

Über einige neue Betaïne der Pyridinreihe

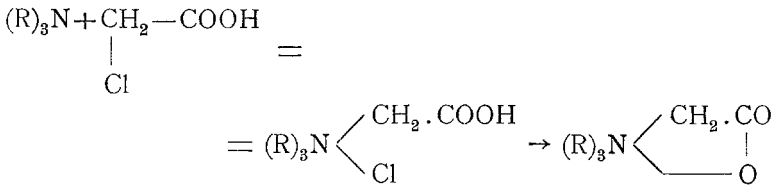
von

Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

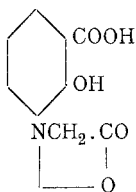
(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

Nach der Methode, welche Liebreich¹ zur Darstellung von Betaïnen angegeben hat, behandelt man tertiäre Basen mit Chloressigsäure in der Wärme und erhält so Chlorhydride der Betaïne, welche durch Schütteln mit Silberoxyd in die Anhydride der Ammoniumbasen übergehen:

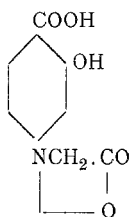


Ich ließ Chloressigsäure auf einige Oxypyridincarbon-säuren (α -Oxynicotinsäure, β -Oxyisonicotinsäure und γ -Oxynicotinsäure) in wässrig alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur reagieren und erhielt beim Ansäuern mit Schwefelsäure farblose, in langen Nadeln krystallisierende halogenfreie Produkte, die ich im Sinne der Liebreich'schen Reaktion als Betaïne der genannten Oxysäuren ansprechen mußte:

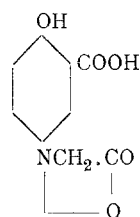
¹ Ber., 2, 12 (1869).



α -Oxynicotinsäure-
betain

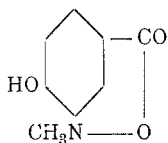


β -Oxyisonicotinsäure-
betain

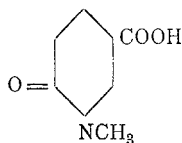


γ -Oxynicotinsäure-
betain

Einigermaßen befremdend erschien es jedoch, daß sich diese Verbindungen glatt wie zweibasische Säuren titrieren ließen. Dieses Verhalten veranlaßte mich, auch andere Formeln in Erwägung zu ziehen, um so mehr, als H. Meyer¹ beobachten konnte, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine wässrige alkalische Lösung von α' -Oxynicotinsäure, einer Reaktion, die sonst ausnahmslos bei Pyridincarbonensäuren zur Entstehung von Betainen führte, *n*-Methyl- α' -Ketonicotinsäure gebildet wurde.

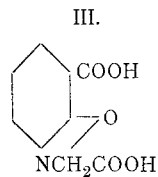
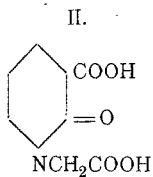
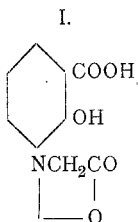


α' -Oxynicotinsäuremethylbetain
erwartet



n-Methyl- α' -Ketonicotinsäure
entstanden

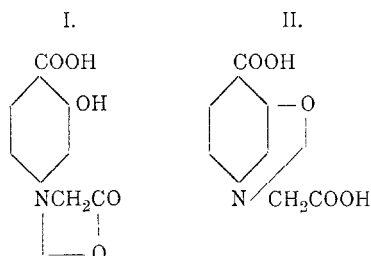
Für das Additionsprodukt von Chloressigsäure und α -Oxynicotinsäure kämen demnach folgende Strukturformeln in Betracht:



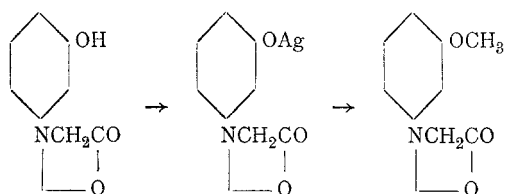
Mutatis mutandis gilt das Gleiche von dem Produkt aus γ -Oxynicotinsäure; bei β -Oxyisonicotinsäure gibt es nur zwei

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1311 (1905).

