

*N*-Phthalimidomethyl-carbazol (XVIII): 3.46 g (0.01 Mol) Jodmethylat (V) und 2 g (0.01 Mol) Carbazolkalium<sup>13)</sup> werden 8 Std. in 25 ccm Dimethylformamid gekocht, wobei lebhaft Entwicklung von Trimethylamin stattfindet. Das nach Abkühlen ausgefallene Kristallisat wird abgenutzt und mit Chloroform ausgekocht. Der Chloroformextrakt scheidet beim Versetzen mit Alkohol das *N*-Phthalimidomethyl-carbazol in seidigen Nadelchen vom Schmp. 266° ab. Ausb. 0.78 g (24% d.Th.).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (326.3) Ber. C 77.28 H 4.32 N 8.58 Gef. C 77.72 H 4.60 N 8.49

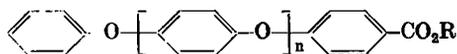
## 266. Hermann Stetter und Günther Duve: Darstellung einer Reihe von Aryläthercarbonsäuren

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 21. September 1954)

Es wird die Darstellung einiger Aryläthercarbonsäuren aus den Bausteinen Phenol, *p*-Oxy-diphenyläther und *p*-Brom-benzoesäure-methylester nach Ullmann beschrieben.

Für die Durchführung einer Arbeit, über die wir zu einem späteren Zeitpunkt berichten werden, benötigten wir Aryläthercarbonsäuren der allgemeinen Formel I, wobei *n* 0 bis 4 betragen sollte.



I: R = H                      II: R = H, n = 0                      V: R = CH<sub>3</sub>, n = 2  
 VII: R = CH<sub>3</sub>, n = 4                      VIII: R = CH<sub>3</sub>, n = 1                      X: R = CH<sub>3</sub>, n = 3

Während die beiden Anfangsglieder dieser Reihe als Diphenyläther-carbonsäure-(4) und als 4'-Phenoxy-diphenyläther-carbonsäure-(4) bezeichnet werden können, versagt die bisher übliche Nomenklatur für die höheren Glieder dieser Reihe. Wir möchten deshalb, einem Vorschlag von Hrn. Dr. F. Richter vom Beilstein-Institut folgend, diese Verbindungen in Analogie zu der von R. Pummerer eingeführten Bezeichnungsweise für die Polyphenyle (wie z.B. Terphenyl, Quaterphenyl, Quinquiphenyl, Sexiphenyl usw.) benennen. Die lateinischen distributiven Zahlworte werden in diesem Falle zur Kennzeichnung der sich als Baustein wiederholenden *p*-Phenoxy-Reste benutzt.

Die Namen für die 3., 4. und 5. Carbonsäure dieser Reihe sind dann 4-[Ter-*p*-phenoxy]-benzoesäure, 4-[Quater-*p*-phenoxy]-benzoesäure und 4-[Quinqui-*p*-phenoxy]-benzoesäure. Die Bezifferung kann hier ebenfalls wie bei den Polyphenylen durch mit Strichen gekennzeichnete Zahlen erfolgen.

Aus der Reihe dieser Aryläthercarbonsäuren ist bis heute nur das Anfangsglied dieser Reihe, die Diphenyläther-carbonsäure-(4) (II), beschrieben worden, die auf verschiedenen Wegen<sup>1)</sup> erhalten wurde. Wir erhielten diese Säure auf einfachere Weise als wir *p*-Brom-benzoesäure-methylester nach F. Ull-

<sup>13)</sup> C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. 202, 22 [1880].

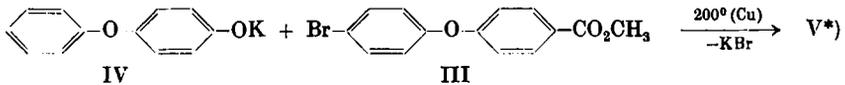
\* Siehe erstes Formelbild.

<sup>1)</sup> A. Klepl, J. prakt. Chem. [2] 28, 199 [1883]; P. Grieb, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 980 [1888]; C. M. Suter, J. Amer. chem. Soc. 51, 2584 [1929]; J. Houben u. W. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1759 [1927]; G. Lock u. F. H. Kempter, Mh. Chem. 67, 24 [1935]; M. Tomita, J. pharmac. Soc. Japan 57, 131 [1937]; P. A. Sartoretto u. F. J. Sowa, J. Amer. chem. Soc. 59, 603 [1937]; H. Gilman, W. Langham u. F. W. Moore, ebenda 62, 2327 [1940]; Y. Asahina u. Y. Tanase, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 16, 297 [1940]; M. Tomita, J. pharmac. Soc. Japan 70, 42 [1950].

mann und P. Sponagel<sup>2)</sup> i. Ggw. von Kupferpulver mit Kaliumphenolat kondensierten. Dabei bildet sich Diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylester in 70-proz. Ausbeute. Durch Verseifung läßt sich hieraus leicht die Säure II erhalten. Da wir für weitere Synthesen den Ester benötigten, stellt diese direkt zum Ester führende Methode eine große Vereinfachung gegenüber den früheren Darstellungsweisen dar.

