

Hans Reimlinger

Synthesen mit heterocyclischen Aminen, III¹⁾

Synthesen mit Oxo-dihydro-*s*-triazolo-pyrimidinen

Aus Union Carbide European Research Associates, B-1180 Brüssel

(Eingegangen am 9. Juni 1970)

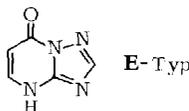
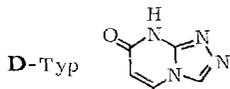
Aus 7-Oxo-7.8-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyrimidin (**1**) und 5-Oxo-4.5-dihydro-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidin (**10**) wurden einige 7- bzw. 5-substituierte Derivate des *s*-Triazolo[4.3-*a*]- bzw. des *s*-Triazolo[1.5-*a*]pyrimidins dargestellt. Von den beiden isomeren Acylhydrazino-Verbindungen konnten nur Derivate des *s*-Triazolo[1.5-*a*]pyrimidins in das entsprechende 9-Methyl- bzw. 9-Trifluormethyl-bis-*s*-triazolo[1.5-*a*:4'.3'-*c*]pyrimidin (**18** bzw. **19**) übergeführt werden. Die Na-Salze von **1** und **10** lieferten mit *p*-Chlor-benzylchlorid ein Gemisch aus viel *N*- und wenig *O*-*p*-Chlorbenzyl-Derivat.

Syntheses with Heterocyclic Amines, III¹⁾

Syntheses with Oxo-dihydro-*s*-triazolopyrimidines

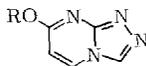
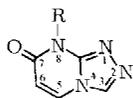
Derivatives of *s*-triazolo[4.3-*a*]- and *s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidines substituted in positions 7 and 5 have been prepared from 7-oxo-7.8-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyrimidine (**1**) and 5-oxo-4.5-dihydro-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidine (**10**), respectively. Of the two isomeric acylhydrazino-compounds only 5-(acylhydrazino)-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidine (**14**) could be transformed into the corresponding 9-methyl- and 9-(trifluoromethyl)bis-*s*-triazolo[1.5-*a*:4'.3'-*c*]pyrimidines (**18** and **19**). The sodium salts of **1** and **10** reacted with *p*-chlorobenzyl chloride to give a mixture consisting mostly of the *N*- and only a little of the *O*-(*p*-chlorobenzyl) derivative.

In der vorangehenden Mittel.¹⁾ wurde die Darstellung und Charakterisierung isomerer *s*-Triazolo-pyrimidone beschrieben und eine Einteilung in zwei Typen, **D**, **E**, vorgenommen. Im **D**-Typ befindet sich die Carbonylgruppe im Pyrimidin-Teil des Moleküls in Nachbarschaft zur Aminofunktion, im **E**-Typ neben dem Brückenstickstoff. Beide Typen zeigen charakteristische Unterschiede in ihren Spektren. Vom **E**-Typ sind zahlreiche Derivate bekannt; der **D**-Typ war praktisch unbekannt und ebenso die entsprechenden Derivate, die aus Reaktionen mit der Carbonylgruppe resultieren.



Im folgenden werden Reaktionen des 7-Oxo-7.8-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyrimidins (**1**) sowie des 5-Oxo-4.5-dihydro-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidins (**10**), den beiden Vertretern des **D**-Typs, beschrieben.

¹⁾ II. Mittel.: H. Reimlinger und M. A. Peiren, Chem. Ber. 103, 3266 (1970), vorstehend.



