

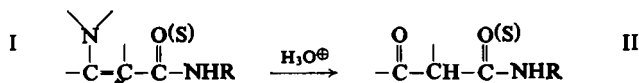
SIEGFRIED HÜNIG¹⁾ und KLAUS HÜBNER²⁾Synthesen mit Enaminen, VIII³⁾**Heterocyclen aus Enamin-Isothiocyanat-Addukten**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 28. September 1961)

Die Addukte aus Enaminen und Isothiocyanaten sowie deren Hydrolyseprodukte, die β -Carbonyl-thiocarbonsäureamide sind vorzügliche Ausgangsstoffe für den Aufbau von Heterocyclen. Es lassen sich damit substituierte Aminogruppen in sonst schwer zugängliche Stellungen einführen, wie Beispiele aus der Pyrazol- und Pyrimidinreihe zeigen. — In einem Ausnahmefall entsteht an Stelle des Adduktes I ein Derivat des bisher unbekanntes 3-Aza-thiopyrons-(4).

In der VII. Mitteil.³⁾ wurde über die Addukte aus Enaminen und Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten berichtet, die durchweg die Gruppierung I enthalten, wie aus ihrer leichten Hydrolyse zu β -Carbonyl-(thio)carbonsäureamiden (II) hervorgeht.



Die auf diese Weise erstmals bequem zugänglichen β -substituierten *Thiocarbonsäureamide* I bzw. II erweisen sich als ein vielseitiges Ausgangsmaterial für die Synthese von Heterocyclen mittels bifunktioneller Basen, wobei zugleich eine substituierte Aminogruppe in einer sonst schwer zugänglichen Stellung eingeführt wird. Im folgenden wird diese unter milden Bedingungen eindeutig verlaufende Ringschlußreaktion an verschiedenen Beispielen erläutert. Doch sei die direkte Bildung eines Heterocyclus anstelle des Adduktes I vorangestellt.

A. 2-PHENYL-5.6.7.8-TETRAHYDRO-1.3-BENZOXAZIN-THION-(4) (III)

Während die Reaktion von 1-Morpholino-cyclopenten-(1) mit Benzoyl-isothiocyanat glatt zu dem erwarteten Addukt vom Typus I verläuft³⁾, verhält sich 1-Morpholino-cyclohexen-(1) völlig anders. Das orange, sehr schwer lösliche Reaktionsprodukt zeigt weder sauren noch basischen Charakter, was seine Resistenz gegen siedende Salzsäure und Natronlauge erklärt. Der Morpholinrest ist also offenbar während der Reaktion verdrängt worden. Da die Analyse des Produktes auf die Formel III paßt, und die Ausbeute durch Verwendung von 2 Moll. Benzoyl-isothiocyanat auf das Doppelte (50% d.Th.) steigt, ist der Vorgang nach dem Schema auf S. 938 zu formulieren.

