

Henning von Dobeneck und Franz Schnierle

Zur Stokvis-Reaktion (SR), 14¹⁾

Methylen-pyrrolone

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 6. September 1966)

Aus Glyoxylsäure und Δ^3 -Pyrrolonen-(2) erhält man Carboxymethylen-pyrrolone (1a–c). Diese können durch Bromierung in Mono- und Dibrommethylen-pyrrolone (3 bzw. 5a–c) und durch Nitrierung in Nitromethylen-pyrrolone (6a–c) übergeführt werden. Reduktion von 3,4-Dimethyl-brommethylen-pyrrolon oder Decarboxylierung von 3,4-Dimethyl-carboxymethylen-pyrrolon ergibt das 3,4-Dimethyl-5-methylen- Δ^3 -pyrrolon-(2) (7).

Versetzt man α - oder β -freie Indolderivate in stark saurem Medium mit Glyoxylsäure, so bilden sich, zuweilen über isolierbare Carbinole, Diindolylessigsäuren oder direkt Diindolylmethane²⁾. Es war zu hoffen, daß eine Übertragung dieser Reaktion auf Δ^3 -Pyrrolone-(2) zu Dipyrromethanen mit O-Funktionen in den α -Stellungen führen würde, die im Zusammenhang mit der SR von Interesse sind. In saurem Medium ist jedoch zwischen Pyrrolonen und Glyoxylsäure keine Reaktion zu erreichen.

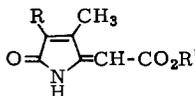
Fügt man aber Glyoxylsäure in wäßriger Lösung zu einer Lösung von z. B. 3,4-Dimethyl-pyrrolon-(2) in 4*n* NaOH, so zeigt sich nach kurzem Erwärmen Rotfärbung und die spektroskopisch leicht erkennbare Pentdyopentbande.

Die gewünschte Reaktion hat also stattgefunden, allerdings nur in geringem Ausmaß, so daß eine Gewinnung des Produkts nicht lohnend ist. Erfahrungsgemäß sind Propentdyopente und die Umlagerungsprodukte von Dihydroxy-dipyrromethenen in Lauge sehr instabil und aus ihr nur schwer zu isolieren. Im vorliegenden Fall ist in der Hauptsache Knoevenagel-Kondensation eingetreten.

Beim Ansäuern der Reaktionslösung verschwindet nämlich die Rotfärbung und es bildet sich ein voluminöser Niederschlag von farblosen Kristallen, die aus Äthanol gut umkristallisiert werden können. Die Reaktion wurde in gleicher Weise mit 4-Methyl-3-äthyl- Δ^3 -pyrrolon-(2) und mit 4-Methyl-3-[2-carboxy-äthyl]- Δ^3 -pyrrolon-(2) mit jeweils dem gleichen Erfolg vorgenommen. Gemäß der Elementaranalyse haben sich die Carboxymethylenverbindungen 1a–c gebildet, die mit Diazomethan in die Methylester 2a–c übergeführt werden können.

¹⁾ 13. Mittel.: H. v. Dobeneck und F. Schnierle, Tetrahedron Letters [London] 43, 5327 (1966).

²⁾ H. v. Dobeneck und G. Blankenstein, unveröffentlicht.

	R		R'		
	1a	CH ₃	H	2a	CH ₃
	b	C ₂ H ₅	H	b	C ₂ H ₅
	c	CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ H	H	c	CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ CH ₃

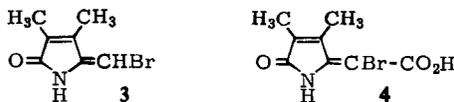
Das NMR-Spektrum in CDCl₃ der Verbindung **2a** z. B. zeigt Signale bei 8.0 τ (s, 3), 8.1 τ (s, 3), den beiden kernständigen Methylgruppen zuzuordnen, bei 6.2 τ (s, 3), der Ester-CH₃-Gruppe zuzuordnen, und bei 4.7 τ (s, 1). Die NH-Gruppe ist aus dem NMR-Spektrum nicht klar ersichtlich, ihre Bande erscheint jedoch im IR-Spektrum deutlich bei 3100/cm.