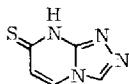
	R		R
1	H	4	CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl- (4)
2	CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl- (4)	5	CH ₃
3	CH=CH-CO ₂ CH ₃		

Mit der berechneten Menge Natriumhydroxid entstand aus **1** die Lösung des Na-Salzes, das auch in Methanol und in Dimethylsulfoxid (DMSO) löslich war, jedoch unlöslich in Äthanol, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran (THF) und Kohlenwasserstoffen. **1** bildete in neutraler Lösung ein unlösliches Silbersalz. Aus dem Natriumsalz von **1** und *p*-Chlor-benzylchlorid in DMSO/THF entstand ein Gemisch, aus dem 10% *N*-Benzyl-Derivat (**2**) und 1.5% *O*-Benzyl-Derivat (**4**) abgetrennt wurden. Die Reaktion des Natriumsalzes von **1** mit β -Chlor-acrylsäure-methylester lieferte 6% der *trans*-Methoxycarbonylvinyl-Verbindung **3**.

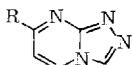
4 weist im Gegensatz zu **2** (1680/cm) keine infrarote Carbonylschwingung auf. Das Resonanzsignal des Protons im Triazol-Teil von **2** liegt bei niedrigerem τ -Wert (1.15) als das des entsprechenden Protons im isomeren **4** (1.40). Dies ist wohl auf den Einfluß der Carbonylgruppe auf den Brückenstickstoff in **2** zurückzuführen, dessen Abschirmeffekt vermindert wird. Dieser Effekt wurde bereits bei der Unterscheidung der isomeren Pyrazolo-pyrimidine diskutiert¹⁾. Entsprechend liegt auch in **3** der τ -Wert für das Proton im Triazol-Teil des Moleküls niedrig (τ 0.94). Die Kopplungskonstante ($J_{\text{vinyl}} = 14$ Hz) der Protonen im Methoxycarbonylvinyl-Teil offenbart dessen *trans*-Konfiguration.

Diazomethan reagierte mit der Suspension von **1** in Methylenchlorid zu 10% *O*-Methyl-Verbindung **5**. Die Bildung eines *N*-Methyl-Derivates wurde nicht beobachtet.

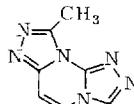
1 bildete im Gegensatz zu **10** mit Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid hochmolekulare, nicht-kristalline Produkte. Da sich auf diese Weise das 7-Chlor-Derivat nicht darstellen ließ, bereiteten wir die Thioxo-Verbindung **6** aus **1** und Phosphorpentasulfid in Pyridin (ca. 60% Ausbeute) als Ausgangsprodukt für die Herstellung weiterer Derivate.



6



	R
7	NH-NH ₂
8	NH-NH-CO-CH ₃

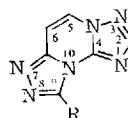
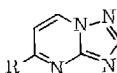
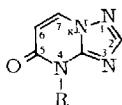


9

6 war nicht rein erhältlich. Es lieferte mit Hydrazin 50% 7-Hydrazino-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyrimidin (**7**) und dieses mit Acetylchlorid in Pyridin-Suspension 57% Acetylhydrazino-Verbindung **8**. Eine Cyclokondensation zu **9** konnte nicht erzwungen werden. Beim Erhitzen in siedendem Phosphoroxychlorid (20 Stdn.), mit Phosphorsäure bei 150° oder in einer Schmelze von P₂O₅ wurden neben wenig Ausgangsprodukt nur undefinierte Zersetzungsprodukte erhalten. Die Reaktion von **7** mit salpetriger Säure verlief ebenso undefiniert.

Aus dem Na-Salz von **10** entstanden mit *p*-Chlor-benzylchlorid analog wie bei **1** das *O*- (**12**) und das *N*-Benzyl-Derivat (**11**), das letztere ebenfalls stark überwiegend (NMR- und IR-Daten s. Versuchsteil).

10 reagierte mit siedendem Phosphoroxychlorid zu 72% 5-Chlor-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidin (**13**), das bereits durch partielle Dehalogenierung des 5.7-Dichlor-Derivates (irrtümlich als *s*-Triazolo[2.3-*a*]pyrimidin bezeichnet) dargestellt wurde²⁾. Sämtliche Versuche, durch Abspaltung von Chlor zum unsubstituierten Heterocyclus zu gelangen, verliefen negativ. Mit Hydrazin entstand exotherm zu 80% das 5-Hydrazino-Derivat **14**.



