Neue Synthese von Kohlenstoffsäuren.

2. *Abhandlung.*

Versuche von **Dr. A. Looss**, mitgetheilt von **A. Geuther.**

I. Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natrium-Aethylat und Natrium-Valerianat.

Die Versuche wurden in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die von Geuther und Froelich [1]) angestellten. Angewandt wurden gleiche Gewichtsmengen ganz wasserfreien Natriumsalzes der gewöhnlichen aus Gährungsamylalkohol dargestellten Valeriansäure und alkoholfreien Natriumaethylats und zwar auf einmal 40 Gramme von jeder Verbindung. Der Versuch wurde fünfmal ausgeführt. Die erhaltenen Mengen von Säuren sowohl als Ketonen waren verhältnissmässig nicht bedeutend, so dass auch diese Versuche als ein Beweis dafür angesehen werden müssen, dass die Alkyl-Reste in die Säuren um so schwieriger als Substituenden eintreten, je geringeren Kohlenstoffgehalt sie besitzen.

I. Untersuchung der Säuren.

Der bei weitem grösste Theil destillirte vor 190°, war also unverändert gebliebene Valeriansäure, darüber wurden vorzüglich 3 Fractionen gesammelt, eine von 222°—226°, eine von 240°—250° und eine von 250°—260°, und zunächst analysirt.

a. 222°—226° Destillirendes.

0,2032 Gramm Substanz ergaben 0,1862 Gramm Wasser, entspr. 0,0207 Gramm = 10,2 Proc. Wasserstoff und 0,4910 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,1339 Gramm = 65,9 Proc. Kohlenstoff.

Diese Zahlen weisen auf die Zusammensetzung einer Oenanthylsäure, welche verlangt: 64,6 Proc. Kohlenstoff und 10,8

---

[1]) Siehe oben p. 54 u. 57.

Proc. Wasserstoff. Desshalb wurde die Säure weiter rectificirt, vorzüglich das höher siedende entfernt und die Hauptmenge, welche nun bei 220° überging, abermals analysirt.

aa. 220° (uncorr.) Siedepunkt.

0,160 Gramm der farblosen Substanz gaben 0,1541 Gramm Wasser, entspr. 0,01712 Gramm = 10,7 Proc. Wasserstoff und 0,3783 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,10317 Gramm = 64,5 Proc. Kohlenstoff.

		ber.	gef.
C^7	=	64,6	64,5
H^{14}	=	10,8	10,7
O^2	=	24,6	—
		100,0	

Darnach unterliegt es also keinem Zweifel, dass diese Säure eine Aethyl-Isopropylessigsäure: $C^5H^9(C^2H^5)O^2$ ist und zwar ihrer Bildung nach: Methyl-Propyl-Propionsäure von der Construction

$$\begin{array}{l} \quad C^3H^5 \\ C\ CH^3 \\ |\ H \\ C\ H^2 \\ |\ O \\ C\ OH \end{array}$$

Mit der von Grimshaw[1]) aus Aethyl-Amyl dargestellten Isönanthylsäure kann die Säure nicht identisch sein, da erstere bei 210°—213° destillirt, dagegen hat sie nahezu den Siedepunkt der normal. (aus normal. Hexylcyanür dargestellten) Oenanthylsäure, welcher bei 223°—224° liegt. Mit dieser kann sie aber ihrer Bildungsweise aus Gährungsamylalkohol halber auch nicht identisch sein.

b. 240°—250° Destillirendes.

0,1844 Gramm Substanz lieferten 0,1653 Gramm Wasser, entspr. 0,018367 Gramm = 10,0 Proc. Wasserstoff und 0,4616 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,1259 Gramm = 68,3 Proc. Kohlenstoff.

c. 250°—260° Destillirendes.

0,244 Gramm Substanz lieferten 0,2097 Gramm Wasser, entspr. 0,0233 Gramm = 9,6 Proc. Wasserstoff und 0,6204 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,1692 Gramm = 69,3 Proc. Kohlenstoff.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 166 p. 168.