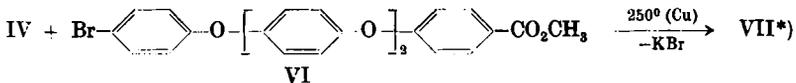
Der für die weitere Synthese benötigte 4'-Brom-diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylester (III) läßt sich durch Bromierung des Diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylesters in Chloroform leicht in 88-proz. Ausbeute erhalten.

Als dieser Ester mit der Kaliumverbindung des *p*-Oxy-diphenyläthers (IV) nach Ullmann<sup>2)</sup> kondensiert wurde, erhielten wir in 80-proz. Ausbeute den 4-[Ter-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (V).



Die Bromierung dieses Esters zu 4-[4'''-Brom-ter-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (VI) gelingt in Chloroform unter Zugabe von Kupfercarbonat in 92-proz. Ausbeute.

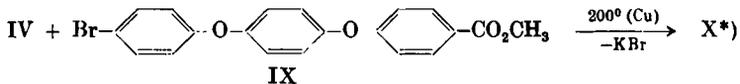
Dieser bromierte Ester wurde erneut mit der Kaliumverbindung des *p*-Oxy-diphenyläthers (IV) kondensiert. Man erhält auf diese Weise 4-[Quinqui-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (VII) in 82-proz. Ausbeute.



Zur Darstellung des 4'-Phenoxy-diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylesters (4-[Bis-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester) (VIII)\*) kondensierten wir *p*-Brom-benzoesäure-methylester mit der Kaliumverbindung des *p*-Oxy-diphenyläthers (IV) nach Ullmann<sup>2)</sup>, wobei der Ester in 82-proz. Ausbeute erhalten wurde.

Die Bromierung dieses Esters zu 4-[4''-Brom-bis-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (IX) läßt sich in Kohlenstofftetrachlorid unter Zugabe von Kupfercarbonat erreichen (Ausb. 95% d. Th.).

Durch erneute Kondensation dieses Esters mit der Kaliumverbindung des *p*-Oxy-diphenyläthers (IV) wurde schließlich der in der Reihe noch fehlende 4-[Quater-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (X) in 70-proz. Ausbeute erhalten.



Besondere Schwierigkeiten bereitete die Verseifung dieser Methylester mit Ausnahme des Diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylesters. Der Grund für diese Schwierigkeiten bei der Verseifung beruht darauf, daß einerseits die Ester in polaren, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln nur sehr

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 88, 2211 [1905].

\*) Siehe erstes Formelbild.

schlecht löslich sind, und daß andererseits auch die Alkalisalze dieser Säuren in Wasser praktisch unlöslich sind. Wir erhielten deshalb sowohl bei der alkalischen Verseifung in Alkoholen als Lösungsmittel als auch bei der sauren Verseifung in Eisessig mit Schwefelsäure nur teilweise Verseifung.

Schließlich fanden wir in Phenol ein geeignetes Lösungsmittel. Durch Erhitzen der Ester in einer phenolischen Kaliumhydroxydlösung, Ansäuern mit konz. Salzsäure und Wasserdampfdestillation des Phenols gelang es, alle Ester in die freien Säuren zu überführen. Die Ausbeuten bei dieser Verseifung betragen 70–90% d. Theorie.

Hrn. Dir. Dr. F. Richter möchten wir auch an dieser Stelle für seine Hilfe bei den Nomenklaturfragen herzlich danken.