Die Lage des Peaks bei 4.7 τ (Methin-Proton) ist insofern von besonderem Interesse als *H. Plieninger* und Mitarbb.³⁾ für Methin-Protonen bei Dipyrromethenen im allgemeinen τ -Werte bei etwa 3.68—3.88 fanden. Dieser niedrigere Wert ist zweifellos durch die Nachbarschaft aromatischer Pyrrol- und anderer Ringe in allen dort vermessenen Verbindungen zu erklären.

Lediglich eine von *H. Plieninger* und Mitarbb. vermessene Verbindung, und zwar die dort als XVIIa bezeichnete, enthält keinen aromatischen Ring und zeigt trotzdem einen Peak bei 3.38 τ , was mit unseren Ergebnissen nicht übereinstimmen würde. Während der Abfassung dieser Arbeit teilte uns *H. Plieninger* freundlicherweise mit, daß er sich zu einer Revision der Struktur seiner Verbindung XVIIa veranlaßt sehe. Die Folgen, die sich hieraus auch für unsere Arbeiten aus der SR-Reihe ergeben, werden wir in einer späteren Mitteilung diskutieren.

Für die Durchführung der hier besprochenen Reaktion ist es vorteilhaft, von den leichter zugänglichen *N*-Acetyl-pyrrolonen auszugehen, die während der alkalischen Reaktion ohnehin verseift werden. Eine Änderung des Ausgangsverhältnisses von Pyrrolon: Glyoxylsäure auf 2 : 1 erbringt rein visuell eine gewisse Intensitätssteigerung der Rotfärbung. Dies bedeutet eine etwas verstärkte Bildung des zweikernigen Produkts mit positiver SR, ermöglicht aber praktisch keine lohnendere Darstellung desselben.

Bei Einwirkung von Brom auf **1a** in Chloroform im Molverhältnis 1 : 1 verschwindet die Bromfarbe sofort. Brom wird aber nicht an eine Doppelbindung addiert, denn es entwickelt sich HBr. Es hinterbleibt eine in Natriumcarbonatlösung lösliche Substanz, die bei etwa 50° CO₂ abgibt. Gemäß der Elementaranalyse und dem NMR-Spektrum hat die resultierende Verbindung die Konstitution **3**.

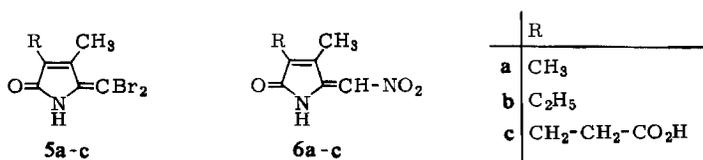


Aus der spontanen HBr-Entwicklung kann man schließen, daß ein Bromadditionsprodukt äußerst instabil ist, oder aber daß das nach dem allgemeinen Mechanismus für ionische Bromierung zu erwartende Carbonium-Ion sich gleich unter Abspaltung eines Protons stabilisiert, wobei die nicht rein isolierte Verbindung **4** entsteht.

³⁾ *H. Plieninger, H. Bauer und A. R. Katritzky, Liebigs Ann. Chem.* **654**, 165 (1962).

Wie Pyrrolon nicht bromiert werden kann, so ist auch hier die Ring-Doppelbindung nicht bromierbar. Analog kann auch das im elektronischen Aufbau sehr ähnliche Maleinsäureanhydrid nur sehr schwer bromiert werden⁴⁾. Eine ähnlich leicht durchzuführende Decarboxylierung ist bei ungesättigten α -Halogen-carbonsäuren dann zu beobachten, wenn sie in β -Stellung zweifach methyl-substituiert sind⁵⁾ oder Reste wie den *p*-Methoxy-phenyl-Rest⁶⁾ aufweisen, d. h. Substituenten mit +M-Effekt. Der Schluß liegt also nahe, daß sich die mesomeren Effekte des Pyrrolonrings zu einem +M-Effekt addieren. Unter diesem Gesichtspunkt wird auch die unten beschriebene Nitrierung verständlich.