Diese Analysen ergaben zunächst als bestimmtes Resultat, dass die hier vorliegende Säure ihres geringen Wasserstoffgehaltes halber nicht der Reihe der fetten Säuren, sondern der Reihe der Oelsäuren oder einer noch wasserstoffärmeren Reihe angehört und liessen vermuthen, dass sie noch ein Gemenge von Oenanthylsäure und einer Säure von etwas höherem Siedepunkt als 260° darstelle.

Erneute Rectificationen beider Theile zeigten, dass dem in der That so war. Ein beträchtlicher Theil ging nun zwischen 270° und 280° über. Derselbe wurde unmittelbar analysirt.

I. 0,2188 Gramm der farblosen öligen Substanz gaben 0,1831 Gramm Wasser, entspr. 0,20344 Gramm = 9,3 Proc. Wasserstoff und 0,5789 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,1579 Gramm = 72,1 Proc. Kohlenstoff.

Nach Verlauf eines Tages hatte sich in dem übrig gebliebenen eine feste Säure krystallisirt ausgeschieden. Es wurde das flüssig gebliebene davon abgegossen und abermals analysirt.

Das Resultat war Folgendes:

II. 0,1881 Gramm Substanz ergaben 0,1521 Gramm Wasser, entspr. 0,0169 Gramm = 9,0 Proc. Wasserstoff und 0,4947 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,13492 Gramm = 71,7 Proc. Kohlenstoff.

Da diese Resultate eine Formel genugsam nicht andeuteten, so wurde erst die krystallisirte Säure, welche sich aus der flüssigen abgeschieden hatte, näher geprüft. Ihre Menge war allerdings so unbedeutend, dass nach ihrer Reinigung an eine Analyse nicht zu denken war, indess, da Geuther und Froelich[1]) bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumaethylat und Natriumacetat gleichfalls eine feste krystallisirte Säure, welche sich als die bei 166° schmelzende Mesitylensäure erwiesen hatte, beobachteten, so wurde auch die abgeschiedene Säure, nachdem sie mit kaltem Aether abgewaschen war, auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Sie konnte, weil ihre absolute Menge zu gering war, nicht erst durch Sublimation gereinigt werden, und daran mag es wohl liegen, dass ihr Schmelzpunkt zu 161° und nicht zu 166° gefunden wurde, obwohl die Krystalle doch nur Mesitylensäure waren.

Nimmt man nun an, dass ein Theil dieser fast denselben Kohlenstoffgehalt (72,0 Proc.), aber einen viel niedrigeren Wasserstoffgehalt (6,7 Proc.) besitzenden Säure noch in der zu zweit analysirten ölförmigen Säure gelöst war, wie wahrscheinlich ist, so

---

[1]) Vergl. oben p. 62 u. 63.

wird man durch die gefundenen Resultate veranlasst der zwischen 270° und 280° destillirten flüssigen Säure die Zusammensetzung: $C^{11}H^{18}O^2$ zuzusprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		ber.	gef. I	gef. II		Mesitylensäure ber.
C^{11}	=	72,5	72,1	71,7	C^9	= 72,0
H^{18}	=	9,9	9,3	9,0	H^{10}	= 6,7
O^2	=	17,6	—	—	O^2	= 21,3
		100,0				100,0

Darnach wäre die Säure also möglicherweise: Aethyl-diaethenyl-Isopropylessigsäure: $C^5H^7(C^2H^5)(C^2H^3)^2O^2$.

Dass die höher siedenden Säuren an Stelle des Alkyl-Restes vom Alkoholat auch um 2 Mgt. Wasserstoff ärmere Reste als Substituenden enthalten können, haben bereits Geuther und Froelich [1]) gefunden.

Ausser diesen seither aufgeführten Säuren war noch eine zwischen 280° bis 300° siedende und eine über 360° siedende Partie vorhanden.

d. Die zwischen 280° und 300° destillirende dickölige Säure von gelblichem Aussehen ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1693 Gramm Substanz lieferten 0,1418 Gramm Wasser, entspr. 0,01576 Gramm = 9,3 Proc. Wasserstoff und 0,4659 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,12707 Gramm = 75,1 Proc. Kohlenstoff.

