mol) 6,15-Diamino-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (**7**) und 0.15 g (0.7 mol) 2,5-Dihydroxymocon-säure-diethylester (**8**) werden in 50 ml entgaster Essigsäure 15 min unter Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wird abdestilliert und das Rohprodukt an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton (80:1, v/v) eluiert. Anschließend wird aus Ethanol umkristallisiert: Ausb. 0.18 g (78%) **9**, Schmp. 182–184°C. — MS (70 eV): *m/z* = 690.2074 [M⁺], ber. 690.2074. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (t, 12 H, CH₃), 3.68 (s, 8 H, CH₂), 4.13 (q, 8 H, H_{arom}, H_i), 6.52 (s, br, 2 H, H_{arom}, H_j), 7.00 (s, 4 H, H_{pyrro}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.31, 34.73, 60.49, 116.56, 126.98, 129.37, 134.23, 137.01, 139.86, 159.86.

C₃₆H₃₈N₂O₈S₂ (690.8) Ber. C 62.59 H 5.54 N 4.06
Gef. C 62.58 H 5.64 N 4.15

Röntgenkristallstrukturanalyse von **5**^[16]: Die Züchtung des Kristalls erfolgte durch Unterschichtung von Methanol mit einer Lösung von **5** in Trichlormethan.

Kristalldaten für **5**: Formel C₂₆H₃₂O₂, Molmasse 376.5 gmol⁻¹, Kristallgröße 0.40 × 0.50 × 0.60 mm, Kristallfarbe farblos, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P\bar{1}, *a* = 6.465(1), *b* = 8.680(1), *c* = 10.005(2) Å, α = 83.08(1), β = 78.45(1), γ = 85.47(1) $^\circ$, *V* = 545.2(2) Å³, *Z* = 1, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ = 0.070 mm⁻¹, *d*_{ber} = 1.147 g cm⁻³, *F*(000) = 204, Siemens-R3m/V-Diffraktometer, Meßmethode ω -Scans, Scanbreite (in $^\circ$) 1.20, 2Θ_{max} = 50 $^\circ$ (*h*: -7 → +7, *k*: -10 → 10, *l*: 0 → 11), Raumtemperatur, Mo- K_α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), gemessene Reflexe 2043, unabhängige Reflexe 1924, beobachtete Reflexe 1533 [*F* > 3σ(*F*)], 127 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (full-matrix least-squares), H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Reiter-Model verfeinert, *R* = 0.057, *R*_w = 0.064 [*w*⁻¹ = $\sigma^2(F) + 0.0007 F^2$], Restelektronendichte 0.18 eÅ⁻³.

Röntgenkristallstrukturanalyse von **9**^[16]: Die Züchtung des Kristalls erfolgte durch Dampfdiffusion von Petrolether (40–60°C) in eine Lösung von **9** in Dioxan.

Kristalldaten für **9**: Formel C₃₆H₃₈N₂O₈S₂, Molmasse 690.8 gmol⁻¹, Kristallgröße 0.20 × 0.30 × 0.24 mm, Kristallfarbe farblos, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P\bar{1}, *a* = 9.630(1), *b* = 10.707(1), *c* = 8.775(1) Å, α = 99.73 (1), β = 103.61(1), γ = 75.61(1) $^\circ$, *V* = 847.0(2) Å³, *Z* = 1, *d*_{ber} = 1.354 g cm⁻³, *F*(000) = 362, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßmethode $\omega/2\Theta$ -Scans, Scanbreite (in $^\circ$) 0.50 + 0.34 tan Θ, 2Θ_{max} = 50 $^\circ$ (*h*: -1 → 11, *k*: -12 → 12, *l*: -10 → 10), Raumtemperatur, Mo- K_α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), Extinktionskorrektur, gemessene Reflexe 3359, unabhängige Reflexe 2975, verfeinerte Parameter 216, Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (full-matrix least-squares), H-Atome wurden berechnet (C–H Bindungslänge 1 Å) und als Reiter-Atome mit festem isotropen Temperatur-Faktor (*U* = 0.08 Å²) verfeinert. *R* = 0.041, *R*_w = 0.051 (*w* = *w'*[1.0 – (Δ*F*/6 · σ*F*)²]), Restelektronendichte 0.35 eÅ⁻³. Die Programme SHELXTL-Plus^[17], SHELXS^[18], CRYSTALS^[19] und PLUTO^[20] wurden benutzt.

Atomkoordinaten für die Röntgenstrukturen der Verbindungen **5** und **9** vgl. Tab. 1 und Abb. 1.

CAS-Registry-Nummern

4: 64726-28-9 / **5:** 136953-08-7 / **6:** 136953-09-8 / **7:** 137036-73-8 / **8:** 129363-88-8 / **9:** 136953-10-1

^[1] J. J. Harrison, D. C. Young, A. Gutierrez, S. Rafii, J. Claidy, M. F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7508–7514.

^[2] W. Anker, G. W. Bushnell, R. H. Mitchell, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 3080–3087.

- [³] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1990**; R. H. Mitchell, K. S. Weerawarna, G. W. Bushnell, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 907–910.
- [⁴] K. Böckmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1065–1073.
- [⁵] F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 534–549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *6*, 514. Erst kürzlich konnten auch zum ersten Mal konformativ stabile [2.2]Metacyclophane mit syn-Struktur erhalten werden: J. Nishimura, Y. Horikoshi, Y. Wada, H. Takahashi, M. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3485–3489; vgl. R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. W. Bushnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3340–3342.
- [⁶] M. Hojjatie, S. Muralidharan, H. Freiser, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1611–1622; G. R. Newkome, S. Pappalardo, F. R. Fronczeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5152–5153.
- [⁷] Vgl. F. Bottino, M. Di Grazia, P. Finocchiaro, F. R. Fronczeck, A. Mamo, S. Pappalardo, *J. Org. Chem.* **1983**, *53*, 3521–3529; Y. Matsuda, H. Goton, K. Kanton, H. Matsumoto, M. Yamashita, K. Takahashi, S. Ide, *Heterocycles* **1990**, *31*, 983–986.
- [⁸] O. Possel, A. M. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4229–4232.
- [⁹] K. Kurosawa, M. Suenaga, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5335–5338.
- [¹⁰] K. Kobiro, M. Takahashi, N. Nishikawa, K. Kakiuchi, Y. Tobe, Y. Odaira, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3825–3826.
- [¹¹] T. Shinmyozu, Y. Hirai, T. Inazu, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1551–1555.
- [¹²] D. J. Wilson, V. Boekelheide, R. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6302–6304.
- [¹³] R. Kuhn, K. Dury, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**, *564*, 32–35.
- [¹⁴] Man filtriert das Rohprodukt, das in ca. 12 h zum Teil auskristallisiert, ab und destilliert das Lösemittel anschließend i. Vak. (20 Torr, 30 °C) ab. Der Rückstand wird mit heißem Ethanol und heißem Wasser gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert (vgl. Lit. [¹²]).
- [¹⁵] F. Vögtle, A. Ostrowicki, P. Knops, P. Fischer, H. Reuter, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1757–1760.
- [¹⁶] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320356 (**5**) und -55858 (**9**), der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [¹⁷] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical Instruments, Inc. Madison, Wisconsin, USA, **1989**.
- [¹⁸] M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, England, **1985**, 175–189.
- [¹⁹] B. Carruthers, D. Watkin, *CRYSTALS*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, **1990**.
- [²⁰] W. D. S. Motherwell, W. Clegg, *PLUTO78*, University of Cambridge, Cambridge, England, **1978**.

[327/91]