

Kondensation von Verbindungen des Vollacetal-Typs
mit C—H-aciden Verbindungen, I

Kondensation von α -Bromacetaldehyddiäthylacetal mit Phenoläthern und von Benzaldehyd-bisaminalen des Piperidins und Morpholins mit Ketonen

VON FRIEDRICH FISCHER, FRIEDER SCHMUTZLER UND EBERHARD HAAK

Mit 2 Abbildungen

Professor Wolfgang Langenbeck zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Kondensation von α -Bromacetaldehyddiäthylacetal mit Phenoläthern ergibt O-Methylderivate des 2-Brom-1,1-bis-(phenyl)-äthans, die sich beim Erhitzen unter Bromwasserstoffabspaltung in O-methylierte Stilbene umlagern. Die Kondensation von Benzaldehyd-bisaminalen mit Ketonen, die geeignete elektronenliefernde Reste tragen ($R-CH_2-CO-R'$), führt zu N-substituierten β -Aminoketonen.

In einer vor längerer Zeit von W. LANGENBECK angeregten Untersuchung zur Auffindung einer möglichst günstigen Herstellungsmethode für (—)-Arterenol¹⁾ wurde auch das Verfahren von HINSBERG²⁾ mit in Betracht gezogen. Dieses Verfahren erlaubt die Synthese des genannten (\pm) Aminoalkohols in einem Reaktionsschritt aus α -Aminoacetaldehyddiäthylacetal und Brenzkatechin. Jedoch konnte durch direkte Umsetzung des α -Bromacetaldehyddiäthylacetals mit Ammoniak kein genügend reines Aminoacetal erhalten werden. Deshalb wurde das HINSBERG-Verfahren damals nicht weiter verfolgt. Inzwischen ist es gelungen, über das Phthalimidderivat ein hochreines α -Aminoacetaldehyddiäthylacetal zu gewinnen³⁾, so daß (\pm)-Arterenol mit gutem Erfolg im „Eintopfverfahren“ hergestellt werden kann. Das seinerzeit geweckte Interesse an derartigen Reaktionen von Acetalen mit C—H-aciden Komponenten wirkt in der vorliegenden Arbeit fort.

¹⁾ W. LANGENBECK u. F. FISCHER, Die Pharmazie **5**, 56 (1950).

²⁾ O. HINSBERG, DRP 360 607 (1919), Chem. Zbl. **1923 II**, 913/14.

³⁾ F. FISCHER u. H. RIESE, J. prakt. Chem. [4] **12**, 172 (1961).

Während die Kondensationen von α -Aminoacetalen mit Phenolen gemäß den HINSBERGSchen Angaben zu den gewünschten Ergebnissen führten⁴⁾, konnten beim Einsatz von α -Halogenacetalen in keinem Falle die von HINSBERG als hellfarbig und kristallin beschriebenen⁵⁾ Verbindungen gefunden werden. Zwar hatte auch HINSBERG die Struktur seiner Verbindungen wohl nur vermutet, da er weder Schmelzpunkte noch Analysendaten von ihnen vorlegte, aber die von uns erhaltenen Substanzen standen schon rein äußerlich im Widerspruch zu den zitierten. Sie waren dunkel, amorph und unter Halogenwasserstoffabgabe zersetzlich. Die Zersetzlichkeit nahm zu vom Phenol über Brenzkatechin zum Pyrogallol als C-H-acider Komponente. Nach Schutz der Hydroxylgruppen durch Acetylierung blieb die Reaktionslösung zunächst hell im Gegensatz zu vorher, doch infolge der durch die Reaktionsbedingungen verursachten fortschreitenden Verseifung der Acetylverbindungen trat gegen Ende der Reaktion wieder Verfärbung auf, und die gleichen dunklen, amorphen und zersetzlichen Produkte wurden isoliert. Da die Instabilität der Produkte offensichtlich durch die freien Hydroxylgruppen verursacht wurde, gingen wir bei den folgenden Versuchen von Phenoläthern aus. Anisol, Veratrol und Pyrogalloltrimethyläther wurden mit α -Bromacetaldehyddiäthylacetal umgesetzt. Daraus resultierten in jedem Falle hellgelbe viskose Öle, die nicht unzersetzt destilliert werden konnten.

