

Zur katalytischen Hydrierung aromatisch substituierter Imidazole. VI

α - und β -Naphthyl-imidazole

VON HERMANN SCHUBERT und LIESELOTTE SELISKO¹⁾

Inhaltsübersicht

Es wird die Synthese noch unbekannter mono-, di- und trisubstituierter Imidazole aus der α - und β -Naphthylreihe beschrieben. Die Formamidreaktion von α -Naphthoin und die des α -Naphthyls unter reduzierenden Bedingungen führt nur bis zum Oxazol. Das 4(5)-[Dekalyl-(1)]-imidazol wurde durch katalytische Hydrierung des 4(5)- α -Naphthylimidazols und durch Synthese als Stereoisomerengemisch erhalten.

Nach unseren bisherigen Ergebnissen²⁾ war es wenig wahrscheinlich, im Naphthylrest einen Substituenten zu finden, der die Kernhydrierung des Imidazols wirksam unterstützten sollte. Der Substituenteneinfluß auf die Perhydrierung des Naphthalingerüsts zur bevorzugten Ausbildung einer Stereoform ist sehr eingehend studiert worden. Die Frage, ob eine dirigierende Wirkung für eine stereospezifische Hydrierung durch den heterocyclischen Substituenten ausgeübt wird, war der Gegenstand dieser Arbeit.

Das 1- α -Naphthylderivat³⁾ ist das am längsten bekannte Imidazol dieser Reihe. R. WEIDENHAGEN⁴⁾ hat im Rahmen seiner Arbeiten zum Zwecke der Prüfung der Ketole als geeignete Ringschlußkomponenten aus dem β -Naphthoylecarbinol das 4(5)- β -Naphthyl-imidazol synthetisiert. Zur Charakterisierung der aus den Methylketonen des Naphthalins erhaltenen Glyoxale haben L. N. GOLDYREW und J. J. POSTOWSKI⁵⁾ nach dem Verfahren von A. PINNER mit Formalin und konz. NH_3 die gleiche Verbindung dargestellt. Das α -Isomere wurde von W. LANGENBECK

¹⁾ Diplomarb. L. SELISKO, Halle 1958.

²⁾ II. Mittlg. diese Zeitschr. [4] 7, 119 (1958).

³⁾ W. MARCKWALD, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2373 (1892).

⁴⁾ R. WEIDENHAGEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 579 (1937).

⁵⁾ L. N. GOLDYREW u. J. J. POSTOWSKI, ref. Chem. Zbl. 1940, II, 204.

und H. J. HAASE⁶⁾ für Parahämatinstudien aus dem α -Naphthoylcarbinolacetat gewonnen. Das erste C-trisubstituierte Naphthyl-imidazol wurde von A. SPASOW u. Mitarb.⁷⁾ durch Dehydrierung des entsprechenden 2-Imidazolins mit Natriumamid dargestellt als eine übersichtlich ablaufende Synthese zur Struktursicherung für die gleiche Verbindung, die sie aus der Natriumamidbehandlung des β -Naphthaldehydoxims erhielten.

