

ALFRED TREIBS und ALBERT KUHN

ÜBER ISONITROSO-KETONE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 6. Februar 1957)

Cyclohexanon läßt sich mit Natriumnitrit und Eisessig in Alkohol glatt zu 1.3-Diisonitroso-cyclohexanon-(2) nitrosieren. Dieses ist ein ausgezeichnetes Metallreagenz mit spezifischer Wirkung. Ringketone werden mit sek.- und tert.-Alkylnitrit und Alkoholat in die Monoisonitrosoketone übergeführt, die zu Pyrrolen kondensiert werden können.

Isonitrosoketone gehören zu den wichtigsten Ausgangsstoffen der Pyrrolsynthese. Sie werden allgemein aus Ketonen mit benachbarter Methylengruppe mit Alkylnitrit und Säuren oder Alkoholaten, bei besonders reaktionsfähiger Methylengruppe auch mit salpetriger Säure, erhalten. Die Nitrosierung des Cyclohexanons ergab seinerzeit ausschließlich das 1.3-Diisonitroso-cyclohexanon-(2)¹⁾, doch konnte durch Nitrosierung der Cyclohexanoncarbonsäure das Monoisonitroso-cyclohexanon erhalten werden, mit dem die Pyrrolsynthese gelang. Die Nitrosierung von Cyclohexanon mit sek.-Octylnitrit oder dem primären 2-Äthyl-n-hexylnitrit und Alkoholat führte nun zum Na-Salz des Isonitroso-cyclohexanons²⁾, während mit dem meist gebräuchlichen Isoamylnitrit und Alkoholat stets Diisonitroso-cyclohexanon entstand.

Bei früheren Nitrosierungsversuchen des Cyclohexanons war eine Natriumverbindung erhalten worden, deren Aufklärung wünschenswert war. Wir stellten uns weiter die Aufgabe, die Monoisonitrosierung des Cyclohexanons genauer zu untersuchen.

Während bei der Einwirkung von Natriumnitrit in Eisessig-Wasser kaum eine Einwirkung auf Cyclohexanon festgestellt wird, entsteht in Gegenwart von Äthanol das früher beobachtete Mono-Na-Salz des Diisonitroso-cyclohexanons. Die Reaktion verläuft sehr langsam; bei Anwendung einer Druckflasche (um Verluste an salpetriger Säure zu vermeiden) und eines Überschusses von Nitrit kann jedoch das Keton quantitativ umgesetzt werden. Das eigentliche Nitrosierungsmittel muß also Äthylnitrit sein. Essigsäure setzt nur eine geringe Menge salpetriger Säure in Freiheit, und ihre Stärke genügt offenbar gerade, um die Veresterung zu Alkylnitrit sowie dessen Umsetzung mit dem Keton zu katalysieren. Das gebildete Diisonitroso-cyclohexanon ist eine starke Säure und bildet auch in Gegenwart von Essigsäureüberschuß das Na-Salz, welches auskristallisiert.

Das 1.3-Diisonitroso-cyclohexanon-(2) war von W. BORSCHÉ³⁾ durch Nitrosierung von Cyclohexanon mit Amylnitrit in Gegenwart von Acetylchlorid erhalten worden. Bei eigenen Versuchen nach dieser Methode erhielt man Ausbeuten von 25–30%, wobei die Temperatur sorgfältig bei 0° gehalten werden mußte. Einmal war die Reaktion stürmisch bis zur Deto-

1) A. TREIBS und D. DINELLI, Liebigs Ann. Chem. 517, 152 [1935].

2) M. PEZOLD und R. L. SHRINER, J. Amer. chem. Soc. 54, 4707 [1932]; E. G. RAUH, G. F. SMITH, C. V. BANKS und H. DIEHL, J. org. Chemistry 10, 199 [1945]; F. ALLISSON und H. E. FIERZ-DAVID, Helv. chim. Acta 34, 453 [1951].

3) Wallach-Festschrift, Allg. Chem. Inst. d. Univ. Göttingen, 1909; C. 1909 II, 1549.

nation; vor dieser Arbeitsweise ist daher zu warnen. Zum Vergleich haben wir das von Borsche beschriebene Dibenzoylderivat sowie das mit Phenylhydrazin erhaltene Trisphenylhydrazon des Cyclohexantrions-(1.2.3) dargestellt. Weiterhin haben wir das Phenylhydrazon und Semicarbazon der Diisonitrosoverbindung und 1.2.3-Trioximino-cyclohexanon erhalten.

