

GÜNTER HENSEKE, DIETER LEHMANN¹⁾ und KLAUS DITTRICHHeterocyclische Verbindungen, VIII¹⁾

Flavazolsynthesen durch kondensierenden Ringschluß

Aus den Instituten für Organische Chemie der Bergakademie Freiberg und der Universität Greifswald

(Eingegangen am 10. Dezember 1960)

Durch Alkali katalysierte Ringschlußreaktionen führen von 1-[2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-glyoxal-1-phenylhydrazon und von linear und angular anellierten 2-Hydroxy-3-[1'-phenylhydrazono-L-threo-2'.3'.4'-trihydroxy-butyl]-2.2'-anhydro-benzochinoxalinen zu den entsprechenden, als Flavazole bezeichneten Pyrazolo-chinoxalinen.

In 0.01 *n* NaOH bildet sich aus 2-Hydroxy-3-[1'-phenylhydrazono-L-threo-2'.3'.4'-trihydroxy-butyl]-2.2'-anhydro-chinoxalin (I)²⁾ durch Wasserabspaltung in nahezu quantitativer Ausbeute das von H. OHLE und R. LIEBIG³⁾ auf anderem Wege erhaltene 1-Phenyl-3-[L-threo-trihydroxy-propyl]-flavazol (III d)^{*)}. Wir haben im weiteren Verlauf der Arbeiten zunächst den Einfluß der Zuckerseitenkette auf diese neuartige Flavazolsynthese untersucht und zu diesem Zweck die Verbindung I mit Perjodsäure zum 1-[2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-glyoxal-1-phenylhydrazon (II a) abgebaut und durch Umsetzung mit Phenylhydrazin und Thiosemicarbazid zu den Hydrazonen II b bzw. II c charakterisiert. Beim Erhitzen von II a in 0.01 *n* NaOH entstand jedoch nicht der erwartete 1-Phenyl-flavazol-aldehyd-(3) (III a), sondern unter Abspaltung der Formylgruppe das bereits früher beschriebene 2-Hydroxy-chinoxalin-aldehyd-(3)-phenylhydrazon (II e)⁴⁾.

Um die Formylgruppe zu schützen, kondensierten wir II a mit 1.2-Dianilinoäthan⁵⁾ zum [2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-ketonphenylhydrazon (II f), das nunmehr in verd. Natronlauge Ringschluß zum 1-Phenyl-3-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-flavazol (III f) erfuhr. Seine Konstitution wurde durch direkte Synthese aus 1-Phenyl-flavazol-aldehyd-(3) (III a) und Dianilinoäthan eindeutig gesichert. In gleicher Weise ist auch das oben erwähnte [2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-glyoxal-bis-phenylhydrazon (II b) diesem kondensierenden Ringschluß zugänglich. Man erhält unter den im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen das 1-Phenyl-flavazol-aldehyd-(3)-phenylhydrazon (III b) in seiner violetten Modifikation⁶⁾.

*) Im Sinne einer möglichst kurzen Bezeichnung wurde der von H. OHLE vorgeschlagene Trivialname „Flavazol“ für die in dieser Mitteil. beschriebenen [Pyrazolo-4'.5':2.3-chinoxaline] verwendet. Zur Beilstein-Nomenklatur vgl. G. HENSEKE und W. LEMKE, Chem. Ber. 91, 113 [1958].

¹⁾ VII. Mitteil.: G. HENSEKE und J. MÜLLER, Chem. Ber. 93, 2668 [1960]; vgl. D. LEHMANN, Diplomarb. Bergakademie Freiberg 1960.

