

Über die Identifizierung von Alkoholen mit 1-Chlormethyl-isatin*

Von

Winfried Wendelin, Florian Knotz und Hans-Wolfgang Schramm

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz,
Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. September 1974)

The Identification of Alcohols by Means of 1-Chloromethyl-isatin

Primary, secondary and tertiary aliphatic alcohols quickly react with 1-chloromethyl-isatin (**1**) to give good yields of alkoxyethylisatinates **4**—novel derivatives of alcohols with the structure of N,O-acetals; the compounds **4** can be prepared also from water containing alcohols. 21 alkoxyethylisatinates (**4 a–4 u**) were synthesized and tabulated; because of their easy preparation, simple purification and high melting-points they are a useful means for identifying alcohols.

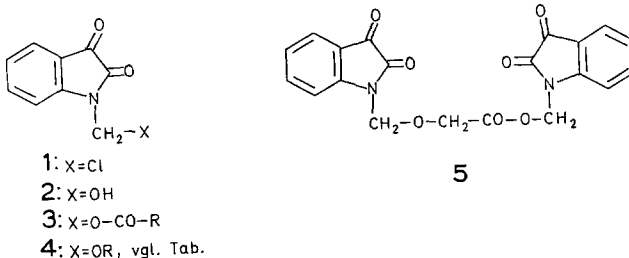
Alkohole werden bevorzugt³ durch Überführung in Urethane, wie z. B. Phenyl^{3, 4, 5} bzw. Naphthylurethane^{3, 6, 7} oder durch Umsetzung zu Estern, wie p-Nitrobenzoesäure^{3, 8, 9} bzw. 3,5-Dinitrobenzoesäure-ester^{3, 10, 11} bzw. Halbestern der 3-Nitrophthalsäure^{3, 12, 13}, charakterisiert. Als Reagentien hierfür dienen die entsprechenden Arylisocyanate bzw. Carbonsäurechloride und -anhydride. Andersartige Reagentien haben nur geringe Bedeutung³.

Jede dieser Methoden besitzt gewisse Vorzüge, aber auch Mängel: So sind z. B. die Phenyl^{4, 5} und Naphthylurethane^{6, 7} von wasserfreien Alkoholen recht einfach darstellbar und vollständig tabelliert³; enthalten die zu charakterisierenden Alkohole allerdings Wasser, so entstehen (als Folge der Zersetzung der Arylisocyanate zum Arylamin) Diarylharnstoffe, die sich wegen ihrer geringen Löslichkeit schwer abtrennen lassen^{3, 6}. Störend ist weiters der unangenehme Geruch der Isocyanate. Bei den Phenylurethanen liegen einige Schmelzpunkte sehr tief³. Naphthylisocyanat

* Über die Charakterisierung von Carbonsäuren und von N,H-aciden Verbindungen mit Chlormethylisatin wurde bereits früher berichtet, vgl. ^{1, 2}.

wiederum läßt sich mit tertiären Alkoholen schlecht umsetzen⁶. p-Nitrobenzoylchlorid und 3,5-Dinitrobenzoylchlorid reagieren — nach speziellen Arbeitsvorschriften^{8, 11} — auch mit Alkoholen in wäßr. Lösung bzw. wasserhaltigen Alkoholen zu entsprechenden Estern^{3, 8-11}. Diesem Vorzug steht der Nachteil gegenüber, daß die p-Nitrobenzoesäureester z. T. sehr tiefe Schmelzpunkte besitzen^{3, 9}; das hochreaktive 3,5-Dinitrobenzoylchlorid ist schlecht haltbar und muß stets frisch dargestellt werden¹¹. Bei Veresterungen nach der Einhornvariante stören auch die unangenehmen physiologischen Eigenschaften des Pyridins³. Die Halbestere der 3-Nitrophthalsäure^{3, 12, 13} schließlich haben den Vorteil, daß sie direkt (und sehr einfach) zur ÄG-Bestimmung herangezogen werden können; dem steht gegenüber, daß 3-Nitrophthalsäureanhydrid nur mit wasserfreien Alkoholen zufriedenstellend reagiert¹² und mit tertiären Alkoholen nur nach deren Überführung in Alkoholate umgesetzt werden kann¹⁴; ferner liegen die Schmelzpunkte der Halbestere der 3-Nitrophthalsäure von aliphatischen Alkoholen z. T. sehr knapp beisammen, vgl. Abb. 3.