### Beschreibung der Versuche<sup>3)</sup>

Diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylester (II): 9.8 g (0.25 Gr.-Atome) Kalium werden unter Stickstoff portionsweise in 47 g (0.5 Mol) geschmolzenes und vorher destilliertes Phenol bei etwa 60° eingetragen. Zu dieser Lösung gibt man 53.8 g (0.25 Mol) *p*-Brom-benzoesäure-methylester<sup>4)</sup> und 10 g Kupferpulver, die beide vorher getrocknet wurden. Das Reaktionsgemisch wird im Laufe einer Stunde bis auf 200° erhitzt, wobei gleichzeitig gerührt wird. Bei dieser Temperatur hält man das Reaktionsgemisch unter Rühren eine weitere Stunde. Nach dem Erkalten extrahiert man mit Benzol und trennt das ungelöst bleibende Kaliumbromid und das Kupferpulver durch Filtration ab. Die dunkelbraune Benzol-Lösung wird darauf i. Vak. destilliert. Nach dem Abdestillieren des Benzols und des Phenols geht hierbei der Ester zwischen 198–205°/18 Torr über und erstarrt in der Vorlage kristallin. Er wird aus Ligroin (Sdp. 80–100°) umkristallisiert. Ausb. 40 g (70% d. Th.); Schmp. 59° (korr.); leicht löslich in Methanol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

$C_{14}H_{12}O_3$  (228.2) Ber. C 73.66 H 5.30 Gef. C 73.39 H 5.48

4'-Brom-diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylester (III): Zu einer Lösung von 22.8 g (0.1 Mol) Diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylester (II) in 200 ccm Kohlenstofftetrachlorid gibt man 17.6 g (0.11 Mol) Brom und erhitzt 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß. Darauf fügt man 10 g trockenes Kupfercarbonat hinzu und erhitzt weitere 10 Min. Nach dem Abfiltrieren der Kupfersalze und dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Bromierungsprodukt in kristalliner Form. Es kann aus Ligroin (Sdp. 80–100°) umkristallisiert werden. Ausb. 27 g (88% d. Th.); Schmp. 93.5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Dioxan; schwer löslich in Ligroin und Methanol.

$C_{14}H_{11}O_3Br$  (307.2) Ber. C 54.74 H 3.61 Gef. C 54.63 H 3.73

4-[Ter-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (V): In einer Stickstoffatmosphäre werden 1.95 g (0.05 Gr.-Atome) Kalium in 40 ccm wasserfreiem Methanol in kleinen Anteilen gelöst. Hierin löst man 9.3 g (0.05 Mol) *p*-Oxy-diphenyläther<sup>5)</sup> und gibt 4 g Kupferpulver und 15.3 g (0.05 Mol) 4'-Brom-diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylester (III) hinzu. Das Gemisch wird unter Rühren und Abdestillieren des Methanols im Laufe einer Stunde bis auf 200° erhitzt. Auf dieser Temperatur hält man unter Rühren noch eine weitere Stunde und läßt dann bis auf etwa 100° abkühlen. Diese Schmelze wird dann in 200 ccm Kohlenstofftetrachlorid eingegossen, wobei das Reaktionsprodukt in Lösung geht. Nach dem Abfiltrieren wird die dunkel gefärbte Lösung durch zweimaliges Kochen mit je 5 g Tierkohle fast vollständig entfärbt. Man destilliert nun etwa 150 ccm des Lösungsmittels ab. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle ab, die durch Zu-

<sup>3)</sup> Alle Schmelzpunkte sind unter dem Mikroskop bestimmt.

<sup>4)</sup> Darst. der Säure nach W. J. Hale u. L. Thorp, J. Amer. chem. Soc. 35, 269 [1913].

<sup>5)</sup> Darst. nach der Vorschrift von F. Ullmann u. A. Stein, Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 623 [1906].

gabe von 50 ccm Methanol vermehrt werden können. Die Verbindung kann aus Benzol umkristallisiert werden, wobei man durch Zugabe von Methanol zur Mutterlauge noch eine weitere Kristallisation erhält. Ausb. 16.2 g (80% d.Th.); Schmp. 145.5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Dioxan und Dimethylformamid; schwer löslich in Methanol, Aceton, Benzol und Ligroin.

$C_{26}H_{20}O_5$  (412.4) Ber. C 75.71 H 4.89 Gef. C 75.74 H 4.92

4-[Ter-*p*-phenoxy]-benzoesäure: 4.1 g (0.01 Mol) des Methylesters V werden in 30 g geschmolzenem Phenol gelöst und eine Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser hinzugegeben. Man erhitzt darauf 12 Stdn. unter Rückfluß, destilliert 10 ccm Wasser/Phenol ab und erhitzt weitere 5 Stdn. unter Rückfluß. Zu der heißen Lösung gibt man dann durch den Rückflußkühler allmählich 50 ccm konz. Salzsäure. Durch Wasserdampfdestillation entfernt man darauf das Phenol, wobei sich die Säure kristallin abscheidet. Nach dem Abfiltrieren läßt sich die Säure aus Eisessig umkristallisieren. Ausb. 3.5 g (88% d.Th.); Schmp. 197.5–198° (korr.). Löslich in Dioxan und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Methanol, Benzol und Aceton.