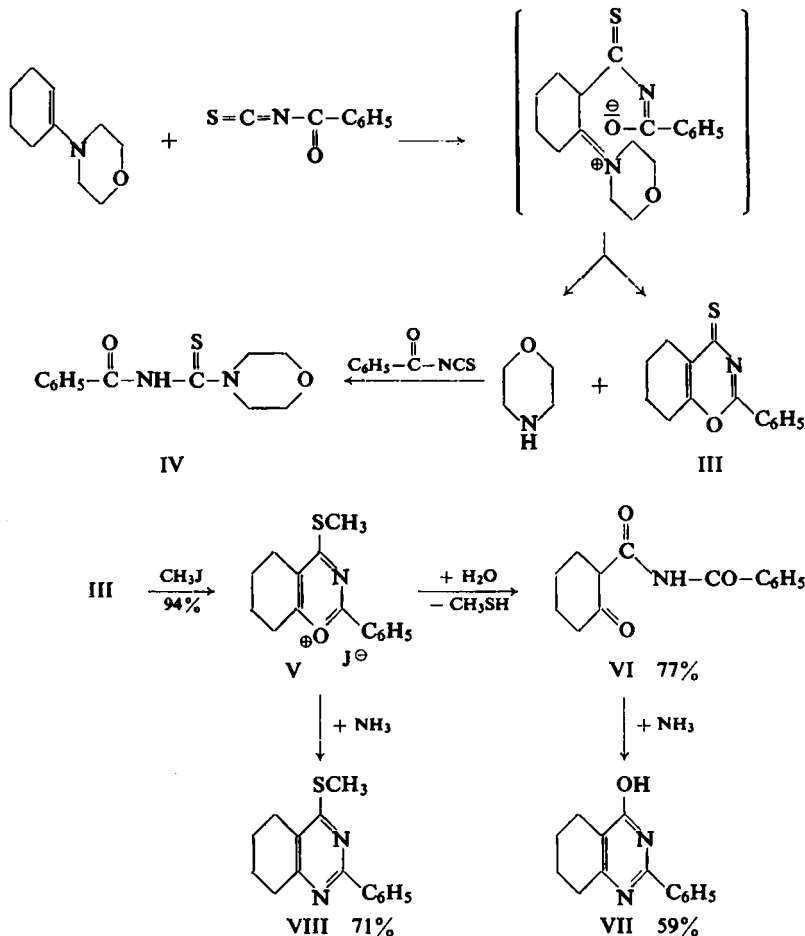
Dementsprechend enthält die Mutterlauge den Benzoylthioharnstoff IV. III leitet sich formal vom 1.3-Benzoxazin ab. Seinen Reaktionen nach, die zugleich die postulierte Konstitution beweisen, ist III jedoch als Derivat des bisher unbekanntes 3-Aza-thiopyrons-(4) zu bezeichnen.

1) Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Würzburg, Röntgenring 11.

2) Aus der Dissertat. Univ. Marburg 1960.

3) VII. Mitteil.: S. HÜNIG, K. HÜBNER und E. BENZING, Chem. Ber. 95, 926 [1962], vorstehend.

Methyljodid erzeugt fast quantitativ ein sehr reaktives Jodmethylat (V), das schon mit Wasser Methylmercaptan entwickelt. Dabei öffnet sich der Ring zu *N*-Benzoyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäureamid (VI). Dessen Konstitution folgt aus dem Ringschluß mit Ammoniak zu 4-Hydroxy-2-phenyl-5.6-tetramethylen-pyrimidin (VII), welches sich aus Cyclohexanon-(2)-carbonsäureester und Benzamidin eindeutig synthetisieren läßt⁴⁾.



Solvolysiert man V mit Ammoniak statt mit Wasser, so entsteht unmittelbar das Pyrimidinderivat VIII, in dem die Methylmercaptogruppe noch erhalten ist.

Es ist uns bisher nicht gelungen, diesen Ringschluß zum Azathiopyron auf andere Enamine zu übertragen. Der Reaktionsverlauf ist zweifellos der Bildung des 2-Methyl-5.6-tetramethylen-pyrons aus 1-Morpholino-cyclohexen-(1) und Diketen verwandt⁵⁾.

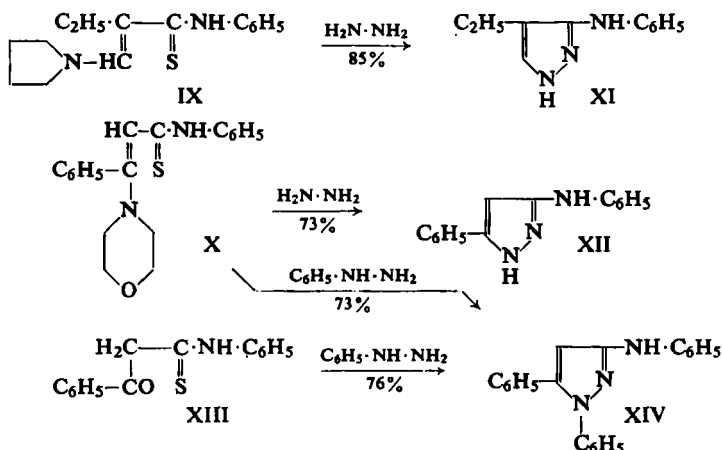
⁴⁾ P. CH. MITTER und A. BHATTACHARYA, Quart. J. Indian chem. Soc. 4, 149 [1927]; C. 1927 II, 1703.

