

Aziz Ur Rahman und Bruno Mario Vuano

Studien über doppelte Acylierung von Aromaten, VI<sup>1)</sup>

## Notiz über die Totalsynthese von 1-Methyl-2.3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren durch Succinoylierung und Acetylierung von Naphthalin

Aus dem Laboratorio de Química Orgánica, Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentinien

(Eingegangen am 19. Februar 1970)

In Fortsetzung unserer Synthesen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe<sup>2)</sup> durch doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten und anschließende Cyclisierung haben wir, wie bereits kurz berichtet<sup>3)</sup>, eine neue Synthese von 1-Methyl-2.3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren (**5**) durchgeführt.

Das 1-Methyl-Derivat **5** von 2.3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren („9.10-Cyclopentenophenanthren“)<sup>2d,4)</sup> wurde bisher nach *Butenandt* und Mitarbb.<sup>4)</sup> durch Succinoylierung von 1-Methyl-4.5-benzindan sowie durch Cyclialkylierung aus Tetrahydrophenanthren dargestellt<sup>5)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde als Schlüsselsubstanz für die Synthese von **5** die Dicarbonsäure **4** ausgehend von 4-[Naphthyl-(1)]-buttersäure-äthylester (**1**) dargestellt.

Die Acetylierung von **1** ergab mit 65proz. Ausbeute 4-[3-Äthoxycarbonyl-propyl]-1-acetylnaphthalin (**2**), wenn man das Gemisch aus 1 Mol **1** und 1.2 Mol Acetylchlorid in Nitrobenzol in kleinen Portionen zu einer Lösung von 3 Mol AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol bei  $-10^{\circ}$  gab.

Die bei der Reformatzky-Reaktion aus **2** in benzolischer Lösung unter Verwendung von Zn-Pulver entstehende  $\beta$ -Hydroxy-Verbindung wurde direkt zum Diester **3** dehydratisiert. Dieser wurde mittels 10proz. äthanolischer NaOH-Lösung zur Dicarbonsäure **4** hydrolysiert. Deren Reduktion zur Säure **8** gelang mit Na-Amalgam.

Durch doppelte Cyclisierung der Dicarbonsäure **8** mit PCl<sub>5</sub> + AlCl<sub>3</sub> wurde das Diketon **7** als einziges Produkt erhalten. Mit PCl<sub>5</sub> + SnCl<sub>4</sub> entstanden das Diketon **7** (durch doppelte Cyclisierung) und das Monoketon **12** (durch Monocyclisierung) mit 38 bzw. 25proz. Ausb.

Die Cyclisierung der Säure **8** hingegen mit Orthophosphorsäure ergab das Diketon **7** und das Monoketon **12** mit 12 bzw. 30proz. Ausbeute.

Die Konstitution des Monoketons **12** wurde durch Vergleich seines Reduktionsproduktes **11** mit der aus 9-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mittels Reformatzky-Reaktion dargestellten Verbindung **11** bewiesen<sup>6)</sup>.

1) V. Mitteil.: *A. Rahman* und *M. del Carmen Torre*, Liebigs Ann. Chem. **718**, 136 (1968).

2) 2a) *A. Rahman*, *A. T. Vazquez* und *A. A. Khan*, J. org. Chemistry **28**, 3571 (1963);

2b) *A. Rahman* und *A. A. Khan*, Chem. Ber. **95**, 1786 (1962); 2c) *A. Rahman* und *O. L. Tombesi*, ebenda **99**, 1805 (1966); 2d) *A. Rahman* und *C. Perl*, Liebigs Ann. Chem. **718**, 127 (1968); 2e) *A. Rahman* und *O. L. Tombesi*, Tetrahedron Letters [London] **36**, 3925 (1968); 2f) *A. Rahman* und *O. L. Tombesi*, Chem. and Ind. **1968**, 1840.