Nimmt man nun an, dass auch in diesem Glied noch etwas wasserstoffarme Mesitylensäure vorhanden war, was wahrscheinlich ist, so kann man für dieses Product die Formel: $C^{13}H^{20}O^2$ aufstellen.

		ber.	gef.
C^{13}	=	75,0	75,1
H^{20}	=	9,6	9,3
O^2	=	15,4	—
		100,0	

Diese Säure unterschiede sich dann in ihrer Zusammensetzung von der vorigen nur um die Differenz C^2H^2, d. h. sie wäre eine: Aethyl-triaethenyl-Isopropylessigsäure.

e. Die über 360° destillirende dicke saure bräunliche Flüssigkeit wurde nach mehrmaligen Rectificationen, wobei immer ein dunkler zähflüssiger Rückstand blieb, ebenfalls analysirt. Das Resultat war Folgendes:

[1]) Vergl. oben p. 52, 57 u. 62.

0,1246 Gramm Substanz gaben 0,1173 Gramm Wasser, entspr. 0,013033 Gramm = 10,4 Proc. Wasserstoff und 0,3673 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,1002 Gramm = 80,4 Proc. Kohlenstoff.

Auffallend ist der hohe Wasserstoffgehalt. Indess wird man annehmen können, dass bei der hohen Siedetemperatur der Substanz sich stets ein Theil unter Wasserbildung zersetzt und dieses entstandene Wasser die Ursache des vergrösserten Wasserstoffgehaltes ist. Wollte man dem Rechnung tragen, so würde man für die Substanz die Formel: $C^{23}H^{30}O^2$ aufstellen und die Säure als eine Aethyl-octaaethenyl-Isopropylessigsäure:

$C^5H(C^2H^5)(C^2H^3)^8O^2$ bezeichnen können.

		ber.	gef.
C^{23}	=	81,7	80,4
H^{30}	=	8,9	10,4
O^2	=	9,4	—
		100,0	

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich also, dass zunächst aus der Valeriansäure durch Eintritt eines Aethyls für einen Wasserstoff eine Oenanthylsäure gebildet wird, dass die übrigen Wasserstoffe aber nicht durch Aethyl, sondern durch Aethenyl ersetzt werden. Die entstehende Säurereihe wäre demnach:

	Zusammens. Differenz	
		$C^5H^{10}O^2$ = Valeriansäure.
$C^7H^{14}O^2$	C^2H^4	$C^5H^9(C^2H^5)O^2$ = Aethyl-Valeriansäure (gef.).
$C^9H^{16}O^2$	C^2H^2	$C^5H^8(C^2H^3)(C^2H^5)O^2$ = Monaethenyl-Aethyl-Valeriansäure.
$C^{11}H^{18}O^2$	C^2H^2	$C^3H^7(C^2H^3)^2(C^2H^5)O^2$ = Diaethenyl-Aethyl-Valeriansäure (gef.).
$C^{13}H^{20}O^2$	C^2H^2	$C^5H^6(C^2H^3)^3(C^2H^5)O^2$ = Triaethenyl-Aethyl-Valeriansäure (gef.)
$C^{15}H^{22}O^2$	C^2H^2	$C^5H^5(C^2H^3)^4(C^2H^5)O^2$ = Tetraethenyl-Aethyl-Valeriansäure.
$C^{17}H^{24}O^2$	C^2H^2	$C^5H^4(C^2H^3)^5(C^2H^5)O^2$ = Pentaethenyl-Aethyl-Valeriansäure.
$C^{19}H^{26}O^2$	C^2H^2	$C^5H^3(C^2H^3)^6(C^2H^5)O^2$ = Hexaethenyl-Aethyl-Valeriansäure.
$C^{21}H^{28}O^2$	C^2H^2	$C^5H^2(C^2H^3)^7(C^2H^5)O^2$ = Heptaethenyl-Aethyl-Valeriansäure.
$C^{23}H^{30}O^2$	C^2H^2	$C^5H(C^2H^3)^8(C^2H^5)O^2$ = Octaethenyl-Aethyl-Valeriansäure (gef.).

