

Heterocyclopolyaromaten, XII¹⁾

Kondensation von 3-(1-Imidazolyl)- und 3-(1-Benzimidazolyl)-chinolin zu Heterocyclotetraaromaten

Thomas Kauffmann*, Dieter Tigler und Annegret Woltermann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 7. Mai 1981

Die Monolithium-Derivate der Titelverbindungen **1a** und **4** reagieren zu makrocyclischen Selbstadditionsprodukten. Durch Hydrolyse und Oxidation entstehen daraus die racemischen Heterocyclotetraaromaten Diimidazo[1',2':1,8; 2'',1'':4,5][1,5]diazocino[3,2-*b*:7,6-*b'*]dichinolin (**3a**, 55%) und Bisbenzimidazo[1',2':1,8;2'',1'':4,5][1,5]diazocino[3,2-*b*:7,6-*b'*]dichinolin (**5**, 3%; bei NiF₂-Zusatz 15%). – 3-(1-Pyrazolyl)chinolin (**7**) ist gegenüber *n*-Butyllithium deutlich elektrophiler als Chinolin.

Heterocyclopolyaromatics, XII¹⁾

Condensation of 3-(1-Imidazolyl)- and 3-(1-Benzimidazolyl)quinoline to Heterocyclotetraaromatics

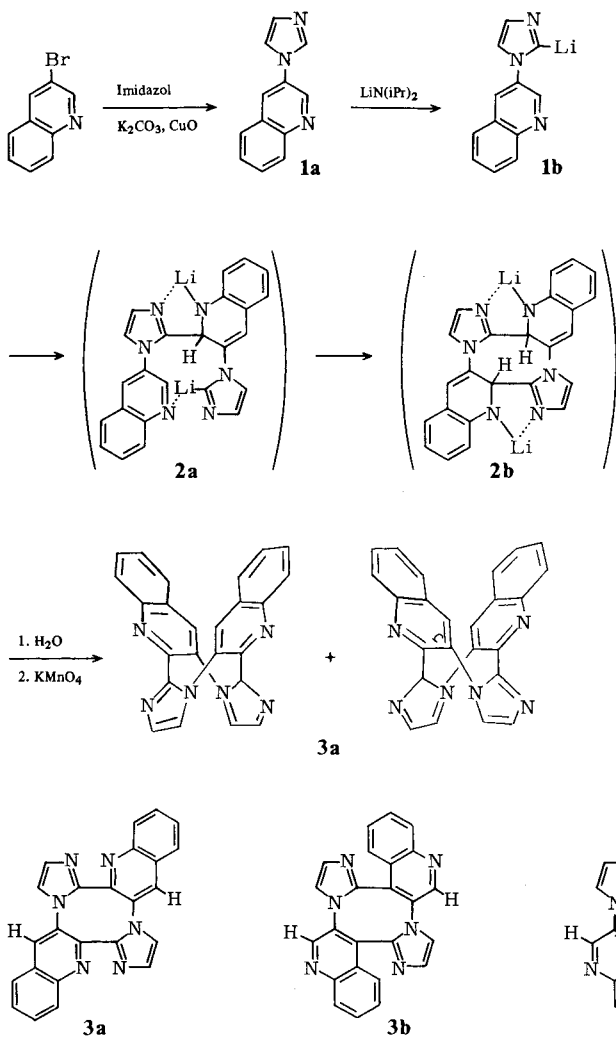
The monolithium derivatives of the title compounds **1a** and **4** react with themselves giving macrocyclic addition products. Hydrolysis and oxidation of these products yield the heterocyclotetraaromatics diimidazo[1',2':1,8;2'',1'':4,5][1,5]diazocino[3,2-*b*:7,6-*b'*]diquinoline (**3a**, 55%) and bisbenzimidazo[1',2':1,8;2'',1'':4,5][1,5]diazocino[3,2-*b*:7,6-*b'*]diquinoline (**5**, 3%; by addition of NiF₂ 15%). – 3-(1-Pyrazolyl)quinoline (**7**) is distinctly more electrophilic against *n*-butyllithium than quinoline.