⁵⁾ S. HÜNIG, E. BENZING und K. HÜBNER, Chem. Ber. 94, 486 [1961].

Während aber dort 1-Morpholino-cyclopenten-(1) – wenn auch in geringer Ausbeute – ebenfalls zum Pyronderivat reagiert, gelingt hier der analoge Ringschluß nicht mehr. Die Reaktion bleibt auf der Stufe des *N*-Benzoyl-1-morpholino-cyclopenten-(1)-thiocarbonamids-(2) stehen³⁾.

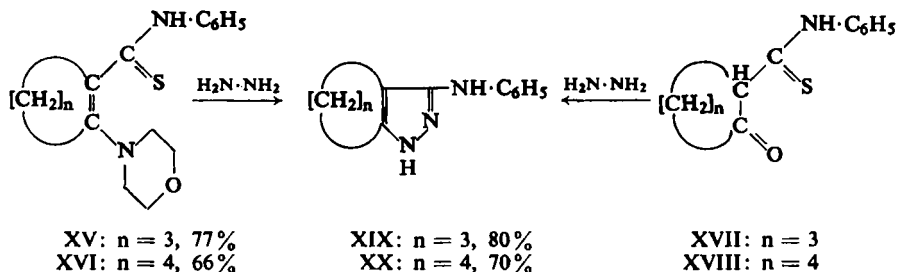
B. AMINO-PYRAZOLE

Hydrazin und Phenylhydrazin sind besonders günstige Partner, um die Eignung der Enamin-isothiocyanat-Addukte I bzw. der β -Carbonyl-thioamide zum Aufbau von Heterocyclen zu demonstrieren: Beim Erhitzen in Alkohol schließt sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung der Ring glatt zum 3(5)-Amino-pyrazol-Derivat. So entstehen aus den offenkettigen Addukten IX³⁾ und X³⁾ 3(5)-Anilino-4-äthyl-pyrazol (XI) bzw. 3(5)-Anilino-5(3)-phenyl-pyrazol (XII).



Phenylhydrazin verwandelt sowohl X als auch XIII in 1.5-Diphenyl-3-anilino-pyrazol (XIV), dessen Konstitution aus der wesentlich unbequemerer Synthese über Phenylacetylen-thiocarbonanilid und Phenylhydrazin hervorgeht⁶⁾.

Ganz entsprechend verläuft der Ringschluß zwischen Hydrazin und den Addukten XV³⁾ und XVI³⁾ bzw. den entsprechenden β -Keto-thioamiden XVII und XVIII.

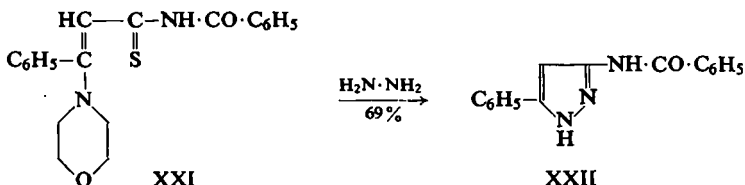


*Es entstehen 3(5)-Anilino-4.5(3.4)-trimethylen-pyrazol (XIX) und 3(5)-Anilino-4.5(3.4)-tetramethylen-pyrazol (XX).

⁶⁾ D. E. WORRALL, J. Amer. chem. Soc. 59, 933 [1937].

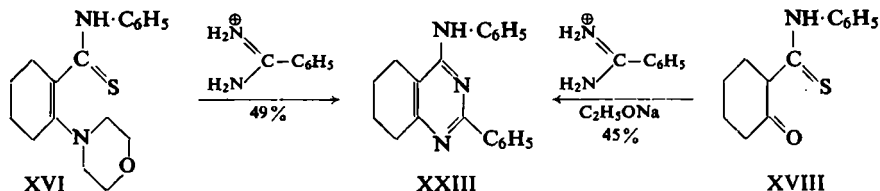
Die Enamin-Addukte an Benzoyl-isothiocyanat bieten beim Ringschluß mit Hydrazin den Vorteil, daß 3(5)-Benzoylamino-pyrazole entstehen, die entacyliert werden können.

