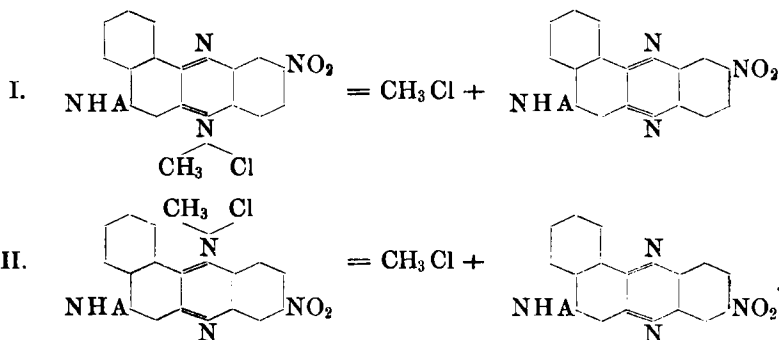


und zwar ist der nach Gleichung II gebildete Körper das Hauptproduct der Reaction.

Während ferner die nach Gleichung I entstandene Verbindung mit dem in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Acetylderivat des 2-Nitrosoindulins identisch ist, und nur in einer Form existirt, ist die entsprechend Gleichung II gebildete Substanz das 2-Nitroderivat des in einer früheren Mittheilung ¹⁾ beschriebenen 9-Acetaminophenylisonaphtphenazoniums. Die Salze desselben existiren in zwei Formen, welche den früher beschriebenen beiden Formen des 9-Oxyphenylisonaphtphenazoniumhydroxyds entsprechen.

Wir haben ferner das Nitromethyl-*o*-phenylendiamin ²⁾ sowohl mit Oxynaphtochinonimid wie mit dem 4-Acetamino- β -naphtochinon condensirt und in beiden Fällen einen ganz entsprechenden Reactionsverlauf festgestellt. Die hier erhaltenen beiden Azoniumkörper, nämlich das 2-Nitro-6-acetaminomethylnaphtphenazonium und das 2-Nitro-9-acetaminomethylisonaphtphenazonium, spalten beide in Gestalt ihrer Chloride durch blosses Erhitzen mit Alkohol, bezw. mit Essigsäureanhydrid Chlormethyl ab und verwandeln sich in zwei isomere Nitroacetaminonaphtphenazine.



Das 2-Nitro-6-acetaminomethylnaphtphenazoniumchlorid haben wir durch Verseifen und Entamidiren in 2-Nitromethylnaphtphenazonium und dieses durch Reduction in 2-Aminomethylnaphtphen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 262.

²⁾ Journ. prakt. Chem. (II) 46, 573.

azonium verwandelt. Beide Methylderivate entsprechen in ihren Eigenschaften ganz den früher von dem Einen von uns und Feder ¹⁾ beschriebenen, analog constituirten Phenylkörpern.

Experimenteller Theil.

Condensation von 4-Acetamino-1.2-naphtochinon mit Nitrophenyl-o-phenylendiamin.

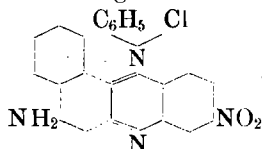
7.7 g Sulfat der Nitrobase wurden in der eben hinreichenden Menge Alkohol siedend gelöst, abgekühlt, wobei die Lösung zum Krystallbrei erstarrt, mit 5 g des Chinons durch Umschütteln innig vermischt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Hierauf setzt man noch so viel Alkohol hinzu, dass bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade bis zu beginnendem Sieden nahezu Alles in Lösung geht, und vermischt nun mit dem fünf-fachen Volum Wasser. Hierbei fällt ein unlösliches Nebenproduct in grauen Flocken aus, welches abfiltrirt wird.

Das braunrothe Filtrat, welches die beiden acetylierten Azonium-Verbindungen als Sulfate enthält, wird mit festem Kochsalz gesättigt, wodurch ein Gemisch der beiden Chloride als dunkelrothes Krystallpulver fast vollständig ausfällt. Dieses behandelt man nach dem Abfiltriren mit 50-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wodurch die Acetylgruppen abgespalten werden und eine tief grüne Lösung resultirt, welche jedoch nach kurzer Zeit das Sulfat des einen Isomeren, nämlich des nach Gleichung I gebildeten Nitrorosindulins, in rothen Kryställchen grösstentheils abscheidet.