Wie früher berichtet⁴⁾, war bereits aus Diisonitroso-cyclohexanon mit Acetessigester bei der KNORRSchen Pyrrolsynthese wenig 2-Methyl-3-carbäthoxy-*bz*-tetrahydroindol erhalten worden. Auch neue Versuche ergaben nur minimale Mengen an Pyrrol. Borsche hatte beim Versuch, die Dibenzoylverbindung nach BECKMANN umzulagern, die Entstehung von Glutarsäure-dinitril vermutet. Dieses hatte er jedoch mit Hilfe von Äther vergeblich zu isolieren versucht, da es in Äther sehr schwer, dagegen in Wasser sehr leicht löslich ist. Wir konnten die Bildung von Glutarsäure-dinitril bei Beachtung dieser eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse tatsächlich nachweisen.

Diisonitroso-cyclohexanon ist ein ausgesprochenes Metallreagenz. Mit mehreren Schwermetallen, vor allem mit Silber, Kobalt, Eisen, werden quantitative Fällungen erzielt.

Wir haben nun versucht, die neue Isonitrosierungsreaktion auf andere Ringketone zu übertragen. 1.3-Dioximino-cyclopentan-(2) konnte bei einem 8 Tage lang fortgesetzten Versuch in einer Ausbeute von 15% erhalten werden. Auch W. BORSCHÉ³⁾ hatte diese Verbindung nach seiner Methode nur in geringer Ausbeute erhalten. Mit Cycloheptanon war die Umsetzung minimal, wir erhielten nur sehr wenig einer Isonitrosoverbindung, die noch nicht näher untersucht wurde. Borsche gewann auch nur Spuren einer schlecht definierten Substanz. Die Isonitrosierungsreaktion spricht demnach sehr scharf auf die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Ketone an und läßt eine interessante Beziehung zur Ringgröße erkennen.

Die neue Variante der Isonitrosierungsreaktion gelingt auch mit aliphatischen Ketonen mit benachbarten CH₂-Gruppen, ohne jedoch Vorteile gegenüber der bekannten Umsetzung mit Alkylnitrit aufzuweisen. Aceton soll nach Angaben von W. KÜSTER mit Natriumnitrit und Eisessig in Isonitrosoaceton übergeführt werden können⁵⁾. Wir stellten keinerlei Einwirkung fest⁶⁾, in Gegenwart von Alkohol konnte aber eine gerade zur Identifizierung ausreichende Menge der Isonitrosoverbindung erhalten werden.

Die oben angeführten Nitrosierungsergebnisse mit Alkylnitriten und Alkoholat ließen die Vermutung aufkommen, der sterische Bau des Alkylrestes im Nitrit könne bei der Nitrosierungsreaktion eine Rolle spielen. Mit dem sekundären sowie einem normalen, aber in 2-Stellung verzweigten Alkylnitrit war das Monoisonitroso-cyclohexanon erhalten worden, während alle anderen bekannten Vorschriften mit Amylnitrit bzw. dem endständig verzweigten Isoamylnitrit die Diisonitrosoverbindung ergeben hatten.

Die Überlegung erwies sich als richtig. Bei Verwendung von Isopropylnitrit und Alkoholat gelangt man sehr glatt zum Natriumsalz des Isonitroso-cyclohexanons, das durch Überführen in Cyclohexandion-(1.2)-dioxim⁷⁾ charakterisiert wurde. Auch

⁴⁾ A. TREIBS, Liebigs Ann. Chem. **524**, 285 [1936].

⁵⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **155**, 174 [1926].

⁶⁾ Die Angaben sind offenbar unkontrolliert in das Werk von C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst, aufgenommen worden.

⁷⁾ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **437**, 174 [1924].

tert.-Butylnitrit gibt ebenso gut das Monoisonitrosoderivat. Mit dieser Methode konnte auch das bisher noch nicht beschriebene Natriumsalz des Isonitroso-cyclopentanons erhalten werden, woraus ebenfalls das bereits bekannte Dioxim dargestellt wurde⁸⁾; ebenso wurden das Natriumsalz des Isonitroso-cycloheptanons und daraus das schon bekannte Dioxim⁹⁾ gewonnen.

Bei diesem Isonitrosierungsverfahren spielt die Ringgröße demnach keine Rolle, und bei der bequemen Zugänglichkeit des Isopropylnitrits kommt ihm allgemeine präparative Bedeutung zu.

Aus dem Nachweis der sterisch bedingten Abhängigkeit des Ergebnisses der Isonitrosierungsreaktion läßt sich der Schluß ziehen, daß bei der Umsetzung das Alkylnitrit als Ganzes mit dem Keton in Reaktion tritt.

