

Über Heterocyclen, 9. Mitt.:*,**

2-Oxo-tetrahydropyrimidine, 1. Mitt.

Von

G. Zigeuner, E. Fuchs und W. Galatik

Aus der Lehrkanzel für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingelangt am 21. September 1965)

Der Anhydrodiacetonharnstoff und sein N-Methylderivat werden als 2-Oxo-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine durch Säuren zu 2-Oxotetrahydropyrimidyl-6-[2'-oxohexahydropyrimidyl-(6')]-methanen dimerisiert.

Anhydrodiacetonurea and its N-methyl derivative are 2-oxo-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidines; in acid solution they dimerize to give 2-oxotetrahydropyrimidyl-6-2'-oxohexahydropyrimidyl-6'-methanes.

*Traube*¹ erhielt aus dem neutralen Diacetonaminoxalat und Kaliumcyanat den Anhydrodiacetonharnstoff I; nach *Harvey*² bilden sich aus Mesityloxyd bzw. Diacetonalkohol und Harnstoff unter Einwirkung von Salzsäure zwei isomere 2-Oxo-4,4,6-trimethyl-2,3,4,5-tetrahydropyrimidine (III, Schmp. 290—291° bzw. 279—280°). Unsere Untersuchungen zeigen, daß die von *Harvey*² erhaltenen isomeren Produkte identisch sind und als dimerer Anhydrodiacetonharnstoff XVIII vorliegen.

Für die Struktur von I und des auf analogem Wege dargestellten 2-Oxo-3,4,4,6-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidins (II) sowie gegen

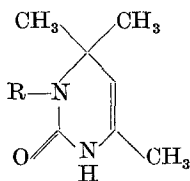
* Herrn Prof. Dr. A. Wacek zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Vgl. Manuskripte, welche unter dem Kennwort: „Pyrimidin I“ bzw. „Pyrimidin III“ am 23. 3. 1959 bzw. 17. 1. 1963 bei der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in Wien hinterlegt wurden. XVIII wurde erstmals in der Dissertation *F. Fuchs*, Univ. Graz 1959, beschrieben und von *G. Zigeuner*, *E. A. Gardziella* und *G. Bach*, Mh. Chem. **92**, 31 (1961) kurz erwähnt.

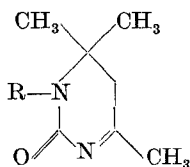
¹ *W. Traube*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 277 (1900).

² *M. T. Harvey*, U.S.Pat. 2592565, 2782197, 2782198; Chem. Abstr. **47**, 601; **51**, 12 157, 14 836.

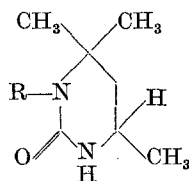
die Formulierungen III und IV sprechen die NMR-Spektren. Die — ähnlich wie bei Enaminen — bei ungewöhnlich hohem Feld liegenden Signale für das olefinische Proton erklären das reaktive Verhalten von I bzw. II: Die CH₃-Gruppe 6 und die Kernstelle 5 sind CH-acid, während der Ringkohlenstoff 6 als Carbeniumkohlenstoff zu reagieren vermag.



I: R=H
II: R=CH₃



III: R=H
IV: R=CH₃



V: R=H
VI: R=CH₃

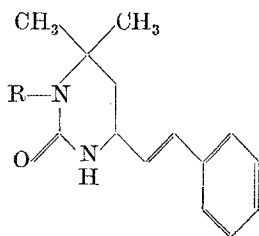
So führt die Umsetzung von I, II mit Benzaldehyd zu den Styrylverbindungen VII bzw. VIII³, bei Einwirkung von Säuren tritt Dimerisierung zu XVIII bzw. XX ein. Nucleophile Agentien, wie Phenole, werden zu 2-Oxo-6-hydroxyphenylhexahydropyrimidinen (XIII—XVII) addiert. Katalytische Hydrierung führt I bzw. II in die 2-Oxohexahydropyrimidine V bzw. VI über.

2-Oxo-6-styryltetrahydropyrimidine (VII, VIII)

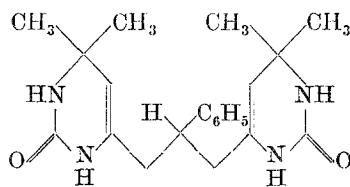
Im alkalischen Medium reagieren I oder II mit Benzaldehyd zum 2-Oxo-4,4-dimethyl- bzw. 3,4,4-trimethyl-6-styryltetrahydropyrimidin (VII, VIII). Einwirkung von Säure führt VII oder VIII in Dimere von noch nicht geklärter Konstitution über. Bei Umsetzung von I mit Benzaldehyd im sauren Medium entsteht IX neben dem Dimeren von VII; II reagiert mit Benzaldehyd im sauren Medium zu einer Reihe von Produkten, aus welchen das Dimere von VIII isoliert werden konnte.