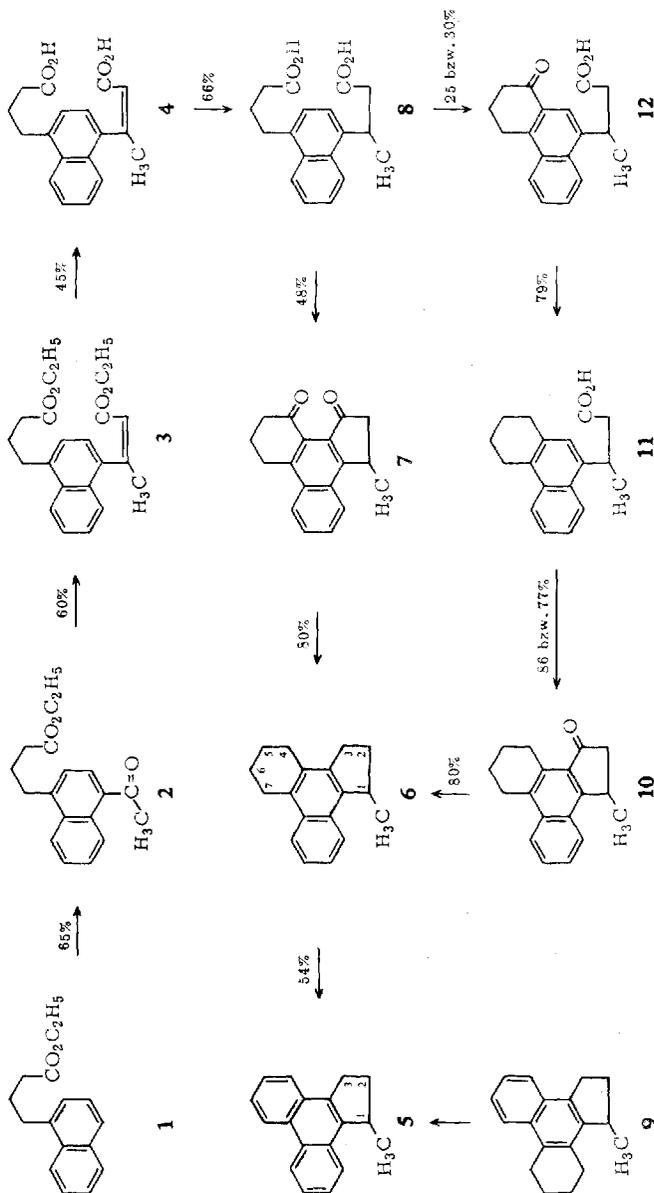
3) Kurzmitteil.: *A. Rahman* und *B. M. Vuano*, Chem. and Ind. **1968**, 447.

4) *A. Butenandt*, *H. Dannenberg* und *A. Rahman*, Chem. Ber. **88**, 1395 (1955).

5) *A. Rahman* und *B. M. Vuano*, J. org. Chemistry **34**, 763 (1969).

6) *A. Rahman* und *B. M. Vuano*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., im Druck.

Nach Clemmensen-Reduktion der Ketsäure **12** zu **11** cyclisierten wir dieses sowohl mit  $\text{PCl}_5 + \text{AlCl}_3$  (86% Ausb.) als auch mit  $\text{PCl}_5 + \text{SnCl}_4$  (Ausb. 77%) zu **10**. Dessen Reduktion nach Clemmensen ergab 80% **6**.



Der Kohlenwasserstoff **6** wurde auch durch Clemmensen-Reduktion des Diketons **7** erhalten und war mit der aus dem Monoketon **12** erhaltenen Verbindung identisch (UV- und IR-Spektrum).

Die Aromatisierung von **6** bei 290–310° mit Pt-Mohr ergab nach Auftrennung durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  54% des reinen Kohlenwasserstoffs **5**, identisch mit der authentischen Verbindung<sup>4,5</sup> (Mischprobe, UV- und IR-Spektrum).