Ausser der Aethyl-Valeriansäure wurden also aufgefunden die

Di-, Tri-, und wahrscheinlich Octa (= Per) -Aethenyl-Aethyl-Valeriansäure. Die übrigen Glieder sind wahrscheinlich ebenfalls mit entstanden, entweder ist diess aber nur in geringerer Menge geschehen, oder aber sie sind weiter verändert worden.

2. Untersuchung der Ketone.

Der grösste Theil der eigenthümlich riechenden Ketone wurde nach mehrmaligen Rectificationen als zwischen 130°—140° übergehend gefunden; kleinere Mengen destillirten zwischen 160°—170°; 200°—210°; 230°—270° und etwas weniger noch über 360°. Die Menge von jedem Theil war eine verhältnissmässig geringe. Keines derselben verband sich mit saurem Natriumsulfit.

a. Product von 132°—134° übergegangen.

Die Analyse der farblosen Flüssigkeit ergab folgende Zahlen:

0,1851 Gramm Substanz lieferten 0,2250 Gramm Wasser, entspr. 0,0250 Gramm = 13,5 Proc. Wasserstoff und 0,4935 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,1346 Gramm = 72,7 Proc. Kohlenstoff.

Darnach kommt demselben die Formel $C^7H^{14}O$ zu.

		ber.	gef.
C^7	=	73,7	72,7
H^{14}	=	12,3	13,5
O	=	14,0	—
		100,0	

Der etwas zu hohe Wasserstoffgehalt rührt von kleinen Mengen Wassers her, welche sich bei der Rectification aller Ketone durch geringe Zersetzung bilden und bei kleinen Mengen Substanz schwer zu entfernen sind. In Folge davon wird natürlich der Kohlenstoff etwas zu niedrig gefunden.

Seiner Entstehung nach wird dieses Keton als Aethyl-Isobutyl-Keton:

$$\begin{array}{l} C^2 \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ H^3 \end{array} \\ \quad | \\ C \quad O \\ \quad | \\ C^2H^5 \end{array} = \left.\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\right\} CH - CH^2 - CO - C^2H^5.$$

zu betrachten sein, bei dessen Bildung sich das durch directes Zusammengehen von Kohlenoxyd und Natriumaethylat entstandene propionsaure Salz und das angewandte valeriansaure Salz betheiligt haben, nach der Gleichung:

$$C^3H^5NaO^2 + C^5H^9NaO^2 = C^7H^{14}O + CO^3Na^2.$$

Es scheint nahezu denselben Siedepunkt zu haben, wie das tert. Amylmethylketon: $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\right\} C-CO-CH^3$, welches bei 132° kocht.

b. Product von 163°—168° übergegangen.

Die Analyse der farblosen Flüssigkeit ergab folgende Zahlen:

0,1668 Gramm Substanz lieferten 0,2039 Gramm Wasser, entspr. 0,022667 Gramm = 13,6 Proc. Wasserstoff und 0,4855 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,13241 Gramm = 79,4 Proc. Kohlenstoff.

Daraus berechnet sich die Formel: $C^{15}H^{30}O$

		ber.	gef.			ber.
C^{15}	=	79,6	79,4	C^{15}	=	81,1
H^{30}	=	13,3	13,6	H^{26}	=	11,7
O	=	7,1	—	O	=	7,2
		100,0				100,0