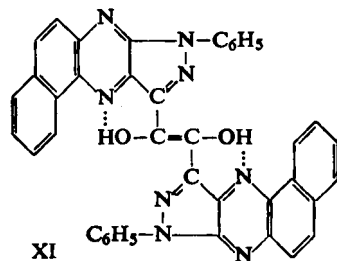
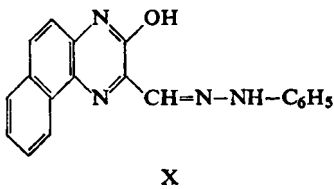
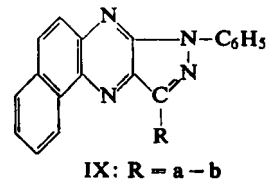
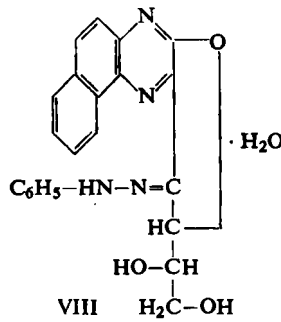
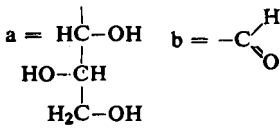
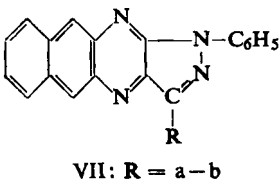
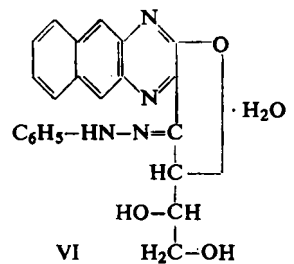
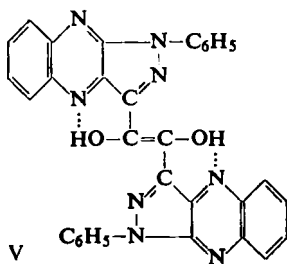
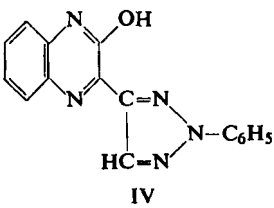
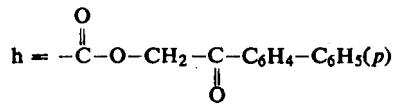
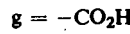
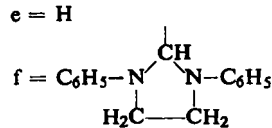
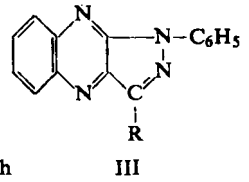
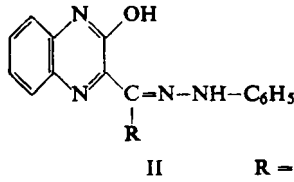
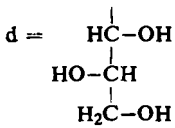
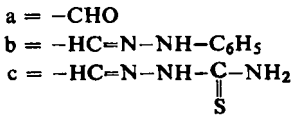
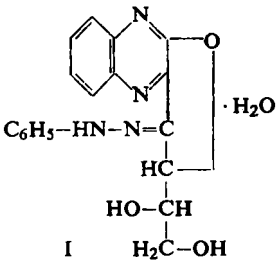
²⁾ G. HENSEKE und K. DITTRICH, Chem. Ber. 92, 1550 [1959].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1536 [1942].

⁴⁾ H. OHLE, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 155 [1934].

⁵⁾ H.-W. WANZLICK und W. LÖCHEL, Chem. Ber. 86, 1463 [1953].

⁶⁾ H. OHLE und G. A. MELKONIAN, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 290 [1941].



IIb ist außerdem der Osotriazolreaktion zugänglich und bildet mit Kupfersulfat das 2-Phenyl-5-[2-hydroxy-chinoxalyl-(3)]-1.2.3-triazol (IV).