Die von *Butenandt* und Mitarbb.<sup>4</sup>) dargestellte Vorstufe zu **5**, das Cyclopenta-phenanthren-Derivat **9** ist ein Isomeres der von uns dargestellten Verbindung **6**. Beide Verbindungen ergeben durch Dehydrierung **5**.

Wir danken der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für großzügige Sachbeihilfen.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren in Nujol nahm man mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 137-B, die UV-Spektren in Äthanol mit einem automatisch registrierenden Beckman-Spektrophotometer DB auf. — Die Elementaranalysen wurden von *A. Bernhardt*, Mülheim/Ruhr, ausgeführt.

*4-[3-Äthoxycarbonyl-propyl]-1-acetyl-naphthalin (2)*: Zur klaren Lösung von 40.8 g (0.3 Mol) frisch sublimiertem  $\text{AlCl}_3$  in 80 ccm Nitrobenzol gab man innerhalb von 10 Min. unter Kühlung mit Eis/Wasser in kleinen Teilen eine Mischung von 24.0 g (0.1 Mol) *4-[Naphthyl-(1)]-buttersäure-äthylester (1)* und 9.1 g (0.12 Mol) *Acetylchlorid* in Nitrobenzol. Nach 24 Stdn. bei 0° zersetzte man mit Eis/HCl, destillierte Nitrobenzol mit Wasserdampf ab und extrahierte den Rückstand mit Äther. Die Ätherauszüge wurden neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man bei 250–254°/5 Torr 22 g (65%) **2**. — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 304 (6106), 238 (17040), 222  $\text{m}\mu$  (25560). — IR:  $\nu(\text{CO})$  1724 (Ester),  $\nu(\text{CO})$  1672 (Carbonyl),  $\gamma(\text{CH})$  838, 763/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (284.3) Ber. C 76.12 H 7.10 Gef. C 76.31 H 7.23

*4-[3-Äthoxycarbonyl-propyl]-1-[1-methyl-2-äthoxycarbonyl-vinyl]-naphthalin (3)*: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden zu 7 g *Zn-Pulver* in 2 Stdn. 22.7 g **2** + 25 g *Bromessigsäure-äthylester* in 80 ccm absol. Benzol so getropft, daß die Lösung ständig schwach kochte (Start der Reaktion durch Zufügen von Jod). Nach Zugabe von weiterem Zn (1.5 g) und *Bromessigsäure-äthylester* (5.0 g) wurde nochmals 90 Min. gekocht und schließlich mit *Eis/HCl* zersetzt. Das nach Aufarbeiten der Benzolphase erhaltene Produkt wurde 2 Stdn. unter HCl-Gas bei 100° gehalten. Das mit Äther extrahierte Produkt ergab bei 200°/4 Torr 19.9 g (60%) **3**. — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 298 (8991), 287 (8142), 272 (6726), 228  $\text{m}\mu$  (58410). — IR:  $\nu(\text{CO})$  1730 (Ester),  $\gamma(\text{CH})$  841, 769/cm.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (354.4) Ber. C 74.64 H 7.40 Gef. C 74.90 H 7.64

*4-[3-Carboxy-propyl]-1-[1-methyl-2-carboxy-vinyl]-naphthalin (4)*: 16.0 g **3** wurden mit 80 ccm 10proz. wäßriger *NaOH*-Lösung und 80 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeiten mit Äther erhielt man 6.2 g (45%) **4** vom Schmp. 173–179°. — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 287 (9595), 228  $\text{m}\mu$  (47742). — IR:  $\nu(\text{CO})$  1681 (Carboxyl),  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1618 (in Konjugation mit Aromaten),  $\gamma(\text{CH})$  871, 830, 746/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (298.3) Ber. C 72.54 H 6.09 Gef. C 72.20 H 6.12

