

Henning von Dobeneck, Horst Reinhard, Heinz Deubel und Dieter Wolkenstein

## Isoindole, I

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München und dem Forschungslaboratorium der Rhein-Pharma Arzneimittel GmbH Heidelberg

(Eingegangen am 14. Oktober 1968)

■

Durch Einwirkung von Vilsmeier-Reagenz auf Phthalimidine im Verhältnis 2 : 1 bilden sich Halogen-formyl-isoindole **3**. Als Zwischenprodukte kann man Isoindolenine **2** bzw. deren Salze **1** isolieren. Bei Reaktion im Verhältnis 1 : 1 entsteht Verbindung **4**.

■

Über Versuche zur Darstellung von Isoindolen wird schon seit 1893<sup>1)</sup> berichtet. Die erste erfolgreiche Synthese eines *N*-substituierten Isoindols, des *N*-Methyl-isoindols, stammt von Wittig<sup>2)</sup>. Seither wurden weitere *N*-substituierte Isoindole synthetisiert (z. B. l. c.<sup>3-6)</sup>).

Nach neueren Verfahren<sup>7)</sup> kann man 1.3.4.7-tetraalkylsubstituierte Isoindole bzw. Isoindolenine durch Reaktion von 2.5-Dialkyl-pyrrolen mit  $\gamma$ -Diketonen oder durch Reaktion eines primären Amins mit einem  $\gamma$ -Diketon gewinnen. Erst 13 Jahre nach der ersten Isoindolsynthese konnten am Stickstoff unsubstituierte Isoindole auf schwierigem Weg gewonnen werden<sup>8,9)</sup>. Alle sind sehr luftempfindlich. Ein einziges stabiles Isoindol ist bisher bekannt<sup>10)</sup>, bei dem es außerdem gelang, die tautomere Isoindoleninform getrennt darzustellen.

Vor kurzem haben wir gefunden<sup>11,12)</sup>, daß man  $\Delta^3$ -Pyrrolinone mittels Vilsmeier-Reagenz in  $\alpha$ -Halogen- $\alpha'$ -formyl-pyrrole überführen kann. Die unterschiedlichen Stabilitätsverhältnisse bei den Isoindolen<sup>13)</sup> ließen eine Übertragung dieser Reaktion auf Isoindolinone-(1) (Phthalimidine) nicht von vornherein als hoffnungsvoll erscheinen. Es zeigte sich jedoch bald, daß man durch Umsetzung mit Vilsmeier-Reagenz ungewöhnlich stabile, auch am N nicht substituierte Isoindole erhalten kann.

1) S. Gabriel und A. Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 705 (1893).

2) G. Wittig, H. Tenhoeff, W. Schoch und G. König, Liebigs Ann. Chem. **572**, 1 (1951).

3) G. Wittig und H. Streib, Liebigs Ann. Chem. **584**, 1 (1953).

4) G. Wittig, G. Closs und F. Mindermann, Liebigs Ann. Chem. **594**, 89 (1955).

5) W. Theilacker und W. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **597**, 95 (1957).

6) J. Thesing, W. Schäfer und D. Melchior, Liebigs Ann. Chem. **671**, 119 (1964).

7) H. Fletcher, Tetrahedron [London] **22**, 2481 (1966); Brit. Pat. H. Fletcher, Geigy (U.K.), 1051915 bis 1051917 und 1039929; C. A. **65**, 16945 g (1966); **66**, 55385 x, 55384 w, 55387 z (1967).

8) D. F. Veber und W. Lwowski, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4152 (1964).

9) J. C. Emmett und W. Lwowski, Tetrahedron [London] **22**, 1011 (1966).

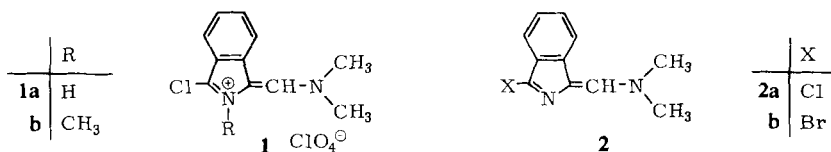
10) R. J. Fryer, J. V. Early und L. H. Sternbach, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3173 (1966).