Zum Vergleich haben wir noch die Isonitrosierung der Cyclohexandione durchgeführt und beim 1.2-Derivat eine Monoisonitrosoverbindung, beim 1.3- und 1.4-Derivat Diisonitrosoverbindungen als Natriumsalze isoliert. Ebenso wie das bereits bekannte Monoisonitroso-cyclohexanon sind alle hier beschriebenen Isonitrosoderivate so empfindlich, daß ihre Reindarstellung in freiem Zustand nicht gelang.

Mit dem neu dargestellten Isonitroso-cyclopentanon und -heptanon haben wir Pyrrolsynthesen durchgeführt. Durch Kombination mit Acetessigester entstand das bereits früher beschriebene 2-Methyl-3-carbäthoxy-4.5-cyclopenteno-pyrrol⁴⁾ und 2-Methyl-3-carbäthoxy-4.5-cyclohepteno-pyrrol. Auch Cyclooctanon haben wir nach einem vorläufigen Versuch mit Erfolg isonitrosieren und zu Cycloocteno-pyrrol umsetzen können.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.3-Diisonitroso-cyclohexanon-(2): Die Lösungen von 50 g *Cyclohexanon* (0.5 Mol) in 150 ccm Äthanol und von 140 g *Natriumnitrit* (2 Mol) in 200 ccm Wasser wurden in einer 1-l-Pulverflasche innerhalb von 3 Tagen in 5 Portionen mit 120 ccm *Eisessig* (2 Mol) versetzt. Nach jeder Zugabe wurde die Flasche gut verschlossen, um das Entweichen von salpetriger Säure und Äthylnitrit zu verhindern. 24 Stdn. nach der ersten Säurezugabe begann die Abscheidung gelber Kristalle. Nach 4 Tagen war die Mischung zu einem dicken gelben Brei erstarrt. Der Geruch nach Cyclohexanon war fast verschwunden. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und mehrmals mit 50-proz. Äthanol gewaschen, um beigemengtes Na-Acetat und kleine Mengen Cyclohexanon zu entfernen. Nach der Umkristallisation aus Methanol betrug die Ausbeute an *Natriumsalz* 85 g (95% d. Th.).

$\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2$ (178.1) Ber. Na 12.91 Gef. Na 12.20, 12.50

10 g Mono-Natriumsalz wurden in der Wärme in 120 ccm Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Salzsäure angesäuert.

Nach einiger Zeit wurde vom ausgefallenen NaCl abgetrennt und das Filtrat in eine Eismischung gestellt. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden abgesaugt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 80% d. Th., Schmp. 223°.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ (156.1) Ber. N 17.91 Gef. N 17.88

⁸⁾ F. M. JÄGER und H. B. BLUMENTHAL, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 16 [1928].

⁹⁾ R. W. VANDER HAAR, R. C. VOTER und C. V. BANKS, J. org. Chemistry **14**, 836 [1949].

Fällungs- und Farbreaktionen: Die folgenden wäßrigen Metallsalzlösungen gaben beim Versetzen mit einer methanolischen Lösung von *1.3-Dioximino-cyclohexanon-(2)* komplexe Fällungen und Farbreaktionen.

Ag: Rote Fällung in neutraler Lösung. Sehr empfindliche Reaktion, schon Spuren von Silber sind nachweisbar, die Mutterlauge gibt keine Halogensilberfällung.

HgII: Orange Fällung in neutraler Lösung. Komplex beständig bei pH 5–8.

CuII: Mit wenig Reagenzlösung zunächst nur grüne Farbreaktion. Farbvertiefung bei Zugabe von Natriumcarbonatlösung, bei Ansäuern mit Essigsäure Farbumschlag nach Blau. Mit überschüss. Reagenz fällt ein tiefblauer Niederschlag.

CoII: Braune Fällung in mit Na-Acetat gepufferter Lösung. Sehr empfindliche Reaktion, schon Spuren Co werden erfaßt. Natriumcarbonat löst den Niederschlag, der beim Ansäuern wieder feinkristallin ausfällt. Der Niederschlag ist gegen Essigsäure beständig und wird erst durch konz. Salzsäure allmählich zerstört.

FeII: Außerordentlich empfindliche Fällungs- und Farbreaktion. Noch in sehr großer Verdünnung kommt es zur Bildung eines tiefblauen Komplexes. Die Reaktion ist ebenso empfindlich wie die Berliner-Blau-Reaktion. Durch Salzsäure wird der Komplex angegriffen, wobei zunächst Farbaufhellung, dann Lösung eintritt. Gegen Essigsäure ist der Komplex beständig, mit Ammoniak wird er blaugrün, mit Natronlauge moosgrün. Läßt man die alkalische Mischung einige Zeit stehen, so beginnt sich ein brauner Niederschlag abzuscheiden (Oxydation des FeII zu FeIII).