Bei den bisher ausführlich beschriebenen Synthesen²⁾ von Heterocyclopolyaromaten erfolgte der Ringschluß durch metallorganische oxidative Kupplung. Da bei den ringverknüpfenden Synthesen offenkettiger Heteropolyaromaten die „Ar_{Nu} – Ar_E-Verknüpfung“ erwartungsgemäß³⁾ besonders vorteilhaft ist, erschien die Cyclisierung von zwei Molekülen eines monolithiierten Diaromaten, der wie **1b** ein stark nucleophiles und stark elektrophiles Zentrum aufweist, sehr aussichtsreich. Wir beschreiben hier zwei Cyclisierungen dieser Art⁴⁾.

A. Lithiierung und cyclische Verknüpfung von 3-(1-Imidazolyl)chinolin zum Diimidazo-diazocino-dichinolin **3a**⁵⁾

3-(1-Imidazolyl)chinolin (**1a**), durch Reaktion von 3-Bromchinolin mit Imidazol in 55proz. Ausbeute zugänglich (siehe 1.1.), konnte aufgrund der CH-Acidität *N*-substituierter Imidazole bei –60 °C zu **1b** (82%) lithiiert werden. Während **1b** bei dieser Temperatur in Lösung stabil ist, erfolgt bei höherer Temperatur rasche Reaktion, die zum racemischen Heterocyclotetraaromaten **3a** (Schmp. 370–372 °C) führt, wenn

man das hydrolysierte Reaktionsprodukt mit Kaliumpermanganat oxidiert. Die Cyclisierung bei 0°C ergab 55% **3a**, bei 20°C dagegen nur 35%. 55% ist bisher die zweitbeste Ausbeute bei der Synthese eines Heterocyclotetraaromaten.



Zu dem bemerkenswert glatten Reaktionsverlauf dürfte die in der Zwischenstufe **2a** anzunehmende Chelatbrücke beitragen, da sie die nahe Nachbarschaft der terminalen Kerne erzwingt, so daß der Ringschluß zum ebenfalls zweifach chelatstabilisierten Zwischenprodukt **2b**, das vor der Hydrolyse und Oxidation vorliegen dürfte, kinetisch günstig ist. Im Gegensatz zur Synthese des Heterocyclotetraaromaten Bis[1]benzothieno[2',3':3,4;2'',3'':7,8]cycloocta[1,2-*b*:5,6-*b'*]dichinoxalin⁶⁾ verbesserte CuF_2 - oder NiF_2 -Zusatz die Ausbeute an **3a** nicht.

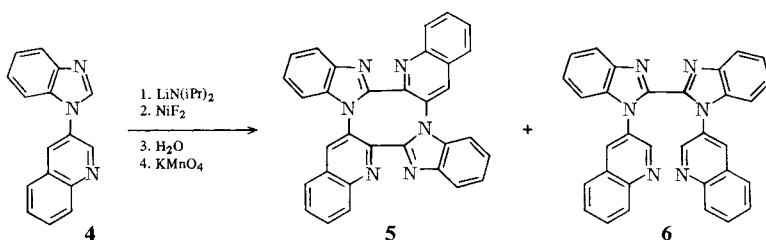
Versuche, die lithiierte Ausgangsverbindung **1b** oder das hypothetische Zwischenprodukt **2a** durch Chinolin-Zusatz und oxidative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches abzufangen, blieben vergeblich. Offenbar erfolgen die zu **2b** führenden nucleophilen Additionsschritte im Vergleich zur Addition an das zugesetzte Chinolin rasch.

Aufgrund der Bildungsweise und des Massenspektrums waren für den erhaltenen Cyclotetraaromaten entfernt auch die Strukturen **3b** und **c** in Betracht zu ziehen. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums ist eine klare Zuordnung zur Struktur **3a** möglich, da in Chinolin-Derivaten das Resonanzsignal für das zum N-Atom α -ständige Proton bei wesentlich tieferem Feld ($\delta = \approx 9$) als das Signal des γ -ständigen Protons ($\delta = \approx 8.1$) erscheint. Das Singulett im ¹H-NMR-Spektrum der erhaltenen Verbindung bei $\delta = 8.13$ läßt keinen Zweifel daran, daß es von einem zum Chinolin-N-Atom γ -ständigen Proton stammt.

Wie bei Polyaromaten üblich, ist der Molekülpeak im Massenspektrum von **3a** Basispeak, die relative Intensität der Fragmentionen bleibt unter 15%, und die Abspaltung ganzer Aromateneinheiten wird nicht beobachtet. Der Peak des doppelt geladenen Molekül-Ions erscheint mit 15% relativer Intensität. – Bedingt durch die räumliche Struktur kann **3a** in zwei enantiomeren Formen auftreten. Eine Racemat-Spaltung mit Hilfe optisch aktiver Säuren steht noch aus. Wie der Cyclotetraaromat **5** und der Tetraaromat **6** (je 1 mol Kristallwasser; Abschnitt B) hält der Cyclotetraaromat **3a** hartnäckig Kristallwasser fest.