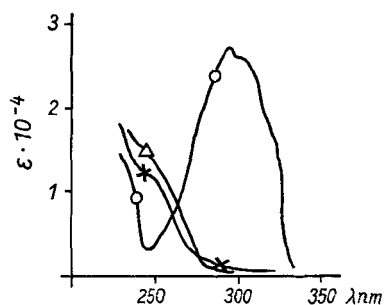


Abb. 1. Vergleich der UV-Spektren des Styrols, 1,1-Diphenyläthylens und trans-Stilbens. \circ = Stilben (trans), \times = Styrol, \triangle = 1,1-Diphenyläthylens

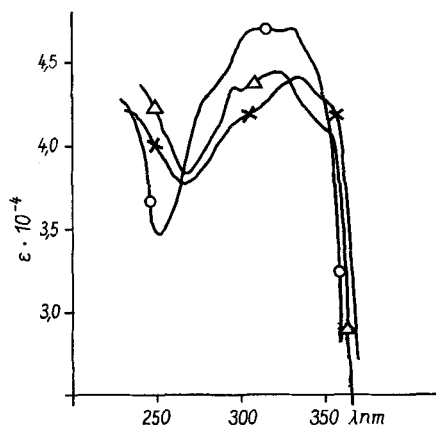


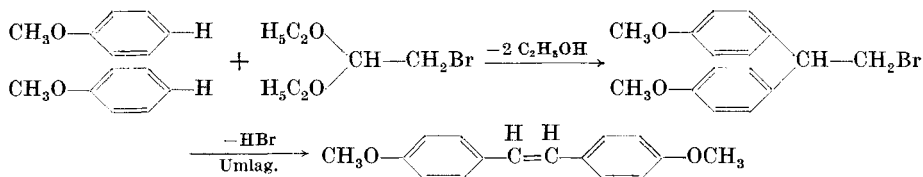
Abb. 2. UV-Spektren der nach Kondensation von Phenoläthern mit α -Bromacetaldehyddiäthylacetal durch HBr-Abspaltung gewonnenen Substanzen. \circ = 4,4'-Dimethoxystilben, \times = 3,3',4,4'-Tetramethoxystilben, \triangle = 3,3',4,4',5,5'-Hexamethoxystilben

⁴⁾ H. RIESE, Diplomarbeit, Jena 1959.

⁵⁾ O. HINSBERG, DRP 364 039 (1921), Chem. Zbl. 1923 II, 912/13.

Aus der Literatur sind das 2-Brom-1,1-bis-(4-methoxyphenyl)-äthan allerdings ohne nähere Angaben als Öl⁶⁾ und außerdem das 2-Brom-1,1-bis-(4-äthoxyphenyl)-äthan⁷⁾ bekannt. Letzteres geht beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in 1,1-Diäthoxyphenyläthylen über, woraus durch Erhitzen im Amylalkohol durch Umlagerung 4,4'-Diäthoxystilben entsteht. Die von uns gefundenen öligen Substanzen, bei denen es sich zweifellos um O-Methylderivate des 2-Brom-1,1-bis-(phenyl)-äthans handelte, spalteten beim Erhitzen Bromwasserstoff ab. Die Frage war, sollten die danach erhaltenen kristallinen Substanzen als Derivate des 1,1-Diphenyläthylens oder als Stilbenderivate angesprochen werden. Darüber konnten die UV-Spektren Auskunft geben: 1,1-Diphenyläthanderivate müßten ein styrolähnliches Spektrum zeigen, da aus sterischen Gründen ein Phenylring aus der Doppelbindungsebene herausgedreht ist. Ein Vergleich der UV-Spektren von Styrol, 1,1-Diphenyläthylen und trans-Stilben sei zur Erläuterung der Verhältnisse eingefügt.

Die fraglichen Substanzen wiesen sich auf Grund ihrer UV-Spektren, aber auch nach ihren Analysendaten und Schmelzpunkten als Stilbenderivate aus: 4,4'-Dimethoxystilben, 3,3',4,4'-Tetramethoxystilben und 3,3',4,4'-5,5'-Hexamethoxystilben. Somit kann der Verlauf der Reaktion wie folgt formuliert werden:



Nachdem die Dinge soweit gediehen waren, lag es nahe, sowohl die Acetal- als auch die C—H-acide Komponente zu variieren. Entsprechend einer „MANNICH-Reaktion im weiteren Sinne“⁸⁾ haben wir die Einwirkung von Benzaldehyd-bispiperidinoaminal auf verschiedene Ketone studiert. Gewisse Hinweise über Kondensationsversuche von Aminalen mit Ketonen lagen vor: DILTHEY⁹⁾ hatte z. B. Benzylphenylketon und Benzoylacetone mit Benzaldehyd-bispiperidinoaminal umgesetzt, wobei er im ersten Falle 1,2,3-Triphenyl-1-piperidino-propanon-(3) und im zweiten Falle 1-Phenyl-1-piperidino-2-benzoyl-butanon-(3) erhielt, das beim längeren Stehen in alkoholischer Lösung in ein von ihm nicht näher beschriebenes stickstoffreies Produkt vom Schmp. 107–108 °C überging. Außerdem hatten BIEKERT und

⁶⁾ E. E. HARRIS u. G. B. FRANKFORTER, J. Amer. chem. Soc. **48**, 3146 (1926).

⁷⁾ P. RUMPF u. M. GILLOIS, Bull. Soc. chim. France **1955**, 1348.