11) H. v. Dobeneck und F. Schnierle, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5327.

12) F. Schnierle, H. Reinhard, N. Dieter, E. Lippacher und H. v. Dobeneck, Liebigs Ann. Chem. **715**, 90 (1968).

13) J. Kopecky, J. E. Shields und J. Bornstein, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3669.

Bei Einwirkung von  $\text{POCl}_3/\text{DMF}$  auf Isoindolinon-(1) im Molverhältnis 2:1 tritt sofort Farbvertiefung und bei anschließendem Erhitzen in Chloroform kräftige  $\text{HCl}$ -Entwicklung auf. Nach 5 Stunden kann mit konz.  $\text{NaClO}_4$ -Lösung in 80proz. Ausbeute eine hellgelbe kristallisierte Verbindung isoliert werden. Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektrum zeigen, daß ein Hydroperchlorat der Konstitution **1a** entstanden ist.



Daß in Trifluoressigsäure-Lösung die positive Ladung im Kern und nicht an der Dimethylamino-Gruppe lokalisiert ist, zeigt das NMR-Spektrum mit Signalen bei  $\tau$  6.28 (s,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.00–2.44 (m, arom. H) und 1.84 (s,  $-\text{CH}-$ ) im Verhältnis 6:4:1.

Einen weiteren Hinweis auf die Konstitution **1a** gibt die Umsetzung mit Natrium-methylat zum Isoindolenin **2a**.

Im IR-Spektrum von **2a** fehlt die  $\text{NH}$ -Schwingung, dafür erscheint die  $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1628/cm. Daß **2a** und **2b** in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung als Dimethylaminomethylen-Verbindungen und nicht als Dimethylimonomethyl-isoindolate vorliegen, beweisen die NMR-Spektren.

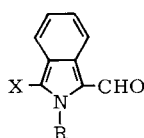
Während also das Hydroperchlorat **1a** wie die entsprechende Pyrrolenin-Verbindung<sup>12)</sup> als Imoniumsals mit der positiven Ladung im Kern vorliegt, entsprechen sich die jeweils durch Umsetzung mit Methylatlösung erhaltenen Verbindungen nicht. Aus der Pyrroleninverbindung entsteht ein inneres Imoniumsals, während aus **1a** das als Enamin vorliegende Isoindolenin **2a** entsteht.

Die für eventuelle weitere Synthesen zweckmäßigere Bromverbindung **2b** wurde mit  $\text{POBr}_3/\text{DMF}$  dargestellt. Die Ausbeute ist um ca. 10% höher, was durch die heterogene Reaktionsführung bei der Formylierung mit  $\text{POBr}_3/\text{DMF}$  bedingt ist. Der hier entstehende Vilsmeier-Komplex ist in Chloroform nicht löslich. Daraus ergibt sich eine längere Reaktionsdauer, andererseits aber der Vorteil, daß Zersetzungen nicht in dem Maße stattfinden, wie bei der Formylierung mit  $\text{POCl}_3/\text{DMF}$ .

Die Isoindolenine **2** können nicht nur über die Hydroperchlorate, sondern auch direkt durch alkalisches Aufarbeiten der Reaktionslösung erhalten werden. Dabei zeigt sich, daß sie im Gegensatz zu den entsprechenden Pyrrolverbindungen ausgesprochen beständig sind. Während z.B. aus 5-Brom-3.4-dimethyl-2-dimethylaminomethylen-2H-pyrrol-hydrobromid beim Behandeln mit Methylatlösung und Wasser nur in 50proz. Ausbeute 5-Brom-3.4-dimethyl-2-dimethylimonomethylpyrrolat entsteht und der Rest schon in der Kälte zu 5-Brom-3.4-dimethyl-2-formylpyrrol hydrolysiert wird<sup>12)</sup>, können **2a** und **2b** mit 5n NaOH in Methanol eine Stunde unter Rückfluß erhitzt werden, ohne daß wesentliche Hydrolyse zu den Halogen-formyl-isoindolen eintritt. Diese ungewöhnliche Beständigkeit kann durch die elektronenspendenden  $\alpha$ -Substituenten erklärt werden.