B. Synthese von Bisbenzimidazo-diazocino-dichinolin **5**⁷⁾

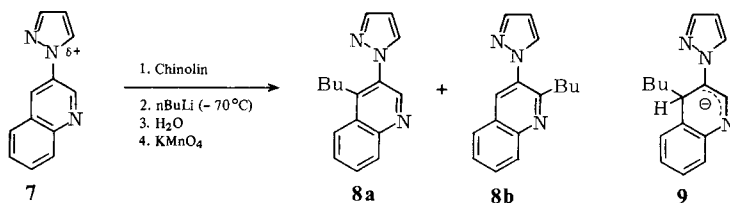
Das zu **1b** analoge Benzimidazol-Derivat **4** (siehe 2.1.) lieferte aus ungeklärten Gründen den erwarteten Cyclotetraaromaten **5** nur in 3proz. Ausbeute, aber durch Zusatz von 2 Äquivalenten NiF₂ – das in einem ähnlichen Fall⁶⁾ so wirksame CuF₂ brachte keinen Effekt – konnte die Ausbeute auf 15% gesteigert werden. Die verglichen mit Imidazol größere Elektrophilie des Benzimidazols dürfte für die Bildung des Nebenprodukts **6** (8%) verantwortlich sein (Addition von lithiiertem **4** an die entsprechende nichtlithiierte Verbindung). Die Struktur von **6**, das ebenfalls als Racemat vorliegt, wurde analog wie bei **3a** ermittelt.



C. Synthese eines weiteren 3-(Azoly)chinolins und Prüfung der elektrophilen Aktivität im Vergleich zu Chinolin

In „Azoliden“⁸⁾, z. B. in *N*-Benzoylimidazol, übt der Azolrest auf die Carbonylgruppe einen –I-Effekt aus, was zu hoher, säurehalogenid-ähnlicher Carbonylaktivität

führt⁸⁾. Es ist daher anzunehmen, daß in den Diaromaten **1a** und **4** („arenoanaloge³⁾ Azolide“) die elektrophile Reaktivität des Chinolylrestes im Vergleich zu Chinolin durch den jeweils anhaftenden Azolrest gesteigert ist. Durch einen Konkurrenzversuch, wie er mit **7** formuliert ist, kann dies nicht geprüft werden, denn **1a** und **4** würden wegen der relativ hohen CH-Acidität des 1-Imidazolyl- bzw. 1-Benzimidazolyl-Restes lithiiert werden. Da der 1-Pyrazolyl-Rest weniger acid ist, wurde 3-(1-Pyrazolyl)chinolin (**7**) synthetisiert (siehe 3.1.), in Gegenwart von 1 Moläquivalent Chinolin bei -70°C in Tetrahydrofuran mit 1 Moläquivalent *n*-Butyllithium umgesetzt und das hydrolysierte Reaktionsgemisch oxidiert. Da bei diesem Konkurrenzversuch nur die Butylierungsprodukte **8a** (41%) und **8b** (2%), nicht aber Butylchinoxaline erhalten wurden, ist nachgewiesen, daß der Pyrazolyl-Rest die elektrophile Aktivität des Chinolyl-Restes drastisch steigert. Der überraschende Befund, daß sich ganz überwiegend das 4-Butyl-Derivat **8a** bildet, könnte durch die günstige Ladungsstabilisierung in dem zum Zwischenprodukt **9** (ein 1-Azaallyl-Ion, das noch durch den $-I$ -Effekt des Pyrazolyl-Restes stabilisiert ist) führenden Übergangszustand bedingt sein.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Ka 144/30), dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* („Polyarene“) sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen oder Lithiumdiisopropylamid wurden unter Reinststickstoff in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Metallierungsreagenz diente *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (ca. 2 M). Die bei Säulentrennungen angegebenen Maße bedeuten Durchmesser und Länge der Säule. – IR: Perkin-Elmer-Infracord 137. – UV: Unicam S.P. 800 (Leitz). – $^1\text{H-NMR}$: Varian A 56/60, HA 100, FT Bruker WH 90 und WM 300 (innerer Standard TMS, $\delta = 0.00$ ppm). – MS: Varian CH-7 bei 70 eV.