Die Aldehyde IIa und IIIa wurden den Bedingungen einer Acyloinkondensation unterworfen. Wir erhielten aus IIa neben einer rotbraunen, nicht näher untersuchten Substanz in beträchtlicher Menge das [2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-glyoxylsäure-phenylhydrazon (IIg), dessen Natriumsalz mit *p*-Phenyl-phenacylbromid zum Ester IIh umgesetzt wurde. Aus 1-Phenyl-flavazol-aldehyd-(3) (IIIa) bildete sich unter Einwirkung von Kaliumcyanid das violette 1.1'-Diphenyl-flavazoin (V), dessen Konstitution durch Oxydation zum gelben 1.1'-Diphenyl-flavazil und anschließende Kondensation mit Phenylhydrazin zum Bis-phenylhydrazon bewiesen wurde. Als Nebenprodukt konnte die 1-Phenyl-flavazol-carbonsäure-(3)⁷⁾ (IIIg) isoliert werden.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen haben wir Dehydro-L-ascorbinsäure mit 2.3-Diamino-naphthalin und Phenylhydrazin zum 2-Hydroxy-3-[1'-phenylhydrazono-L-threo-2'.3'.4'-trihydroxy-butyl]-2.2'-anhydro-6.7-benzo-chinoxalin-monohydrat (VI) umgesetzt. Diese Verbindung bildet erwartungsgemäß beim Erhitzen in Natronlauge das 1-Phenyl-3-[L-threo-trihydroxy-propyl]-5.6-benzo-flavazol (VIIa). Bei der analogen Kondensation von Dehydro-L-ascorbinsäure mit Phenylhydrazin und 1.2-Diamino-naphthalin entsteht im Gegensatz zu Umsetzungen von 1.2-Diamino-naphthalin mit α -Dicarbonylverbindungen anderer Zucker⁸⁾ nicht das Gemisch der isomeren 5.6- bzw. 7.8-Benzo-chinoxaline, sondern ausschließlich 2-Hydroxy-3-[1'-phenylhydrazono-L-threo-2'.3'.4'-trihydroxy-butyl]-2.2'-anhydro-5.6-benzo-chinoxalin (VIII). Die Konstitution von VIII konnte durch Ringschluß zum 1-Phenyl-3-[L-threo-trihydroxy-propyl]-4.5-benzo-flavazol (IXa) und durch dessen Abbau zu dem bereits früher von uns beschriebenen 1-Phenyl-4.5-benzo-flavazol-aldehyd-(3)⁹⁾ (IXb) bewiesen werden. Als Nebenprodukt der Flavazolbildung aus VIII entsteht in geringen Mengen 2-Hydroxy-5.6-benzo-chinoxalin-aldehyd-(3)-phenylhydrazon (X). Schließlich haben wir auch den Aldehyd IXb mit Kaliumcyanid umgesetzt und dabei eine blauschwarze Verbindung erhalten, der wahrscheinlich die Strukturformel XI zukommt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-[2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-glyoxal-1-phenylhydrazon (IIa): Einer auf 25–30° abgekühlten Lösung von 3.54 g I (0.01 Mol) in 250 ccm Dioxan und 30 ccm Wasser läßt man unter Rühren eine Lösung von 8 g *Perjodsäure* in 80 ccm Wasser zutropfen und verdünnt anschließend mit 400 ccm Wasser. Es wird noch 1 Stde. gerührt und die Kristalle mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen. Ausb. 2.5 g (86% d. Th.). Aus *n*-Butanol oder Eisessig orangefarbene Nadeln vom Schmp. 243° (Zers.), die sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe lösen.

$C_{16}H_{12}N_4O_2$ (292.3) Ber. C 65.74 H 4.14 N 19.17 Gef. C 65.53 H 4.16 N 19.28

[2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-glyoxal-bis-phenylhydrazon (IIb): Die Lösung von 1 g IIa in 75 ccm siedendem *n*-Butanol wird mit 1.5 ccm *Phenylhydrazin* und 1 ccm Eisessig versetzt. Aus der dunkelroten Lösung scheiden sich beim Abkühlen zitronengelbe, lichtempfindliche

7) H. OHLE und G. A. MELKONIAN, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 398 [1941].

8) G. HENSEKE und W. LEMKE, Chem. Ber. 91, 101 [1958].

9) G. HENSEKE und W. LEMKE, Chem. Ber. 91, 113 [1958].

Nadeln ab. Ausb. 1.25 g (95% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus n-Butanol liegt der Schmp. bei 232° (Zers.). In konz. Schwefelsäure erfolgt Lösung mit violetter Farbe, die innerhalb weniger Min. nach Grün umschlägt.

$C_{22}H_{18}N_6O$ (382.4) Ber. C 69.09 H 4.74 N 21.98 Gef. C 69.22 H 4.75 N 22.17

1-[2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-glyoxal-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon (IIc): Zu 1 g *IIa* in 150 ccm siedendem n-Butanol gibt man die Lösung von 0.5 g *Thiosemicarbazid* in wenig verd. Essigsäure und 30 ccm Methanol. Aus der dunkelroten Lösung scheiden sich nach Animpfen kugelförmig angeordnete Kristalle ab. Ausb. 0.95 g (76% d. Th.). Aus Pyridin erhält man nach längerem Aufbewahren im Kühlschrank gelbe Nadeln vom Schmp. 237° (Zers.), die sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe lösen.