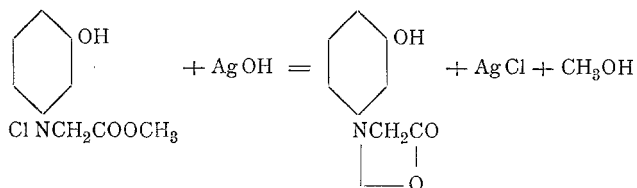
Strukturmöglichkeiten, da die β -Phenole des Pyridins nur in einer Form existieren:



Die Lösung der bezeichneten Strukturfrage ließ sich in einfacher Weise bei dem aus β -Oxypyridin und Chloressigsäure dargestellten Betaïn erbringen. Das β -Oxypyridinbetaïn ist eine einbasische Säure und gibt mit Silberoxyd ein schönes Silbersalz. Behandelt man das Silbersalz mit Jodmethyl in der Kälte, so bildet sich eine alkylierte Verbindung, welche durch Ammoniak nicht verändert wird und daher als ein Äther anzusehen ist, wodurch die Struktur des Betaïns bewiesen erscheint:



Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht auch der Umstand, daß es nicht gelang, aus dem Additionsprodukt von Chloressigsäuremethylester und β -Oxypyridin den chlorfreien Ester zu erhalten; beim Behandeln mit Silberoxyd, auch mit Wasser allein, wird der Chlorester unter Bildung von α -Oxypyridinbetaïn, beziehungsweise dessen Chlorhydrides, verseift:



Der aus dem Silbersalz mit Jodmethyl gewonnene Äther ist dagegen sehr beständig und wird auf Zusatz von Alkali nur langsam verseift.

Das Verhalten des β -Oxyppyridinbetaïns bei der Neutralisation mit Alkali ist demnach dem sauren Charakter des Phenols zuzuschreiben, der durch zyklische Salzbildung in so hohem Maße verstärkt wird, daß das Phenol einer Carbonsäure vergleichbar ist. Ein Gleiches dürfte wohl auch mit Recht bei den Betaïnen der Oxyppyridincarbonsäuren angenommen werden können, wodurch die Frage nach ihrer Struktur im Sinne der unter I. angegebenen Formel beantwortet erscheint.

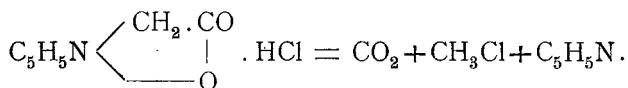
Von großem Interesse ist das Verhalten des β -Oxyppyridinbetaïns und seines Äthers beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure.

Bei der Methoxylbestimmung des Äthers nach Zeisel wurden, wie die Analysenzahlen zeigen, bei vier verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen an OCH_3 gefunden, die im Maximum einen um $2\cdot5\%$ zu geringen Wert ergaben. Es lag nahe, dieses Verhalten einer Wanderung des Alkyls an den Stickstoff zuzuschreiben, um so mehr, als eine ähnliche Beobachtung von Decker und Solonina¹ schon vorlag. Unter diesen Umständen war eine quantitative Methoxylbestimmung nur unter Zuhilfenahme der Methode von Herzig und Meyer durchführbar. Eine durch Kombination beider Methoden vorgenommene Analyse ergab $23\cdot57\%$ (OCH_3), berechnet für (OCH_3) $18\cdot56\%$. Der gegenüber der berechneten Menge überraschend hohe gefundene Wert an Methoxyl veranlaßte mich auch, das β -Oxyppyridinbetaïn mit Jodwasserstoffsäure im Herzig-Meyer'schen Apparat zu erhitzen; bei einer Temperatur von 250° begann auch hier Abscheidung von Jodsilber. Die gefundene Menge an $(\text{N})\text{CH}_3$ betrug $4\cdot03\%$, entsprechend $8\cdot2\%$ OCH_3 .

Hier liegt demnach der erste Fall vor, wo ein Körper bei der Bestimmung nach der Methode von Herzig und Meyer Stickstoffmethyl ergibt, ohne daß sich Alkyl am Stickstoff befindet. Bei Durchsicht der Literatur zeigte es sich, daß dieses

¹ Ber., 35, 3217 (1902).