So vereinigt sich das Addukt XXI³⁾ mit Hydrazin glatt zu 3(5)-Benzamino-5(3)-phenyl-pyrazol (XXII), das S. CHECCHI⁷⁾ bereits aus 3(5)-Amino-5(3)-phenyl-pyrazol dargestellt hat.



C. 4-ANILINO-2-PHENYL-5,6-TETRAMETHYLEN-PYRIMIDIN (XXIII)

Diese Verbindung wurde als Beispiel für die Synthese von 6-Ring-Heterocyclen aus dem Addukt XVI bzw. dem β -Keto-thioamid XVIII und Benzamidin aufgebaut.



Die angegebene Struktur XXIII erscheint durch die gewählten Ausgangsstoffe genügend gesichert.

D. VERALLGEMEINERUNGEN

β -Ketonitrile und β -Ketocarbonsäureester sind unentbehrliche Bausteine für die Synthese von Heterocyclen wie z. B. Pyrazolen und Pyrimidinen⁸⁾.

β -Ketocarbonsäureamide dagegen erweisen sich für diese Zwecke als wertlos. Zwar setzt bei ihnen die Reaktion von z. B. Hydroxylamin oder Phenylhydrazin ebenfalls an der Carbonylgruppe ein, bleibt aber meistens auf dieser Stufe stehen⁹⁾. Zum Ringschluß bedarf es der Überwindung der Amidmesomerie, was nur mit starken nucleophilen Partnern gelingt. So schließt z. B. Hydrazin mit Acetessigsäureanilid den Pyrazolonring, doch kommt es erwartungsgemäß zur Anilinabspaltung unter Bildung von Methylpyrazolon — ein Ergebnis, das vom Acetessigester her viel bequemer zu erzielen ist.

Auf diesem Hintergrunde bieten die besprochenen Addukte vom Typ I bzw. die daraus zugänglichen β -Keto-thiocarbonsäureamide eine willkommene Ergänzung der bisherigen Synthesewege. Wie die Beispiele zeigten, schließt sich der Ring stets unter *Erhaltung der Aminogruppierung*. Der bekannte Aufbau von Aminoheterocyclen aus

⁷⁾ S. CHECCHI, P. PAPINI und M. RIDI, Gazz. chim. ital. **85**, 1160, 1558 [1955]; C. A. 1956, 10097 i, 10731 g.

⁸⁾ Vgl. z. B. E. H. RODD, Chemistry of Carbon Compounds, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Vol. IV A, S. 245 [1957]; Vol. IV B, S. 1257 [1959].

⁹⁾ L. KNORR und R. REUTER, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 1169 [1894].

β -Ketonitrilen⁸⁾ wird dabei nicht nur im Sinne der Ausgangsstoffe, sondern vor allem im Sinne der Produkte ergänzt. Während dort⁸⁾ naturgemäß nur unsubstituierte Ring-Aminogruppen entstehen, sind hier bequem Arylaminogruppen einzuführen¹⁰⁾.

Außerdem wird in dem einen, bisher geprüften Falle des 1.5-Diphenyl-3-anilino-pyrazols (XIV) die Aminogruppierung in 3-Stellung eingeführt; d. h., im Gegensatz zum Ringschluß mit β -Ketonitrilen⁸⁾ setzt hier die Kondensation nicht an der Carbonyl-, sondern an der Thioamid-Gruppe ein. Diesem Befund kommt wahrscheinlich allgemeine Bedeutung zu.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind nach KOFLER bestimmt und korrigiert.

2-Phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-1.3-benzoxazin-thion-(4) (III): Einer im Eisbad gekühlten Lösung von 32.6 g (0.2 Mol) *Benzoyl-isothiocyanat* in 50 ccm Chloroform läßt man bei 5° unter Rühren innerhalb von 45 Min. 16.7 g (0.1 Mol) *1-Morpholino-cyclohexen-(1)* in 15 ccm Chloroform zutropfen. Die Lösung färbt sich tiefrot. Nach 1 Stde. entfernt man das Eisbad und rührt noch so lange, bis kein weiterer Temperaturanstieg mehr beobachtet wird. Dann erhitzt man 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden. Man läßt über Nacht im Kühlschranks erkalten, saugt den ausgefallenen schwarzen Niederschlag ab und wäscht mit Methanol und Äther: 12.0–13.4 g (49–55% d. Th.) rotbraunes Rohprodukt, aus Dimethylformamid 9.8–10.9 g (40–45% d. Th.) grobe orange Nadeln vom Schmp. 198–199°.

