

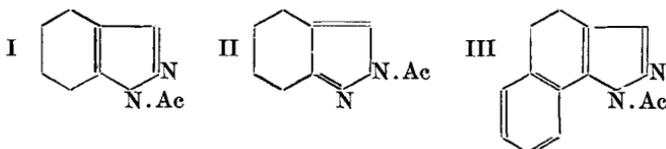
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über Dihydronaphtho-pyrazole und -isoxazoleVon **K. v. Auwers** und **A. E. Nold**

(Eingegangen am 18. Oktober 1937)

Die im folgenden besprochenen Versuche dienten zur Ergänzung früherer¹⁾ Untersuchungen über die in der Überschrift genannten Körper.

Läßt man auf ein Tetrahydro-indazol unter beliebigen Bedingungen ein Säurechlorid einwirken, so erhält man regelmäßig ein 1-Acylderivat vom Schema I. Die isomeren 2-Verbindungen (II) gewinnt man dagegen durch Kondensation von Oxymethylen-cyclohexanonem mit Acyl-hydrazinen²⁾.



Im ersten Punkt verhält sich das Dihydronaphtho-pyrazol gleich, denn bei der Acylierung liefert es ebenfalls 1-Derivate (III). Dagegen mißglückten seinerzeit Versuche zur Darstellung der isomeren 2-Verbindungen, denn die Reaktion zwischen Oxymethylen-tetralon und Acyl-hydrazinen blieb bei der Bildung der betreffenden Hydrazone (IV) stehen, die sich auch nicht nachträglich in acylierte Pyrazole (V) umwandeln ließen.

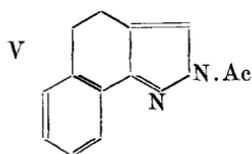
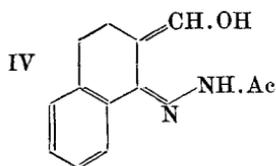
Nachdem inzwischen³⁾ gefunden worden war, daß bei solchen Acylhydrazonen, die nicht zur Wasserabspaltung neigen, der

¹⁾ Auwers u. Wiegand, *J. prakt. Chem.* [2] **134**, 82 (1932); Auwers u. Enbergs, *J. prakt. Chem.* [2] **134**, 97 (1932).

²⁾ Auwers, *Liebigs Ann. Chem.* **453**, 218 f. (1927).

³⁾ Auwers u. Dietrich, *J. prakt. Chem.* **139**, 65 (1934).

Ringschluß durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid in der Regel erzwungen werden kann, wandten wir dieses Verfahren auf die Hydrazone des Oxymethylen-tetralons an.



In der Tat glückte es, auf diesem Wege das Carbäthoxyhydrazon der Oxymethylen-Verbindung in ein N-Carbäthoxydihydronaphtho-pyrazol vom Schmp. 66–67° zu verwandeln, das verschieden war von dem aus dem Pyrazol und Chlorameisensäure-äthylester gewonnenen, bei 63–64° schmelzenden 1-Carbonsäureester. Indessen war die Ausbeute schlecht, und in anderen Fällen, beim Acetyl- und Benzoyl-hydrazon, gelang die Umwandlung überhaupt nicht. Aus unbekanntem Gründen tritt also bei diesen Dihydronaphthalin-derivaten der Ringschluß schwerer ein.

Von dem N-Alkyl-dihydronaphtho-pyrazolon war früher nur das 1-Methyl-derivat in Substanz erhalten worden. Um auch die isomere 2-Verbindung kennen zu lernen, wiederholte man die Methylierung mit Jodmethyl und Natriummethylat in etwas größerem Maßstab. Dabei wurde in Abweichung von der früheren Beobachtung mehr 2-, als 1-Derivat gewonnen. Besondere Bedeutung kommt dieser Tatsache nicht zu, da bei Alkylierungen die Mengenverhältnisse der entstandenen Isomeren vielfach mehr oder weniger schwanken.

Zum Teil unerwartete Ergebnisse lieferte die spektrochemische Untersuchung des Dihydronaphtho-pyrazols und einer Reihe seiner Derivate. Die wesentlichen Daten sind in Tab. I zusammengestellt.