Synthesen der Naphthyl-imidazole

Der Darstellung größerer Mengen der beiden bekannten 4(5)-Naphthyl-imidazole mit Formamid aus den entsprechenden Brommethylketonen nach H. BREDERECK⁸⁾ ist der Vorzug gegeben. Deren Gewinnung aus den Diazoketonen erscheint uns vorteilhafter als die Trennung der durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion erhältlichen isomeren Acetylnaphthaline über ihre Pikrate und die anschließende Bromierung. Für die 4,5-Dinaphthyl-imidazole treffen die gleichen Überlegungen zu. Der über das seltenere β -Brommethyl-naphthalin durch SOMMOLET-Reaktion zu gewinnende β -Naphthaldehyd⁹⁾ gibt in glatter Reaktion mit KCN das Naphthoin¹⁰⁾, aus dem mit Formamid in guter Ausbeute das Imidazol entsteht. Die Acyloinkondensation des α -Naphthaldehyds ist bekanntlich sehr erschwert. Das unseres Wissens einzige ausführlicher beschriebene Verfahren für das α -Naphthoin ist von M. GOMBERG und J. VAN NATTA¹¹⁾ mit ~ 15 proz. Ausbeute angegeben. Nach den eigenen Erfahrungen ist es nicht reproduzierbar. Wir erhielten die angegebene Menge in Form des α -Naphthyls, aus dem nach D. DAVIDSON¹²⁾ in geringem Umsatz – die Masse des Diketons geht unverändert durch die Reaktion – das Di- α -naphthyl-imidazol entsteht. Nach H. BREDERECK¹³⁾ lassen sich auch mit Formamid unter reduzierenden Bedingungen aromatische Diketone über die intermediär gebildeten Acyloine für Imidazolsynthesen verwenden. Im Fall des α -Naphthyls entsteht danach eine verhältnismäßig niedrig schmelzende und stickstoffärmere Verbindung, die wir nach der Elementaranalyse und der Charakterisierung durch ein Pikrat für das 4,5-Di- α -naphthyloxazol halten. α -Naphthoin gibt nach zweistündiger Umsetzung in siedendem Formamid die gleiche Verbindung.

⁶⁾ W. LANGENBECK u. H. J. HAASE, Ber. dtsch. chem. Ges. **84**, 531 (1951).

⁷⁾ A. SPASOW u. Mitarb., ref. Chem. Abstr. **51**, 12075 g (1957).

⁸⁾ H. BREDERECK u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **86**, 88 (1953).

⁹⁾ G. M. BADGER, J. chem. Soc. London **1941**, 536.

¹⁰⁾ I. D. FULTON u. R. ROBINSON, J. chem. Soc. London **1939**, 200.

¹¹⁾ M. GOMBERG u. J. VAN NATTA, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2242 (1929).

¹²⁾ D. DAVIDSON u. Mitarb., J. org. Chem. **2**, 319 (1938).

¹³⁾ H. BREDERECK u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **92**, 340 (1959).

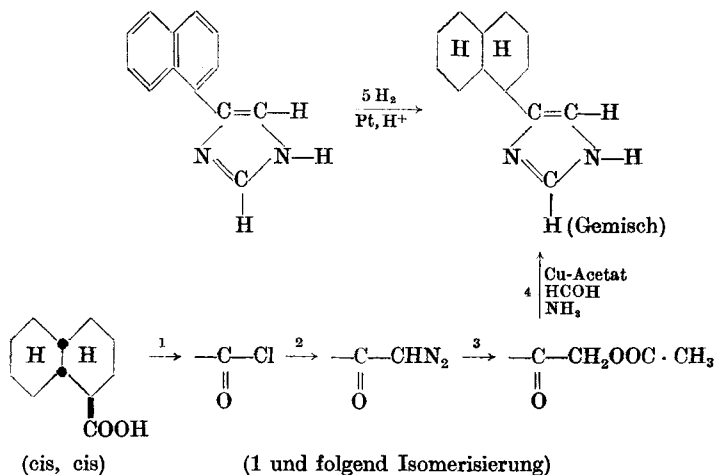
Der Weg zu den 2,4(5)-Dinaphthyl-imidazolen nach dem Verfahren von R. WEIDENHAGEN⁴⁾ hat nach unseren bisherigen Versuchen keine präparative Bedeutung. In der Anfangsphase der Cyclisierung zeigt die Tieffarbigkeit der ersten Cu-Salzabscheidung die schneller vonstatten gehende Imidazolylketonbildung an. Die aus den Ketolen entstehenden Ketoaldehyde reagieren somit schneller als der vorgelegte α - oder β -Naphthaldehyd. Aus den mit Dioxan/Alkohol gründlich extrahierten Cu-Salzen lassen sich die sehr schwer löslichen Imidazolylketone recht einfach isolieren. Die sie begleitenden Harze (90%) zeigen bei der Chromatographie an der Al_2O_3 -Säule bis zu 8 Zonen. Nach der Eluierung konnte nur das 2- α -Naphthyl-4(5)- β -naphthyl-imidazol vom Schmp. 185–187° erhalten werden.