Die nach dem Erkalten von dem Niederschlage abgesaugte, tief grüne Lösung wird vorsichtig mit Wasser verdünnt, so lange dieselbe hierbei klar bleibt, und darauf wieder mit festem Kochsalz gesättigt, wodurch nunmehr das Chlorid des Nitroisosindulins in schwarzgrünen Krystallen ausfällt. Man saugt ab, wäscht zunächst mit gesättigter Kochsalzlösung und darauf mit ganz wenig 15-procentiger Salzsäure und krystallisirt schliesslich einmal aus siedender, 20-procentiger Salzsäure um, wobei man Sorge tragen muss, die tiefgrüne kochende Lösung schnell zu filtriren und das Filtrat sofort abzukühlen. Ganz kann dabei der Uebergang des Körpers in die braunrothe, in 20-procentiger Salzsäure unlösliche Modification jedoch nicht vermieden werden, welche auf dem Filter zurückbleibt. Im abgekühlten Filtrat bildet sich dieselbe indessen nicht, sondern dieses setzt die grüne Modification in hübschen, schwarzgrünen, prismatischen Kryställchen mit stahlblauem Oberflächenschimmer in reinem Zustande ab.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2637.

Das oben erwähnte, rothe Sulfat erwies sich als in jeder Beziehung identisch mit dem Sulfat des aus Oxynaphtochinonimid und demselben Nitrophenyl-*o*-phenylendiamin erhaltenen und in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen 2-Nitrosindulins und wurde daher nicht weiter untersucht. Das grüne Chlorid repräsentirt dagegen das Salz eines neuen Nitroisrosindulins der folgenden Structurformel:



Die Analyse der bei 100° getrockneten, grünen Krystalle ergab die folgenden Zahlen:

$C_{22}H_{15}N_4O_2Cl$. Ber. C 65.59, H 3.72, N 13.91, Cl 8.82.

Gef. » 65.20, » 3.94, » 13.66, » 9.13.

Sehr interessant ist, dass dieses Salz noch in einer zweiten, in physikalischer Beziehung von der beschriebenen total verschiedenen Modification vorkommt. Das grüne Salz lässt sich nämlich nur aus Salzsäure von mindestens 20 pCt. ziemlich unverändert umkrystallisiren. Erwärmt man es dagegen mit verdünnterer Säure von z. B. 5 — 10 - proc. Salzsäure, so geht es zunächst mit grüner Farbe in Lösung, allein nach wenigen Augenblicken tritt Verfärbung ein, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet einen dichten Niederschlag glitzernder, dunkelbrauner Krystalle aus, während die grüne Farbe der Lösung immer mehr verblasst und bei nicht zu grossem Salzsäuregehalt schliesslich ganz verschwindet. Die Umwandlung verläuft quantitativ. Die ausgeschiedenen Krystalle sind in kaltem Wasser und in verdünnter Salzsäure fast unlöslich. Siedender Alkohol löst wenig, siedender Holzgeist dagegen ziemlich gut mit gelbbrauner Farbe.

Leitet man in diese Lösung Salzsäuregas ein, so färbt sie sich langsam grün und hinterlässt beim Verdunsten wieder die Krystalle der grünen Modification. Letztere löst sich ihrerseits in viel reinem Wasser zunächst unverändert mit blaugrüner Farbe, welche bald missfarbig wird und einen braunen Niederschlag abscheidet. Versetzt man die frisch bereitete, grüne, wässrige Lösung aber mit Salzsäure, so tritt rasch Braunfärbung und Fällung der braunen Krystalle ein.

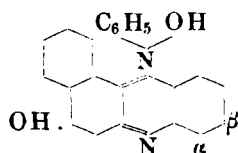
Englische Schwefelsäure löst diese im ersten Moment mit gelbbrauner, jedoch fast augenblicklich in grün umschlagender Farbe. Verdünnt man nun mit wenig Wasser, so fällt Kochsalz das grüne Chlorid, während durch viel Wasser und kurzes Erwärmen das braunrothe Sulfat ausfällt. Die Analyse des braunen Chlorids ergab, dass dieses bei 100° getrocknet, abgesehen von einem Molekül Krystallwasser, die gleiche Zusammensetzung besitzt wie das grüne

Chlorid, dass also der Unterschied nicht durch einen verschiedenen Gehalt an Säure bedingt sein kann. Gegen letztere Annahme spricht auch die Thatsache, dass sich beide Modificationen durch 20-procentige Salzsäure von einander trennen lassen.