Schon früher war darauf hingewiesen worden, daß das 1-Methyl-derivat höhere Exaltationen besitzt als das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol, das ihm vom spektrochemischen Standpunkt aus in seiner Struktur nahe verwandt ist. Dasselbe ist nunmehr auch für das Verhältnis der 2-Isomeren festgestellt worden. Weiter fällt auf, daß die Unterschiede der Exaltationen der beiden methylierten Dihydronaphtho-pyrazole

Tabelle I

Nr.	Substanz	Sdp. ₁₂	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	EΣ _a	EΣ _D	E(Σ _β -Σ _a)
1	Dihydronaphtho-pyrazol <i>in Chin.</i>				+1,07 +1,45	+1,09 +1,42	+38% +31%
2	1-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol desgl. <i>in Chinolin</i>	174°	1,149	1,628	+0,85 +0,76	+0,93 +0,81	+45% +48%
3	2-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol desgl. <i>in Chinolin</i>	180°	1,135	1,624	+1,10 +0,91	+1,18 +0,99	+45% +44%
4	1-Acetyl-dihydronaphtho-pyrazol <i>in Chinolin</i> desgl. <i>in α-Methyl-naphthalin</i>				+1,36 +1,76	+1,49 +1,90	+78% +74%
5	1-Carbäthoxy-dihydronaphtho- pyrazol <i>in Chinolin</i>				+1,41	+1,47	+60%
6	2-Carbäthoxy-dihydronaphtho- pyrazol <i>in Chinolin</i>				+0,78	+0,73	+41%
7	4,5-Dihydronaphtho-isoxazol	163°	1,188	1,615	+0,63	+0,72	+57%

weit geringer sind als bei den entsprechenden Phenyl-pyrazolen¹⁾, jedoch hat der Regel¹⁾ gemäß das 2-Derivat, in dessen

Molekül die Atomgruppierung $\text{N}=\text{C}-$  vorkommt, wenig-

stens im Brechungsvermögen etwas höhere Exaltationen als

das 1-Isomere mit der Gruppe $\text{N}-\text{C}-$ . Dagegen wider-

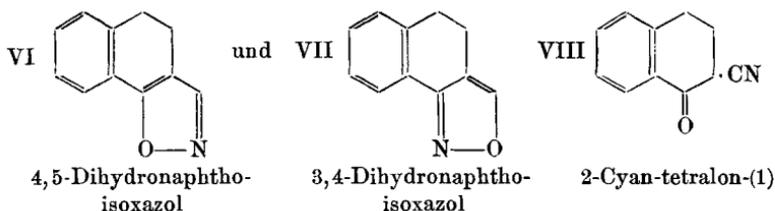
sprechen die Beobachtungen bei den isomeren Carbäthoxyderivaten dieser Regel vollkommen, denn in diesem Fall hat das 2-Derivat weit niedrigere Exaltationen als die 1-Verbindung. Es ist dies der erste Fall, in dem jene Regel innerhalb des Gebietes der Pyrazole und von ihnen abgeleiteter Verbindungen versagt. Nur bei den Phenyl-isoxazolen ist ähnliches beobachtet worden²⁾. Auch erscheinen die Exaltationen der 1-Acylderivate im Verhältnis zu denen der Methylverbindungen reichlich hoch, jedoch sind ähnliche Unterschiede auch bei Pyrazol-derivaten hin und wieder festgestellt worden.

¹⁾ Auwers u. Ernst, Zeitschr. f. physikal. Chem. 122, 221, 225 (1926).

²⁾ Auwers u. Ernst, a. a. O. S. 226.

Alles in allem muß gesagt werden, daß spektrochemische Regeln, die sich bei einfacheren heterocyclischen Verbindungen bewährt haben, sich auf diese komplizierter gebauten Substanzen nur in beschränktem Umfang anwenden lassen, die Spektrochemie daher zur Konstitutionsbestimmung auf diesem Gebiet kaum etwas beitragen kann. Dies gilt u. a. auch für die Frage, ob die Stammsubstanz, das Dihydro-naphthopyrazol, dem Schema seiner 1- oder seiner 2-Derivate entspricht, oder in welchem Mengenverhältnis die beiden Formen in Lösungen der Base anzunehmen sind. Bei den Indazolen ist dies, wie seinerzeit¹⁾ gezeigt wurde, auf Grund der charakteristischen Unterschiede in den $E\Sigma$ -Werten ihrer 1- und 2-Alkyl-derivate möglich. Da aber die spez. Exaltationen der beiden N-Methyl-dihydronaphthopyrazole nur wenig voneinander abweichen, läßt sich in diesem Fall kein Schluß auf die Struktur der Stammsubstanz ziehen.