$C_{14}H_{13}NOS$ (243.3) Ber. C 69.11 H 5.38 N 5.75 S 13.18
Gef. C 69.16 H 5.24 N 6.42 S 13.25

Aus dem teerigen Rückstand der Mutterlauge kann das als Nebenprodukt entstehende Thioharnstoffderivat IV isoliert werden. Das Vergleichspräparat wurde aus Morpholin und Benzoyl-isothiocyanat in Aceton dargestellt. Der Misch-Schmp. (144–145°) war ohne Depression.

4-Methylmercapto-2-phenyl-5.6-tetramethylen-3-aza-pyryliumjodid (V): Zu 2.43 g (0.01 Mol) III in 30 ccm siedendem Aceton gibt man tropfenweise 2.1 g (0.015 Mol) *Methyljodid* in 5 ccm Aceton. III geht nur teilweise in Lösung, wandelt sich aber in die tiefroten Nadeln von V um. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man noch 30 Min. unter Rückfluß, saugt nach dem Erkalten ab, wäscht mit Aceton und trocknet i. Vak. Ausb. 3.62 g (94% d. Th.). V zersetzt sich oberhalb von 150° allmählich. Das Salz kann aus Eisessig, Acetonitril oder Nitromethan umkristallisiert werden, jedoch ist das Rohprodukt bereits analysenrein. Die Verbindung spaltet schon in feuchter Luft Methylmercaptan ab.

$C_{13}H_{16}JNOS$ (385.3) Ber. J 32.92 Gef. J 32.75 (Jodbestimmung nach W. SCHÖNIGER¹¹⁾)

Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-benzoylamid (VI): Zu 2.3 g (6 mMol) V in 10 ccm siedendem Äthanol läßt man während 5 Min. 10 ccm 2*n* HCl zutropfen. Unter Methylmercaptanentwicklung und Farbaufhellung geht V in Lösung. Man läßt noch 10 Min. unter Rückfluß sieden und leitet zur Entfernung des Mercaptans einen kräftigen Luftstrom durch. Beim Erkalten und Anreiben fallen grobe Nadeln aus, die mit 20 ccm Wasser vollständig gefällt

¹⁰⁾ Beim Arbeiten mit Alkylisothiocyanaten und Enaminen sollten die entstehenden Addukte sich auch zu Alkylaminoheterocyclen kondensieren lassen.

¹¹⁾ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 1955, 123.

werden. Man saugt ab, löst heiß in 15 ccm Methanol unter Zusatz von A-Kohle und versetzt das Filtrat mit 15 ccm Wasser. Ausb. 1.12 g (76% d. Th.) VI vom Schmp. 150–151.5°.

$C_{14}H_{15}NO_3$ (245.3) Ber. C 68.55 H 6.16 N 5.71

Gef. C 68.78 H 6.20 N 6.10 Äquiv.-Gew. 245¹²⁾

4-Hydroxy-2-phenyl-5,6-tetramethylen-pyrimidin (VII): 1.021 g (4.7 mMol) VI werden mit einer Mischung aus 5 ccm konz. Ammoniak und 5 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nachdem die Substanz in Lösung gegangen ist, fällt nach ca. 10 Min. Kochzeit VII in groben, farblosen Nadeln aus. Man saugt ab, löst in Dimethylformamid und fällt mit Wasser aus. Ausb. 552 mg (59% d. Th.) vom Schmp. (im Röhrchen bestimmt) 238–239° (Lit.⁴⁾: 238°).

$C_{14}H_{14}N_2O$ (226.3) Äquiv.-Gew. Gef. 228¹³⁾

4-Methylmercapto-2-phenyl-5,6-tetramethylen-pyrimidin (VIII): Zu 5.0 g (13 m Mol) Jodmethylat V in 30 ccm siedendem Methanol gibt man tropfenweise während 5 Min. 10 ccm konz. Ammoniak. Unter Entfärbung der Reaktionslösung bildet sich VIII. Man erhitzt noch 30 Min., läßt erkalten und setzt bis zur beginnenden Trübung einige ccm Wasser zu. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank wird von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt und aus Dimethylformamid/Wasser (1:1) unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert. Ausb. 2.36 g (71% d. Th.) vom Schmp. 118–119°.