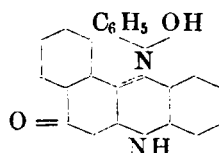
$C_{22}H_{15}N_4O_2Cl + H_2O$. Ber. C 62.78, H 4.04, N 13.32, Cl 8.44.

Gef. » 62.81, » 4.27, » 13.17, » 8.43.

Das geschilderte Verhalten beider Modificationen, welche wechselseitig in einander verwandelt werden können, lässt zur Erklärung kaum eine andere Annahme als Strukturverschiedenheit, bedingt durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms zu. Wie vor einigen Jahren¹⁾ mitgeteilt wurde, existirt eine sehr ähnlich constituirte Verbindung, das 9-Oxy-phenylisonaphtphenazoniumhydroxyd, ebenfalls in zwei Formen, welche ganz analoge Beziehungen und ähnliche Unterschiede im physikalischen Verhalten aufweisen. Die Isomerie derselben ist damals auf die beiden folgenden Strukturformeln zurückgeführt worden:

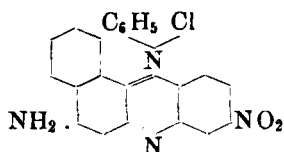


I. grünblau,



II. braunroth,

von welchen I orthochinoid, II dagegen parachinoid erscheint. Man wird also kaum fehlgehen, wenn man die Structur der beiden Chloride durch analoge Formeln ausdrückt:



III. grün,



IV. braunroth.

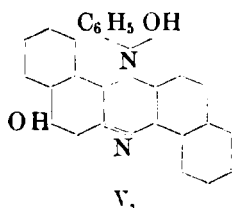
Während im früheren Falle es nur die freie Base ist, welche in zwei Modificationen existirt, während ihre Salze nur in einer und zwar nachweisbar in der orthochinoiden Modification existiren, sind es im vorliegenden Falle bemerkenswerther Weise gerade die Salze, die in beiden Zuständen vorkommen. Die Reindarstellung der Base hat wegen deren Zersetzlichkeit noch nicht gelingen wollen, sodass wir uns über dieselbe noch nicht äussern können²⁾. Dass ein anscheinend unbedeutender Unterschied in der Constitution das Stabilitätsverhältniss beider Formen derart zu verschieben im Stande

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 262.

²⁾ Inzwischen sind weitere, interessante, hierher gehörige Isomeriefälle im hiesigen Laboratorium aufgefunden worden.

F. Kehrman.

ist, dass die eine Form die Existenzfähigkeit überhaupt verliert, zeigt das Verhalten des Oxy-phenylisodinaphtazoniumhydroxyds der folgenden Constitution V:



welches kürzlich hier dargestellt wurde und nur in der ortho-chinoiden, grünen Modification erhalten werden konnte. Es ist so, wie wenn der Ersatz der in obiger Formel I durch α und β bezeichneten Wasserstoffatome durch das fehlende Stück eines zweiten Benzolkerns eine räumlich zu deutende Hinderung der Wasserstoffwanderung von Sauerstoff an Stickstoff zur Folge habe.

Condensation von 4-Acetamino-12-naphtochinon mit Nitro-methyl-o-phenylendiamin.

Das zu den Versuchen benutzte Diamin wurde nach den Angaben von Kehrman und Messinger¹⁾ dargestellt. Man löste dasselbe in wenig heissem Alkohol, setzte ein Molekül Salzsäure hinzu, kühlte ab und vermischte mit einem Molekül fein gepulvertem Chinon. Nach 24 Stunden setzte man noch etwas verdünnte Salzsäure hinzu und saugte den chocoladebraunen Krystallbrei ab, ohne zu wärmen. Die Krystalle sind ein Gemisch der beiden Isomeren, deren Trennung auf grosse Schwierigkeiten stösst. Erhitzte man dieselben mit Alkohol einige Zeit zum Sieden, so schied sich bald ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Als dessen Menge nicht weiter zunahm, wurde abfiltrirt und das Filtrat weiter eingeeengt. Dasselbe schied sehr bald rothe, körnige Krystalle ab, welche, wie sich später zeigte, mit dem Condensationsproduct aus dem Nitromethyldiamin und Oxy-naphtochinonimid identisch waren. Der in kaltem Alkohol wenig lösliche, gelbe, krystallinische Niederschlag liess sich gut aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiren, aus welchem er in citronengelben, verfilzten Nadelchen erhalten wurde, die sich zwischen 295^o und 300^o, ohne zu schmelzen, zersetzten und deren Analyse und Eigenschaften auf ein Nitroacetaminonaphtophenazin stimmten.