Im Anschluß an die Untersuchung der besprochenen Pyrazole haben wir uns mit dem bereits früher dargestellten, aber nicht untersuchten Dihydronaphtho-isoxazol beschäftigt. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Oxymethylen-tetralon bei Zimmertemperatur. In erster Linie handelte es sich dabei um die Frage, in welchem Mengenverhältnis die beiden möglichen Isomeren



bei dem Prozeß gebildet werden. Die Untersuchung ergab, daß ausschließlich das 4,5-Derivat entstanden war; das Isomere konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Dieser einseitige Verlauf der Umsetzung ist insofern bemerkenswert, als in der Regel beide Formen eines Isoxazols nebeneinander auftreten. Beispielsweise liefert das Oxymethylen-cyclohexanon mit salzsaurem Hydroxylamin zwar auch ganz über-

¹⁾ Auwers, Liebigs Ann. Chem. 527, 291 (1937).

wiegend die 4,5-Verbindung, jedoch entsteht daneben regelmäßig auch das 3,4-Isomere in je nach den Versuchsbedingungen wechselnder Menge¹⁾.

Die Struktur des Isoxazols ergibt sich daraus, daß es durch Natriummethylat bei niedriger Temperatur in das 2-Cyan-tetralon-(1) (VIII) übergeführt wird. Die Umwandlung ist quantitativ, ein Beweis für die Einheitlichkeit des Isoxazols.

Wie alle Isoxazole ist die neue Verbindung eine schwache Base; mit Sublimat gibt sie eine in Wasser und Alkohol schwer lösliche Doppelverbindung.

In seinem spektrochemischen Verhalten (vgl. Tab. I) schließt sich das Isoxazol den Dihydronaphtho-pyrazolen ebenso an, wie das Tetrahydrobenz-isoxazol den einfachen Pyrazolen²⁾. Der angeschweißte Benzolkern, der mit einer Doppelbindung des Fünfrings eine Konjugation bildet, verwandelt die Depressionen der ursprünglichen Pyrazole und Isoxazole gleichermaßen in kräftige Exaltationen.

Das Umlagerungsprodukt des neutralen, öligen Isoxazols, das Cyan-tetralon, ist ein gut krystallisierter fester Körper, der, wie analoge Verbindungen, sauren Charakter besitzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir für die gewährte Unterstützung unsern verbindlichsten Dank; desgleichen der I. G. Farbenindustrie A.-G. für ein Notstipendium.

Experimenteller Teil

Das 1-Keto-2-oxymethylen-tetrahydronaphthalin wurde nach der früher³⁾ gegebenen Vorschrift dargestellt. Sdp₁₄ 160°.

Zur Überführung in das Acetyl-hydrazon versetzte man 3,9 g des Oxymethylenderivats in 1—2 ccm Alkohol mit einer warm gesättigten alkoholischen Lösung von 1,6 g Acetyl-hydrazin, wobei sich unter Selbsterwärmung sofort hellgelbe Nadeln ausschieden. Man hielt noch 1—2 Stunden auf 40—50° und

¹⁾ Auwers, Bahr u. Frese, Liebigs Ann. Chem. **441**, 54 (1925).

²⁾ Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 463 (1924).

³⁾ J. prakt. Chem. [2] **134**, 89 (1932).

filtrierte dann das Reaktionsprodukt ab. Seine Menge betrug 4,5 g = 87% d. Th., sein Schmelzpunkt lag bei 140° und erhöhte sich durch Umkrystallisieren auf 141°. Warzenförmig verwachsene Krystalle; leicht löslich in Eisessig und Essigester, ziemlich leicht in Aceton und Benzol, schwer in Äther.

37,20 mg Subst.: 4,05 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 12,2 Gef. N 12,3

Mehrfache Versuche, das Acetyl-hydrazon durch Behandlung mit eiskaltem Phosphoroxchlorid in ein acetyliertes Pyrazol zu verwandeln, hatten keinen Erfolg.

Auch aus dem bereits bekannten Benzoyl-hydrazon¹⁾ erhielt man bei der gleichen Behandlung nur ein rotes, unscharf schmelzendes Produkt, das sich nicht in den krystallisierten Zustand überführen ließ.