Dasselbe kann entstanden gedacht werden aus vorhandenem valeriansaurem Salz und dem Salz einer Triaethyl-Valeriansäure, nach der Gleichung:

$$C^5H^9NaO^2 + C^{11}H^{23}NaO^2 = C^{15}H^{30}O + CO^3Na^2.$$

Eine Triaethyl-Valeriansäure ist aber unter den entstandenen sauren Producten nicht aufzufinden gewesen, an ihrer Stelle dagegen die Diaethenyl-Aethyl-Valeriansäure mit einem um 4 Mgte geringeren Wasserstoffgehalt, welche mit Valeriansäure ein Keton von der Formel: $C^{15}H^{26}O$ hätte liefern müssen. Die gefundenen Zahlen weichen aber von den sich dafür berechnenden, wie obige Zusammenstellung zeigt, so bedeutend ab, dass die letztere Formel für das Keton nicht zulässig erscheint und also entweder die Annahme einer mit gebildeten Triaethyl-Valeriansäure, oder aber die Annahme einer bei der Bildung des Ketons aus der Diaethenyl-Aethyl-Valeriansäure statthabenden, durch Aufnahme von Wasserstoff bedingten, Umwandlung des Aethenyl in Aethyl gemacht werden muss.

c. Product von 200°—210° übergegangen.

Die Analyse der farblosen Flüssigkeit ergab folgendes Resultat:

0,1654 Gramm Substanz lieferten 0,1913 Gramm Wasser, entspr. 0,021256 Gramm = 12,8 Proc. Wasserstoff und 0,5021 Gramm. Kohlensäure, entspr. 0,13693 Gramm = 82,8 Proc. Kohlenstoff.

Daraus leitet sich die Formel: $C^{23}H^{42}O$ oder $C^{23}H^{40}O$ ab.

		ber.	gef.			ber.
C^{23}	=	82,6	82,8	C^{23}	=	83,1
H^{42}	=	12,6	12,8	H^{40}	=	12,1
O	=	4,8	—	O	=	4,8
		100,0				100,0

Darnach wird die Verbindung also entstanden sein durch gegenseitige Zersetzung von Salzen einer Triaethyl-Valeriansäure und einer Triaethenyl-Aethyl-Valeriansäure, nach der Gleichung:

$$C^{11}H^{21}NaO^2 + C^{13}H^{19}NaO^2 = C^{23}H^{40}O + CO^3Na^2.$$

d. Product von 240°—260° übergegangen.

Die Analyse der dicköligen farblosen Flüssigkeit ergab folgende Resultate.

0,1381 Gramm Substanz lieferten 0,1498 Gramm Wasser, entspr. 0,01664 Gramm = 12,0 Proc. Wasserstoff und 0,4230 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,11536 Gramm = 83,5 Proc. Kohlenstoff.

Dieselben entsprechen am meisten entweder der Formel: $C^{27}H^{46}O$ oder der Formel: $C^{27}H^{44}O$.

		ber.	gef.			ber.
C^{27}	=	83,9	83,5	C^{27}	=	84,4
H^{46}	=	11,9	12,0	H^{44}	=	11,4
O	=	4,2	—	O	=	4,2
		100,0				100,0

Darnach könnte die Verbindung entstanden sein durch Wechselwirkung der Salze von Säuren mit dem Kohlenstoffgehalt: 15 und 13; oder 17 und 11; oder 19 und 9; oder 21 und 7; oder 23 und 5.

e. Product über 360° übergegangen.

Die Analyse des braunen dicköligen Destillats ergab folgende Resultate:

0,2275 Gramm Substanz lieferten 0,2316 Gramm Wasser, entspr. 0,025733 Gramm = 11,3 Proc. Wasserstoff und 0,7331 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,19994 Gramm = 87,9 Proc. Kohlenstoff.

Ob diese Substanz ein chemisches Individuum ist, ist schwer zu sagen. Mann könnte daran denken, dass sie der Hauptsache nach das von der höchst siedenden Säure, die wahrscheinlich Octaethenyl-Aethyl-Valeriansäure ist, sich ableitende Keton $C^{45}H^{58}O$ oder ein wasserstoffreicheres dieser Art, etwa $C^{45}H^{62}O$ oder $C^{45}H^{66}O$ wäre, womit ihre Zusammensetzung nicht im Widerspruch steht.

		ber.			ber.	gef.			ber.
C^{45}	=	88,0	C^{45}	=	87,4	87,9	C^{45}	=	86,8
H^{58}	=	9,4	H^{62}	=	10,0	11,3	H^{66}	=	10,6
O	=	2,6	O	=	2,6	—	O	=	2,6
		100,0			100,0				100,0