	R
10	H
11	CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl- (4)

	R
12	O-CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl- (4)
13	Cl
14	NH-NH ₂
15	NH-NH-CO-CH ₃
16	NH-NH-CO-CF ₃
17	N ₃

	R
18	CH ₃
19	CF ₃

Aus **14** wurden mit Acetylchlorid bzw. Trifluoressigsäure die Acylhydrazino-Derivate **15** und **16** mit 44% bzw. 59% Ausbeute bereitet. Mit *p*-Methoxy-benzoylchlorid entstand ein Diacylprodukt unbekannter Struktur. **15** ging beim Erhitzen in siedendem Phosphoroxychlorid in das 9-Methyl-bis-*s*-triazolo[1.5-*a*:4'.3'-*c*]pyrimidin (**18**) über (50% Ausbeute). **16** wurde in einer Schmelze von Phosphorsäure/P₂O₅ bei 180° unter Stickstoff in das 9-Trifluormethyl-Derivat **19** übergeführt (45% Ausbeute). Die Strukturen von **18** und **19** werden durch ihre NMR-Spektren (s. Versuchsteil) gesichert. Der hohe Doppelbindungscharakter zwischen C-5 und C-6 kommt durch die Kopplungskonstanten *J*_{5,6} (7.5 Hz bzw. 7.8 Hz) zum Ausdruck.

5-Azido-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidin (**17**) (starke infrarote Azid-Doppelbande bei 2158 und 2130/cm im KBr-Preßling, in Chloroform bei 2148 und 2120/cm) entstand zu 70% bei der Reaktion von **13** mit Natriumazid in siedendem Wasser. Es

²⁾ E. Makisumi, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **9**, 801 (1961), C. A. **57**, 16606 (1962).

unterlag auch bei erhöhter Temperatur nicht der 1,5-Dipolaren Cyclisierung³⁾, sondern zersetzte sich undefiniert. Demnach wäre bei der Anellierung eines *s*-Triazolo-Systems an Tetrazolo[1,5-*c*]pyrimidin eine 1,5-Dipolare Ringöffnung³⁾ zu erwarten⁴⁾.

Für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren danke ich Herrn Dipl.-Ing. R. Merényi, E. R. A., Brüssel.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von M. Peiren und F. Billiau)

Die Schmp. sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden von Herrn F. E. Goes in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode⁵⁾ durchgeführt. Die Registrierung der IR-Spektren geschah mit einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Gerät A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen.

7-Oxo-8-[*p*-chlor-benzyl]-7,8-dihydro-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyrimidin (2) und 7-[*p*-Chlor-benzyl-oxyl]-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyrimidin (4): Zur Suspension von 13.6 g (0.10 Mol) 1 gab man 200 ccm wäbr. 0.5 *n* NaOH und dampfte die Lösung zur Trockne ein. 1.00 g (63 mMol) des Na-Salzes in 25 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Dimethylsulfoxid erhitze man mit 1.19 g (74 mMol) *p*-Chlor-benzylchlorid auf dem Wasserbad 16 Stdn., dampfte das Solvens ab und wusch den Rückstand mit kaltem Äthylacetat. Die unlösl. Fraktion extrahierte man mit heißem Äthylacetat, filtrierte den Niederschlag in der Kälte ab und kristallisierte aus Äthanol um: 0.35 g (10%) 2, Schmp. 200–202°.

IR (KBr): 1680/cm.

NMR (DMSO-*d*₆): τ 1.15 (s; 3-H), 1.49 (d; 5-H), 3.65 (d; 6-H), 4.72 (s; CH₂) und 2.53 (m; Phenyl) im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 2 : 4. *J*_{5,6} = 7.8 Hz.

C₁₂H₇ClN₄O (258.7) Ber. C 55.29 H 3.48 Cl 13.60 N 21.60
Gef. C 55.50 H 3.54 Cl 13.54 N 21.45

Die in heißem Äthylacetat unlösl. Fraktion kristallisierte aus Äthanol: 0.06 g (1.5%) 4, Schmp. 287–290°.