Carbäthoxy-hydrazon. Zu 4 g Oxymethylen-tetralon gab man eine heiße gesättigte alkoholische Lösung von 2,5 g Carbäthoxy-hydrazid, kühlte etwas ab und fügte 1 Tropfen 2 n-Salzsäure und ein paar Tropfen Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Nach kurzem Stehen bei 40—50° schied sich ein dichter Krystallbrei aus; eine weitere Menge gewann man durch Verdunsten des Filtrats. Gesamtausbeute 4,8 g = 80% d. Th. Rohprodukt vom Schmp. 111—113°. Der reine Körper krystallisiert aus Methylalkohol in derben, durchsichtigen Nadeln und schmilzt bei 118—118,5°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, mäßig in Benzol und Äther, schwer in Petroläther.

31,02 mg Subst.: 2,95 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{14}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 10,8 Gef. N 10,8

2-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol. 1,2 g Carbäthoxy-hydrazon gab man in 6 ccm eiskaltes Phosphoroxchlorid, ließ die gelbe Lösung über Nacht stehen und goß sie dann auf Eis. Das ausgeschiedene gelbe, harzige Produkt wurde samt der wäßrigen Schicht mehrfach mit Äther durchgeschüttelt, jedoch löste es sich nur zum Teil. Die Lösung wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und dann eingedampft. Der Rückstand erstarrte beim Anreiben,

¹⁾ a. a. O., S. 92.

wurde mit Benzin (Sdp. 80°) verrieben und dann daraus umkrystallisiert. Feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 66—67°. Leicht löslich. Eine Mischung mit dem früher dargestellten, bei 63—64° schmelzenden isomeren 1-Derivat¹⁾ wies eine starke Schmelzpunktserniedrigung auf.

4,050 mg Subst.: 0,4410 ccm N (24°, 723 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,9

Zur Ergänzung der früheren Angaben über das Semicarbazon des Oxymethylen-tetralons²⁾ und das Dihydronaphtho-pyrazol²⁾ möge die Beschreibung der folgenden beiden Versuche dienen:

Beim Vermischen einer Lösung von 9 g salzsaurem Semicarbazid und 11,5 g krystallisiertem Natriumacetat in 40 ccm Wasser mit einer Lösung von 14 g Oxymethylen-tetralon in 25 ccm Alkohol schied sich sofort ein dicker, orangegelber Brei des Semicarbazons aus. Man erwärmte noch 1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad, saugte ab, wusch 2-mal mit Wasser und 2-mal mit Methylalkohol und trocknete dann auf dem Wasserbad. 16,3 g = 87,6% d. Th. Semicarbazon, das scharf bei 199—200° schmolz. 14 g Semicarbazon wurden mit einem Gemisch von 15 ccm konz. Schwefelsäure und 45 ccm Wasser bis zur Lösung auf dem Wasserbad und dann noch kurze Zeit im Baboschen Trichter erhitzt. Man verdünnte mit Wasser, filtrierte, goß von öligen Bestandteilen, die sich beim Stehen abgeschieden hatten, ab und fällte mit Ammoniak. Der im Mörser fein zerriebene Niederschlag wog nach dem Trocknen auf dem Wasserbad 8,6 g = 83,5% d. Th. und schmolz bei 121—122°. Umkrystallisieren aus Schwerbenzin erhöhte den Schmelzpunkt des Dihydronaphtho-pyrazols auf 122—122,5°.

N-Methyl-dihydronaphtho-pyrazole

Zu einer Lösung von 2,1 g Natrium in 30 ccm abs. Methylalkohol gab man 10,2 g Dihydronaphtho-pyrazol und 7,5 ccm Jodmethyl, kochte bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Das Ge-

¹⁾ a. a. O., S. 96.

²⁾ a. a. O., S. 92f.

misch der Methyl-derivate ging unter 13 mm Druck zwischen 184° und 190°, davon die Hauptmenge bei 187°, als farbloses Öl über. Nur ganz zum Schluß kamen gelbe Tropfen. Die Menge betrug 9,0 g = 81,8% d. Th.

Man löste das Öl in 300 ccm Äther und gab dazu eine Auflösung der äquivalenten Menge (11,2 g) Pikrinsäure in 300 ccm feuchtem Äther in Anteilen von 100, 100, 50 und 50 ccm hinzu. Die erste Fällung wog 6,15 g, schmolz bei 182—184° und bestand ganz überwiegend aus dem Pikrat des 1-Derivats. Beim Umkrystallisieren aus Aceton erhielt man 4,65 g hell citronengelbe, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 187—187,5°, also reines 1-Derivat. Dazu kamen beim Einengen des Filtrats noch 0,65 g, die bei 186—187° schmolzen. Erst bei starkem Einengen schieden sich 0,45 g eines Gemisches vom Schmelzpunkt 167—171° aus.