Resultat nach den Beobachtungen, welche von Gerichten¹ an dem von ihm dargestellten Pyridinbetaïn gemacht hatte, erwartet werden konnte. Er fand, daß das salzsaure Pyridinbetaïn beim Erhitzen über 200° Zersetzung erfährt unter teilweiser Bildung von Pyridin, Kohlensäure und Chlormethyl nach der von ihm gegebenen Gleichung:



Daraus folgt, daß in allen jenen Fällen, wo ein Zerfall des Moleküls einer Verbindung in dem bezeichneten Sinne eintreten kann, eine Alkylimidbestimmung nach der Methode von Herzig und Meyer undurchführbar ist. Inwieweit diese Reaktion allgemein gültig ist, hoffe ich durch Heranziehung eines größeren Beobachtungsmaterials zu erfahren. Kürzlich erschien über diesen Gegenstand eine Notiz in den Berichten,² um eine ungestörte weitere Untersuchung zu sichern.

β-Oxypyridin und Chloressigsäure.

β-Oxypyridin wurde in einem Überschusse von Alkohol gelöst und unter Zusatz der doppelten Menge Chloressigsäure unter Rückfluß mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt; beim Erkalten erfüllte sich der ganze Kolbeninhalt mit langen, farblosen Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung schmolzen; aus Alkohol umkrystallisiert, änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht.

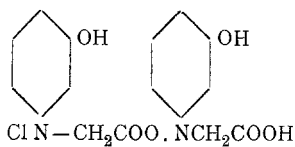
0·2136 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 18·7 cm³ 1/10-normale Lauge und 6·2 cm³ 1/10-normale Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₅ O ₆ N ₂ Cl
Molekulargewicht	344	343

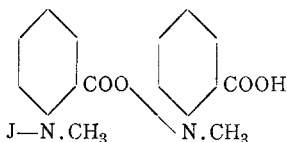
¹ Ber., 15, 1251 (1882).

² Kirpal: Ber., 41, 819 (1908).

Das Reaktionsprodukt gehört somit zu den sogenannten basischen Salzen der Betaïne:



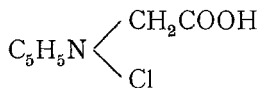
In der Literatur sind viele derartige Salze beschrieben;¹ es sind dies Verbindungen von mehr oder weniger großer Beständigkeit. So ist beispielsweise das von Turnau beschriebene Jodhydrid des Pikolinsäuremethylbetaïns²



eine überaus beständige Verbindung, welche nur durch Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber und Pikolinsäuremethylbetaïn zerlegt werden kann; Alkali gegenüber verhält sich das Salz wie eine einbasische Säure und mit Bariumcarbonat entsteht ein Bariumsalz, in welchem der ganze Komplex unverändert enthalten ist.

Mein Chlorhydrid wird hingegen schon durch Kalilauge entchlort; durch Anwendung der berechneten Menge Alkali kann aus dem Salze auf diese Weise das Betaïn am bequemsten gewonnen werden.

Immerhin ist die Tendenz zur Bildung des basischen Salzes ziemlich bedeutend; es entsteht schon beim bloßen Umkrystallisieren des normalen Chlorhydrides aus Alkohol. Letzteres hat die Formel



¹ Ortoleva, *Gazetta*, 30, I, 509 (1900); Simon und Dubreuil, *Comptes rendus*, 32, 418 (1901); Reitzenstein, *Annalen*, 326, 312 (1902); Ihlder, *Archiv der Pharmazie*, 240, 504 (1902); Turnau, *Monatshefte für Chemie*, 26, 537 (1905).

² L. c.

und bildet sich beim Eindampfen des basischen Salzes mit konzentrierter Salzsäure.

0·1519 g Substanz, bei 110° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 16·0 cm³ 1/10-normale Lauge und 8·0 cm³ 1/10-normale Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₈ O ₃ NCl
Molekulargewicht	189	189

Die Titration einer aus Alkohol umkrystallisierten Partie ergab:

0·0851 g Substanz, bei 110° getrocknet, verbrauchten 7·5 cm³ 1/10-normale Lauge und 2·5 cm³ 1/10-normale Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₅ O ₆ N ₂ Cl
Molekulargewicht	341	343

β-Oxy pyridinbetain. Das basische Salz des β-Oxy pyridinbetains kann durch Schütteln mit Silberoxyd oder durch Zusatz der zur Neutralisation der Salzsäure berechneten Menge Lauge zerlegt werden; nach Konzentration der Lösung krystallisiert das Betain in großen wasserhaltigen Tafeln. Durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol erhält man farblose, rhombenförmige Krystallplatten, welche unter Braunfärbung und nachheriger Zersetzung bei 182° schmelzen.