Die Struktur von VII und VIII wird durch die NMR-Spektren bestätigt. Weiters wird VII mit Harnstoff im sauren Medium in das 2-Phenyl-4,8-dioxo-10,10-dimethyl-3,5,7,9-tetraazaspiro [5.5] undecan (X)

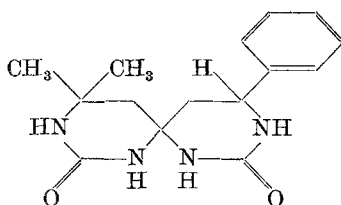
³ Über Reaktionen, die wie z. B. die Aminoalkylierung sowohl am CH₃ in 6 als auch an der Kernstelle 5 unter Substitution angreifen, soll an anderer Stelle berichtet werden [G. Zigeuner, W. Adam und W. Galatik, 10. Mitt. d. Reihe, Mh. Chem. **97**, 52 (1966)]. Bei der Bromierung entstehen 6-Tribrommethyltetrahydropyrimidine. Im Gegensatz zu Angaben in der Literatur [L. E. Hinkel und D. E. Hey, Rec. trav. chim. Pays-Bas **48**, 1280 (1929), K. Folkers und T. B. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2886 (1933), N. W. Khromov-Borisov und A. M. Savchenko, Zhurn. obšč. khim. **22**, 1680 (1952)], wonach 2-Oxo-5-carbäthoxy-6-methyltetrahydropyrimidine mit Brom unter Addition an die C=C-Doppelbindung reagieren, findet auch hier Substitution an der CH₃-Gruppe 6 statt. G. Zigeuner, H. Hamberger und H. Sterk, unveröffentlicht, vgl. H. Sterk, Dissertation, Univ. Graz, 1965.



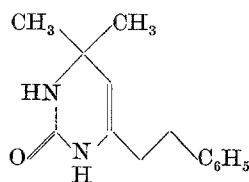
VII: R=H
VIII: R=CH₃



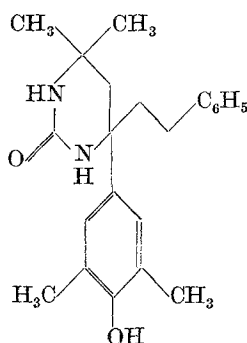
IX



X



XI



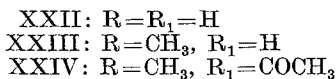
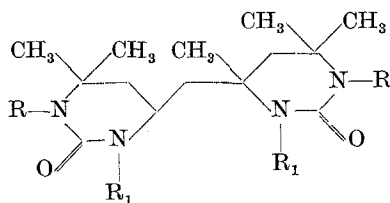
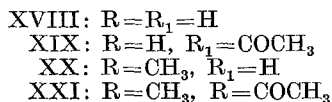
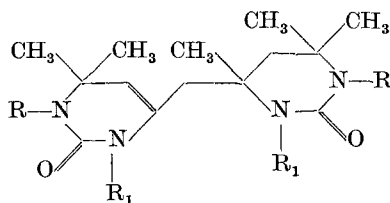
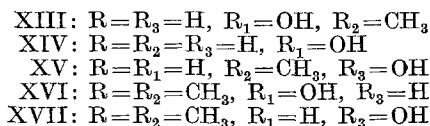
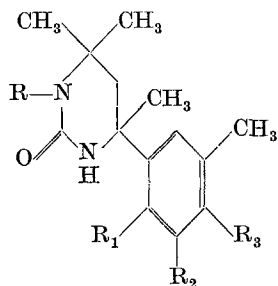
XII

übergeführt, welches auch aus dem 2-Methyl-6-phenyl-2,5-hexadien-on-(4) mit Harnstoff erhalten werden kann. Bei vorsichtiger Hydrierung wird VII in das 2-Oxo-4,4-dimethyl-6- β -phenyläthyltetrahydropyrimidin (XI) umgewandelt; XI entsteht auch aus dem 2-Methyl-6-phenylhexen-(2)-on-(4) mit Harnstoff. Die nach beiden Synthesen erhaltene Verbindung XI reagieren mit 2,6-Xylenol zum 2-Oxo-4,4-dimethyl-6- β -phenyläthyl-6-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)hexahydropyrimidin (XII).