Im Verlaufe von Untersuchungen^{1, 2}, bei denen wir das neue Carbon säurereagens Chlormethylisatin (**1**) mit einer großen Zahl von Carbon säuren (bzw. ihren Salzen) zu Acyloxymethylisatinen **3** umsetzten, fanden wir nun eine neue, interessante Möglichkeit zur raschen Identifizierung von Alkoholen: Wir beobachteten nämlich, daß auch Äthanol — wie die Carboxylationen — sich mit dem reaktiven N-Chlormethylamid **1** rasch und vollständig umsetzt, wobei eine acetalartige Verbindung, das 1-(Äthoxymethyl)isatin (**4 b**)*, entsteht. In gleicher Weise reagiert die Hydroxylgruppe des Glykollations mit **1** — bei gleichzeitiger Veresterung der Carboxylgruppe — zum (1-Isatinylmethyl)oxyessigsäure-(1-isatinylmethyl)ester (**5**). Da N,O-Acetale bzw. N-Alkoxyethylamide des Typs **4** bisher noch nicht zur Identifizierung von Alkoholen eingesetzt wurden, überprüften wir die Eignung dieser Acetalisierungsreaktion bzw. der Alkoxyethylisatine **4** für diesen Zweck in einer Reihe von Versuchen:



* Äthoxymethylisatin **4 b** und auch Benzoyloxymethylisatin **3** (R = C₆H₅) wurden nicht von *Böhme* und *Schwartz*¹⁵, sondern von *Knotz*¹ erstmals (aus **1**) dargestellt.

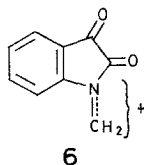
Darstellung der Alkoxymethylisatine **4** aus **1** und Alkoholen im Überschuß

Zunächst wurde Chlormethylisatin (**1**) mit überschüss. Äthanol erhitzt; dabei bilden sich neben Äthoxymethylisatin (**4 b**) auch unerwünschte Nebenprodukte. Setzt man bei der Reaktion aber NaHCO_3 zu, so erhält man beim Eingießen in Wasser **4 b** völlig rein in 90proz. Ausbeute, vgl. Arbeitsvorschrift 2 (*AV 2*). Isopropylalkohol reagiert in gleicher Weise zu **4 c**, vgl. Tab. 1. Die bei analoger Umsetzung höherer, mit Wasser nicht mischbarer Alkohole (wie z. B. 2-Pentanol und tert.-Butylalkohol) gebildeten Derivate **4** bleiben nach dem Eingießen in Wasser (nach *AV 2*) im überschüssigen Alkohol gelöst und müssen nach *AV 3* durch Extraktion mit Cyclohexan oder Petroläther isoliert werden.

Enthält der Alkohol Wasser, so setzt sich das Chlormethylisatin (**1**) einerseits zum Alkoxy- (**4**) andererseits zum Hydroxymethylisatin (**2**) um, vgl. auch weiter unten und die Testreihe sub *AV 2*.

Halbmikromethode zur Darstellung der Alkoxymethylisatine **4**

Zur Umsetzung von **1** mit kleinen Alkoholmengen haben wir *AV 4* ausgearbeitet. Als Lösungsmittel bewährte sich *DMF*, die Ausfällung von **4** erfolgt — wie bei *AV 2* — mit Wasser. Nach dieser einfachen Methode können alle in Tab. 1 verzeichneten Verbindungen (**4 a—4 u**)* dargestellt werden. Die Derivate des 2-Pentanol (**4 j**) und des tert.-Pentylalkohols (**4 l**) fallen allerdings flüssig an und müssen nach *AV 3* gereinigt werden. Die Ausbeuten sind auch bei verzweigten bzw. sekundären und tertiären Alkoholen ausreichend, vgl. Tab. 1. Über die Darstellung von **4** aus wasserhaltigen Alkoholen wird weiter unten berichtet.