IR (KBr): 1105 und 1290/cm, keine CO-Absorption.

NMR (DMSO-*d*₆ bei 100°): τ 1.40 (s; 3-H), 1.90 (d; 5-H), 3.90 (d; 6-H), 4.78 (s; CH₂) und 2.65 (m; Phenyl) im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 2 : 4. *J*_{5,6} = 7.5 Hz.

C₁₂H₇ClN₄O (258.7) Ber. C 55.29 H 3.48 N 21.60 O 6.14
Gef. C 54.92 H 3.45 N 21.50 O 6.22

trans-7-Oxo-8-[β-methoxycarbonyl-vinyl]-7,8-dihydro-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyrimidin (3): 1.10 g (8.3 mMol) Natriumsalz von 1 und 1.44 g (12 mMol) β-Chlor-acrylsäure-methylester in 25 ccm Dimethylsulfoxid erwärmte man 5 Stdn. auf dem Wasserbad, filtrierte nach 4 Tagen bei Raumtemp. und kristallisierte aus Wasser um: 0.1 g (6%), Schmp. 263–266°.

IR (KBr): 1720 und 1655/cm.

NMR (CF₃CO₂D): τ 0.94 (s; 3-H), 1.08 (d; 5-H), 2.79 (d; 6-H), 1.61 (d; Vinyl), 2.95 (d; Vinyl) und 5.96 (s; CH₃) im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 3. *J*_{5,6} = 7.0 Hz.

C₉H₈N₄O₃ (220.2) Ber. C 49.09 H 3.66 N 25.45 O 21.80
Gef. C 48.92 H 3.67 N 24.69 O 21.13

³⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1900 (1970).

⁴⁾ Vergleichbar mit der Ringöffnung bei der Anellierung an Tetrazolo[1,5-*b*]pyridazin nach A. Kovacic, B. Stanovnik und M. Tisler, J. heterocycl. Chem. 5, 351 (1968).

⁵⁾ W. Walisch, Chem. Ber. 94, 2314 (1961).

7-Methoxy-s-triazolo[4.3-a]pyrimidin (5): Zur Suspension von 2.0 g (15 mMol) **1** in 50 ccm Äther gab man einen großen Überschuß an *Diazomethan* in Äther, filtrierte nach 20 Stdn. ab und kristallisierte aus Äthanol um. Danach extrahierte man mit heißem Äthylacetat und kristallisierte die unlösl. Fraktion aus Dioxan um. 0.23 g (10%), Schmp. 300–303°. Die Filtrate hinterließen beim Eindampfen undefinierte Schmierer.

IR (KBr): 1295 und 1105/cm, keine CO-Absorption.

$C_6H_6N_4O$ (150.1) Ber. C 48.00 H 4.03 N 37.32 O 10.66
Gef. C 47.92 H 3.94 N 36.87 O 11.27

7-Thioxo-7.8-dihydro-s-triazolo[4.3-a]pyrimidin (6): 2.72 g (20 mMol) **1** und 5.50 g (25 mMol) *Phosphorpentasulfid* in 150 ccm Pyridin wurden 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung fügte man zu 500 ccm kochendem Wasser, filtrierte ab und dampfte bis auf 100 ccm ein. Den Niederschlag kristallisierte man aus Äthanol um. 1.80 g (~60%), Zers.-P. 247–255°.

7-Hydrazino-s-triazolo[4.3-a]pyrimidin (7): 1.0 g (6.6 mMol) **6** und 1.8 g (36 mMol) *Hydrazinhydrat* in 10 ccm Äthanol erhitzte man 3 Stdn. unter Rückfluß. In der Kälte filtrierte man den Niederschlag ab und kristallisierte aus Wasser um. 0.50 g (~50%), Schmp. 266.5 bis 268°.