2-Oxotetrahydropyrimidyl-6-
[2'-oxohexahydropyrimidyl-(6')]-methane (XVIII, XX)

XVIII bzw. XX bilden sich im sauren Medium unter Addition der CH-aciden CH₃-Gruppe in 6 von I, II an die reaktive C=C eines weiteren Moleküls I bzw. II. Für die Struktur von XVIII und XX sprechen neben den NMR-Spektren folgende Umsetzungen: Die Einwirkung von Benzal-

dehyd führt XVIII teilweise und XX vollständig in 2-Oxo-6-styryl-tetrahydropyrimidine (VII, VIII) über. Alkoholisch-wäßrige Salzsäure spaltet XVIII und XX unter Re-aldolreaktion teilweise in die Monomeren (I, II); bei Anwesenheit von Phenolen findet quantitative Spaltung unter Bildung der Hydroxyphenylhexahydropyrimidine XIII—XVII statt.



Acetylierung von XVIII bzw. XX gibt die Diacetate (XIX, XXI), für deren Struktur die NMR-Spektren sowie die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung sprechen. Hydrierung führt XVIII bzw. XX in die Bis-[2-oxohexahydropyrimidyl-(6)]-methane (XXII, XXIII) über.

Die hier beschriebene Dimerisierungsreaktion kann auch an anderen 2-Oxo- bzw. 2-Thiono-6-methyltetrahydropyrimidinen sowie analog gebauten Heterocyclen beobachtet werden und führt allgemein zu Verbindungen vom Typ der Dipyrimidylmethane (XVIII, XX)⁴; 2-Oxo-4-methyltetrahydropyrimidine reagieren analog unter Addition der CH-aciden Kernstelle 5 zu 2-Oxo-[2'-oxohexahydropyrimidyl-(6')]-tetrahydropyrimidinen^{5, 6}.

⁴ Das von *J. E. Jansen* und *R. A. Mathes*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2866 (1955) durch Dimerisierung des 4,6,6-Trimethyl-6 H-1,3-thiazin-2-thiols erhaltene Dimerisierungsprodukt liegt nicht als Thiazinylthiazin, sondern als teilweise hydriertes Bisthiazinylmethan vor: *G. Zigeuner* und *W. Galatik*, unveröffentlicht.

⁵ *G. Zigeuner* und *M. zur Hausen*, *Mh. Chem.* **92**, 278 (1961).

⁶ *G. Zigeuner* und *W. Rauter*, 6. Mitt. dieser Reihe, *Mh. Chem.* **96**, 1950 (1965).

Experimenteller Teil

1. 2-Oxo-4,4,6-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (I)

a) NMR-Spektrum: NH 2,00 ppm, NH 4,11 ppm, Vinylproton 5,66 ppm, Allylproton 8,25 ppm. UV-Spektrum: C=C 235 nm, $\log \epsilon = 3,47$. IR-Spektrum: C=C 1670 K.

b) Hydrierung: vgl. *Zigeuner* und zur *Hausen*⁵.

c) *Monoacetat*: Nadeln aus Cyclohexan, Schmp. 139°.

$C_9H_{14}N_2O_2$. Ber. Ac 23,6. Gef. Ac 23,9.

2. 2-Oxo-3,4,4,6-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (II)

a) Zu 50 ml 31proz. wäbr. Methylaminlösung werden unter Eiskühlung und Rühren während 1 Stde. 56 g Mesityloxyd zugetropft, nach einer weiteren Stde. mit Eisessig neutralisiert und die Lösung noch weitere 3 Stdn. unter Kühlung gerührt. Hierauf werden, ebenfalls unter Kühlung, 40,6 g KCNO, in wenig Wasser gelöst, tropfenweise zugegeben und nach einer weiteren Stde. im Vak. bei 50° weitgehend eingengt, wobei IV kristallin anfällt. Nadeln aus Wasser, Schmp. 121—122°, Ausb. 45%. Na_2CO_3 -alkalische $KMnO_4$ -Lösung wird entfärbt.

$C_8H_{14}N_2O$. Ber. C 62,30, H 9,15, N 18,16.