1. Synthese von **3a**⁵⁾

1.1. *3-(1-Imidazolyl)chinolin* (**1a**): 15.60 g (75 mmol) 3-Bromchinolin wurden mit 5.44 g (80 mmol) Imidazol, 10.00 g Kaliumcarbonat und 0.40 g Kupfer(II)-oxid in 40 ml Nitrobenzol 24 h unter starkem Rühren zum Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung braungrün färbte. Nach Abfiltrieren der Feststoffe, Extraktion derselben mit Chloroform und Abziehen des organischen Lösungsmittels i. Vak. wurde ein Öl (10.50 g) erhalten, dessen Säulenchromatographie (3×50 cm; Kieselgel; Chloroform/Methanol 90:10) als Hauptfraktion 8.00 g (55%) **1a** mit Schmp. 149°C (aus Aceton) ergab. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 210 (4.48), 237 (4.54), 315 (3.57), 327 nm (3.50). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.27\text{--}7.46$ (m; 2H), 7.52–8.26 (m; 6H), 9.00 (d, $J = 3$ Hz; 1H, N=CH–C–N). – MS (70 eV): $m/e = 195$ (100%, M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ (195.2) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.52 Gef. C 73.99 H 4.65 N 21.56

1.2. *Lithiierung von 1a*: 195 mg (10.0 mmol) **1a** in 20 ml THF wurden bei -60°C mit einer frisch aus $n\text{BuLi}$ und Diisopropylamin bereiteten Lösung von 1.5 mmol Lithiumdiisopropylamid in 7 ml THF tropfenweise versetzt. Nach 30 min wurde die blaßgelbe Lösung mit 0.5 ml D_2O deuterolytisiert, mit Kaliumcarbonat getrocknet, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert und vom Rückstand in Dimethylsulfoxid ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt. Die Intensitätsabnahme für das Resonanzsignal des 2-H am Imidazolyl-Rest ($\delta = 8.64$) zeigte 82proz. Lithiierung an.

1.3. *Diimidazo[1',2':1,8;2'',1''':4,5][1,5]diazocino[3,2-b:7,6-b']dichinolin (3a)*: 5.85 g (30 mmol) **1a** in 100 ml THF wurden innerhalb von 30 min unter Rühren bei 0°C tropfenweise mit 35 mmol frisch bereitetem Lithiumdiisopropylamid in 20 ml THF versetzt, wobei sich die Lösung sofort tiefrot färbte. Man beließ noch 3 h bei 0°C , hydrolysierte mit 10 ml Wasser, destillierte das THF i. Vak. ab, nahm den Rückstand mit 100 ml Chloroform auf und schüttelte die Chloroformlösung solange mit wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung, bis die violette Farbe bestehen blieb. Nach Zerstörung von überschüssigem Permanganat und gebildetem Mangandioxid mit Kaliumhydrogensulfid wurde die von der wäßrigen Phase abgetrennte und getrocknete Chloroformphase eingedampft. Durch Säulenchromatographie (2×50 cm; Kieselgel; Ether/Methanol 85:15, nach Abtrennung der Ausgangsverbindung **1a** 60:40) erhielt man neben nicht umgesetztem **1a** (1.70 g, 29%) als zweite Fraktion 3.22 g (55%) chromatographisch einheitliches **3a** mit Schmp. $370-372^{\circ}\text{C}$ (aus Toluol, getrocknet bei $100^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr). – UV (Ethanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 211 (4.59), 234 (4.69), 269 (4.29) sh, 315 (3.91), 328 nm (3.88). – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.25$ (d, $J = 2.3$ Hz; 2H, Imidazo-H), 7.42 (d, $J = 2.3$ Hz; 2H, Imidazo-H), 7.50–7.85 (m; 6H), 8.13 (s; 2H, N=C=C=CH), 8.26 (d, $J = 9.6$ Hz; 2H, CH–C–N). – MS (70 eV): $m/e = 386$ (100%, M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_6 \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ (390.9) Ber. C 73.74 H 3.74 N 21.50 Gef. C 73.69 H 3.59 N 21.80