Das noch unbekannte 2,4,5-Tri- α -naphthyl-imidazol bildet sich aus dem Diketon mit α -Naphthaldehyd und NH_4 -Acetat in Eisessig¹¹⁾. Die Ausbeuten sind im Vergleich mit anderen nach dieser Methode dargestellten aromatisch substituierten Imidazolen überraschend niedrig.

Synthese des 4(5)-[Dekalyl-(1)]-imidazols

Die katalytische Hydrierung des 4(5)- α -Naphthyl-imidazols mit PtO_2 in Eisessig/Mineralsäure geht sehr schleppend vor sich. Ohne Mineralsäurezusatz zeigt auch dieses Imidazol bei der Hydrierung wie viele andere mit freier 2-Stellung²⁾ nach der Reduktion des PtO_2 die Kontaktschädigung, die die Wasserstoffaufnahme verhindert.

Nach der Aufarbeitung bleibt ein farbloses Öl zurück, das keine Kristallisationstendenz besitzt. Sein nur sehr schwer kristallisierendes Pikrat zeigt durch sein Schmelzverhalten, daß das Dekalyl-imidazol als



Stereoisomerengemisch vorliegt. Wir hatten uns für die Hydrierung dieses Naphthyl-imidazols entschieden, weil für die Synthese des 4(5)-[Dekalyl-(1)]-imidazols in sterischer Hinsicht ein übersichtlicher Ablauf zu erwarten war. Die α -Naphthoesäure läßt sich zur sterisch einheitlichen *cis, cis*-Dekalincarbonsäure-(1)¹⁴) hydrieren, was für die β -Naphthoesäure nicht zutrifft. Von einem solchen Stereoisomerengemisch ausgehend haben W. S. KNOWLES u. Mitarb.¹⁵) 1942 das β -Ketolacetat für eine andere Ringschlußreaktion dargestellt. Unsere Absicht war, die entsprechenden Etappen mit der Dekalincarbonsäure-(1) ohne Isomerisierungseffekte zu erreichen. Das ist uns nicht gelungen. Der Schritt mit der größten Isomerisierungsgefährdung liegt auch hier beim Säurechlorid. Durch fraktionierte Kristallisation ließ sich aus dem Diazoketon und dem Carbinolacetat keine einheitliche Form isolieren. Das auf diesem Wege erhaltene 4(5)-[Dekalyl-(1)]-imidazol erstarrte nach der Vakuumdestillation zu einem farblosen Glas, das, zerrieben, einen Schmelzbereich von mehr als 20° besaß. Das goldgelbe, in großen Schuppen kristallisierende Pikrat des synthetischen Materials entsprach im Schmelzverhalten dem aus der katalytischen Hydrierung.

Beschreibung der Versuche¹⁶)

2- α -Naphthyl-imidazol

15 g (0,1 Mol) α -Naphthaldehyd und 4 g Glykolaldehyd werden in 400 ml Methanol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Ohne dieses zu unterbrechen, wird die Lösung von 36 g Cu-Acetat in 240 ml konz. NH_3 langsam zugetropft. Danach wird noch 1,5 Stunden im Rückfluß gehalten, dann gekühlt, das ausgeschiedene Cu-Salz abgesaugt und mit 100 ml heißem Alkohol gewaschen. Ausbeute: 4,7 g (20% d. Th.). Nach der H_2S -Zersetzung wird das alkoholische Filtrat im Vakuum eingedampft. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man das Imidazol in feinen Nadeln vom Schmp. 208—209°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (194,15) gef.: C 79,88; H 5,25; N 14,43;
ber.: C 80,42; H 5,15; N 14,45.