$C_{17}H_{15}N_7OS$ (365.4) Ber. C 55.87 H 4.14 N 26.84 Gef. C 55.69 H 4.10 N 26.71

2-Hydroxy-chinoxalin-aldehyd-(3)-phenylhydrazon (IIe)

a) 0.8 g *IIa* werden ca. 60 Stdn. in einem Gemisch von 100 ccm 0.01 *n* NaOH und 50 ccm Methanol gekocht. Nach dem Absaugen wäscht man den Rückstand mit Methanol und löst aus Eisessig um. Hellrote Nadeln vom Schmp. 271° (Zers.), die sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe lösen. Ausb. 0.5 g (70% d. Th.).

b) 2 g *IIa* werden in einer Mischung von 40 ccm Methanol und 40 ccm 10-proz. NaOH über 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man erhält das gelbe Natriumsalz, das durch Umkristallisieren aus Eisessig das Phenylhydrazon *IIe* vom Schmp. 275° (Zers.) liefert.

Die Misch-Schmp. beider Präparate mit authent. Proben von *IIe* zeigen keine Depression.

$C_{15}H_{12}N_4O$ (264.3) Ber. C 68.17 H 4.58 N 21.20 Gef. C 68.05 H 4.37 N 21.18

[2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-keton-phenylhydrazon (IIIf): Die Lösung von 1.5 g *IIa* in 125 ccm sied. n-Butanol wird mit 1.5 g *1.2-Dianilino-äthan* in 10 ccm Eisessig versetzt. Beim Erkalten scheiden sich 2.5 g dunkelrote Nadeln vom Schmp. 179° (Zers.) ab. Die Ausb. ist quantitativ. Die Substanz wurde bisher nicht analysenrein erhalten.

1-Phenyl-3-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-flavazol (IIIIf)

a) 3 g *IIIf* werden in 30 ccm 2 *n* methanol. NaOH gekocht. Aus der roten Lösung scheidet sich orangefarbenes *IIIIf* aus, das zur Verhinderung des Stoßens von Zeit zu Zeit abgesaugt wird. Nach 60 stdg. Sieden beträgt die Ausbeute 1.75 g (60% d. Th.). Das Rohprodukt wird mit methanol. NaOH ausgekocht und aus Dioxan/Wasser umkristallisiert. Gelbe Stäbchen vom Schmp. 241° (Zers.), die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen.

b) 0.5 g *1-Phenyl-flavazol-aldehyd-(3)* werden in einem sied. Gemisch von n-Butanol und wenig Eisessig gelöst und 0.5 g *1.2-Dianilino-äthan* zugesetzt. Das Reaktionsprodukt ist nach Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung identisch.

$C_{30}H_{24}N_6$ (468.6) Ber. C 76.90 H 5.16 N 17.94 Gef. C 77.03 H 4.90 N 18.21

1-Phenyl-flavazol-aldehyd-(3)-phenylhydrazon (IIIIfb): Aus einer sied. Lösung von 0.5 g *IIIf* in 25 ccm 0.5 *n* methanol. NaOH scheiden sich nach 6 Stdn. 0.25 g (53% d. Th.) violette Nadeln aus. Schmp. 220° (Zers.) (aus Eisessig). Die Substanz ist nach Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit der aus *1-Phenyl-flavazol-aldehyd-(3)* und Phenylhydrazin erhaltenen Verbindung.

$C_{22}H_{16}N_6$ (364.4) Ber. N 23.06 Gef. N 23.30

2-Phenyl-5-[2-hydroxy-chinoxalyl-(3)]-1.2.3-triazol (IV): 5.7 g *IIb* (0.015 Mol) werden in 435 ccm sied. Dioxan gelöst und innerhalb von 3 Stdn. tropfenweise mit 5.7 g $CuSO_4 \cdot 5aq$ in 74 ccm Wasser versetzt. Die braune Lösung wird noch 3 Stdn. gekocht und heiß filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich zunächst Kupfersalze aus. Das Filtrat wird i. Vak. auf 100 ccm

eingengt, wobei sich eine gelbbraune Substanz abscheidet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan erhält man hellgelbe Nadeln vom Schmp. 289° (Zers.). Ausb. 1.56 g (36% d. Th.).

$C_{16}H_{11}N_5O$ (289.3) Ber. C 66.43 H 3.83 N 24.21 Gef. C 66.15 H 3.86 N 24.01

Einwirkung von Kaliumcyanid auf 1-[2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-glyoxal-1-phenylhydrazon: 5.84 g *IIa* (0.02 Mol) werden in einem Gemisch von 150 ccm Methanol und 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und 1.32 g KCN (0.02 Mol) zugesetzt. Nach 12 stdg. Kochen erhält man 2.1 g einer rotbraunen, lanzettenförmig kristallisierten Verbindung, die bisher nicht identifiziert werden konnte.