Pb: Orangegelber, schleimiger, schlecht filtrierbarer Niederschlag. Um PbII quantitativ zu fällen, muß man mit einem größeren Überschuß an Reagenz versetzen. Gegen Natriumcarbonat ist der Komplex einige Zeit beständig; Essigsäure löst den Niederschlag allmählich.

Keine Reaktion oder weniger auffälliges Verhalten wurde beobachtet mit: Ni, As, Sb, Bi, Al, Mn, Ca, Sn, Zn, U.

1.2.3-Trioximino-cyclohexanon: Aus dem Natriumsalz mit Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem Methanol. Aus wenig Wasser würfelförmige Kristalle, Schmp. 176–177°.

$C_6H_9O_3N_3$ (171.2) Ber. N 24.56 Gef. N 24.81

1.3-Dioximino-cyclohexanon-(2)-semicarbazon: Nach mehrstündiger Einwirkung von Semicarbazid auf das Dioxim in 50-proz. Äthanol; Schmp. 210–212° (aus Wasser umkrist.).

$C_7H_{11}O_3N_5 \cdot H_2O$ (231.2) Ber. N 30.29 Gef. N 30.05

Cyclohexantrion-(1.2.3)-trisphenylhydrazon: In der Kälte wie auch in der Hitze wurde mit 1 oder 3 Moll. Phenylhydrazin in verd. Essigsäure das Trisphenylhydrazon erhalten; gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 181.5–183°.

$C_{24}H_{24}N_6$ (396.5) Ber. C 72.70 H 6.10 Gef. C 72.48 H 6.32

Nur einmal entstand in 20-proz. Essigsäure ein ziegelrotes Produkt vom Schmp. 105°, vielleicht das Phenylhydrazon des Dioxims.

Dibenzoyl-1.3-dioximino-cyclohexanon-(2): 8.9 g Na-Salz des *Dioximino-cyclohexanons* wurden in 33 ccm Pyridin aufgeschlämmt, unter Kühlung 14 g *Benzoylchlorid* eingetragen. Nach 2 Stdn. wurde der gelbe Niederschlag auf der Nutsche gründlich mit Wasser und zuletzt mit einigen ccm Eisessig gewaschen, um beigemengte Benzoesäure zu entfernen. Nach Umkristallisieren aus der 50-fachen Menge Eisessig 9.3 g (56% d. Th.), Schmp. 172° (Lit.³⁾: 170–172°).

Spaltung von Dibenzoyl-1.3-dioximino-cyclohexanon-(2) mit Lauge: 5.6 g *Dibenzoat* wurden in 15 ccm 2 n NaOH gelöst, wobei sich Wärme entwickelte. Die braune alkalische Lösung wurde bei Zimmertemperatur i. Vak. auf das halbe Volumen eingeeengt, 5mal mit je 20 ccm

Chloroform gründlich ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformextrakte mit Natriumsulfat getrocknet. Der Extrakt hinterließ beim Eindampfen i. Vak. 550 mg eines hellgelben Öls vom Sdp.₁₂ 145–150°. Das Öl wurde nach der Destillation mit siedender konz. Salzsäure einige Stunden verseift und eingedampft. Durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Petroläther wurden reinweiße Kristalle vom Schmp. 96° erhalten; Misch-Schmp. mit *Glutarsäure* 96°.

1.3-Diisonitroso-cyclopentanon-(2): 4.45 g *Cyclopentanon* in 25 ccm Alkohol wurden in einer verschließbaren Flasche mit 12 g *Natriumnitrit* in 20 ccm Wasser und 13 g *Eisessig* versetzt. Nun wurde bei Zimmertemperatur 3 Tage geschüttelt und schließlich noch weitere 3 Tage stehen gelassen. Anschließend wurde von einem gelben Bodenkörper, der vorwiegend aus Na-Acetat bestand, abgetrennt. Das hellrote Filtrat wurde mit etwas Salzsäure angesäuert, erneut filtriert und bei 30° Badtemperatur i. Vak. auf die Hälfte seines Volumens eingengt, dann über Nacht in Eis gestellt und am anderen Morgen mit 20 ccm Äther versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 210° (vgl. l. c.³⁾); Ausb. 1.3 g (15% d. Th.).