Gef. C 62,05, H 9,36, N 18,21.

b) Bei Versuchen zur Acetylierung wird II zersetzt.

c) NMR-Spektrum: NH 2,32 ppm, Vinylproton 5,75 ppm, Allylproton 8,28 ppm. UV-Spektrum: C=C 243 nm, $\log \epsilon = 3,38$. IR-Spektrum: C=C 1700 K.

d) 2-Oxo-3,4,4,6-tetramethylhexahydropyrimidin (VI). 1 g II wird in 50 ml Methanol bei Zimmertemp. und Normaldruck mit Pd (aus PdO) hydriert. Kristalle aus Cyclohexan. Schmp. 136°.

$C_8H_{16}N_2O$. Ber. C 61,50, H 10,32, N 17,93.

Gef. C 61,67, H 10,16, N 17,77.

3. 2-Oxo-4,4-dimethyl-6-styryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (VII)

a) 1 g I und 2 g Benzaldehyd werden in 5 ml 70proz. wäbr. Alkohol und 5 ml 20proz. alkohol. KOH bei Zimmertemp. stehen gelassen, wobei der Ansatz nach einigen Stdn. kristallin erstarrt. Stäbchen aus Chlorbenzol vom Schmp. 254°. Ausb. 1,8 g.

$C_{14}H_{16}N_2O$. Ber. C 73,65, H 7,06, Molgew. 228.

Gef. C 73,81, H 7,28, Molgew. 220.

b) NMR-Spektrum: NH 1,55 ppm, NH 3,08 ppm, H—C=C—H 2,95, 3,43 ppm, Vinylproton 5,02 ppm.

c) *Monoacetat*: Schmp. 145°. Plättchen aus Toluol.

$C_{16}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 10,36. Gef. N 10,26.

d) *Dimeres von VII*. 1 g VII wird mit 5 Tr. konz. HCl versetzt und in 5 ml Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Anreiben mit n-Butanol wird aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Lanzetten vom Schmp. 310—311°.

$C_{28}H_{32}N_4O_2$. Ber. C 73,65, H 7,06, N 12,27.

Gef. C 73,58, H 7,06, N 12,16.

Neben dem Dimeren sind im Dünnschichtchromatogramm geringe Mengen IX nachweisbar.

e) *1,3-Bis-(2-oxo-4,4-dimethyltetrahydropyrimidyl-[6])-2-phenylpropan (IX)*.

2 g I werden mit 3,5 g Benzaldehyd und 10 Tr. konz. HCl in 30 ml Äthanol 45 Min. bei 50° stehen gelassen, wobei sich IX abscheidet. Oktaeder aus Alkohol. Schmp. 329—330°. Ausb. 1,5 g.

$C_{21}H_{28}N_4O_2$. Ber. C 68,45, H 7,65, N 15,20.
Gef. C 67,78, H 7,60, N 15,32.

Aus dem Filtrat von IX wurden geringe Mengen des Dimeren von VII (Schmp. 310—311°) isoliert. Ferner wurden VII und I dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen.

4. *2-Phenyl-4,8-dioxo-10,10-dimethyl-3,5,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecan (X)*.

a) 0,8 g VII und 0,5 g Harnstoff werden in 5 ml Alkohol mit 5 Tr. konz. HCl 15 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei X kristallin anfällt. Platten aus 70proz. Alkohol. Schmp. 268°.

$C_{15}H_{20}N_4O_2$. Ber. C 62,48, H 6,99, N 19,43.
Gef. C 62,24, H 6,73, N 19,52.

b) 5 g 2-Methyl-6-phenyl-2,5-hexadien-on-(4) und 5 g Harnstoff wie a) geben X vom Schmp. und Mischschmp. 268°.

Gef. C 62,24, H 7,15, N 19,22.

5. *2-Oxo-4,4-dimethyl-6-β-phenyläthyltetrahydropyrimidin (XI)*

a) 1 g VII wird in 20 ml Eisessig gelöst und mit Raney-Ni bis zur Aufnahme von 1 Äquivalent H₂ geschüttelt. Stäbchen aus Äthanol oder Cyclohexan vom Schmp. 155°. Ausb. 1,5 g.