Aus dem Filtrat werden im Kühlschrank 0.6 g [2-Hydroxy-chinoxalyl-(3)]-glyoxylsäure-phenylhydrazon (*II g*) und nach dem Eindampfen 2.7 g des gelben Kaliumsalzes von *II g* isoliert. Aus verd. Essigsäure erhält man durch Umlösen des Salzes die freie Säure in roten Stäbchen vom Schmp. 217° (Zers.).

$C_{16}H_{12}N_4O_3$ (308.3) Ber. C 62.33 H 3.92 N 18.17 Gef. C 62.28 H 4.31 N 18.09

Umsetzung von II g mit p-Phenyl-phenacylbromid: 0.5 g *II g* werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit 4-proz. NaOH neutralisiert, bis Phenolphthaleinpapier rot gefärbt wird. Nach Zugabe von 0.5 g *p-Phenyl-phenacylbromid* in 25 ccm Methanol wird 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Umkristallisieren aus n-Butanol orangefarbene Kristalle von *IIIh*, Schmp. 238°.

$C_{30}H_{22}N_4O_4$ (502.5) Ber. C 71.70 H 4.41 N 11.15 Gef. C 71.93 H 4.60 N 11.19

Acylloinkondensation von 1-Phenyl-flavazol-aldehyd-(3): 2 g *IIIa* in 200 ccm Methanol werden in der Siedehitze mit 0.4 g KCN in 4 ccm Wasser versetzt. Es scheidet sich sofort ein dunkelblauer Niederschlag ab, der 2 Stdn. mit Methanol ausgekocht wird. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Methanol und Eisessig, wenig löslich in Benzol. In Pyridin und Dioxan erfolgt unter gleichzeitiger Oxydation zum Flavazil Lösung mit gelber Farbe. Aus der braunen Lösung in konz. Schwefelsäure läßt sich *1.1'-Diphenyl-flavazoin* (*V*) mit Wasser unverändert wieder ausfällen. Schmp. 264° (Zers.). Ausb. 1.5 g (75% d. Th.).

$C_{32}H_{20}N_8O_2$ (548.6) Ber. C 70.06 H 3.68 N 20.43 Gef. C 69.86 H 4.02 N 20.39

Durch Eindampfen der gelben Mutterlauge von *V* gewinnt man als Nebenprodukt *1-Phenyl-flavazol-carbonsäure-(3)* (*III g*). Aus Eisessig/Wasser gelbe Stäbchen vom Schmp. 244° (Zers.).

$C_{16}H_{20}N_4O_2$ (290.3) Ber. N 19.30 Gef. N 19.37

Bis-phenylhydrazon von V: Die Mischung aus 0.5 g *V*, 5 ccm Phenylhydrazin und 10 ccm Eisessig wird ca. 7 Stdn. gekocht und nach dem Abkühlen mit 25 ccm Methanol versetzt. Der dunkelvioletten, amorphen Niederschlag schmilzt, aus n-Butanol umkristallisiert, bei 160° (Zers.).

$C_{44}H_{30}N_{12}$ (726.8) Ber. N 23.13 Gef. N 22.98

2-Hydroxy-3-[1-phenylhydrazono-L-threo-2'.3'.4'-trihydroxy-butyl]-2.2'-anhydro-6.7-benzochinoxalin-monohydrat (VI): 5.28 g *L-Ascorbinsäure* (0.03 Mol) werden mit 3.24 g *p-Benzochinon* (0.03 Mol) in 80 ccm Methanol ca. 30 Min. geschüttelt, bis die Lösung fast farblos geworden ist. Dazu wird eine Lösung von 4.7 g *2.3-Diamino-naphthalin* (0.03 Mol) und 1.8 ccm Eisessig in 170 ccm Methanol gegeben und mit 400 ccm Wasser verdünnt. In die sied. hellrote Lösung läßt man 10 ccm Phenylhydrazin in 20 ccm Methanol eintropfen. Nach einigen Min. kristallisieren feine rote Nadeln. Man erhitzt noch 20 Min. und verdünnt während dieser Zeit langsam mit 150 ccm Wasser. Das Rohprodukt wird mit Methanol und Äther ausgekocht und ist dann bereits analysenrein. Ausb. 8.8 g (73% d. Th.); Schmp. 224° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe.