Die Bildung der Äthoxymethylisatine **4** dürfte — ähnlich wie die Bildung von Acetalen aus Halbacetalen — durch eine Eliminierungs-Additionsreaktion erfolgen: Durch Protonen im Lösungsmittel wird aus

* Das Methoxy-, Propoxy- und tert.-Butoxymethylisatin (**4 a**, **4 c** und **4 h**) wurden von *Böhme* und *Schwartz*¹⁵ bereits aus **1** und den entsprechenden Alkoholen synthetisiert.

Tabelle 1. Alkoxyethylisatine 4 aus aliphatischen Alkoholen

Alkohol	Alkoxyethylisatin, Summenformel	N ber. gef.	Schmp., °C ^a	Ausb., % d. Th. bei Darstellung nach AV 2 AV 3 AV 4 ^{b, c}	hR _f -Werted mit Fließmittel I II
Methanol	C ₁₀ H ₉ NO ₃	—	95,3 ^a		30 8
Äthanol	C ₁₁ H ₁₁ NO ₃	—	85,9 ^a	90 ^g 90	35 12
n-Propanol	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	—	80,2 ^a		42 19
i-Propylalkohol	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	6,39	81,4	68	40 18
1-Butanol	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	6,00	87		47 24
2-Butanol	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	6,00	60,2		45 23
i-Butanol	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	6,00	110,8		47 23
t-Butylalkohol	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	—	66 ^a		45 22
n-Pentanol	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	5,66	83,8		49 24
2-Pentanol	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	5,66	5,74	60 ^k	48 24
i-Pentanol	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	5,66	5,77 ^h		48 23
t-Pentylalkohol	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	5,66	5,76 ^h	40 ^k	49 24
n-Hexanol	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	5,36	5,35		50 25
n-Heptanol	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃	5,09	5,14		51 26
n-Octanol	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃	4,84	4,79 ^h		52 28
n-Nonanol	C ₁₈ H ₂₅ NO ₃	4,62	4,91 ^h		53 29
n-Decanol	C ₁₉ H ₂₇ NO ₃	4,41	100,9		54 31

Laurylalkohol	4 r	C ₂₁ H ₃₁ NO ₃	4,05	4,01	101,6	57 ^b	54	32
Myristylalkohol	4 s	C ₂₃ H ₃₅ NO ₃	3,75	3,77 ^h	102,8	63 ^b	55	32
Cetylalkohol	4 t	C ₂₅ H ₃₉ NO ₃	3,49	3,29	102,3	53 ^b	56	32
Stearylalkohol	4 u	C ₂₇ H ₄₃ NO ₃	3,26	3,19 ^h	102,5	55 ^b	56	32

^a Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heraeus Fus-O-mat gemessen. In der Tabelle sind die arithmetischen Mittelwerte der — graphisch ermittelten — Temperaturen für den Schmelzbeginn und das Schmelzende angegeben. Die Schmelzintervalle betragen zwischen 0,5 und 1,5°. Die für **4 a**, **4 b**, **4 c** und **4 h** angegebenen Schmelzpunkte wurden von uns bestimmt. *Knotz*¹ fand für **4 b** 84—85°, *Böhme* und *Schwartz*¹⁵ geben für **4 a** 91°, für **4 b** 81°, für **4 c** 76° und für **4 h** 69° an.

^b Für die mit „^b“ bezeichneten Ansätze wurden 8 ml *DMF* als Lösungsmittel verwendet, sonst 3 ml.

^c Den mit „^c“ bezeichneten Ansätzen wurde 0,42 g NaHCO₃ zugesetzt.

^d Die *hR_f*-Werte wurden auf Platten Polygram Sil 6 UV 254 der Fa. Macherey Nagel Co. (BRD) ermittelt; Fließmittel I: Benzol—Äther 90 : 15; Fließmittel II: Cyclohexan—Essigester 90 : 15.

^e Die Verbindung wurde bereits von *Böhme* und *Schwartz*¹⁵ dargestellt.

^f Die Verbindung wurde bereits von *Knotz*¹ dargestellt.

^g Der Versuch wurde mit 3 ml Äthanol durchgeführt.

^h Auch die C,H-Werte wurden bestimmt und stimmen innerhalb enger Fehlergrenzen (< 0,2%) mit den berechneten überein.

^k Aufarbeitung nach *AV 3* mit Petroläther; man läßt bei — 5° auskristallisieren.

^l Als Lösungsmittel wurden 6 ml *DMF* eingesetzt.