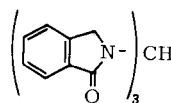
Geht man von am Stickstoff substituiertem Phthalimidin, z. B. 1-Oxo-2-methyl-isoindolin aus, dann entsteht das Salz **1b**, bei dem der NMR-Befund ebenfalls für eine freie Drehbarkeit der Dimethylaminogruppe spricht. Hier ist es natürlich nicht möglich, Enamine im Sinn der Formel **2** zu isolieren. Die dem Salz **1b** entsprechende Bromverbindung gibt bei Behandlung mit Alkali keine Carbinolbase, sondern geht ohne weiteres in das 1-Brom-2-methyl-3-formyl-isoindol (**3c**) über.

Die Verseifung der am Stickstoff unsubstituierten Enamine **2** kann durch dreistündiges Erhitzen mit  $4n$  NaOH in Äthanol erreicht werden. Nach vorsichtigem Neutralisieren werden weiße Pulver erhalten, die nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser farblose, an der Luft nachdunkelnde Kristalle ergeben. Elementaranalysen, NMR-, IR- und Massenspektren beweisen die Konstitutionen **3a** und **3b**.



3

	R	X
<b>3a</b>	H	Cl
<b>b</b>	H	Br
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	Br



4

**3a** gibt folgende NMR-Signale:  $\tau$  2.32–2.94 (m, arom. H), 1.86 (t, NH, entartet;  $J = 4$  Hz, Kopplung mit N) und 0.20 (s, CHO) im Verhältnis 4:1:1. Für **3b** werden entsprechende, etwas nach kleineren  $\tau$ -Werten verschobene Signale erhalten.

Die genannten 1-Halogen-3-formyl-isoindole sind in säurefreier Atmosphäre unbegrenzt haltbar und zeigen auch nach halbjähriger Lagerung keine Zersetzungserscheinungen. Sie geben dann dieselben Analysenwerte und dieselben Schmelzpunkte. Gegen Mineralsäuren sind sie, wie auch die Halogenformylpyrrole, empfindlich. Die Aldehydfunktion kann mit Hydrazinderivaten leicht nachgewiesen werden, was neben den scharfen NMR-Signalen der Aldehydprotonen bei  $\tau$  0.20 und 0.12 ebenfalls das Vorliegen der Isoindolform beweist. **3a** und **3b** sind in Wasser unlöslich, in Alkalilaugen dagegen gut löslich, was für das Vorliegen der Isoindoleninform in alkalischem Medium spricht. Unterstützt wird diese Vermutung durch das Ausbleiben einer Kondensationsreaktion mit Isoindolinonen-(1) oder Pyrrolinonen-(2) in  $4n$  NaOH oder Methylatlösung. Analoges Verhalten wurde auch bei 5-Halogen-2-formyl-pyrrolen gefunden.

Mit Silbernitrat und Salpetersäure fällt schon in der Kälte ein Silberhalogenid-Niederschlag. Diese Erscheinung ist ein Analogon zu der Reaktion von Halogenformylpyrrolen, die bei Einwirkung von konz. Mineralsäuren durch Luftsauerstoff oxydiert werden und dann CO<sub>2</sub> und Halogenwasserstoff abspalten<sup>14)</sup>. Im Gegensatz zu den Formyl-pyrrolen<sup>15)</sup> gehen die Verbindungen **3** keine übersichtliche Selbstkondensation ein. Bei Zugabe von 48proz. Bromwasserstoff zu Lösungen von **3a** und **3b** tritt sofort Braunrotfärbung auf; nach einiger Zeit bilden sich braune, ölige Schmierer, die nicht kristallisieren und nach Neutralisieren mit NaOH gelbe bis blaurote schleimige Niederschläge ergeben.