Bei Bromierung in Pyridin ist die Carbonsäure überhaupt nicht faßbar. Bei **1a**: Br₂ = 1 : 1 entsteht sofort **3**. Bei weiterer Bromierung von **3** erhält man das Dibrommethylen-pyrrolon **5a**. Natürlich kann man direkt aus **1** bei Molverhältnis 1 : Br₂ = 1 : 2 die Dibrommethylen-pyrrolone **5a – c** erhalten.



Die Einführung eines Bromatoms erleichtert die weitere Bromierung, so daß nur bei schnellem Arbeiten das Monobrom-Derivat rein erhalten werden kann.

Beim Erhitzen von **3** mit Pyrrolon in Natronlauge erscheint die Pentdyopentfärbung. Bei der gleichen Reaktion entsteht auch in geringer Menge die oben erwähnte *Plieningersche* Verbindung XVIIa. Beide Ergebnisse sprechen für die Bildung einer geringen Menge Pyrrolonaldehyd, der dann mit dem Pyrrolon in Reaktion tritt.

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf **3** resultiert eine gelbe kristalline Substanz vom Zers.-P. 196°, die kein Brom enthält und die Summenformel C₇H₉N₂O₃ besitzt. Auf Grund des Massenspektrums, der NMR- und der IR-Spektren handelt es sich um die Nitromethylenverbindung **6a**.

Die Nitrierung setzt natürlich eine Negativierung des C-Atoms voraus, an dem der Angriff erfolgt, d. h. daß hier die Methylendoppelbindung infolge des +M-Effekts polarisiert wird. Nach Anlagerung von NO₂⁺ stabilisiert sich das System unter Abspaltung von Br⁺. Unter milden Bedingungen kann mittels Silbernitrat kein Brom nachgewiesen werden. Erst bei längerem Erhitzen mit konz. Salpetersäure kann das Br⁺ oxydierend wirken und in Br⁻ übergehen, das dann mit Ag⁺ einen Niederschlag bildet.

Die einfachste Darstellung der Nitromethylen-pyrrolone geht direkt von den Säuren **1** aus, die in Eisessig mit konz. Salpetersäure behandelt werden. Es entstehen dabei **6a – c**.

Reduktion der Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aminoverbindungen gelang nicht. Bei Behandlung mit Zink/Eisessig wurde wieder die *Plieningersche* Ver-

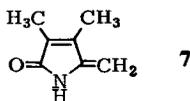
⁴⁾ D. M. Williams und T. C. James, J. chem. Soc. [London] 1928, 343.

⁵⁾ A. Roedig in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 503, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

⁶⁾ W. Manchot, Liebigs Ann. Chem. 387, 281 (1912).

bindung XVIIa isoliert, was für intermediäre Bildung von Pyrrolonaldehyd spricht. Wahrscheinlich wird das anfangs gebildete Aminomethylen (ein Enamin) sofort hydrolysiert. In der Reaktionslösung ist Ammoniak nachweisbar.

Als α,β -ungesättigte Säure kann **1a** leicht in das Dimethylmethylen-pyrrolon **7** übergeführt werden.



Die Decarboxylierung findet bei 205° statt. Hier ist jedoch das Methylenpyrrolon nicht mehr sehr stabil und verharzt. Eher geeignet ist das Erhitzen in Chinolin, bei dessen Siedepunkt das Produkt hinreichend stabil ist. Man kann für die Umsetzung geringste Mengen Chinolin verwenden (2 ccm Chinolin auf 1 g **1a**), wobei das Methylenpyrrolon beim Abkühlen der Lösung ausfällt. Noch zweckmäßiger ist es, die Chinolinlösung nach dem Erhitzen in Chloroform aufzunehmen und das Chinolin mit Säure auszuziehen. Aus **3** kann man mit Zink/Eisessig ebenfalls **7** erhalten. Hierbei ist auf vollständige Reduktion zu achten, da geringe noch vorhandene Mengen **3** zur baldigen Zersetzung von **7** führen.

Analysenreines **7** wird nach wenigen Wochen an der Luft gelb; die Kristalle verleben und werden in vielen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in denen sie zuvor, wie in Wasser, gut löslich waren. Beim Erhitzen im Röhrchen beginnt ab 120° Umwandlung in eine zähe Masse, die mit Farbänderung über Orange (bei 160°) nach Rot (bei 190°) verbunden ist. Bei 240–260° findet vollständige Zersetzung statt.