1 zunächst Cl^- bzw. HCl eliminiert, wobei sich das Carbenium—Immonium-Ion **6** (s. S. 161) bildet. **6** addiert dann die im Lösungsmittel vorhandenen Nucleophile — hier Alkohole (und ggf. Wasser) — und reagiert unter Verlust eines Protons zu **4** (und ev. **2**).

Umsetzung von **1** mit wäßrigen Alkoholen

Enthält der Alkohol Wasser, so bildet sich — wie erwähnt — bei der Reaktion mit **1** neben **4** auch **2**, vgl. die Testreihe sub *AV 2*. Um die Aus-

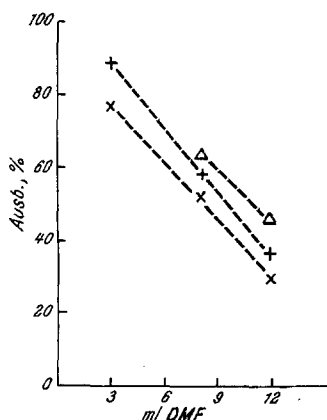


Abb. 1. Abhängigkeit der Ausb. an **4 b** (×) bzw. **4 k** (+) bzw. **4 p** (Δ) von der in *AV 4* pro 40 ml H_2O angewandten *DMF*-Menge (0,5 g Äthanol bzw. Isopentanol; 0,72 g *n*-Nonanol; alle Ansätze ohne Zusatz von NaHCO_3)

fällung von **2** zu vermeiden, muß man in solchen Fällen mehr Alkohol (*AV 2*) bzw. *DMF* (*AV 4*) zusetzen. Dabei geht aber auch ein Teil von **4** verloren, vgl. Abb. 1. Alkohole, die mehr als 30 Mol% H_2O enthalten, setzt man — um solche Verluste zu vermeiden — nach *AV 3* um. Dabei werden auch kleine Mengen **4** scharf und quantitativ von **2** abgetrennt. Auch aus Halbmikroansätzen (*AV 4*), in denen neben **4** viel **2** vorliegt, extrahiert man **4** am besten nach *AV 3*.

Aus wäßrigen Lösungen mit kleinem Alkoholgehalt salzt man den Alkohol zunächst mit K_2CO_3 ¹² aus und stellt dann **4** dar.

Eigenschaften der Alkoxyethylisatine **4**

Die Alkoxyethylisatine **4 a**—**4 u** sind orangefarbene Verbindungen, die aus Cyclohexan in Plättchen kristallisieren. Wie Abb. 2 zeigt, liegen ihre Schmelzpunkte meist höher als die der korrespondierenden 3,5-

Dinitrobenzoate und Naphthylurethane, aber tiefer als die Schmelzpunkte der Halbestern der 3-Nitrophthalsäure.

Die Schmelzpunkte der Alkoxyethylisatine **4** von primären aliphatischen Alkoholen mit unverzweigter C-Kette zeigen — wie die 3,5-Dinitrobenzoate — ein alternierendes Verhalten, d. h. die Derivate von Alkoholen mit einer geraden Anzahl von C-Atomen schmelzen stets relativ höher als die Derivate von benachbarter Alkoholen mit einer ungeraden Anzahl



Abb. 2. Abhängigkeit der Schmelzpunkte verschiedener Derivate aliphatischer Alkohole von der Kettenlänge der Alkohole

— Alkoxyethylisatinen; Naphthylurethanen; — 3,5-Dinitrobenzoesäureestern; — — — Halbestern der 3-Nitrophthalsäure

von C-Atomen (Ausnahme: **4 b**). Liegen die Schmelzpunkte der Derivate **4** von Alkoholen nahe aneinander, wie z. B. bei **4 b**, **4 e** und **4 n**, so kann mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) eine Unterscheidung getroffen werden, vgl. Tab. 1. Ab dem Decanol allerdings sind die Alkoxyethylisatine **4** nur schwer zu unterscheiden.