$C_5H_6N_6$ (150.2) Ber. C 39.99 H 4.03 N 55.98 Gef. C 39.60 H 4.14 N 56.30

7-[2-Acetyl-hydrazino]-s-triazolo[4.3-a]pyrimidin (8): Zur Suspension von 2.0 g (13 mMol) **7** in 50 ccm Pyridin tropfte man langsam 1.2 ccm (17 mMol) *Acetylchlorid* und ließ 20 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Danach filtrierte man ab und kristallisierte aus Äthanol/Wasser (4:1) um. 1.45 g (57%), Schmp. 254–256°.

$C_7H_8N_6O$ (192.2) Ber. C 43.75 H 4.20 N 43.73 O 8.33
Gef. C 43.52 H 4.16 N 43.91 O 8.67

5-Oxo-4-[p-chlor-benzyl]-4.5-dihydro-s-triazolo[1.5-a]pyrimidin (11) und 5-[p-Chlor-benzyl-oxyl]-s-triazolo[1.5-a]pyrimidin (12): 4.70 g (30 mMol) *Na-Salz von 5-Oxo-4.5-dihydro-s-triazolo[1.5-a]pyrimidin (10)*, dargestellt wie oben, und 4.80 g (40 mMol) *p-Chlor-benzylchlorid* in 75 ccm Dimethylsulfoxid erwärmte man 20 Stdn. auf dem Wasserbad. Danach filtrierte man in der Kälte ab und kristallisierte aus Äthylacetat um. 0.4 g (6%) **11**, Schmp. 164–166°.

IR (KBr): 1693/cm (CO).

NMR (DMSO- d_6 bei 80°): τ 1.88 (s; 2-H), 3.70 (d; 6-H), 1.40 (7-H), 4.75 (s; CH_2) und 2.63 (m; Phenyl) im Verhältnis 1:1:1:2:4. $J_{6,7} = 7.8$ Hz.

$C_{12}H_7ClN_4O$ (258.7) Ber. C 55.29 H 3.48 Cl 13.60 N 21.60
Gef. C 58.49 H 3.54 Cl 13.63 N 21.80

Das Filtrat dampfte man ein, löste den Rückstand in Benzol und chromatographierte an Silicagel. Danach kristallisierte man zuerst aus Cyclohexan, dann aus Tetrachlorkohlenstoff um. 50 mg **12**, Schmp. 204–206°.

IR (KBr): 1305 und 1097/cm, keine CO-Absorption.

$C_{12}H_7ClN_4O$ (258.7) Ber. C 55.29 H 3.48 Cl 13.60 N 21.60
Gef. C 54.75 H 3.38 Cl 13.98 N 21.39

5-Chlor-s-triazolo[1.5-a]pyrimidin (13): 0.20 g (1.5 mMol) **10** und 5 ccm (55 mMol) *Phosphoroxchlorid* wurden 90 Min. auf 110° erhitzt. Danach wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und die wäßr. Lösung mit konz. NH_3 alkalisch gemacht. Den Niederschlag kristallisierte man aus Benzol um: 0.15 g (72%), Schmp. 174–175° (Lit. 2): 173–173.5°).

5-Hydrazino-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidin (**14**): Wie **7** aus 0.77 g (5.0 mMol) **13** und 0.8 ccm (16 mMol) *Hydrazinhydrat*. Ausb. 0.60 g (80%) **14** vom Schmp. 265–268°.

$C_5H_6N_6$ (150.2) Ber. C 39.99 H 4.03 Gef. C 39.29 H 3.92

5-[2-Acetyl-hydrazino]-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidin (**15**): Wie **8** aus 6.0 g (40 mMol) **14** und 3.6 g (45 mMol) *Acetylchlorid*. Ausb. 3.4 g (44%) **15** vom Schmp. 238–239.5°. **15** kristallisierte mit $\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser.