<sup>14)</sup> W. Siedel, Liebigs Ann. Chem. **554**, 159 (1943).

<sup>15)</sup> H. Fischer und H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. II, 1. Hälfte, S. 3, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937.

Abgesehen von ihrer Säureempfindlichkeit stellen also 1-Halogen-3-formylisoindole (**3a, b**) ungewöhnlich stabile *N*-unsubstituierte Isoindole dar.

Bei Behandlung von  $\Delta^3$ -Pyrrolinonen mit Vilsmeier-Reagenz im Verhältnis 1:1 entstehen 2.1'-Dipyrromethene<sup>12)</sup>. Phthalimidin verhält sich unter den gleichen Bedingungen anders. Es entsteht eine kristallisierte Substanz vom Schmp. 293° mit einem massenspektroskopisch bestimmten MG von 409. Das IR-Spektrum zeigt eine CO-Bande, jedoch keine NH-Schwingung. Im NMR-Spektrum erscheinen nur zwei Signale, die den Phenyl- und CH<sub>2</sub>-Protonen des Phthalimidins zuzuordnen sind. Konstitution **4** entspricht diesen Meßergebnissen und den Resultaten der Elementaranalyse.

### Beschreibung der Versuche

**1-Chlor-3-dimethylaminomethylen-isoindolenin-hydroperchlorat (1a):** In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler (Trockenrohr) tropft man unter Rühren bei 0° 9.2 g (0.06 Mol) POCl<sub>3</sub> in 30 ccm trockenem Chloroform zu 4.8 g (0.066 Mol) DMF in 20 ccm trockenem Chloroform, rührt 10 Min. und läßt dann, ebenfalls bei 0°, langsam 4.0 g (0.03 Mol) Isoindolinon-(1) in 100 ccm trockenem Chloroform zutropfen. Dann wird 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung hellbraun färbt und kräftige HCl-Entwicklung auftritt. Nach dem Abkühlen zieht man das Chloroform ab, nimmt in Methanol auf, kühlt mit Eis und fällt das Hydroperchlorat mit einer konz. NaClO<sub>4</sub>-Lösung aus. Zur Analyse wurde aus Acetonitril/Äther umkristallisiert; gelbliche Nadeln vom Schmp. 281° (Zers.). Ausb. 7.5 g (81%).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (307.2) Ber. C 43.01 H 3.94 N 9.13 Gef. C 43.01 H 3.93 N 9.02

IR (KBr): ν(NH) 3180, ν(C=N) 1645, ν(ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>) 1144, 1090/cm.

NMR (Trifluoressigsäure): τ 6.28 (s, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.00–2.44 (m, arom. H), 1.84 (s, =CH-) im Verhältnis 6:4:1.

**1-Chlor-2-methyl-3-dimethylaminomethylen-isoindoleninium-perchlorat (1b):** Wie oben tropft man zu 2.94 g (0.02 Mol) 2-Methyl-isoindolinon-(1), 4.4 g (0.06 Mol) absol. DMF und 70 ccm absol. CHCl<sub>3</sub> unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 4.55 ccm (0.05 Mol) POCl<sub>3</sub> (frisch dest.) in 15 ccm absol. CHCl<sub>3</sub> so zu, daß die Temp. zwischen 0 und 10° bleibt (Innenthermometer!). Dann wird noch 15 Min. bei Raumtemp. gerührt und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung gelbbraun färbt und starke HCl-Entwicklung auftritt. Nach dem Abkühlen zieht man das CHCl<sub>3</sub> ab, nimmt in etwas Methanol auf, kühlt mit Eis und fällt das Perchlorat mit eiskalter gesätt. NaClO<sub>4</sub>-Lösung aus. Das Salz wird abgesaugt und mit Methanol und Äther gewaschen. Ausb. 5.9 g (92%). Zur Analyse wurde zweimal aus Acetonitril/Äther umkristallisiert und bei 70° getrocknet. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 203°.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (321.2) Ber. C 44.87 H 4.40 N 8.72 Gef. C 44.75 H 4.30 N 8.85

IR (KBr): ν(C=N) 1653, ν(ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>) 1117, 1111, 1093/cm.