Pikrat aus verd. Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 248—249°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (423,23) gef.: N 16,59; ber. N 16,55.

2- β -Naphthyl-imidazol

β -Naphthaldehyd: Aus 2-Brommethyl-naphthalin und Urotropin nach G. M. BADGER⁹) Schmp. 60—61°.

7,5 g (0,05 Mol) β -Naphthaldehyd und 2 g Glykolaldehyd werden in 200 ml Methanol gelöst und mit 18 g Cu-Acetat und 120 ml konz. NH_3 wie vorstehend umgesetzt. Die Cu-

¹⁴) W. G. DAUBEN u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **76**, 4420 (1957).

¹⁵) W. S. KNOWLES u. Mitarb., J. org. Chem. **7**, 374 (1942).

¹⁶) Alle Schmp. korr.

Salzabscheidung erfolgt sehr schnell. Ausbeute: 2,7 g (21,6% d. Th.) körniges hellbraunes Cu-Salz. Das Rohimidazol aus der Cu-Salzzersetzung wird in wenig verd. Alkohol bis zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Beim Abkühlen kristallisieren Nadeln vom Schmp. 210—211°.

$C_{13}H_{10}N_2$ (194,15) gef.: C 80,42; H 5,49; N 15,51;
ber.: C 80,42; H 5,15; N 14,43.

Pikrat aus verd. Alkohol kleine gelbe Nadeln vom Schmp. 226—228°.

$C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ (423,33) gef. N 16,34; ber. N 16,55.

4(5)- α -Naphthyl-imidazol

α -Naphthoyl-diazomethan: Aus α -Naphthoesäurechlorid mit Diazomethan. Aus PAe (40—60°) gelbe Kristalle vom Schmp. 55°. Ausbeute: 90% d. Th.

α -Bromacetyl-naphthalin: Aus vorst. Diazoketon in Dioxan mit HBr. Das Rohprodukt ist ein braunes, viskoses Öl $n_D^{20} = 1,6150$; Lit.¹⁷⁾ $n_D^{20} = 1,6643$.

15 g vorst. Bromketon (als Rohprodukt eingesetzt) werden in 100 ml Formamid 2 Stunden am Steigrohr erhitzt. Ausbeute: 7 g (60,3% d. Th.) Rohimidazol.

Aus verd. Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 171—172°; Lit.⁶⁾ Schmp. 167°.

4(5)- β -Naphthyl-imidazol

β -Naphthoyl-diazomethan: Aus β -Naphthoesäurechlorid und Diazomethan. Aus PAe gelbe Nadeln vom Schmp. 82—83°. Ausbeute 90% d. Th.

β -Bromacetyl-naphthalin: Aus vorst. Diazoketon in Dioxan mit HBr. Aus Methanol Kristalle vom Schmp. 79—81°; Lit. Schmp. 82—83°.

12 g vorst. Bromketon werden in 75 ml Formamid wie vorst. umgesetzt. Ausbeute: 5 g (59% d. Th.) Rohimidazol. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verd. Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 170,5—171,5°; Lit.⁴⁾ Schmp. 171°.

4,5-Di- α -naphthyl-imidazol

α -Naphthil: Bei der Darstellung von α -Naphthoin aus α -Naphthaldehyd mit KCN in alkoholischer Lösung wurde in mehreren Ansätzen nur das Diketon erhalten. Aus Dioxan kleine Tafeln vom Schmp. 193—194°; Lit.¹¹⁾ Schmp. 188—189°. Ausbeute: 10% d. Th.

3 g α -Naphthil, 2 g Paraformaldehyd und 6 g NH_4 -Acetat werden in 100 ml Eisessig 6 Stunden erhitzt. 50 ml werden abdestilliert, der Rest in überschüssiges konz. NH_3 eingegossen. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dreimaligem Extrahieren mit heißem Alkohol bleibt reines α -Naphthil zurück. Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden im Vakuum eingedampft. Ausbeute: 1,9 g (61% d. Th.) Rohimidazol. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle kristallisiert das Imidazol in feinen Nadeln vom Schmp. 225—226°.