0·2433 g Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0259 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₇ O ₃ N + H ₂ O
H ₂ O	10·64	10·46

0·2174 g Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten 14·2 cm³ 1/10-normale Lauge. Berechnet für eine einbasische Säure: 14·1 cm³ 1/10-normale Lauge.

- I. 0·1991 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3999 g Kohlensäure und 0·0795 g Wasser.
- II. 0·1655 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 14 cm³ Stickstoff bei 16·5° und 731 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_7O_3N$
	I.	II.	
C	54·78	—	54·90
H	4·43	—	4·59
N	—	9·43	9·20

Silbersalz des Betaïns. Das Betaïn wurde in Wasser gelöst und in der Wärme mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt; nach Zusatz von Alkohol fiel das Salz in Form glänzender, farbloser Nadelchen aus.

0·1650 g Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0155 g.

In 100 Teilen:

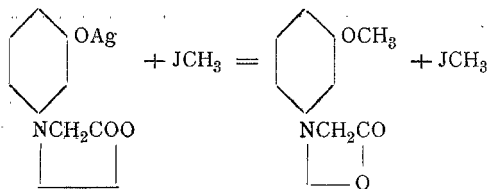
	Gefunden	Berechnet für
		$(C_7H_6O_3NAg)_2 + 3H_2O$
H ₂ O	9·39	9·35

0·1495 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·0600 g Silber.

In 100 Teilen:

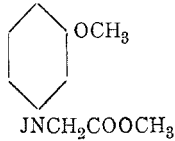
	Gefunden	Berechnet für
		$C_7H_6O_3NAg$
Ag	40·00	41·50

β -Oxy-pyridin-betaïn-methyläther. Wird das Silbersalz des Betaïns unter Zusatz von Methylalkohol mit Jodmethyl in der Kälte geschüttelt, so geht es innerhalb weniger Stunden in den Betaïnäther über nach folgender Gleichung:



Läßt man die Reaktion in der Wärme vor sich gehen oder dauert die Einwirkung in der Kälte zu lange, so entsteht ein

öliges, jodhaltiges Produkt, welches nicht näher untersucht wurde und das Methylesterjodid des Betainmethyläthers vorstellen dürfte:



Zur Darstellung des Äthers wird das Einwirkungsprodukt von Jodmethyl auf das Silbersalz im Vakuum vom überschüssigen Jodmethyl befreit und dann die Lösung konzentriert; alsbald scheidet sich der Äther in langen, breiten Nadeln aus, die, auf Ton gepreßt, vollkommen farblos werden; durch Lösen in Methylalkohol und fraktionierte Fällung mit absolutem Äther erhält man farblose Nadeln, welche bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

0·1757 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 13·5 cm³ Stickstoff bei 18° und 738 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₉ O ₃ N
N	8·61	8·38

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

I. 0·1622 g	Substanz,	bei 100°	getrocknet,	gaben	0·1550 g	Jodsilber.
II. 0·1808 g	»	»	»	»	0·1801 g	»
III. 0·1585 g	»	»	»	»	0·1825 g	»
IV. 0·2300 g	»	»	»	»	0·2790 g	»

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₈ H ₉ O ₃ N
	I.	II.	III.	IV.	
OCH ₃	12·61	13·13	15·20	16·13	18·56

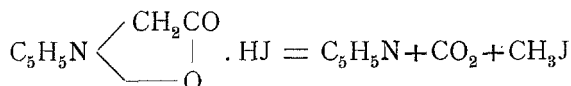
Methoxylbestimmung nach Zeisel, kombiniert mit der Methode von Herzog und Meyer:

0·2300 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisel 0·2790 g Jodsilber und bei der weiteren Behandlung im Apparat von Herzig und Meyer 0·1297 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₉ O ₃ N
OCH ₃	$\left. \begin{array}{l} 16\cdot13 \\ 7\cdot44 \end{array} \right\} 23\cdot57$	18·56

Bei der Methylimidbestimmung des Betaïns nach Herzig und Meyer gaben 0·1833 g Substanz, bei 100° getrocknet, 0·1160 g Jodsilber, entsprechend 4·03% (N)CH₃. Würde der Zerfall des Betaïns im Herzig-Meyer'schen Apparat quantitativ im Sinne der nachstehenden Gleichung:



erfolgen, so würde der für C₇H₇O₃N berechnete Wert von (N)CH₃ 9·82% betragen.