$C_{22}H_{20}N_4O_4$ (404.4) Ber. C 65.33 H 4.99 N 13.85 Gef. C 65.38 H 5.05 N 13.73

1-Phenyl-3-[L-threo-trihydroxy-propyl]-5.6-benzo-flavazol (VIIa): 2 g VI werden in 200 ccm 0.01 n NaOH unter Zusatz einiger Tropfen n-Butanol zur Verhinderung des Schäumens so lange zum Sieden erhitzt, bis eine Probe der roten Kristalle in konz. Schwefelsäure die braunrote Lösungsfarbe des Benzoflavazols zeigt (ca. 8 Stdn.). Es wird heiß abgesaugt und der Rückstand mit Methanol und Äther gewaschen. Ausb. 1.68 g (88% d. Th.). Aus Dioxan/Wasser rote, längliche Blättchen vom Schmp. 210° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün nach Hellrot umschlägt.

$C_{22}H_{18}N_4O_3$ (386.4) Ber. C 68.38 H 4.69 N 14.50 Gef. C 68.29 H 4.78 N 14.48

2-Hydroxy-3-[1'-phenylhydrazono-L-threo-2'.3'.4'-trihydroxy-butyl]-2.2'-anhydro-5.6-benzo-chinoxalin-monohydrat (VIII): 7.04 g *L-Ascorbinsäure* (0.04 Mol) werden in 150 ccm Methanol mit 4.32 g *p-Benzochinon* (0.04 Mol) dehydriert. Zu der fast farblosen Lösung gibt man 6.4 g *1.2-Diamino-naphthalin* (0.04 Mol) in 450 ccm Methanol, erhitzt zum Sieden und setzt 8 ccm *Phenylhydrazin* zu. Nach weiteren 10 Min. auf dem sied. Wasserbad läßt man Wasser bis zur leichten Trübung zutropfen. Die orangefarbenen Nadeln werden nach gründlichem Waschen mit sied. Methanol analysenrein erhalten. Ausb. 12.2 g (75% d. Th.), Schmp. 310° (Zers.).

$C_{22}H_{20}N_4O_4$ (404.4) Ber. C 65.33 H 4.99 N 13.85 Gef. C 65.01 H 5.01 N 13.92

1-Phenyl-3-[L-threo-trihydroxy-propyl]-4.5-benzo-flavazol (IXa): 8 g VIII (0.02 Mol) werden 10 Stdn. mit 0.01 n NaOH gekocht, wobei sich die rote Kristallmasse, ohne merklich in Lösung zu gehen, allmählich orangegelb aufhellt. Die Substanz wird mit Wasser und heißem Dioxan gewaschen. Ausb. 7 g (91% d. Th.). Aus Dioxan gelbe stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. 228° (Zers.).

$C_{22}H_{18}N_4O_3$ (386.4) Ber. C 68.38 H 4.69 N 14.50 Gef. C 68.34 H 4.54 N 14.23

1-Phenyl-4.5-benzo-flavazol-aldehyd-(3) (IXb): Die auf 25° abgekühlte Lösung von 1 g IXa (0.0025 Mol) in 100 ccm sied. Dioxan versetzt man innerhalb von 15 Min. unter Rühren tropfenweise mit 1 g *Perjodsäure* in 20 ccm Wasser. Anschließend wird unter langsamer Zugabe von 200 ccm Wasser noch 30 Min. gerührt. Ausb. 0.75 g (93% d. Th.). Aus Dioxan gelbe Nadeln vom Schmp. 243° (Zers.).

$C_{20}H_{12}N_4O$ (324.4) Ber. C 74.06 H 3.73 N 17.27 Gef. C 74.15 H 3.84 N 17.25

2-Hydroxy-5.6-benzo-chinoxalin-aldehyd-(3)-phenylhydrazon (X): 2 g VIII (0.005 Mol) werden 3 Stdn. in einem Gemisch von 40 ccm 10-proz. NaOH und 60 ccm Methanol gekocht. Ausb. 1.1 g (70% d. Th.). Aus Pyridin feine rote Nadeln vom Schmp. 299° (Zers.).

$C_{19}H_{14}N_4O$ (314.4) Ber. C 72.60 H 4.49 N 17.82 Gef. C 72.51 H 4.36 N 17.80