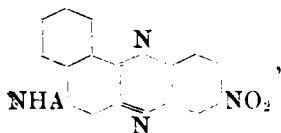
$C_{19}H_{12}N_4O_3$. Ber. C 65.06, H 3.61, N 16.86.

Gef. » 65.35, » 3.90, » 17.33.

Da in dem mit Alkohol gekochten Gemisch beider Isomeren die Iso-Verbindung verschwunden war, so musste man annehmen, dass

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 46, 573.

der gelbe Körper ein Zersetzungsproduct derselben sei, was sich, wie wir gleich sehen werden, bestätigte. Dem Azinderivat kann dann aber nur die folgende Formel zukommen:



und dasselbe ist aus der Iso-Verbindung durch Abspaltung von Chlormethyl entstanden.

Nach folgendem Verfahren gelang es, unter Vermeidung dieser Zersetzung beide isomeren Azonium-Verbindungen zu trennen.

Das Gemisch wurde unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in heissem Wasser gelöst und etwa 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Auf nochmaligen Zusatz einiger ccm verdünnter Salzsäure fällt der grösste Theil des Rosindulin-Derivates in verseiftem Zustande als Chlorhydrat aus, während das acetylrte Chlorid der Iso-Reihe nur wenig angegriffen wird, und nun auf Zusatz von mehr Salzsäure zur warm filtrirten und dann abgekühlten Lösung in langen, chocoladebraunen Nadeln grösstentheils krystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung, welche mit über Schwefelsäure getrockneter Substanz ausgeführt wurde, ergab:

$\cdot\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. N 14.64. Gef. N 14.21.

Beim Versuch, das Salz zur Elementaranalyse bei 110° zu trocknen, wurde es hellgelb und verlor ziemlich genau den einem Molekül Chlormethyl entsprechenden Betrag an Gewicht.

$\cdot\text{CH}_3\text{Cl}$. Ber. 13.20. Gef. 12.46.

Der Rückstand erwies sich als das beschriebene Nitroacetaminonaphthophenazin in ganz reinem Zustande.

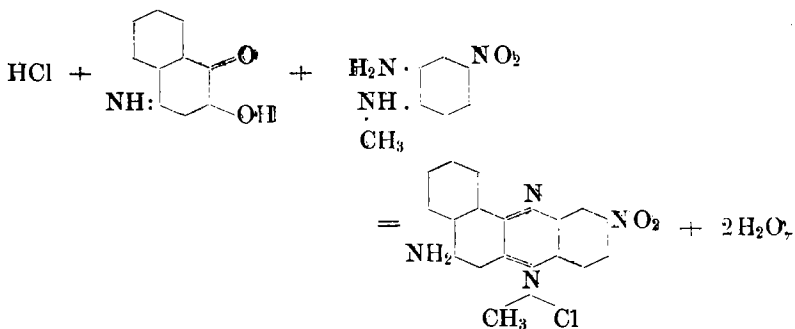
$\cdot\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 65.06, H 3.61, N 16.86.

Gef. » 64.74, » 3.88, » 16.74.

Erwärmt man das beschriebene chocoladebraune Chlorür mit 50-procentiger Schwefelsäure, so wird Essigsäure abgespalten, und man erhält eine grüne Lösung des verseiften Sulfats, dessen Eigenschaften indessen noch nicht genügend studirt sind.

Condensation von Oxynaphthochinonimid mit Nitromethyl-o-phenylendiamin.

Diese Reaction verläuft sehr glatt und ausschliesslich entsprechend folgender Gleichung:



indem das Chlorür des 2-Nitro-6-Amino-methylnaphtophenazoniums entsteht. Die Condensation wird durch Erwärmen aequimolekularer Mengen der Componenten: Salzsäure, Amin und Chinon in alkoholischer Suspension auf dem Wasserbade ausgeführt, bis kein unangegriffenes Chinonimid mehr sichtbar ist. Hierauf setzt man etwas verdünnte Salzsäure zu und saugt den Niederschlag des Chlorids ab, welchen man mit verdünnter Salzsäure wäscht. Die Ausbeute aus 10.6 g Base und 11 g Chinonimid betrug 19.5 g = 91 pCt. der Theorie. Zur vollkommenen Reinigung löst man in siedendem Wasser und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Aus Alkohol krystallisirt das Chlorid in metallgrünen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol mit gelblich-rother Farbe und grüngelber Fluorescenz nicht leicht löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner, durch Verdünnen über blau in roth übergehender Farbe. Es ist identisch mit dem vorher erwähnten rothen Isomeren aus dem Nitrodiamin und Acetaminochinon. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 59.91, H 3.82, N 16.44, Cl 10.42.