$C_{26}H_{18}O_5$  (398.4) Ber. C 75.37 H 4.55 Gef. C 75.08 H 4.66

4-[4''-Brom-ter-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (VI): Zur Erreichung einer vollständigen Bromierung erwies es sich hier als vorteilhaft, Brom im größeren Überschuß anzuwenden. 8.2 g (0.02 Mol) 4-[Ter-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (V) werden in 400 ccm Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 6.4 g (0.04 Mol) Brom und erhitzt 15 Min. unter Rückfluß. Nach Zugabe von 20 g Kupfercarbonat erhitzt man weitere 15 Min., filtriert nach dem Erkalten die Kupfersalze ab, wäscht den Filtrückstand noch zweimal mit je 150 ccm warmem Chloroform aus und engt das Filtrat bis auf etwa 150 ccm ein. Beim Erkalten scheidet sich das Bromierungsprodukt kristallin ab. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Methanolzusatz noch eine weitere Kristallisation erhalten. Zur Reinigung kann aus Kohlenstofftetrachlorid oder Benzol umkristallisiert werden. Ausb. 9.0 g (92% d.Th.); Schmp. 167.5° (korr.). Leicht löslich in Dioxan, Chloroform, Eisessig und Dimethylformamid; wenig löslich in Methanol, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol.

$C_{26}H_{19}O_5Br$  (491.3) Ber. C 63.55 H 3.90 Gef. C 63.25 H 4.04

4-[Quinqui-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (VII): 1.95 g (0.05 Gr.-Atome) Kalium werden unter Stickstoff in 50 ccm wasserfreiem Methanol gelöst. In dieser Lösung löst man 9.3 g (0.05 Mol) *p*-Oxy-diphenyläther<sup>5)</sup>, gibt dann 24.6 g (0.05 Mol) des bromhaltigen Esters VI hinzu und erhitzt unter Rühren und Abdestillieren des Methanols im Laufe einer Stunde bis auf 250°. Die Schmelze wird eine weitere Stunde bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen gepulvert und mit 1000 ccm siedendem Dioxan extrahiert. Nach dem Filtrieren wird die Lösung noch dreimal durch Behandlung mit je 10 g Tierkohle entfärbt. Beim Einengen der Lösung und Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt kristallisiert aus. Durch Methanolzusatz zur Mutterlauge läßt sich die Kristallisation vermehren. Der Ester wird aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 24.5 g (82% d.Th.); Schmp. 193–194° (korr.). Löslich in Dioxan und Trichloräthylen; schwer löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol, Methanol, Aceton und Ligroin.

$C_{38}H_{26}O_7$  (596.6) Ber. C 76.50 H 4.73 Gef. C 76.41 H 4.87

4-[Quinqui-*p*-phenoxy]-benzoesäure: 9 g des Methylesters VII werden zu einer Lösung von 17 g Kaliumhydroxyd in 70 g geschmolzenem Phenol gegeben. Nach 10stdg. Erhitzen unter Rückfluß gibt man zu der heißen Lösung durch den Rückflußkühler vorsichtig 50 ccm konz. Salzsäure. Nach der Wasserdampfdestillation des Phenols wird die ausgeschiedene Säure aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 6.2 g (70% d.Th.), Schmp. 247.5–249° (korr.). Löslich in Dioxan und Phenol; fast unlöslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, Aceton, Methanol und Ligroin.

$C_{37}H_{26}O_7$  (582.6) Ber. C 76.28 H 4.50 Gef. C 76.25 H 4.46

4'-Phenoxy-diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylester (VIII): Zu einer unter Stickstoff hergestellten Lösung von 3.9 g (0.1 Gr.-Atomen) Kalium in 200 ccm wasserfreiem Methanol gibt man 20.5 g (0.11 Mol) *p*-Oxy-diphenyläther, 5 g Kupferpulver und 21.5 g (0.1 Mol) *p*-Brom-benzoesäure-methylester<sup>4)</sup>. Unter

Rühren und Abdestillieren des Methanols erhitzt man darauf während einer Stunde allmählich auf 200° und hält das Reaktionsgemisch noch eine weitere Stunde auf dieser Temperatur. Nach dem Erkalten extrahiert man die Schmelze mit 350 ccm siedendem Kohlenstofftetrachlorid und trennt von dem Kupfer und Kaliumbromid durch Filtration. Die stark gefärbte Lösung wird durch zweimalige Behandlung mit je 5 g Tierkohle fast entfärbt. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 26.5 g (82% d.Th.); Schmp. 111° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Dioxan und Benzol; schwer löslich in Aceton und Methanol.