NMR (Trifluoressigsäure): τ 6.22 (s, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.80 (s, =N<sup>⊕</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.00–2.34 (m, arom. H), 1.60 (s, =CH-) im Verhältnis 6:3:4:1.

**1-Chlor-3-dimethylaminomethylen-isoindolenin (2a):** Wie **2b** aus einem Formylierungsgemisch von 5.0 g (0.06 Mol) DMF und 9.2 g (0.06 Mol) POCl<sub>3</sub> mit 4.0 g (0.03 Mol) Isoindolinon-(1). Reaktionszeit 5 Stdn., Reinigung durch viermaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser. Hellgrüne Kristalle vom Schmp. 108°. Ausb. 4.0 g (64%).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub> (206.7) Ber. C 63.93 H 5.37 N 13.55 Gef. C 64.26 H 5.58 N 13.57

IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1628/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  6.62 (s,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.85 (s,  $=\text{CH}-$ ), 2.27–2.52 (m, arom. H) im Verhältnis 6:1:4.

*1-Brom-3-dimethylaminomethylen-isoindolenin (2b)*: In einem 1-*l*-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr läßt man unter Eiskühlung zu 18.5 g (0.255 Mol) DMF in 50 ccm trockenem Chloroform eine Lösung von 63.5 g (0.22 Mol)  $\text{POBr}_3$  in 100 ccm trockenem Chloroform tropfen. Unter kräftigem Rühren tropft man zu der milchigtrüben Suspension bei 0° eine Lösung von 13.3 g (0.1 Mol) *Isoindolinon-(1)* in 500 ccm trockenem Chloroform. Schon bei Zugabe der ersten Tropfen färbt sich die Suspension olivgrün, dann schnell schwarzgrün. Man erhitzt ca. 15 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gibt man noch 300 ccm Chloroform zu, neutralisiert bei 0° mit 5 *n* NaOH (pH 8), wäscht die organische Phase dreimal mit Wasser und zieht das Chloroform im Rotationsverdampfer ab. Das zurückbleibende schwarze Öl wird mit wenig Methanol und Wasser zur Kristallisation gebracht: schwarzbraune Kristalle vom Schmp. 125° (Zers.). Rohausb. 18 g (72%). Die Reinigung gelingt durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Chloroform als Laufmittel. Das Enamin bildet die erste sehr schnell wandernde Zone, während alle Verunreinigungen im oberen Teil der Säule als schwarze Schicht zurückbleiben. Hellgrüne Kristalle vom Schmp. 137°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2$  (251.1) Ber. C 52.60 H 4.42 N 11.16 Gef. C 52.65 H 4.53 N 11.00

IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1635/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  6.64 (s,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.90 (s,  $=\text{CH}-$ ), 2.38–2.62 (m, arom. H) im Verhältnis 6:1:4.

*1-Chlor-3-formyl-isoindol (3a)*: Wie bei **3b** aus 2.0 g **2a**, 125 ccm Äthanol und 10 ccm 4 *n* NaOH. Farblose Nadeln aus Methanol/Wasser, die sich an der Luft hellbraun verfärben. Schmp. 126° (Zers.). Ausb. 1.55 g (86%).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}$  (179.6) Ber. C 60.18 H 3.37 N 7.80

Gef. C 60.41 H 3.49 N 7.83

Mol.-Gew. 180 (massenspektroskop.)

IR (KBr):  $\nu(\text{NH})$  3077,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1600/cm.

NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\tau$  2.32–2.94 (m, arom. H), 1.86 (t, NH, entartet;  $J = 4$  Hz), 0.20 (s, CHO) im Verhältnis 4:1:1.

*1-Brom-3-formyl-isoindol (3b)*: Man erhitzt 2.5 g **2b** in 125 ccm Äthanol mit 10 ccm 4 *n* NaOH 3 Stdn. unter Rückfluß, kühlt dann auf 0° und neutralisiert tropfenweise mit verd. Salzsäure. Das Produkt fällt als weißes Pulver aus. Zur Entfernung überschüss. Säure muß vor dem Umkristallisieren dreimal in Eiswasser digeriert werden, da Halogen-formyl-isoindole beim Erhitzen in sauren Medien unter Dunkelfärbung verharzen. Farblose Nadeln aus Methanol/Wasser, die sich an der Luft hellbraun verfärben. Schmp. 110° (Zers.). Ausb. 1.85 g (84%).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{BrNO}$  (224.1) Ber. C 48.23 H 2.70 N 6.25

Gef. C 48.05 H 2.95 N 6.14

Mol.-Gew. 224 (massenspektroskop.)

IR (KBr):  $\nu(\text{NH})$  3077,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1600/cm.

NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\tau$  2.28–2.72 (m, arom. H), 1.78 (t, NH, entartet;  $J = 4$  Hz), 0.12 (s, CHO) im Verhältnis 4:1:1.

*1-Brom-2-methyl-3-formyl-isoindol (3c)*: Zu einer Lösung von 7.4 g (0.101 Mol) DMF in 20 ccm trockenem Chloroform werden bei 0 bis  $-5^\circ$  25.4 g (0.09 Mol)  $\text{POBr}_3$  in 40 ccm trockenem Chloroform getropft. Man rührt, bis sich der *Vilsmeier-Komplex* gebildet hat und

tropft dann bei 0° langsam 6.0 g (0.04 Mol) *2-Methyl-isoindolinon-(1)* in 200 ccm Chloroform zu. Unter weiterem Rühren wird zum Sieden erhitzt, bis keine merkliche HBr-Entwicklung mehr stattfindet. Nun wird im Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Als Kristallmasse bleibt rohes *1-Brom-2-methyl-3-dimethylaminomethylen-isoindoleninium-bromid* zurück. Dieses nimmt man in Methanol auf und bringt es bei 0° mittels 10proz. *Natronlauge* auf pH 8, wobei Dimethylamin freigesetzt wird. Durch Zugabe von Wasser fällt **3c** aus. Aus Methanol/Wasser hellgelbe Nadeln vom Schmp. 98°. Ausb. 8.3 g (87%).

$C_{10}H_8BrNO$  (238.1) Ber. C 50.46 H 3.39 N 5.89  
 Gef. C 50.58 H 3.37 N 6.01  
 Mol.-Gew. 238 (massenspektroskop.)

*Tris-[1-oxo-isoindolino]-methan (4)*: In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr tropft man unter Rühren bei 0° 1.9 g (0.015 Mol) *Oxalylchlorid* in 20 ccm trockenem Chloroform zu 1.2 g (0.017 Mol) *DMF* in 10 ccm trockenem Chloroform. Dann rührt man 15 Min. bei Raumtemp. und gibt 2.0 g (0.015 Mol) *Isoindolinon-(1)* in 15 ccm trockenem Chloroform zu. Nach 4 Stdn. Rückflußkochen wird die Chloroformphase mit Wasser gewaschen und zur Trockne eingeengt. Lange farblose Nadeln aus Methanol. Schmp. 293°. Ausb. 2.45 g (40%).

$C_{25}H_{19}N_3O_3$  (409.5) Ber. C 73.32 H 4.68 N 10.26  
 Gef. C 73.10, 73.29 H 4.80, 4.84 N 10.15, 10.22  
 Mol.-Gew. 409 (massenspektroskop.)

[469/68]