Die Niederschläge II—IV waren stärker gelb gefärbt. Ihre Mengen betragen: 5,90 g (Schmp. 162—166°), 2,65 g (Schmelzpunkt 166,5—168°), 2,25 g (Schmp. 163—166°). III war fast reines 2-Derivat und schmolz nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Aceton konstant bei 168—169°. Auch II und IV enthielten überwiegend 2-Derivat, denn man gewann aus ihnen durch Umkrystallisieren aus Aceton 5,95 g fast reines 2-Derivat (Schmp. 164—168°) und 2,45 g eines Gemisches, das von 159° bis 164° schmolz.

Ein Gemisch etwa gleicher Teile der reinen isomeren Pikrate schmilzt bei 154—159°.

Um die freien Methyl-pyrazole zu gewinnen, zersetzte man die Pikrate mit überschüssiger Natronlauge, zog die Basen mit Äther aus, schüttelte die Lösungen mehrfach mit Natronlauge und Wasser durch, trocknete und verdampfte schließlich den Äther.

Das 1-Derivat ließ sich ohne Schwierigkeit aus einem Claisen-Kolben destillieren und siedete unter 12 mm Druck bei 174°, was genügend mit dem früheren Befund 175° bis 175,5°/11 mm korr. übereinstimmt. Die Base stellte ein fast farbloses, sehr zähflüssiges Öl dar.

Dagegen bot die Destillation des noch nicht in freiem Zustand dargestellten 2-Derivates wegen des außerordentlich

starken Schäumens ungewöhnliche Schwierigkeiten. Erst als die Base zum zweiten Male aus einem sehr geräumigen Kolben destilliert wurde, ging sie bei 180°/12 mm einigermaßen glatt über. Auch diese Base ist nur schwach gefärbt und sehr zähflüssig.

4,5-Dihydronaphtho-isoxazol

Zu einem Gemisch von 21 g Oxymethylen-tetralon und einer konz. wäßrigen Lösung von 9 g salzsaurem Semicarbazid gab man unter Kühlung so viel Alkohol, daß eine klare Lösung entstand und ließ über Nacht stehen. Man verdünnte darauf stark mit Wasser, schüttelte 3-mal mit Äther aus, trocknete den Auszug über Natriumsulfat und rektifizierte. Nach einem geringen Vorlauf ging das Isoxazol unter einem Druck von 12—13 mm von 167—171° als gelbes Öl über. Schlieren wurden dabei nicht beobachtet, was für die Einheitlichkeit des Produktes spricht. Im Kolben blieb fast nichts zurück.

Eine Lösung von 11 g Isoxazol in 40 ccm Alkohol versetzte man mit 10 g Sublimat in 40 ccm Alkohol, brachte die sofort ausgeschiedene Doppelverbindung durch Erhitzen wieder in Lösung und ließ über Nacht krystallisieren. Es hatten sich lange, farblose Spieße (13,7 g) ausgeschieden, die bei 132° anfangen zu erweichen und bei 142° geschmolzen waren. Durch vorsichtiges, schrittweises Einengen des Filtrats gewann man weitere Mengen des gleichen Körpers; auch in der letzten Mutterlauge wurde nichts anderes gefunden, insbesondere kein freies Isoxazol.

Zur Zerlegung kochte man die Substanz 20—30 Minuten mit konz. Salzsäure, machte dann alkalisch, trieb das Isoxazol mit Wasserdampf über, nahm es in Äther auf und rektifizierte nach dem Trocknen. Unter starkem Schäumen ging das Isoxazol bei 163°/11—12 mm konstant über. Goldgelbes, zähflüssiges Öl.

41,96 mg Subst.: 2,97 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{11}H_9ON$ Ber. N 8,2 Gef. N 8,0

2-Cyan-tetralon-(1)

Zu einer Lösung von 1,0 g Isoxazol in abs. Äther gab man eine abs. methylalkoholische Lösung von 0,2 g Natrium-

methylat, wobei sich die Mischung braun färbte. Man verdünnte darauf mit Wasser, hob die ätherische Schicht ab und arbeitete sie auf. Sie hinterließ nur Spuren eines Öls. Die wäßrig-alkoholische Schicht schied beim Ansäuern ein dickes, braunes Öl ab, das in Äther über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Verjagen des Äthers erstarrte der Rückstand krystallinisch. Seine Menge betrug 1,0 g. Der anfangs bei 74—76,5° liegende Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisieren

Spektrochemisches
Tabelle

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t°	d_4^t	
1	Dihydronaphtho-pyrazol <i>in Chin.</i>	$C_{11}H_{10}N^I N-N=C \equiv \text{C}_4$	170,10	16,590	21,0	1,1088	
	<i>Chinolin</i>				20,1	1,0919	
	desgl. <i>in Chinolin</i>				11,768	20,1	1,1037
	<i>Chinolin</i>				20,1	1,0927	
2	1-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol	$C_{12}H_{12}N^{II} N-N=C \equiv \text{C}_4$	184,12	100	16,9	1,1523	
	desgl. <i>in Chinolin</i>				13,139	19,8	1,1010
	<i>Chinolin</i>				19,8	1,0930	
3	2-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol	$C_{12}H_{12}N^{II} N-N=C \equiv \text{C}_4$	184,12	100	20,8	1,1337	
	desgl. <i>in Chinolin</i>				19,328	20,9	1,1006
	<i>Chinolin</i>				20,9	1,0920	
4	1-Acetyl-dihydronaphtho-pyrazol	$C_{13}H_{12}O''$ $N-CO.R N-N=C \equiv \text{C}_4$	212,12	14,734	18,3	1,1076	
	<i>in Chinolin</i>				18,3	1,0942	
	desgl. <i>in</i> α -Methyl-naphthalin				13,790	20,5	1,0398
	α -Methyl-naphthalin				20,5	1,0200	
5	1-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol	$C_{14}H_{14}O''$ $N-COOR N-N=C \equiv \text{C}_4$	242,13	15,479	20,7	1,1080	
	<i>in Chinolin</i>				20,7	1,0922	
6	2-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol	$C_{14}H_{14}O''$ $N-COOR N-N=C \equiv \text{C}_4$	242,13	6,615	21,1	1,0999	
	<i>in Chinolin</i>				21,1	1,0919	
7	4,5-Dihydronaphtho-isoxazol	$C_{11}H_9O'' N-N=C \equiv \text{C}_4$	171,08	100	19,1	1,1893	

aus Methylalkohol auf 79°. Fläche, gelbliche Prismen. Im allgemeinen leicht löslich, mäßig in Benzin, wenig in Petrol-äther.

39,34 mg Subst.: 2,75 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{11}H_9ON$ Ber. N 8,2 Gef. N 8,0

Von verdünnter Natronlauge wird der Körper leicht aufgenommen.

Beobachtungsmaterial

II

n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	Z
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1,62268	1,63117	1,65342	49,92	51,74	50,31	52,17	1,30	1,79	+ 1,82	+ 1,86	+ 0,49	1
1,61744	1,62617	1,64848										
1,62205	1,63044	1,65272		52,39		52,73		1,70	+ 2,47	+ 2,42	+ 0,40	
1,61789	1,62662	1,64893										
1,62167	1,62955	1,64999	54,68	56,25	55,11	56,82	1,40	2,03	+ 1,57	+ 1,71	+ 0,63	2
1,61858	1,62714	1,64921		56,08		56,60		1,96	+ 1,40	+ 1,49	+ 0,56	
1,61803	1,62676	1,64907										
1,61533	1,62311	1,64302	54,68	56,70	55,11	57,28	1,40	2,03	+ 2,02	+ 2,17	+ 0,63	3
1,61681	1,62533	1,64716		56,36		56,93		2,01	+ 1,68	+ 1,82	+ 0,61	
1,61753	1,62626	1,64857										
1,61853	1,62722	1,64975	59,39	62,28	59,84	63,00	1,48	2,63	+ 2,89	+ 3,16	+ 1,15	4
1,61871	1,62744	1,64975										
1,61013	1,61855	1,64038		63,13		63,87		2,58	+ 3,74	+ 4,03	+ 1,10	
1,60849	1,61683	1,63845										
1,61493	1,62337	1,64531	65,35	68,76	65,82	69,37	1,53	2,45	+ 3,41	+ 3,55	+ 0,92	5
1,61762	1,62635	1,64866										
1,61619	1,62462	1,64680	65,35	67,24	65,82	67,58	1,53	2,15	+ 1,89	+ 1,76	+ 0,62	6
1,61744	1,62617	1,64848										
1,60701	1,61504	1,63620	48,61	49,68	48,97	50,20	1,21	1,90	+ 1,07	+ 1,23	+ 0,69	7