Bisher haben *Wineholt* und Mitarbb.⁷⁾ und *Treibs* und *Bader*⁸⁾ Methylenpyrrolone beschrieben*). *Wineholt* erhielt 4-Methyl-3-phenyl-5-chlormethylen- Δ^3 -pyrrolon-(2) aus dem entsprechenden Hydroxymethylen-pyrrolon durch Behandlung mit $C_6H_5POCl_2$. Es ist anzunehmen, daß in manchen Lösungsmitteln Pyrrolonaldehyd als Hydroxymethylenpyrrolon vorliegt.

*) *Anm. b. d. Korr.* (9. 1. 67): Das in der inzwischen erschienenen Arbeit *H. Plieninger* und *U. Lerch* (*Liebigs Ann. Chem.* **698**, 191 (1966)) u. a. beschriebene Verfahren mit Formaldehyd haben wir bereits früher angewendet (*Dissertat. E. Klötzer*, Techn. Hochschule München 1958), jedoch nicht weiter publiziert, da infolge der oben beschriebenen Polymerisationsneigung der Methylenpyrrolone diese Darstellungsweise unsicher und nur mit schwankenden Ausbeuten von unreinem Material durchzuführen ist.

⁷⁾ *R. L. Wineholt, E. Wyss* und *J. A. Moore*, *J. org. Chemistry* **31**, 48 (1966).

⁸⁾ *A. Treibs* und *H. Bader*, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 182 (1959).

Beschreibung der Versuche

1. Reaktion von *N*-Acetyl-pyrrolonen mit Glyoxylsäure

a) *3,4-Dimethyl-5-carboxymethylen- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**1a**): 18 g *3,4-Dimethyl-1-acetyl-pyrrolon-(2)* werden in 200 ccm 4*n* NaOH in der Wärme gelöst. Nach Zugabe von 12.5 g *Glyoxylsäure-monohydrat* in wenig Wasser erhitzt man noch einige Min. auf dem Wasserbad, wobei SR zu beobachten ist. Nach dem Abkühlen der Lösung bringt man mit konz. Salzsäure auf pH 2–3. Man filtriert den farblosen Niederschlag ab, wäscht ihn mit etwas Wasser und trocknet schonend. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 12 g (etwa 62% d. Th.). Schmp. 209° (unter Gasentwicklung).

$C_8H_9NO_3$ (167.2) Ber. C 57.46 H 5.42 N 8.38 Gef. C 57.46 H 5.56 N 8.35

b) *4-Methyl-3-äthyl-5-carboxymethylen- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**1b**): 15 g *4-Methyl-3-äthyl-1-acetyl-pyrrolon-(2)* werden wie oben mit 12 g *Glyoxylsäure-monohydrat* zur Reaktion gebracht. SR hierbei schwächer als oben. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 14 g (etwa 86% d. Th.). Schmp. 174°.

$C_9H_{11}NO_3$ (181.2) Ber. C 59.65 H 6.12 N 7.73 Gef. C 60.08 H 6.20 N 7.86

c) *4-Methyl-3-[2-carboxy-äthyl]-5-carboxymethylen- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**1c**): 5 g *4-Methyl-3-[2-carboxy-äthyl]-pyrrolon-(2)* werden in 50 ccm 4*n* NaOH gelöst. Dazu gibt man 2.7 g *Glyoxylsäure-monohydrat* und erwärmt 5 Min. auf dem Wasserbad. Hierbei ist keine SR zu beobachten. Nach dem Abkühlen Ansäuern wie oben. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 5 g (etwa 92% d. Th.). Schmp. 200° (unter Gasentwicklung).

$C_{10}H_{11}NO_5$ (225.2) Ber. C 53.33 H 4.93 N 6.22 Gef. C 53.34 H 4.89 N 6.45

2. Veresterung von **1a**–**c** mittels Diazomethan: Die Veresterung wird mit dest. ätherischer Diazomethan-Lösung in Äther vorgenommen. Nach Abziehen des Äthers hinterbleiben farblose Nadeln, die aus Äthanol/Wasser umkristallisiert werden.

a) *3,4-Dimethyl-5-methoxycarbonylmethylen- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**2a**): Ausbeute quantitativ. Schmp. 119°.