*1-[1-Methyl-2-carboxy-äthyl]-4-[3-carboxy-propyl]-naphthalin (8)*: Man erhitzte ein Gemisch von 6 g (0.02 Mol) **4** und 100 ccm 0.5*n NaOH* auf 90°, gab sodann portionsweise 70 g *Na-Amalgam* (2.5proz.) zu und erhitzte 30 Min. unter Rückfluß. Nach Erkalten und Abfiltrieren säuerte man an, extrahierte mit Äther und wusch mit Wasser. Das aus der

getrockneten Ätherlösung erhaltene Produkt ergab nach Umlösen aus Äthanol 4.0 g (66%) **8** vom Schmp. 159–161°. — UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 316 (4728), 298 (7404), 288 (7320), 277 (6600), 227 (40776), 212 m $\mu$  (36549). — IR:  $\nu(\text{CO})$  1701 (Carboxyl),  $\gamma(\text{CH})$  821/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (300.3) Ber. C 72.06 H 6.72 Gef. C 72.36 H 7.04

*3,4-Dioxo-1-methyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren* (**7**): Eine Lösung von 750 mg **8** in 15 ccm Benzol (thiophenfrei) versetzte man portionsweise bei 0° mit 1.5 g  $\text{PCl}_5$  und hielt dann 2 Stdn. bei Raumtemperatur sowie 10 Min. bei 40–50°. Nach Abdestillieren von  $\text{POCl}_3$  i. Vak. versetzte man unter Eis-Kühlung portionsweise mit 1.5 g  $\text{AlCl}_3$  und 15 ccm Benzol, ließ 15 Min. bei Raumtemp., 20 Min. bei 40–50° und 12 Stdn. wieder bei Raumtemp. stehen, zersetzte mit Eis/2*n* HCl und extrahierte mit Äther. Extraktion der Ätherlösung mit 10proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Ansäuern des Auszugs ergab kein Produkt; die organische Phase lieferte nach Aufarbeiten in der üblichen Weise 630 mg (95%) Rohprodukt. Dieses wurde auf einer Säule (1.0  $\times$  18 cm) von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Aktiv.-St. 1) chromatographiert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 1) mit Petroläther (60–80°)/Benzol (1:1) 320 mg (kristallin), Schmp. 158–162°; 2) mit Petroläther/Benzol (1:2) 40 mg (kristallin), Schmp. 158–163°; 3) mit Petroläther/Benzol (1:3) 20 mg (kristallin), Schmp. 155–163°; 4) mit Benzol 70 mg (halbfeste Substanz) und 5) mit Methanol 102 mg Öl; Gesamtausbeute 552 mg. — Die kristallinen Fraktionen 1–3) wurden vereint und lieferten durch Umkristallisation aus Benzol/Petroläther 322 mg (48%) **7** vom Schmp. 165–167°. — UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 348 (1623), 322 (2244), 280 (12210), 274 (9240), 240 m $\mu$  (13804). — IR:  $\nu(\text{CO})$  1675,  $\gamma(\text{CH})$  775/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (264.3) Ber. C 81.89 H 6.11 Gef. C 81.42 H 6.15

*1-Oxo-9-[1-methyl-2-carboxy-äthyl]-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren* (**12**)