$C_{23}H_{16}N_2$ (320,25) gef.: C 85,55; H 5,34; N 8,75;
ber.: C 86,25; H 5,0; N 8,75.

Pikrat aus verd. Alkohol kompakte gelbe Kristalle vom Schmp. 238—240°.

$C_{23}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ (549,33) gef.: N 12,55; ber. N 12,75.

¹⁷⁾ D. RADCLIFFE u. L. SHERWOOD, J. chem. Soc. London **1931**, 2296.

4,5-Di- β -naphthyl-imidazol

β -Naphthoin: Aus β -Naphthaldehyd mit KCN in verd. Alkohol nach J. D. FULTON und R. ROBINSON¹⁰). Schmp. 124–125°.

a) 3,5 g β -Naphthoin werden in 100 ml Methanol mit 2,5 ml Formalin, 5 g Cu-Acetat und 6 ml konz. NH_3 umgesetzt. Nach 1 Stunde haben sich 2,5 g (43% d. Th.) gelbes Cu-Salz abgeschieden. Die aus der H_2S -Zersetzung gewonnene Rohbase kristallisiert aus verd. Alkohol als Hydrat vom Schmp. 115–117°. Aus Chlorbenzol Kristalle vom Schmp. 199–200°.

b) 4,5 g β -Naphthoin werden in 30 ml Formamid 2 Stunden am Steigrohr erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Imidazol in kompakten Stücken. Aus Chlorbenzol Schmp. 199–200°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (320,25) gef.: C 85,6; H 5,07; N 8,69;
ber.: C 86,25; H 5,0; N 8,75.

Pikrat aus verd. Alkohol gelbe Schuppen vom Schmp. 233–237°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (549,33) gef.: N 12,97; ber.: N 12,75.

2,4,5-Tri- α -naphthyl-imidazol

3,9 g α -Naphthil, 2 g α -Naphthaldehyd und 8 g NH_4 -Acetat werden in 80 ml Eisessig 2 Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur kristallisieren 2,5 g α -Naphthil aus. Das Filtrat wird in überschüssiges konz. NH_3 eingerührt. Das ausgeschiedene Öl kristallisiert langsam durch. Es wird mit 50 ml Alkohol ausgekocht. 1,4 g (27,4% d. Th.) an Rohimidazol vom Schmp. 290–300° bleiben zurück. Aus Chlorbenzol kleine Sternchen vom Schmp. 302,5°.

$\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (446,52) gef.: C 88,13; H 4,85; N 6,46;
ber.: C 88,8; H 4,93; N 6,25.

Pikrat aus Alkohol/Dimethylformamid kleine gelbe Würfel vom Schmp. 208–210°.

$\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (675,6) gef.: N 9,81; ber.: N 10,38.

4,5-Di- α -naphthyl-oxazol

α -Naphthoin: 3 g α -Naphthil werden in 200 ml 80proz. Dimethylformamid in der Siedehitze mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bis zur völligen Entfärbung versetzt. Es wird sofort in 500 ml Wasser eingegossen. Nach 3 Stunden ist der ölige Niederschlag zu weißen Flocken erstarrt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Kristalle vom Schmp. 141 bis 142°¹¹).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (312,35) gef.: C 83,4; H 5,12;
ber.: C 84,8; H 5,12.

a) 2 g α -Naphthoin werden in 5 ml Formamid 2 Stunden am Steigrohr erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Es werden 1,5 g (72% d. Th.) stark lichtbrechende Rhomben von Schmp. 142–143° erhalten.

b) 2 g α -Naphthil, 30 ml Formamid, 20 ml Dimethylformamid, 10 ml Ameisensäure und 0,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ werden 2,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in konz. NH_3 eingerührt. Der braune flockige Niederschlag wird auf Ton getrocknet, dann aus 20 ml Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0,6 g (22% d. Th.) stark lichtbrechende Rhomben vom Schmp. 142–143°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{ON}$ (321,36) gef.: C 84,72; H 4,83; N 4,51;
ber.: C 86,0; H 4,78; N 4,36.