2. Synthese von 5 und 6⁶⁾

2.1. *3-(1-Benzimidazolyl)chinolin (4)*: 1.77 g (15 mmol) Benzimidazol, 3.12 g (15 mmol) 3-Bromchinolin, 2.20 g (16 mmol) Kaliumcarbonat und 0.12 g (1.5 mmol) Kupfer(II)-oxid wurden in 25 ml Nitrobenzol unter starkem Rühren 9 h zum Sieden erhitzt. Man destillierte die flüchtigen Anteile bei $100^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr ab, extrahierte den Rückstand mit warmem Chloroform (3×20 ml), engte die getrockneten Chloroformphasen ein, kristallisierte den hellbraunen kristallinen Rückstand zweimal aus Benzin (Siedebereich $60-90^{\circ}\text{C}$) unter Zugabe von wenig Aktivkohle um und erhielt 2.21 g (60%) **4** mit Schmp. $136-137^{\circ}\text{C}$. – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.36-7.42$ (m; 2H), 7.55–7.60 (m; 1H), 7.67–7.73 (m; 1H), 7.81–7.87 (m; 1H), 7.93–7.96 (m; 2H), 8.23 (s; 1H), 8.24 (d, $J = 8$ Hz; 1H), 8.30 (d, $J = 1.7$ Hz; 1H, N–CH–CN), 9.14 (d, $J = 2.4$ Hz; 1H, N–CH–N). – MS (70 eV): $m/e = 245$ (100%, M^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3$ (245.3) Ber. C 78.35 H 4.52 N 17.13 Gef. C 78.25 H 4.50 N 17.14

2.2. *Bisbenzimidazo[1',2':1,8;2'',1''':4,5][1,5]diazocino[3,2-b:7,6-b']dichinolin (5) und 1,1'-Di(3-chinoly)-2,2'-bibenzimidazol (6)*: 2.45 g (10 mmol) **4** in 60 ml THF wurden innerhalb 30 min bei 0°C tropfenweise mit einer frisch bereiteten Lösung von 12 mmol Lithiumdiisopropylamid in 10 ml THF versetzt. Nach 45 min wurden der auf -50°C gekühlten Reaktionslösung 1.93 g (20 mmol) wasserfreies NiF_2 zugefügt. Man erwärmte innerhalb von 18 h auf Raumtemp., hydrolysierte mit 20 ml Wasser und trennte die organische Phase ab. Nach Abdestillieren des THF im Rotationsverdampfer wurde der in Aceton aufgenommene Rückstand bei $\approx 20^{\circ}\text{C}$ bis zur bleibenden Violett-färbung mit gesättigter acetonischer Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Das gebildete Mangandioxid wurde mit wäßriger Natriumhydrogensulfid-Lösung zerstört und die wäßrige Phase dreimal mit 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Durch Einengen der getrockneten Chloroformphasen und Säulenchromatographie des öligen Rückstandes (3×50 cm; Kieselgel; Chloro-

form/Ethanol 97:3) erhielt man 0.37 g (15%) **5** mit Schmp. 383–385 °C (aus Benzol/Ligroin 1:5) und 0.18 g (7.5%) **6** mit Schmp. 268–270 °C (aus Benzol/Ligroin 1:3, Siedebereich 80–110 °C). Die beiden chromatographisch einheitlichen Substanzen wurden zur Analyse jeweils bei 100 °C/0.02 Torr getrocknet.

5: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20–7.43 (m; 6H), 7.69 (t, *J* = 7 Hz; 2H), 7.82–7.96 (m; 6H), 8.32 (s; 2H, CH=C–C=N), 8.35 (d, *J* = 10 Hz; 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 486 (100%, M⁺).

C₃₂H₁₈N₆ · H₂O (504.5) Ber. C 76.18 H 3.99 N 16.66 Gef. C 76.12 H 3.71 N 17.13

Hochaufgelöstes MS: Ber. für C₃₂H₁₈N₆ 486.15928 Gef. 486.15955

6: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20–7.37 (m; 6H), 7.60–7.86 (m; 8H), 8.05 (d, *J* = 3 Hz; 2H), 8.17 (d, *J* = 8 Hz; 2H), 8.75 (d, *J* = 3 Hz; 2H, N=CH–C–N). – MS (70 eV): *m/e* = 488 (100%, M⁺).