a) 750 mg **8** in 15 ccm Benzol (thiophenfrei) wurden mit 1.5 g  $\text{PCl}_5$  2 Stdn. bei Raumtemp. und 10 Min. bei 40–50° aufbewahrt. Dann wurde bei 0° mit 2.6 g  $\text{SnCl}_4$  in 15 ccm Benzol versetzt und anschließend mit Eis/HCl zersetzt. Man zog schließlich mit Äther aus und wusch mit Wasser. Extraktion der Äther/Benzol-Lösung mit 10proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, gefolgt von Ansäuern des Auszugs, lieferte 177 mg (25%) festes Produkt. Dieses wurde auf einer Säule (1.0  $\times$  11 cm) von Kieselgel (Woelm, Aktiv.-St. 1) chromatographiert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 1) mit Benzol 73 mg, Schmp. 147–150°; 2) mit Benzol/Chloroform (1:1) 20 mg (kristallin), Schmp. 148–150°. Die Kristallisate aus beiden Fraktionen lieferten nach Umlösen aus Benzol **12** vom Schmp. 149–150°. — UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 300 (7931), 290 (9870), 280 (8283), 256 (40710), 212 m $\mu$  (23970). — IR:  $\nu(\text{CO})$  1681, 1653 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ),  $\gamma(\text{CH})$  895, 765/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (282.3) Ber. C 76.66 H 6.43 Gef. C 76.36 H 6.40

Die organische Phase wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und lieferte nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Aktiv.-St. 1) und Umlösen aus Petroläther/Benzol 256 mg (38%) **7** vom Schmp. 165–167° (Mischprobe; IR-Spektrum).

b) Eine Mischung von 750 mg **8** und 20 ccm Orthophosphorsäure (*d* 1.75) wurde in kleinen Portionen mit 5 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  behandelt. Man erhitze sodann 3 Stdn. auf 100° und erhielt nach Abkühlen, Behandeln mit Wasser, Extrahieren mit Äther, mehrmaligem Waschen des Ätherauszugs mit Wasser, Extrahieren mit  $\text{NaHCO}_3$ , Ansäuern der wäßrigen Phase und Aufnehmen des so erhaltenen Produkts mit Äther sowie Aufarbeiten 290 mg **12**; Chromatographie an Kieselgel (Woelm, Aktiv.-St. 1) wie oben mit Benzol und Umlösen aus Benzol ergab 211.5 mg (30%) Reinprodukt, Schmp. 149–151° (Mischprobe; IR-Spektrum).

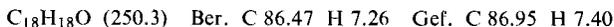
Die organische Phase lieferte nach Aufarbeiten in der üblichen Weise 412 mg unreines Produkt, das nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Aktiv.-St. 1) mit Petroläther/Benzol (3:1) und Umlösen aus Petroläther/Benzol 81 mg (12%) **7**, Schmp. 165–167° (Mischprobe; IR-Spektrum), ergab.

9-[1-Methyl-2-carboxy-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (**11**): 250 mg **12**, 6 g amalgamiertes Zn, 5 ccm Toluol und 5 ccm konz. Salzsäure wurden unter Zusatz von 4 mal je 1 ccm konz. Salzsäure 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen extrahierte man die wäßrige Phase mit Äther, vereinigte den Auszug mit der Toluollösung und erhielt nach Aufarbeiten in der üblichen Weise ein halbfestes Produkt (210 mg). Chromatographie an Kieselgel (Woelm, Aktiv.-St. 1) wie oben ergab mit Petroläther/Benzol (1:3) 190 mg (79%) **11**, Schmp. 121–123° (Äthanol), identisch mit der aus 9-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mittels Reformatzky-Reaktion dargestellten Verbindung (Mischprobe; IR-Spektrum). UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 324 (1072), 308 (1423), 288 (6097), 234  $m\mu$  (61100). — IR:  $\nu(\text{CO})$  1706 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ),  $\gamma(\text{CH})$  882, 782, 760/cm.



3-Oxo-1-methyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren (**10**)