$C_{14}H_{18}N_2O$. Ber. C 73,01, H 7,87, N 12,16.
Gef. C 73,34, H 7,95, N 12,33.

b) 3 g 2-Methyl-6-phenylhexen-(2)-on-(4)⁶, 3 g Harnstoff, 7 ml Äthanol und 2 ml konz. HCl werden 36 Stdn. bei 50° stehen gelassen, mit Wasser versetzt, mit NaHCO₃ neutralisiert und nicht umgesetztes Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Der Rückstand wird mit Aceton angerieben und aus Cyclohexan oder Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1 g. Schmp. und Mischschmp. [mit a)] 155°.

c) *2-Oxo-4,4-dimethyl-6-β-phenyläthyl-6-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin (XII)*. 0,5 g XI [nach a) oder b)] werden mit 5 g 2,6 Xylenol umgesetzt⁷, wobei 0,6 g XII vom Schmp. 208° erhalten werden. Kristalle aus 40proz. Äthanol. Ausb. 0,6 g.

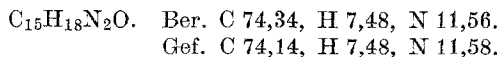
$C_{22}H_{28}N_2O_2$. Ber. C 74,96, H 8,00, N 7,94.
Gef. C 74,80, H 7,96, N 7,85.

⁶ J. Colonge und J. Chambion, Bull. soc. chim. France 1947, 1006.

⁷ G. Zigeuner, E. Fuchs, H. Brunetti und H. Sterk, 8. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. 97, 36 (1966).

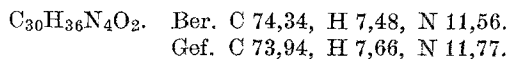
6. *2-Oxo-3,4,4-trimethyl-6-styryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (VIII)*

a) 1 g II wird analog 3 a) behandelt. Nadeln aus Alkohol oder Toluol. Schmp. 230°. Ausb. 1,5 g.



b) NMR-Spektrum: $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$ 2,40, 3,42 ppm, Vinylproton 5,09 ppm.

c) 1 g VIII und 5 Tropfen alkohol. HCl werden in 10 ml Methanol 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei das *Dimere* von VIII ausfällt. Ausb. 0,7 g. Nadeln aus Phenylacetat. Schmp. 309°.



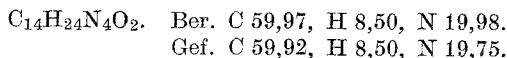
Diacetat: Schmp. 188° aus Ligroin.

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 9,85, Molgew. 569. Gef. N 10,13, Molgew. 568.

d) 1,7 g II, 3,2 g Benzaldehyd, 13 Tr. konz. HCl und 20 Tr. alkohol. HCl werden in 30 ml Alkohol bei 50° 48 Stdn. stehen gelassen; nach dem Neutralisieren mit NaHCO_3 wird der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf entfernt. Aus dem Rückstand konnte 1 g des Dimeren von VIII vom Schmp. 309° isoliert werden.

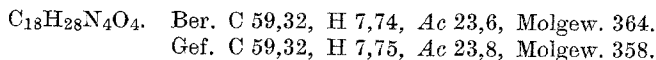
7. *2-Oxo-4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidyl-6-[2'-oxo-4',4',6'-trimethyl-hexahydropyrimidyl-(6')]-methan (XVIII)*

a) 5 g Mesityloxyd, 7 g Harnstoff und 0,5 ml konz. HCl werden in 5 ml 70proz. Alkohol 40 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei Kristallisation eintritt. Nadeln aus 50proz. Alkohol. Schmp. 292°. Ausb. 75%.



b) 0,5 g I werden mit 3 Tr. konz. HCl in 5 ml 70proz. Alkohol 24 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Ausb. 0,4 g XVIII vom Schmp. 292°. Im Papierchromatogramm ist noch I nachweisbar.

c) *Diacetat XIX*. 3 g XVIII ergeben nach Acetylierung mit Pyridin— Ac_2O 1,7 g XIX, Nadeln vom Schmp. 202°.



NMR-Spektrum: NH 1,37 ppm, NH 1,58 ppm, Vinylproton 4,60 ppm, Allylproton (ABS ρ) 6,62, 7,04 ppm.

d) 2 g XVIII werden mit 2 ml konz. HCl in 20 ml Äthanol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und mit NaHCO_3 neutralisiert. Durch Chromatographie auf Kieselgel (CHCl_3 —Methanol 9:1) konnten 1,1 g I vom Schmp. 192° und 0,9 g XVIII vom Schmp. 292° erhalten werden.

e) 2 g XVIII werden mit 10 g Benzaldehyd 2 Stdn. auf 170° erhitzt und der überschüssige Benzaldehyd durch Wasserdampfdestillation entfernt. Neben unverändertem XVIII wurde VII im Dünnschichtchromatogramm nachgewiesen.

f) *2-Oxo-4,4-dimethylhexahydropyrimidyl-6-[2'-oxo-4',4',6'-trimethylhexahydropyrimidyl-(6')]J-methan (XXII)*

2 g XVIII werden in 40 ml Eisessig unter Verwendung von Adams-Pt in der Schüttelapparatur hydriert, wobei 1,8 g XXII vom Schmp. 255° anfallen.