C₃₂H₂₀N₂ · H₂O (506.6) Ber. C 76.17 H 3.99 N 17.20 Gef. C 76.12 H 3.71 N 16.65

Hochaufgelöstes MS: Ber. für C₃₂H₂₀N₂ 488.17493 Gef. 488.17440

3. 3-(1-Pyrazolyl)chinolin (**7**)

3.1. Synthese: 15.60 g (75 mmol) 3-Bromchinolin, 10.20 g (150 mmol) Pyrazol, 20.0 g Kaliumcarbonat und 0.80 g Kupfer(II)-oxid wurden unter starkem Rühren in 60 ml Nitrobenzol 20 h zum Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung analog 1.1., Destillation bei 100 °C/0.1 Torr und Säulenchromatographie (3 × 50 cm; Kieselgel; Chloroform) ergaben 9.65 g (66%) farbloses **7** mit Schmp. 128 °C (aus Benzol). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 212 (4.34), 257 (4.46), 282 (3.94) sh, 322 (3.67), 334 nm (3.64). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 6.48 (t, *J* = 2 Hz; 1H), 7.38–7.83 (m; 4H), 8.00–8.14 (m; 2H), 8.22 (d, *J* = 2 Hz; 1H), 9.33 (d, *J* = 2 Hz; 1H). – MS (70 eV): *m/e* = 195 (100%, M⁺).

C₁₂H₉N₃ (195.2) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.52 Gef. C 73.83 H 4.65 N 21.83

3.2. Umsetzung von **7 mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Chinolin (Konkurrenzversuch):** 975 mg (5.00 mmol) **7** und 646 mg (5.00 mmol) Chinolin wurden in 70 ml THF bei –70 °C tropfenweise mit 6.0 mmol *n*BuLi in 10 ml THF versetzt. Nach 45 min wurde das braunrote Reaktionsgemisch mit 5 ml Wasser hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, die getrocknete organische Phase eingeeengt und der ölige Rückstand chromatographiert (2 × 50 cm; Kieselgel; Ether). Man erhielt außer 106 mg (11%) der Ausgangsverbindung **7** (= 3. Fraktion): 1. Fraktion: 25 mg (2%) 2-Butyl-3-(1-pyrazolyl)chinolin (**8b**) als farbloses Öl mit Sdp. ca. 120 °C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.73–1.89 (m; 7H), 3.00 (mc; 2H), 6.51 (t, *J* = 2 Hz; 1H), 7.32–7.89 (m; 5H), 8.00–8.26 (m; 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 251 (5%, M⁺), 209 (100).

Monopikrat: Schmp. 143–145 °C (aus Ethanol).

[C₁₆H₁₈N₃]C₆H₂N₃O₇ (480.4) Ber. C 54.99 H 4.20 N 17.49 Gef. C 54.23⁹⁾ H 4.09 N 17.99

2. Fraktion: 602 mg (48%) 4-Butyl-3-(1-pyrazolyl)chinolin (**8a**) als farbloses Öl mit Sdp. ca. 120 °C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.71–1.86 (m; 7H), 2.98 (mc; 2H), 6.52 (t, *J* = 2 Hz; 1H), 7.50–8.29 (m; 6H), 8.82 (s; 1H). – MS (70 eV): *m/e* = 251 (37%, M⁺), 222 (100).

Monopikrat: Schmp. 164–165 °C (aus Ethanol).

[C₁₆H₁₈N₃]C₆H₂N₃O₇ (480.4) Ber. C 54.99 H 4.20 N 17.49 Gef. C 54.16⁹⁾ H 4.15 N 17.04

- 1) XI. Mitteil.: H. Lexy und Th. Kauffmann, Chem. Ber. **113**, 2755 (1980).
- 2) Th. Kauffmann, B. Greving, R. Kriegesmann, A. Mitschker und A. Woltermann, Chem. Ber. **111**, 1330 (1978); B. Muke und Th. Kauffmann, ebenda **113**, 2739 (1980).
- 3) Siehe Arenoanalogie-Prinzip: Th. Kauffmann, Angew. Chem. **91**, 1 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 1 (1979).
- 4) Kurzmitteilung: Th. Kauffmann, D. Tigler und A. Woltermann, Tetrahedron Lett. **1977**, 741.
- 5) Aus der Dissertation D. Tigler, Univ. Münster 1977.
- 6) Th. Kauffmann und R. Otter, Angew. Chem. **88**, 513 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 500 (1976).
- 7) A. Woltermann, Univ. Münster, Versuche 1976.
- 8) H. A. Staab, Angew. Chem. **74**, 407 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 351 (1962).
- 9) Die relativ ungenaue Analyse deutet darauf hin, daß teilweise ein Dipikrat gebildet wurde, das durch Umkristallisieren nicht abtrennbar war.

[183/81]