a) 300 mg **11** in 10 ccm absol. Benzol (thiophenfrei) wurden mit 850 mg  $\text{PCl}_5$  2 Stdn. bei Raumtemp. und 15 Min. bei 40–50° aufbewahrt. Nach Abdestillieren von  $\text{POCl}_3$  und Benzol i. Vak. versetzte man unter Eis-Kühlung portionsweise mit 600 mg  $\text{AlCl}_3$  in 10 ccm Benzol, ließ 15 Min. bei Raumtemp., 20 Min. bei 40–50° und wieder 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen, zersetzte mit  $\text{Eis/HCl}$  und extrahierte mit Äther. Der Ätherauszug wurde mit wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung behandelt und dann mit Wasser neutral gewaschen. Sein Eindampfrückstand (260 mg, 86%) wurde auf einer Säule (1.0  $\times$  7 cm) von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Aktiv.-St. 1) chromatographiert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 1) mit Petroläther (60–80°) 50 mg (halbfest); 2) mit Petroläther/Benzol (3:1) 120 mg (halbfest); 3) mit Benzol 60 mg (Öl). Das Produkt aus Frakt. 1–2) lieferte aus Äthanol **10** vom Schmp. 103 bis 105°. — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 338 (10750), 300 (8700), 290 (8050), 254 (54850), 250 (52300), 220  $m\mu$  (76400). — IR:  $\nu(\text{CO})$  1695,  $\gamma(\text{CH})$  835, 784, 762/cm.



b) Die Cyclisierung von 500 mg **11** in 15 ccm Benzol (thiophenfrei) mit 1.5 g  $\text{SnCl}_4$  in 10 ccm Benzol ergab, wie oben für **12** in a) beschrieben, 300 mg (77%) **10** als Rohprodukt, das nach Chromatographieren an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wie oben und Umlösen aus Äthanol 160 mg **10** vom Schmp. 103–105° (Mischprobe; IR-Spektrum) lieferte. Die Dünnschichtchromatographie mit Kieselgel HF 254–366 (Merck) und Benzol/ $\text{CHCl}_3$  (1:1) als Lösungsmittel zeigte völlige Identität mit dem nach a) erhaltenen Produkt;  $R_F$  69.

1-Methyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren (**6**)

a) 500 mg **7**, 15 g amalgamiertes Zn, 6 ccm Toluol und 10 ccm konz. Salzsäure wurden unter Zusatz von 4 mal je 3 ccm konz. Salzsäure 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeiten mit Äther wurden 360 mg (80%) Rohprodukt erhalten, das durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigt wurde. Petroläther (60–80°) eluierte 245 mg flüssiges Produkt, das nach nochmaliger Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  212 mg reines flüssiges **6** ergab. — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 328 (7316), 324 (5616), 236 (45264), 218  $m\mu$  (25393). — IR:  $\gamma(\text{CH})$  755/cm.



b) Reduktion von 180 mg **10** nach Clemmensen mit 4 g amalgamiertem Zn, 3 ccm Toluol und 5 ccm + 4  $\times$  1 ccm (24 Stdn.) konz. Salzsäure ergab 135 mg (80%) Rohprodukt, das durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigt wurde. Nach UV- und IR-Spektren identisch mit dem Produkt nach a).

*1-Methyl-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren* (5): Eine Mischung von 250 mg 6 und 50 mg *Platin-Schwarz* wurde unter  $N_2$  40 Min. auf  $290-310^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt nahm man in Petroläther ( $40-60^\circ$ ) auf und erhielt nach Abdampfen des Lösungsmittels ein halbfestes Produkt, das an  $Al_2O_3$  chromatographiert wurde. Petroläther ( $60-80^\circ$ ) eluierte 135 mg (54%) 5, Schmp. nach Umlösen aus Äthanol  $89-91^\circ$  (Lit.<sup>4,5</sup>):  $91-92^\circ$  bzw.  $89-91^\circ$ ; Mischprobe). — UV:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 356 (1160), 337 (1624), 302 (4408), 288 (12064), 276 (14940), 270 (22364), 255 (62491), 246 (56696), 222 (29742), 214  $m\mu$ . (38744). — IR:  $\gamma(CH)$  751, 727/cm.

$C_{18}H_{16}$  (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.92 H 6.83

[64/70]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970 — Printed in West Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher (06201) 3635 Fernschreiber 465516 vchwh d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5,5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40-42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Erscheint monatlich.

Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.