Isonitroso-cyclohexanon: In 50 ccm auf –10 bis –15° gekühlte Na-Äthylat-Lösung aus 2.3 g Na ließ man innerhalb von 2 Stdn. unter Rühren ein Gemisch aus 10 g *Cyclohexanon* (0.1 Mol) und 11.8 g *Isopropylnitrit* (0.125 Mol) in 180 ccm Äther eintropfen und rührte dann das Gemisch noch 3 Stdn. Nach 10 stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde abgesaugt, der hellbraune Niederschlag mit 20 ccm absol. Äther und dann 3mal mit je 10 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen absol. Alkohol und absol. Äther gewaschen. Dadurch wurde der größte Teil des beigemengten Na-Äthylats entfernt. Das Produkt war hygroscopisch und wurde über P₂O₅ im Vakuumexsikkator getrocknet, Ausb. 10 g (80% d. Th.).

Cyclohexandion-(1.2)-dioxim, mit Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem Methanol, Ausb. 42% d. Th.; aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 186° (Lit.¹⁾: 186°).

Dieses Dioxim gibt mit Ni-Salzen den bekannten Komplex. Außerdem wurde das Na-Isonitroso-cyclohexanon mit Acetessigester in Gegenwart von Zn-Staub nach TREIBS und DINELLI¹⁾ kondensiert. Das 2-Methyl-3-carbäthoxy-*bz*-tetrahydroindol wurde dabei mit 30-proz. Ausbeute, bez. auf Isonitrosoketon, erhalten, Schmp. 132°, wenn die beim Cycloheptanon angegebene Arbeitsweise eingehalten wurde.

Isonitroso-cycloheptanon: Analog der Darst. des Isonitroso-cyclohexanons. Ausb. 6.5 g (80% d. Th.).

$\text{NaC}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$ (163.1) Ber. Na 14.0 Gef. Na 15.8, 15.3

Cycloheptandion-(1.2)-dioxim: Schmp. 179° (Lit.⁹⁾: 179–180°; Ausb. 40% d. Th. Die wäßr. Lösung des Dioxims gibt mit NiSO₄ einen rosaroten Nickelkomplex vom Schmp. 235°. Die Fällung des NiII war quantitativ.

2-Methyl-3-carbäthoxy-4.5-cyclohepteno-pyrrol: Man versetzte die Lösung von 6.6 g *Natrium-isonitroso-cycloheptanon* in 5 ccm Wasser mit 8 ccm Alkohol und 3 ccm Eisessig und gab sie unter Rühren im Laufe einer Stunde tropfenweise zu einer auf 65–70° vorgewärmten Aufschlämmung von 2 g Zinkstaub in 16 ccm Eisessig und 9 ccm Essigester. Währenddessen wurden weitere 8 g Zinkstaub in Anteilen zugesetzt und noch 1 Stde. auf 75° erhitzt. Die mit 300 ccm Wasser aus dem Filtrat im Eisschrank abgeschiedene Fällung ergab aus Alkohol scherenförmig gekreuzte Kristalle vom Schmp. 133–134°, Ausb. 15% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ (221.3) Ber. N 6.33 Gef. N 6.23

2-Methyl-3-carbäthoxy-4.5-cycloocteno-pyrrol: Durch Isonitrosierung von Cyclooctanon und analoge Umsetzung des Natrium-isonitroso-cyclooctanons wie oben. Farblose Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 139°, Ausb. 12% d. Th.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ (235.2) Ber. N 5.96 Gef. N 6.05

Isonitroso-cyclopentanon: Analog der Darst. des Isonitroso-cyclohexanons. Ausb. 90% d. Th.

$\text{NaC}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N}$ (135.1) Ber. Na 17.0 Gef. Na 18.3, 18.5

Cyclopentandion-(1.2)-dioxim, Schmp. 205°.

Die Pyrrolsynthese wurde ebenso wie beim Cycloheptanderivat durchgeführt.

Die Isonitrosierung der Cyclohexandione erfolgte wie bei den Monoketonen.

Isonitroso-cyclohexandion-(1.2)

$\text{NaC}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$ (163.1) Ber. Na 14.1 Gef. Na 13.5, 13.2

Diisonitroso-cyclohexandion-(1.3)

$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ (214.1) Ber. Na 21.5 Gef. Na 22.0, 22.1

Diisonitroso-cyclohexandion-(1.4)

$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ (214.1) Ber. Na 21.5 Gef. Na 21.9, 22.2

© Verlag Chemie, GmbH. 1957

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl wnh. Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.

Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.—; Einzelheft DM 16.—. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr.

Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.