Pikrat aus Alkohol rotgelbe Nadeln vom Schmp. 130–132°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (550,44) gef. N 10,13; ber. N 10,2.

4(5)-[Dekalyl-(1)]-imidazol

cis, cis-Dekalincarbonsäure: 20 g α -Naphthoesäure werden in 100 ml Eisessig mit 12 g PtO_2 (Kontaktzugabe 5 g, 5 g, 2 g) hydriert. Die berechnete Menge Wasserstoff wird in 10 Stunden aufgenommen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Die Rohsäure schmilzt von 120–124°. Aus verd. Alkohol große Tafeln vom Schmp. 124–126°; Lit.¹⁴) Schmp. 127°. Ausbeute: 90% d. Th.

Dekaloyl-(1)-chlorid: Aus vorst. Säure mit Thionylchlorid in Benzol. Kp_{14} 131°; Ausbeute: 80% d. Th.

[Dekaloyl-(1)]-diazomethan: Aus vorst. Säurechlorid mit Diazomethan. Nach dem Absaugen des Äthers im Vakuum bleiben blaßgelbe, federförmige Nadeln vom Schmp. 52–82° zurück. Ausbeute: 90% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ (206,28) gef.: N 12,38; ber. N 13,6.

[Dekaloyl-(1)]-carbinolacetat: Aus vorst. Diazoketen in Eisessig unter Zusatz von K-Acetat. Beim Einrühren in Eiswasser scheidet sich ein gelbes Öl ab. Es wird mit Äther aufgenommen und nach üblicher Aufarbeitung im Vakuum destilliert. Kp_{12} 170–173°. Das Destillat erstarrt zu kleinen Tafeln vom Schmp. 31–54° (Masse schmilzt von 45 bis 54°).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (238,31) gef.: C 71,23; H 9,69;
ber.: C 70,59; H 9,24.

a) 12 g (0,05 Mol) vorst. Ketolacetat werden mit 25 g Cu-Acetat, 25 ml Formalin, 400 ml konz. NH_3 in einem Liter Methanol 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Während der ersten 10 Minuten werden 2 g NaOH, in 5 ml Wasser gelöst, zugegeben. Ausbeute: 10 g (77% d. Th.) fast farbloses Cu-Salz. Das Filtrat der H_2S -Zerlegung wird im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende gelbliche Öl wird im Vakuum destilliert. Kp_{11} 205 bis 210°. Das Destillat erstarrt zu einem gelblichen Glas, das nach dem Zerreiben von 60 bis 90° schmilzt.

Pikrat aus Alkohol nach mehreren Tagen goldgelbe Schuppen vom Schmp. 174–188° (Masse schmilzt von 184–188°).

b) 1 g 4(5)- α -Naphthyl-imidazol wird in 100 ml 25proz. H_2SO_4 + 50 ml Eisessig gelöst. Mit 0,5 g PtO_2 wird die Hydrierung begonnen. Nach Aufnahme von 700 ml H_2 werden weitere 0,5 g PtO_2 zugegeben, nach 5 Stunden nochmals 0,5 g. Nach 20 Stunden ist die berechnete Menge H_2 (875 ml) aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird der Eisessig abgezogen, der Rest unter Kühlung in konz. NH_3 eingegossen. Der hellbraune flockige Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 0,47 g (47% d. Th.) vom Schmp. 56–70°.

Pikrat aus Alkohol nach Tagen goldgelbe Schuppen vom Schmp. 170–186°. (Misch-Schmp. ohne verändertes Intervall.)

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ (433,23) gef.: N 16,01; ber. N 16,13.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK sehr für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Halle (Saale), Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1961.