$C_{14}H_{26}N_4O_2$. Ber. C 59,54, H 9,28, N 19,84.
Gef. C 59,62, H 9,12, N 20,02.

Diacetat: Stäbchen aus Dioxan. Schmp. 181°.

$C_{18}H_{30}N_4O_4$. Ber. N 15,28, Molgew. 366.
Gef. N 15,17, Molgew. 374.

8. *2-Oxo-3,4,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidyl-6-[2'-oxo-3',4',4',6'-tetramethylhexahydropyrimidyl-(6')]J-methan (XX)*

a) 1 g II wird in 10 ml heißem Wasser gelöst und mit 5 Tr. konz. HCl bei 50° stehen gelassen, wobei XX auskristallisiert. Plättchen aus 50proz. Alkohol. Schmp. 201°. Ausb. 85%.

$C_{16}H_{28}N_4O_2$. Ber. C 62,30, H 9,15, N 18,16.
Gef. C 62,22, H 9,25, N 18,23.

b) NMR-Spektrum: NH 1,47 ppm, NH 3,58 ppm, Vinylproton 5,75 ppm, Allylproton (ABSp) 7,79 ppm.

c) *Diacetat XXI*. Würfel aus Alkohol. Schmp. 164°.

$C_{20}H_{32}N_4O_4$. Ber. C 61,20, H 8,21. Gef. C 61,36, H 8,18.

d) NMR-Spektrum: C=C 4,64 ppm, Allylproton (ABSp) 6,85 ppm.

e) 2 g XX werden mit 2 ml konz. HCl in 20 ml Äthanol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und analog 7 d) aufgearbeitet, wobei 1,4 g XX vom Schmp. 201° und 0,6 g II vom Schmp. 121° erhalten werden.

f) 1 g XX und 2,5 g Benzaldehyd werden 2 Stdn. auf 170° erhitzt und wie 7 e) aufgearbeitet, wobei 1,4 g VIII vom Schmp. 230° anfallen.

g) *2-Oxo-3,4,4-trimethylhexahydropyrimidyl-6-[2'-oxo-3',4',4',6'-tetramethylhexahydropyrimidyl-(6')]J-methan (XXIII)*. 1 g XX werden, wie bei 7 f) angegeben, hydriert. Nadeln vom Schmp. 237°. Ausb. 0,7 g.

$C_{16}H_{30}N_4O_2$. Ber. C 61,90, H 9,74. Gef. C 62,05, H 9,58.

h) *Diacetat XXIV*. Nadeln aus Cyclohexan. Schmp. 164°.

$C_{20}H_{34}N_4O_4$. Ber. N 14,20. Molgew. 394. Gef. N 14,37. Molgew. 381.

9. *2-Oxo-6-hydroxyphenylhexahydropyrimidine XIII—XVII*

I, II, XVIII, XX werden mit 2,4-Xylenol, p-Kresol bzw. 2,6-Xylenol, wie bei Zigeuner, Fuchs, Brunetti und Sterk⁷ angegeben, behandelt. XIII: Schmp. 230° bzw. XV: Schmp. 205° waren mit den aus den entsprechenden Spirobispyrimidinen⁷ erhaltenen Produkten identisch. XIV, XVI, XVII werden aus Alkohol oder wäßr. Alkohol umkristallisiert.

	R	R ₁	R ₂	R ₃	Schmp. °C	Kristallform
XIV	H	OH	H	H	233	Platten
XVI	CH ₃	OH	CH ₃	H	237	Stäbchen
XVII	CH ₃	H	CH ₃	OH	223	Balken

XIV C₁₄H₂₀N₂O₂. Ber. C 67,71, H 8,11, N 11,28.
Gef. C 67,64, H 8,12, N 11,14.

XVI C₁₆H₂₄N₂O₂. Ber. C 69,53, H 8,75, N 10,13.
Gef. C 69,53, H 8,87, N 10,23.

XVII C₁₆H₂₄N₂O₂. Ber. C 69,53, H 8,75, N 10,13.
Gef. C 69,80, H 8,93, N 10,38.