Das auffallende Ergebnis der Methoxylbestimmung des β-Oxypyridinbetaïn methyläthers wurde, wie in der Einleitung erörtert, auf Alkylwanderung zurückgeführt. Da eine Alkylanlagerung an den Stickstoff eine gleichzeitige Abspaltung von Essigsäure voraussetzt, wurde, um diesen Vorgang nachzuweisen, eine gewogene Menge β-Oxypyridinbetaïn längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure erhitzt und dann die Bestimmung nach Herzig und Meyer durchgeführt; der hiebei gegenüber der vorstehenden Analyse gefundene geringere Wert an (N)CH₃ spricht für die Richtigkeit der Annahme.

0·1730 g β-Oxypyridinbetaïn gaben 0·0886 g Jodsilber, entsprechend 3·26% (N)CH₃.

Um die Äthernatur des Reaktionsproduktes von Jodmethyl und dem Silbersalze des Betaïns zu prüfen, wurde der Äther durch 48 Stunden im verschlossenen Gefäße mit konzentriertem Ammoniak stehen gelassen; der nach dem Verdampfen der

Flüssigkeit verbleibende Rückstand schmolz bei 160° und war unveränderter Betaïnäther. Zur Identifizierung wurde eine Partie der Methoxylbestimmung unterworfen.

0·1585 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1825 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9O_3N$
OCH_3	15·20	18·56

β -Oxypyridin und Chloressigsäuremethyl.

Läßt man Chloressigsäuremethyl und β -Oxypyridin im Verhältnis ihrer Molekulargewichte bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken, so verwandelt sich nach kurzer Zeit der Kolbeninhalt in eine einheitliche Krystallmasse, die an den Wänden des Gefäßes festhaftet. Die Krystalle sind in allen gebräuchlichen Solventien überaus leicht löslich, nur in Äther unlöslich, was für die Chloride der Pyridinbetaïner charakteristisch ist. Die Schwierigkeit, ein geeignetes Lösungsmittel zur Reinigung zu finden, ist dadurch zu umgehen, daß man zu der Reaktion einen großen Überschuß von Chloressigsäuremethyl verwendet, weil das Produkt dann in völlig reinem Zustande gewonnen wird.

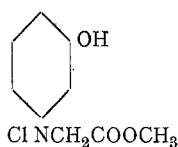
2 g β -Oxypyridin wurden in 40 g Chloressigsäuremethyl unter Erwärmen gelöst; nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade scheidet sich beim Erkalten das Additionsprodukt in Form farbloser, glänzender Tafeln ab. Die Substanz ist analysenrein und schmilzt bei 155° unter Zersetzung.

Bei Anwendung eines geringeren Überschusses von Chloressigsäuremethyl scheidet sich der Körper erst ölig ab, erstarrt aber bald krystallinisch.

0·2022 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·2324 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O_3NCl$
OCH_3	15·34	15·23



Während die Methoxylbestimmung des Betaïn methyläthers bei vier verschiedenen Versuchen bedeutend geringere OCH_3 -Werte ergab als die Theorie verlangt, erfolgt in diesem Falle die Analyse quantitativ in dem erwarteten Sinne. Eine Alkylwanderung unter dem Einflusse der siedenden Jodwasserstoffsäure konnte hier demnach nicht eingetreten sein, was mit Rücksicht auf die größere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung erklärlich ist. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit äußert sich deutlich bei Durchführung der Analyse. Wird der Betaïnäther mit Jodwasserstoffsäure im Zeisel'schen Apparat erhitzt, tritt die Abscheidung von Jodsilber nur langsam ein; die Klärung der Silberlösung, bekanntlich ein Kriterium für den Endzustand, erfolgt erst nach einer Zeitdauer von $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Analyse des Chlormethylesters ist unter sonst gleichen Bedingungen in 15 Minuten beendet.