Chlormethylisatin **1** ist auf Grund dieser Ergebnisse bestens als Reagens zur Identifizierung von Alkoholen geeignet. Als besondere Vorteile der Methode sind hervorzuheben:

Die leichte Zugänglichkeit des Reagens^{1, 2, 16} und seine gute Halt-

barkeit; die einfache Darstellbarkeit der Alkoxyethylisatine **4** — auch aus kleinen Alkoholmengen; die kurze Reaktionszeit von 15 Min.; die problemlose Darstellbarkeit von **4** aus sekundären und tertiären Alkoholen und schließlich die Tatsache, daß kleinere Mengen Wasser nicht stören.

Die Daten von weiteren Alkoxyethylisatinen werden in Kürze mitgeteilt.

Experimenteller Teil*

AV 1. *1-(Chlormethyl)isatin 1*

1 wird nach *Knotz*¹ durch Erhitzen von Hydroxyethylisatin **2**¹⁶ mit SOCl_2 und Eindampfen dargestellt. Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, ist unbedingt reinstes SOCl_2 (z. B. Thionylchlorid Merck, zur Synthese) zu verwenden. Das im Hochvak. getrocknete Rohprodukt ist praktisch analysenrein, schmilzt bei 122° und kann ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Zur dünn-schichtchromatographischen Überprüfung von **1** verfährt man wie folgt: **1** wird in wenig p. a. CHCl_3 gelöst, bei Zimmertemp. rasch auf eine *DC*-Platte (vgl. Tab. 1) aufgetragen und sofort mit einem aprotischen Fließmittel entwickelt. Unter den genannten Bedingungen zersetzt sich nur ein kleiner Teil von **1** zu **2**². R_f -Werte von **1** bzw. **2** mit Fließmittel I (vgl. Tab. 1): 40 bzw. 6 (mit Fließmittel II: 6 bzw. 0).

AV 2. *Darstellung der Alkoxyethylisatine 4 aus Alkoholen (im Überschuß), die mit Wasser mischbar sind*

Man erhitzt 1 g **1**, 0,42 g NaHCO_3^{**} und 5 ml Alkohol 15 Min. unter Rückfluß und Rühren oder gelegentlichem Umschütteln auf 100° , kühlt, gießt unter Rühren in 40 ml H_2O und arbeitet wie in AV 4 auf. Weitere Angaben in Tab. 1.

In einer Testreihe wurde Äthanol, dem wir steigende Mengen Wasser zusetzten, mit **1** umgesetzt; dabei zeigte sich, daß die Ausbeute an **4 b** etwas stärker absinkt als der Mol-Prozentgehalt des Äthanol. Gegenläufig dazu bildet sich (lt. *DC*) eine steigende Menge Hydroxyethylisatin (**2**).

AV 3. *Darstellung der Alkoxyethylisatine 4 aus Alkoholen (im Überschuß), die mit Wasser nicht mischbar sind*

(Gut geeignet auch für Alkohole mit größerem Wassergehalt, vgl. S. 164.)

Man verfährt zunächst wie bei AV 2; nach dem Eingießen in Wasser wird mit 12 ml *DMF* versetzt und 3mal mit 80 ml Cyclohexan (oder 4mal mit 100 ml Petroläther) ausgeschüttelt. Man trennt, wäscht die org. Phase 2mal mit 50 ml Wasser, verdampft zur Trockene und kristallisiert den — fast reinen — Rückstand (= **4**) aus Cyclohexan oder Petroläther um. Weitere Daten in Tab. 1.

* Für die Durchführung eines Teiles der Experimente danken wir Frl. C. *Erlach* sowie den Herren P. *Kobosil* und H. P. *Glaser*.

** K_2CO_3 in gepulverter Form führt zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten; auch KCNO eignet sich als Base, vgl. *Knotz*¹.

AV 4. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Alkoxyethylisatinen 4 aus Alkoholen im Halbmikromaßstab

Aus kleinen Alkohol-Quantitäten lassen sich die Alkoxyethylisatine **4** wie folgt darstellen (*AV 4*): Man erhitzt 1 g ($\approx 5,1$ mMol) **1** und 0,5–1 g (oder 5,2 mMol) Alkohol in 3 ml *DMF** [bei höheren aliphatischen Alkoholen: 8 ml *DMF*; bei sekundären und tertiären Alkoholen bzw. Alkoholen mit kleinem Wassergehalt (< 30 Mol%): 8 ml *DMF* + 0,42 g (5 mMol) NaHCO_3^{**}] unter Rückfluß und Rühren oder gelegentlichem Umschütteln 15 Min. auf 100° , kühlt, gießt das Reaktionsgemisch unter Rühren in 40 ml Wasser* und saugt die gebildeten Kristalle nach 15 Min. ab. (Bei Alkoholen mit mehr als 10 C-Atomen ist die Fällung gelegentlich harzigamorph; man versetzt dann mit Äthanol, bis der Niederschlag kristallin wird.) Zur Umkristallisation der Rohprodukte eignen sich Cyclohexan (20–40 ml) oder (etwas mehr) Petroläther.