$C_9H_{11}NO_3$ (181.2) Ber. C 59.64 H 6.12 N 7.73 Gef. C 59.60 H 6.27 N 7.74

b) *4-Methyl-3-äthyl-5-methoxycarbonylmethylen- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**2b**): Ausb. quantitativ. Schmp. 66°.

$C_{10}H_{13}NO_3$ (195.3) Ber. C 61.49 H 6.71 N 7.17 Gef. C 61.72 H 7.03 N 7.14

c) *4-Methyl-3-[2-methoxycarbonyl-äthyl]-5-methoxycarbonylmethylen- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**2c**): Ausb. quantitativ. Schmp. 83°.

$C_{12}H_{15}NO_5$ (253.3) Ber. C 56.90 H 5.97 N 5.53 Gef. C 56.93 H 5.97 N 5.57

3. *3,4-Dimethyl-5-brommethylen- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**3**)

a) 2 g **1a** werden in der Reibschale fein pulverisiert, dann durch kräftiges Rühren in 100 ccm Chloroform suspendiert und mit 1.92 g *Brom* in 25 ccm Chloroform versetzt. Es entweicht HBr. Nun wird bis zum Verschwinden der Farbe gerührt und nach dem Abfiltrieren aus Wasser umkristallisiert (lebhaft Gasentwicklung). Aus Äthanol/Wasser farblose Nadeln, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Ausb. 1 g (etwa 42% d. Th.). Schmp. 132°.

C_7H_8BrNO (202.1) Ber. C 41.60 H 3.99 N 6.93 Gef. C 41.68 H 3.85 N 6.97

b) 5 g **1a** werden unter gelindem Erwärmen in 50 ccm Pyridin gelöst. Hierzu gibt man rasch 1.6 ccm *Brom* in 10 ccm Pyridin. Nach lebhafter Gasentwicklung fällt Pyridin-hydrobromid

aus. Nach Zugabe von Wasser zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab, wobei sich **3** in farblosen Kristallen abscheidet. Man filtriert, wäscht mit wenig Natriumcarbonatlösung und Wasser und trocknet. Die Verbindung ist nach IR-Spektrum, Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen identisch. Ausb. 5 g (etwa 80% d. Th.).

4. *3,4-Dimethyl-5-dibrommethylene- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**5a**): 505 mg **3** werden in 5 ccm Pyridin gelöst und mit 0.13 ccm *Brom* in 2 ccm Pyridin versetzt. Die Bromfarbe verschwindet dabei und nach einiger Zeit kristallisiert **5a** aus. Durch Zugabe von Wasser wird die Fällung vollständig. Aus Äthanol farblose Blättchen mit Perlmuttglanz. Ausb. 550 mg (etwa 78% d. Th.). Schmp. 183° (Zers.).

$C_7H_7Br_2NO$ (281.0) Ber. C 29.92 H 2.51 N 4.99 Gef. C 29.99 H 2.48 N 5.04

5. Bromierung von **1b** und **1c** in Pyridin

a) *4-Methyl-3-äthyl-5-dibrommethylene- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**5b**): 905 mg **1b** in 10 ccm Pyridin werden mit 1.6 g *Brom* in 10 ccm Pyridin bromiert. Nach kurzer Zeit ist die Bromfarbe verschwunden und ein Teil von **5b** kristallisiert aus. Der Rest wird durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Aus Äthanol und wenig Wasser farblose Kristalle. Ausb. 950 mg (etwa 65% d. Th.). Schmp. 155°.

$C_8H_9Br_2NO$ (295.0) Ber. C 32.57 H 3.08 N 4.75 Gef. C 32.86 H 2.92 N 4.61

b) *4-Methyl-3-[2-carboxy-äthyl]-5-dibrommethylene- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**5c**): 500 mg **1c** werden wie oben mit 0.266 ccm *Brom* in 5 ccm Pyridin versetzt. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 550 mg (etwa 73% d. Th.). Schmp. 182° (Zers.).