$C_{15}H_{16}N_2S$ (256.4) Ber. C 70.26 H 6.29 N 10.92 S 12.51

Gef. C 70.36 H 6.69 N 10.79 S 12.65 Äquiv.-Gew. 257¹³⁾

3(5)-Anilino-4-äthyl-pyrazol (XI): 5.22 g (0.02 Mol) rohes α -Äthyl- β -pyrrolidino-acrylsäure-thioanilid (IX)³⁾ werden mit 1 ccm 90-proz. Hydrazinhydrat in 25 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erreichen des Siedepunktes entweicht bereits die Hauptmenge an Schwefelwasserstoff. Die abgekühlte Lösung scheidet auf Zusatz von 60 ccm Wasser ein Öl aus, das auf Animpfen durchkristallisiert. 3.40 g (91% d. Th.) Rohprodukt. Dieses wird mit etwas Aktivkohle in 10 ccm Benzol aufgekocht und das Filtrat mit 20 ccm heißem Ligroin versetzt. Beim Abkühlen fallen 3.15 g (85% d. Th.) XI in rhombischen Kristallen aus. Schmp. 113° (aus Benzol/Ligroin).

$C_{11}H_{13}N_3$ (186.2) Ber. N 22.56 Gef. N 22.86 Äquiv.-Gew.¹³⁾ 186

3(5)-Anilino-5(3)-phenyl-pyrazol (XII): Eine Mischung aus 3.24 g (0.01 Mol) β -Morpholino-thiozimsäureanilid (X)³⁾, 15 ccm Äthanol und 1 ccm 90-proz. Hydrazinhydrat wird 1½ Stdn. bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wird bis zur beginnenden Trübung mit einigen ccm Wasser versetzt. Aus Äthanol, das man nach dem Erkalten bis zur beginnenden Trübung mit etwas Wasser versetzt, erhält man sechseckige Platten, während in der Literatur Nadeln beschrieben sind. Schmp. 152.5–153.5° (Lit.⁶⁾: 151–153°; Ausb. 1.72 g (73% d. Th.). Hydrochlorid: Schmp. 167–168° (Lit.⁶⁾: 166–167°).

$C_{15}H_{13}N_3$ (235.3) Äquiv.-Gew. Gef. 236¹³⁾

1,5-Diphenyl-3-anilino-pyrazol (XIV): 2.55 g (0.01 Mol) Benzoyl-thioessigsäureanilid (XIII)³⁾ werden in 15 ccm Äthanol mit 1.62 g (0.015 Mol) Phenylhydrazin 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit ist die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet, und beim Erkalten der Lösung kristallisieren grobe Prismen aus. Zur Vervollständigung der Ausfällung spritzt man bis zur Trübung mit Wasser an, saugt ab, kristallisiert aus Methanol um und setzt dem Filtrat etwas Wasser zu. Ausb. 2.4 g (77% d. Th.) XIV vom Schmp. 154–155°.

¹²⁾ Titration mit 0.1 n Tetra-n-butylammoniumhydroxyd. R. H. CUNIFF und P. C. MARKUNAS, Analytic. Chem. 28, 792 [1956].

¹³⁾ Titration mit 0.1 n HClO₄ in Eiessig. P. C. MARKUNAS und J. A. RIDDIK, Analytic. Chem. 23, 337 [1951].

Unter den gleichen Arbeitsbedingungen erhält man aus 3.24 g (0.01 Mol) β -Morpholinothiozimtsäureanilid (X) 2.45 g (79% d. Th.) XIV vom Schmp. 154.5—155.5° (Lit.⁶): 153—154°).