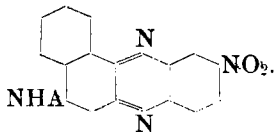
Gef. » 60.43, » 4.39, » 16.72, » 10.36.

Platin- und Gold-Doppelsalz bilden fein krystallinische, granatrothe, in Wasser unlösliche Niederschläge und wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{17}H_{13}N_4O_2)PtCl_6$. Ber. Pt 19.15. Gef. Pt 18.79.

$(C_{17}H_{13}N_4O_2)AuCl_4$. Ber. Au 30.48. Gef. Au 30.78.

2-Nitro-6-acetaminouaphthophenazin.

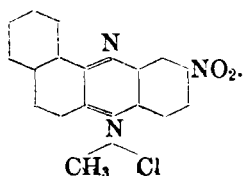


Dieser Körper bildet sich glatt aus dem vorstehend beschriebenen Chlorid durch Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Abspaltung von Chlormethyl, welches sich mit dem Natriumacetat zu Chlornatrium und Methylacetat umsetzt. Man verdünnt die orange-

gelbe Reaktionsmasse mit Wasser, saugt den Niederschlag ab und krystallisirt denselben aus Alkohol oder besser aus Nitrobenzol um. Man erhält orangegelbe Nadeln, welche in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und Nitrobenzol mit goldgelber Farbe und grüner Fluorescenz auflösen, während das weiter vorn beschriebene, isomere 6-Acetamino-3-Nitronaphtophenazin in diesen Lösungen nicht fluorescirt. Die beiden Azine unterscheiden sich ferner durch ihr Verhalten gegen englische Schwefelsäure, welche das 2-Nitroazin mit rother, das 3-Nitroazin mit violetter Farbe löst. Beide Lösungen werden auf Zusatz einiger Tropfen Wasser und Erwärmen unter Abspaltung des Acetyls blaugrün; setzt man jetzt mehr Wasser hinzu, so wird das 2-Nitroderivat in blutrothen, dagegen das 3-Nitroderivat in violetten Flocken als Sulfat gefällt. Schüttelt man die hierauf ammoniakalisch gemachten Flüssigkeiten mit Aether aus, so zeigt die ätherische Lösung des 2-Nitrokörpers leuchtend gelbrothe Fluorescenz, wogegen die ätherische Lösung des Isomeren nicht merklich fluorescirt. Die Stickstoffbestimmung des bei 110° getrockneten Azins ergab das folgende Resultat:

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$. Ber. N 16.86. Gef. 16.92.

2-Nitro-methylaphtophenazoniumchlorid,



6-Amino-2-Nitromethylaphtophenazoniumchlorid wird in wenig reiner, concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, die blaugrüne Flüssigkeit unter Abkühlen mit so viel Wasser vorsichtig verdünnt, dass die Farbe rein blau ist, und nunmehr unter guter Abkühlung mit einer concentrirten wässrigen Natriumnitritlösung tropfenweise versetzt, bis die Lösung eine reine, blutrothe Farbe angenommen hat. Dann giesst man in das doppelte Volum Alkohol, verdünnt nach beendigter Stickstoffentwicklung mit dem gleichen Volum Wasser und versetzt mit etwas festem Kochsalz, wodurch das neue Chlorid fast vollkommen ausfällt. Zur Reinigung löst man es in mit sehr wenig Salzsäure versetztem, siedendem Wasser, filtrirt die goldgelbe Lösung und versetzt mit mehr Salzsäure, wodurch die Verbindung in flimmernden, orangegelben Blättchen ausfällt. Zur Analyse wurde dieselbe bei 100° getrocknet.

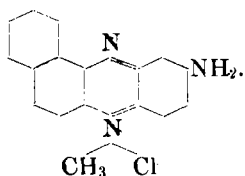
$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 62.67, H 3.68, Cl 10.90.
Gef. » 62.68, » 4.32, » 10.77.