$C_7H_8N_6O \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (201.2) Ber. C 41.79 H 4.51 N 41.78 Gef. C 41.22 H 4.50 N 41.65

5-[2-Trifluoracetyl-hydrazino]-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidin (**16**): Aus 3.0 g (20 mMol) **14** und 4.6 g (22 mMol) *Trifluoracetanhydrid*. Ausb. 2.9 g (59%) **16** vom Schmp. 254–258°.

$C_7H_5F_3N_6O$ (246.2) Ber. C 34.16 H 2.05 Gef. C 34.48 H 2.45

Bis-[*p*-methoxy-benzoyl]-Derivat von **14**: Wie **8** aus 1.5 g (10 mMol) **14** und 2.1 g (14 mMol) *p*-Methoxy-benzoylchlorid. Ausb. 0.51 g (25%) vom Schmp. 226–228°. Das Produkt kristallisierte mit $\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser.

$C_{21}H_{18}N_6O_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (427.4) Ber. C 59.01 H 4.48 N 19.66 O 16.84

Gef. C 59.10 H 4.32 N 19.55 O 16.73

9-Methyl-bis-*s*-triazolo[1.5-*a*:4'.3'-*c*]pyrimidin (**18**): 0.80 g (4.2 mMol) **15** wurden in 20 ccm *Phosphoroxchlorid* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach dampfte man i. Vak. zur Trockne, gab zum Rückstand Eis/Wasser und neutralisierte die wäbr. Lösung mit Natriumhydrogencarbonat. Die Lösung extrahierte man kontinuierlich 65 Stdn. mit heißem Äther. Den kalten Ätherextrakt filtrierte man ab, dampfte ein und kristallisierte beide Fraktionen zusammen aus Wasser um. 0.35 g (50%), Schmp. 256–259°.

NMR (DMSO- d_6): τ 1.65 (s; 2-H), 1.55 (d; 5-H), 2.68 (d; 6-H) und 7.07 (s; CH_3) im Verhältnis 1:1:1:3, $J_{5,6} \sim 7.5$ Hz.

$C_7H_6N_6$ (174.2) Ber. C 48.27 H 3.47 N 48.26 Gef. C 47.69 H 3.46 N 48.69

9-Trifluormethyl-bis-*s*-triazolo[1.5-*a*:4'.3'-*c*]pyrimidin (**19**): Zu 70 g *Polyphosphorsäure* und 16 g *Phosphorpentoxid* gab man bei 100–110° 5.0 g (20 mMol) **16** unter Rühren. Man erhitzte unter Stickstoff auf 180°, kühlte nach 10 Min. auf 100° ab und goß auf Eis/Wasser. Die wäbr. Suspension erwärmte man auf 60–70° und fügte zur entstandenen Lösung Natriumhydrogencarbonat bis zum pH 3–4. Den Niederschlag filtrierte man ab und extrahierte das Filtrat mit Äther. Der Ätherrückstand wurde, mit dem Niederschlag vereinigt, aus Benzol umkristallisiert. 2.1 g (45%), Schmp. 175–177°.

NMR (DMSO- d_6): τ 1.32 (s; 2-H), 1.02 (d; 5-H) und 2.21 (d; 6-H) im Verhältnis 1:1:1, $J_{5,6} = 7.8$ Hz.

$C_7H_3F_3N_6$ (228.1) Ber. C 36.85 H 1.33 N 36.84 Gef. C 37.03 H 1.67 N 36.65

5-Azido-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidin (**17**): 1.0 g (6.5 mMol) **13** und 0.70 g (11 mMol) *Natriumazid* in 10 ccm Wasser wurden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach filtrierte man heiß und kühlte das Filtrat auf Raumtemp. ab. Der Niederschlag wurde mit der unlösl. Fraktion vereinigt und aus Äthanol umkristallisiert. 0.75 g (70%), Schmp. 204° (Zers.).

IR (KBr): 2158 und 2130/cm (N_3); in $CHCl_3$: 2148 und 2120/cm.

$C_5H_3N_7$ (161.1) Ber. C 37.27 H 1.88 Gef. C 36.93 H 1.69