$C_{20}H_{16}O_4$  (320.3) Ber. C 74.98 H 5.03 Gef. C 74.96 H 4.99

4-[4'-Brom-bis-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (IX): 16 g (0.05 Mol) des Methylesters VIII werden in 250 Kohlenstofftetrachlorid gelöst und mit 8.8 g (0.055 Mol) Brom sowie 20 g trockenem Kupfercarbonat versetzt. Nachdem man 15 Min. unter Rückfluß erhitzt hat, filtriert man und extrahiert den Filtrückstand zweimal mit je 100 ccm siedendem Kohlenstofftetrachlorid. Das Lösungsmittel wird darauf abdestilliert, wobei man die letzten Reste zweckmäßig i. Vak. entfernt. Der noch gelbe Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert, wobei die Verbindung in farblosen Kristallen erhalten wird. Ausb. 19 g (95% d.Th.), Schmp. 133° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Dioxan; wenig löslich in Methanol, Benzol, Aceton und Ligroin.

$C_{20}H_{15}O_4Br$  (399.2) Ber. C 60.16 H 3.78 Br 20.02 Gef. C 59.96 H 3.78 Br 19.86

4'-Phenoxy-diphenyläther-carbonsäure-(4): 3.2 g (0.01 Mol) des Methylesters VIII werden zu einem Gemisch von 30 g Phenol, 11 g Kaliumhydroxyd und 15 ccm Wasser gegeben und 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf destilliert man 15 ccm ab und erhitzt weitere 5 Stdn. unter Rückfluß. Zu dem noch heißen Reaktionsgemisch gibt man durch den Kühler allmählich 50 ccm konz. Salzsäure. Nach der Wasserdampfdestillation des Phenols wird die ausgeschiedene Säure abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (88% d.Th.); Schmp. 183° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Dioxan und Benzol, wenig löslich in Methanol, Aceton und Ligroin.

$C_{19}H_{14}O_4$  (306.3) Ber. C 74.50 H 4.61 Gef. C 74.21 H 4.54

4-[Quater-*p*-phenoxy]-benzoesäure-methylester (X): Zu einer unter Stickstoff hergestellten Lösung von 0.78 g (0.02 Gr.-Atomen) Kalium in 25 ccm wasserfreiem Methanol gibt man 3.75 g (0.02 Mol) *p*-Oxy-diphenyläther<sup>5)</sup> und darauf 8 g (0.02 Mol) des bromhaltigen Esters IX sowie 3 g Kupferpulver. Das Reaktionsgemisch erhitzt man unter Rühren und Abdestillieren des Methanols im Laufe einer Stunde bis auf 200° und hält dann eine weitere Stunde bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert und mit 300 ccm siedendem Dioxan am Rückflußkühler extrahiert. Man filtriert nun von dem Ungelösten ab und wäscht den Filtrückstand noch zweimal mit je 50 ccm heißem Dioxan. Die vereinigten dunkel gefärbten Filtrate werden zur Entfärbung zweimal mit je 10 g Tierkohle behandelt. Die noch braun gefärbte Lösung wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels bis auf etwa 50 ccm eingengt. Nach dem Erkalten kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Die Kristalle werden abfiltriert. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zugabe von Methanol noch eine weitere Kristallisation. Das Produkt kann aus Benzol nach Behandlung mit Tierkohle umkristallisiert werden. Ausb. 7 g (70% d.Th.); Schmp. 174.5° (korr.). Löslich in Dioxan; wenig löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Methanol und Aceton.

$C_{32}H_{24}O_8$  (504.5) Ber. C 76.18 H 4.80 Gef. C 76.32 H 4.66

4-[Quater-*p*-phenoxy]-benzoesäure: 11 g Kaliumhydroxyd und 3 g des Methylesters X werden in 94 g geschmolzenem Phenol gelöst und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf destilliert man 10 ccm eines Methanol/Phenol-Gemisches ab und erhitzt weitere 10 Stdn. unter Rückfluß. Die noch heiße Lösung wird nun durch den Kühler vorsichtig mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis das gesamte Phenol übergegangen ist. Die ausgeschiedene Säure wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Dioxan unter Tierkohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 2.4 g (82% d.Th.); Schmp. 236–237° (korr.). Löslich in Dioxan, Eisessig und Phenol; schwer löslich in Benzol, Chloroform, Methanol, Aceton und Ligroin.

$C_{31}H_{22}O_8$  (490.5) Ber. C 76.18 H 4.80 Gef. C 75.98 H 4.74