Das Chlorid löst sich in kaltem Wasser wenig, ziemlich gut in heissem und in Alkohol mit orangegelber Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt deutliche gelbe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit violetter, durch Verdünnen direct in gelb umschlagender Farbe.

Das Nitrat ist in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich und krystallisirt ebenfalls in goldglänzenden Blättchen. Die vorstehende Chlorbestimmung wurde daher in der mit Salpetersäure gefällten und abfiltrirten Lösung des Chlorids ausgeführt. Die Stickstoffbestimmung des bei 100° getrockneten Nitrats ergab das folgende Resultat:

$C_{17}H_{12}N_3O_2 \cdot NO_3$. Ber. N 15.90. Gef. N 15.53.

2-Amino-methylnaphtophenazoniumchlorid,



Die heisse, wässrige, mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzte Lösung des Nitrochlorids wird mit der theoretischen Menge Zinnchlorür, gelöst in concentrirter Salzsäure, versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich momentan grün und wird bald rothviolet, indem ein Theil des Zinndoppelsalzes des Reductionsproductes auskrystallisirt. Man kühlt nun ab, sättigt mit festem Kochsalz, saugt den Niederschlag ab, löst denselben in heissem Wasser, versetzt mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung, bis schwach sauer, filtrirt vom Zinnhydroxyd, salzt nochmals mit Kochsalz aus und krystallisirt das abgesaugte und mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschene Chlorid aus wenig siedendem, angesäuertem Wasser zweimal um. Dunkel-violette, fast schwarze, glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser mit rothvioletter, in Alkohol mit blauvioletter Farbe, ohne sichtbare Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit violetter, auf Wasserzusatz durch grünlich-gelb in rothviolet übergehender Farbe. Die Reactionen sind die gleichen, wie diejenigen des früher¹⁾ beschriebenen, analog constituirten Phenylderivats. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

$C_{17}H_{14}N_3Cl$. Ber. C 69.03, H 4.73, N 14.21, Cl 12.01.

Gef. » 68.78, » 4.99, » 13.77, » 12.25.

Platin- und Gold-Doppelsalz bilden fein krystallinische, schmutzig violetterthe, in Wasser fast unlösliche Niederschläge. Dieselben wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{17}H_{14}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.01. Gef. Pt 20.90.

$(C_{17}H_{14}N_3)AuCl_4$. Ber. Au 32.77. Gef. Au 32.90.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2637.

Das Nitrat ist ebenfalls in kaltem Wasser fast unlöslich, welcher Umstand die Chlorbestimmung in der mit Salpetersäure ausgefallten Lösung des Chlorürs erlaubte.

Das Chlorid des Acetylderivates wurde in der öfter beschriebenen Weise durch Behandeln des Aminochlorids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Es bildet rothgelbe, goldglänzende Blättchen, welche in Wasser und Alkohol mit rothgelber Farbe sich lösen.

Das Platindoppelsalz des Acetylderivates, rothgelbe, in Wasser unlösliche Kryställchen, wurde, bei 110° getrocknet, analysirt.

(C₁₉H₁₆N₃O)₂PtCl₆. Ber. Pt 19.26. Gef. Pt 18.86.

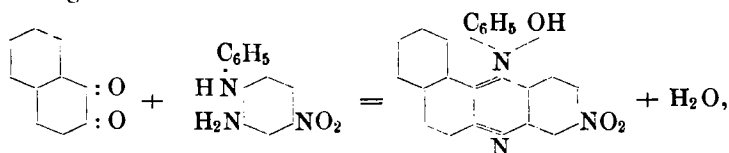
Genf, 18. October 1898. Universitäts-Laboratorium.

519. F. Kehrmann und Albert Levy:

Ueber das sechste Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 29. November.)

Wie wir gefunden haben, condensirt sich β -Naphthochinon mit Nitro-phenyl-o-phenyldiamin ausschliesslich entsprechend folgender Gleichung:



indem sich 2-Nitro-phenylisonaphtophenazonium in guter Ausbeute bildet.

Dasselbe geht durch Reduction in ein Aminoderivat über, welches ein neues Isomeres des Rosindulins, und zwar das sechste der bisher bekannten, repräsentirt.

Die Constitution desselben wurde durch eine zweite Synthese sichergestellt. Wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde, entsteht aus 4-Acetamino- β -naphthochinon und dem Nitrodiamin als Hauptproduct das grüne Nitroisosindulin der Formel I.