Literatur

- ¹ *F. Knotz*, *Scientia pharmac.* [Wien] **38**, 227 (1970).
- ² *W. Wendelin* und *F. Knotz*, *Mh. Chem.* **103**, 1632 (1972).
- ³ Literaturzusammenstellungen über diese Methoden findet man z. B. in: *R. L. Shriner, R. C. Fuson, and D. Y. Curtin*, *The Systematic Identification of Organic Compounds*. New York: Wiley. 1964 (mit Tabellen) und in: *Stig Veibel*, *Analytik organischer Verbindungen*. Berlin: Akademie-Verlag. 1960.
- ⁴ *Fr. Gumpert*, *J. prakt. Chem.* [2] **31**, 119 (1885).
- ⁵ *E. Lambling*, *Bull. soc. chim. France* **19**, 771 (1898).
- ⁶ *T. V. Bickel* und *H. E. French*, *J. Amer. Chem. Soc.* **48**, 747 (1926).
- ⁷ *C. Neuberg* und *E. Kansky*, *Biochem. Z.* **20**, 446 (1909).
- ⁸ *H. J. Henstock*, *J. chem. Soc.* [London] **1933**, 216.
- ⁹ *M. D. Armstrong* und *J. E. Copenhaver*, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2252 (1943).
- ¹⁰ *T. Reichstein*, *Helv. Chim. Acta* **9**, 799 (1926).

* Die Alkoxyethylisatine **4** sind in *DMF*–Wasser-Gemischen viel schwerer löslich als Hydroxyethylisatin (**2**). Wählt man also für die Aufarbeitung eine geeignete *DMF*–Wasser-Kombination, so fällt **4** aus, während **2** gelöst bleibt. Wie Abb. 1 zeigt, erhält man nach *AV 4* **4** fast quantitativ aus einem Gemisch von 3 ml *DMF* und 40 ml H_2O . Allerdings löst diese H_2O –*DMF*-Kombination auch nur wenig **2**. Bildet sich daher bei der Reaktion relativ viel **2** (vgl. die Aufzählung in *AV 4*), so muß mehr *DMF* (vgl. *AV 4*) zugesetzt werden, um die Fällung von **2** zu verhindern. Dabei bleibt aber — wie Abb. 1 zeigt — auch ein Teil von **4** gelöst. Ähnliches gilt bei *AV 2* bezüglich der eingesetzten Alkohol-Mengen. Die Anwendung von 8 ml *DMF* bei Alkoholen mit mehr als 5 C-Atomen erleichtert die Aufarbeitung.

** Der Zusatz von NaHCO_3 ist bei der Acetalisierung von primären Alkoholen nach *AV 4* nicht nötig, vermutlich, weil das gebildete HCl entweicht; bei sekundären und tertiären Alkoholen dagegen wird durch NaHCO_3 die säurekatalysierte Eliminierung von H_2O (und somit die Bildung von **2** aus **1**) verhindert.

- ¹¹ *W. N. Lipscomb* und *R. H. Baker*, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 179 (1942).
¹² *B. H. Nicolet* und *J. Sacks*, *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 2348 (1925).
¹³ *G. M. Dickinson*, *L. H. Crosson* und *J. E. Copenhaver*, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1094 (1937).
¹⁴ *W. A. Feissler* und *R. L. Shriner*, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1384 (1936).
¹⁵ *H. Böhme* und *H. Schwartz*, *Arch. Pharmaz.* **306**, 684 (1973).
¹⁶ *A. Reissert* und *A. Händler*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 994 (1924).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. W. Wendelin
Institut für Pharmazeutische Chemie
Universität Graz
Universitätsplatz 1
A-8010 Graz
Österreich