Dass man es bei den höher siedenden Ketonen, was ja auch denkbar wäre, mit Condensationsproducten des niedrigst siedenden Ketons $C^7H^{14}O$ zu thun hätte, diese Annahme wird durch die niedrigen Siedepunkte dieser Producte ausgeschlossen. Dieselben liegen für wahre Ketone von so hohem Kohlenstoffgehalt an sich schon recht niedrig, indessen ist diess doch möglich, denn die Differenz der Siedepunkte wächst mit der Anzahl der secundären und tertiären Alkohol-Reste in den Ketonen und zwar sehr bedeutend, wie das Folgende zeigt. So liegt der Siedepunkt des Methylbutylketon bei 127° und der des metameren Methyl-Pseudobutyl-Ketons (Pinakolins) bei 106°; so liegt der des prim. Amyl-Methyl-Ketons bei 156° und der des metameren Aethyl-Pseudobutyl-Ketons bei 126°.

Die mit den oben angeführten Ketonen gebildeten Säuren resp. diejenigen Säuren, aus welchen die Ketone hervorgegangen sind, enthalten aber derartige Reste in reichlichem Maasse.

II. Einwirkung von Kohlenoxyd oder Zinkstaub auf Natrium-Valerianat für sich.

Die Versuche von Geuther und Froelich und die im Vorhergehenden mitgetheilten haben also gezeigt, dass bei der Behandlung eines Gemisches von Alkoholat und Salz in der Hitze mit Kohlenoxyd oder Zinkstaub Alkyl-Reste für Wasserstoff in die Säure eintreten. Es war nun auch zu versuchen, ob, wenn man an Stelle des Alkoholates ein zweites Mischungsgewicht Salz anwendet, d. h. wenn man Kohlenoxyd oder Zink nur auf Salz bei höherer Temperatur einwirken lässt, man nicht eine analoge Substitution des Wasserstoffs in der Säure durch den Säure-Rest erreichen kann. Die Baldriansäure schien der Leichtigkeit halber, mit welcher bei ihr die Substitutionen erfolgt, vor Allem dazu geeignet.

Um zu sehen, ob also die Einwirkung mit Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$C^5H^9NaO^2 + C^5H^9NaO^2 + CO = C^5H^8(C^5H^9O)NaO^2 + CHNaO^2$$

verliefe und eine Valeryl-Valeriansäure entstünde, wurde über ganz trocknes Natriumvalerianat bei einer Temperatur von 190° trocknes Kohlenoxyd längere Zeit geleitet. Eine Absorption des Gases wurde dabei indess nicht wahrgenommen. Eine Einwirkung fand auch in der That nicht statt, wie die nachherige Lösung des Salzes in Wasser ergab, und die Untersuchung der durch Schwefelsäure aus demselben wieder abgeschiedenen Säure, welche sich als reine Valeriansäure erwiess, zeigte.

Auch als trocknes fein gepulvertes Natriumvalerianat mit der dreifachen Menge ganz trocknen Zinkstaubes innig gemischt in einer Retorte im Oelbade auf 220° zwei Tage lang erhitzt wurde, hatte eine Einwirkung nicht stattgefunden.

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumaethylat und Natriumvalerianat (Natrium-Isopropylacetat) bei 190° bilden sich also ausser Ketonen folgende Säuren:

1. Aethyl-Isopropylessigsäure: $C^7H^{14}O^2$;
2. Aethyl-Diaethenyl-Isopropylessigsäure: $C^{11}H^{18}O^2$;
3. Aethyl-Triaethenyl-Isopropylessigsäure: $C^{13}H^{20}O^2$; und wahrscheinlich
4. Aethyl-Octaaethenyl-Isopropylessigsäure: $C^{23}H^{30}O^2$.

Jena, November 1878.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: NF_6_Supp_I

Autor(en)/Author(s): Looss A., Geuther A.

Artikel/Article: Neue Synthese von Kohlenstoffsäuren. 2. Abhandlung. 72-81