$C_9H_9Br_2NO_3$ (339.0) Ber. C 31.88 H 2.68 N 4.13 Gef. C 32.14 H 2.93 N 4.10

6. *3,4-Dimethyl-5-nitromethylene- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**6a**): 500 mg **3** werden in 5 ccm Eisessig gelöst. Hierzu gibt man einige Tropfen konz. *Salpetersäure* und erwärmt einige Min. auf dem Wasserbad. Bei Zugabe von Wasser kristallisiert die gelbe Substanz aus. Zitronengelbe Blättchen aus Äthanol. Ausb. 310 mg (etwa 62% d. Th.). Schmp. 196° (Zers.).

$C_7H_8N_2O_3$ (168.2) Ber. C 50.01 H 4.80 N 16.66 Gef. C 49.77 H 4.77 N 16.58

7. Nitrierung von **1a** – **c** in Eisessig

a) **6a** aus **1a**: Man löst 1.0 g **1a** in gerade der hinreichenden Menge Eisessig unter gelindem Erwärmen, gibt einige ccm konz. *Salpetersäure* zu und erwärmt kurze Zeit bis zum Auftreten der ersten nitrosen Gase. Bei Zugabe von einigen ccm Wasser starke Gasentwicklung. Es fällt eine gelbe Substanz, die nach IR-Spektrum und Schmelzverhalten mit der nach 6. erhaltenen identisch ist. Ausb. 600 mg (etwa 60% d. Th.).

4-Methyl-3-äthyl-5-nitromethylene- Δ^3 -pyrrolon-(2) (**6b**): Aus 1.0 g **1b** wie oben. Gelbe Kristalle aus Äthanol/Wasser. Ausb. 630 mg (etwa 63% d. Th.). Schmp. 147°.

$C_8H_{10}N_2O_3$ (182.2) Ber. C 52.72 H 5.53 N 15.37 Gef. C 52.93 H 5.37 N 15.38

4-Methyl-3-[2-carboxy-äthyl]-5-nitromethylene- Δ^3 -pyrrolon-(2) (**6c**): Aus 500 mg **1c** wie oben. Zitronengelbe Kristalle aus Eisessig/Wasser. Ausb. 300 mg (etwa 60% d. Th.). Schmp.: ab 200° langsame Zersetzung.

$C_9H_{10}N_2O_5$ (262.2) Ber. C 47.79 H 4.46 N 12.39 Gef. C 47.35 H 4.65 N 11.89

8. *3,4-Dimethyl-5-methylene- Δ^3 -pyrrolon-(2)* (**7**)

a) *Durch Reduktion von 3 mit Zink/Eisessig*: 2 g **3** werden in 4 ccm Eisessig gelöst und innerhalb 1 Stde. portionsweise mit 800 mg Zink-Staub versetzt. Anschließend wird noch einige Stdn. gerührt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich hierbei auf etwa 50° und wird sehr viskos. Dann wird in 20 ccm heißem Wasser aufgenommen, vom überschüssigen Zink abfiltriert und

zur Kristallisation über Nacht im Kühlschrank belassen. Aus Benzol/Ligroin erhält man farblose Kristalle, die bei etwa 120° anfangen, sich in eine glasartige viskose Masse umzuwandeln. In organischen Lösungsmitteln sehr löslich. Beim Stehen an der Luft wird die Substanz klebrig.

C_7H_9NO (123.2) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.38 Gef. C 68.55 H 7.55 N 11.30

b) *Durch Decarboxylierung von 1a*: 7 g **1a** werden in 20 ccm Chinolin gelöst und langsam erhitzt. Schon vor dem Siedepunkt des Chinolins erfolgt lebhafte Gasentwicklung. Man erhitzt noch kurz zum Sieden, läßt abkühlen, nimmt in Chloroform auf, extrahiert mit eisalter Salzsäure das Chinolin, wäscht mit wenig Wasser nach und zieht das Chloroform i. Vak. ab. Die erhaltene Verbindung ist nach dem IR-Spektrum und dem Schmelzverhalten mit der nach a) gewonnenen identisch. Ausb. 3 g (etwa 70% d. Th.).

[364/66]