Titration des β -Oxy pyridin betaï n chlormethylesters. 0.1894 g Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten in der Wärme zur Neutralisation 18.6 cm^3 $\frac{1}{10}$ -normale Lauge und nach dem Erkalten 9.3 cm^3 $\frac{1}{10}$ -normale Silberlösung. Der Alkaliverbrauch entspricht genau der für eine zweibasische Säure berechneten Menge und kommt teilweise durch Verseifung des Esters zu stande. Die Verseifung erfolgt auch in der Kälte ziemlich rasch und ist bei Gegenwart von überschüssigem Alkali in dem Zeitraum von einer Stunde beendet.

Platindoppelsalz. Durch Zusatz von Platinchlorid zu einer konzentrierten wässrigen Lösung des Chloresters entsteht ein Chloroplatinat, aus Wasser umkrystallisiert, orange-gelbe, glänzende Täfelchen, Schmelzpunkt 205° .

0.2513 g Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0.0115 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
H ₂ O	4.58	4.61

0·2389 g Substanz, bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet, gaben 0·0630 g Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₈ H ₁₀ O ₃ NCl) ₂ PtCl ₄
Pt	26·36	26·20

Oxyipyridincarbonsäuren und Chloressigsäure.

α -Oxynicotinsäurebetaïn (α -Oxy- β -Carboxypyridin-betaïn). Diese Verbindung entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute bei mehrstündigem Erhitzen einer wässrigen, schwach alkalischen Lösung von α -Oxynicotinsäure mit Chloressigsäure; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure erfüllt sich der ganze Kolbeninhalt mit einem Haufwerk glänzender Nadelchen. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt das Betaïn unter Zersetzung bei 240°; es krystallisiert wasserfrei.

Der Verbrauch an Alkali bei der Titration entsprach der für eine zweibasische Säure berechneten Menge.

0·1454 g Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 14·7 cm³ $\frac{1}{10}$ -normale Lauge. Berechnet: 14·7 cm³ $\frac{1}{10}$ -normale Lauge.

I. 0·2030 g der getrockneten Substanz gaben 0·3617 g Kohlensäure und 0·0606 g Wasser.

II. 0·2279 g Substanz gaben 15 cm³ Stickstoff bei 22° und 739 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ O ₃ N
C	48·60	48·70
H	3·32	3·50
N	7·20	7·10

β -Oxyisonicotinsäurebetaïn (β -Oxy- γ -Carboxypyridin-betaïn). Die Darstellung erfolgt genau in der vorher beschriebenen Weise. Das Betaïn krystallisiert in wasserfreien Nadelchen, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

0·2205 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 22·3 cm³ $\frac{1}{10}$ -normale Lauge. Berechnet für eine zweibasische Säure: 22·4 cm³ $\frac{1}{10}$ -normale Lauge.

- I. 0·2336 *g* Substanz gaben 0·4141 *g* Kohlensäure und 0·0738 *g* Wasser.
 II. 0·1911 *g* Substanz gaben 12·2 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 744 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ O ₅ N
C	48·40	48·70
H	3·51	3·50
N	7·11	7·10

γ -Oxynicotinsäurebetaïn (γ -Oxy- β -Carboxypyridin-betaïn). Die Gewinnung des Betaïns erfolgt auch hier in nahezu theoretischer Ausbeute nach der beschriebenen Methode. Der Körper krystallisiert in wasserfreien Täfelchen und schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

0·2114 *g* Substanz verbrauchten zur Neutralisation 21·4 *cm*³ $\frac{1}{10}$ -normale Lauge. Berechnet für eine zweibasische Säure: 21·4 *cm*³ $\frac{1}{10}$ -normale Lauge.

- I. 0·2019 *g* Substanz gaben 0·3577 *g* Kohlensäure und 0·0613 *g* Wasser.
 II. 0·2333 *g* Substanz gaben 15 *cm*³ Stickstoff bei 22° und 745 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ O ₅ N
C	48·32	48·70
H	3·36	3·50
N	7·15	7·10