$C_{21}H_{17}N_3$ (311.3) Äquiv.-Gew. Gef. 314¹³)

3-Anilino-4.5-tetramethylen-pyrazol (XX)

a) Eine Mischung aus 6.0 g (0.02 Mol) 2-Morpholino-cyclohexen-(1)-thiocarbonsäureanilid (XVI)³), 35 ccm Äthanol und 1 ccm 90-proz. Hydrazinhydrat wird 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich der Pyrazolring. Anschließend setzt man etwas A-Kohle zu und erhitzt noch weitere 15 Min. zum Sieden. Man filtriert, läßt erkalten und saugt von den ausgefallenen verfilzten Nadeln ab. Die Fällung wird durch Verdünnen der Mutterlauge mit 35 ccm Wasser vervollständigt. Die vereinigten Kristallfraktionen werden i. Vak. getrocknet und aus Toluol unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert. Ausb. 2.95 g (69.5% d. Th.) XX vom Schmp. 169—170°.

b) Unter den gleichen Bedingungen lassen sich 4.7 g (0.02 Mol) Cyclohexanon-(2)-thiocarbonsäureanilid (XVII)³) in XX überführen. Beim Zusatz von Hydrazinhydrat zur äthanol. Thioanilid-Lösung siedet die Mischung auf. 2.76 g (65% d. Th.) XX vom Schmp. 169—170°.

$C_{13}H_{13}N_3$ (213.3) Ber. C 73.20 H 7.09 N 19.70

Gef. C 73.10 H 7.06 N 19.86 Äquiv.-Gew. 212¹³)

3-Anilino-4.5-trimethylen-pyrazol (XIX)

a) 5.75 g (0.02 Mol) 2-Morpholino-cyclopenten-(1)-thiocarbonsäureanilid (XV)³) werden mit 30 ccm Äthanol und 1 ccm 90-proz. Hydrazinhydrat analog XX a) umgesetzt. Nach 2 Stdn. wird filtriert und das Filtrat mit der doppelten Menge Wasser versetzt. Man läßt über Nacht im Kühlschrank erkalten, saugt ab und trocknet i. Vak. Das Rohprodukt (3.2 g), aus Toluol unter Verwendung von A-Kohle umkristallisiert, ergibt 2.75 g (69% d. Th.) XIX vom Schmp. 163—164°.

b) Unter obigen Bedingungen a) bilden sich aus 4.38 g (0.02 Mol) Cyclopentanon-(2)-thiocarbonsäureanilid (XVII)³) 3.04 g (76% d. Th.) XIX vom Schmp. 163—164°.

$C_{12}H_{13}N_3$ (199.2) Ber. C 72.35 H 6.57 N 21.10

Gef. C 72.55 H 6.68 N 20.80 Äquiv.-Gew. 201¹³)

3-Benzamino-5-phenyl-pyrazol (XXII): 3.52 g (0.01 Mol) β -Morpholino-thiozimtsäurebenzamid (XXI)³) in 25 ccm Äthanol werden mit 1 ccm 90-proz. Hydrazinhydrat 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet. Man filtriert, spritzt bis zur Trübung mit Wasser an und saugt nach dem Erkalten von den ausgefallenen Kristallen ab, die unter Zusatz von A-Kohle aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 1.83 g (69% d. Th.), Schmp. 189—191° (Lit.⁹): 190—192°).

4-Anilino-2-phenyl-5.6-tetramethylen-pyrimidin (XXIII)

a) 3.02 g (0.01 Mol) 2-Morpholino-cyclohexen-(1)-thiocarbonsäureanilid (XVI)³) werden in 20 ccm Äthanol mit 2.35 g (0.015 Mol) Benzamidin-hydrochlorid 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionskomponenten gehen unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Lösung. Man läßt erkalten, saugt von den ausgefallenen Kristallen ab und kristallisiert aus Ligroin unter Zusatz von A-Kohle um. Ausb. 1.47 g (49% d. Th.) XXIII vom Schmp. 150—151°.

b) 2.33 g (0.01 Mol) Cyclohexanon-(2)-thiocarbonsäureanilid (XVII)³) werden entsprechend verarbeitet. Zur Bindung der Salzsäure muß die Reaktionsmischung 0.015 Mol Natriumäthylat enthalten. Ausb. 1.35 g (45% d. Th.) XXIII vom Schmp. 150.5—151.5°.

$C_{20}H_{19}N_3$ (301.4) Ber. C 79.70 H 6.35 N 13.94

Gef. C 79.66 H 6.59 N 13.80 Äquiv.-Gew. 303¹³)