⁸⁾ B. REICHERT, Arzneimittelforschung **8**, 726 (1958).

⁹⁾ W. DILTHEY, J. prakt. Chem. [2] **133**, 219 (1931).



FUNK¹⁰⁾ eine Synthese von Antipyryl-morpholino-essigsäure aus Antipyryl und Glyoxylsäure-bismorpholinoaminal beschrieben. Die Komponenten waren in einem sehr eng begrenzten pH-Bereich im Sinne einer MANNICH-Kondensation zur Reaktion zu bringen.

Wir schufen zunächst auf der Grundlage der Versuche von DILTHEY Standardbedingungen, die für die Kondensation von Benzaldehyd-bispiperidinoaminal mit Benzylphenylketon die höchste Ausbeute bei möglichst geringer Reaktionsdauer ergaben. DILTHEY erhielt nach 2 Tagen in 60% Ausbeute 1,2,3-Triphenyl-1-piperidino-propanon-(3), wir erhielten es nach 10 Minuten in 90% Ausbeute. Da wir als Lösungsmittel Äthanol benutzten, trat bei der Reaktion von Benzaldehyd-bispiperidinoacetal mit Benzoylacetone nur das oben angeführte stickstofffreie Produkt vom Schmp. 107–108 °C auf, das wir als 1-Phenyl-1-äthoxy-2-benzoyl-butanon-(3) identifizieren konnten. Der Piperidin-Rest am C-1 läßt sich hier relativ leicht gegen eine Äthergruppe austauschen, weitere Beispiele für einen solchen Austausch haben wir im Laufe unserer Untersuchungen nicht bemerkt.

Unter den Standardbedingungen ließen wir dann Benzaldehyd-bispiperidinoaminal auf etwa 20 Ketone einwirken. Dabei konnten 3 Gruppen von Ketonen unterschieden werden.

1. Ketone $R-CH_2-CO-R'$ mit $R = -H, -CH_3$ und
 $R' = -CH_3, -C_2H_5, -Cyclohexyl,$
 $-Phenyl, -Benzyl$

sowie Cyclopentanon, Cyclohexanon und Antipyryl reagierten nicht.

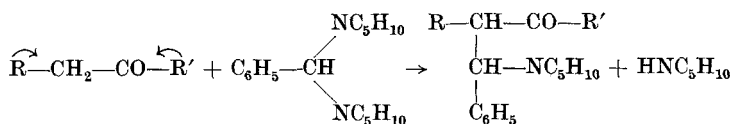
2. Ketone $R-CH_2-CO-R'$ mit $R = -H, -CH_3$ und
 $R' = -CH_2-CO-$ ,
- R'' ($R'' = -Hal, -O-CH_3$)

reagierten langsam mit mäßigen Ausbeuten.

3. Ketone $R-CH_2-CO-R'$ mit $R = -Phenyl$
 $R' = -Cyclohexyl, -Phenyl, p-Methoxyphenyl-$

reagierten schnell mit guten Ausbeuten.

Die günstigste Voraussetzung für die Reaktion mit Aminalen boten also Ketone mit elektronenliefernden Resten R und R',



¹⁰⁾ E. BIEKERT u. T. FUNK Z. angew. Ch. 72, 16 (1960).

Tabelle 2
Abhängigkeit der Reaktionszeit und Ausbeute von der Struktur des Ketons und des Amins

	$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$		$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$		$C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$		$(o-NO_2)C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_5$		
	Rk.-Zeit	Ausb.	Rk.-Zeit	Ausb.	Rk.-Zeit	Ausb.	Rk.-Zeit	Ausb.	
$C_6H_5-CH \begin{matrix} \diagup NC_5H_{10} \\ \diagdown NC_5H_{10} \end{matrix}$ (I)	10 Min.	90%	10 Min.	100%	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	
	$C_6H_5-CH \begin{matrix} \diagup NC_4H_9O \\ \diagdown NC_4H_9O \end{matrix}$ (II)	3 Tage	85%	6 Tage	80%	9 Tage	25%	—	—
$o-NO_2-I$		3 Tage	~80% (ungenauere Werte)	—	—	—	—	—	—
$p-NO_2-I$	4 Tage	80%	—	—	keine Reaktion	keine Reaktion	—	—	
$m-NO_2-I$	7 Tage	80%	—	—	—	—	—	—	
$o-NO_2-II$	9 Tage	30%	—	—	—	—	—	—	
$p-NO_2-II$	keine Reaktion	keine Reaktion	—	—	—	—	—	6 Mon.	
$m-NO_2-II$	keine Reaktion	keine Reaktion	—	—	—	—	—	25%	

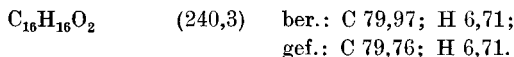
Bereits die hier geschilderten Anfänge noch weiter auszudehnender Versuche lassen erkennen, welche Fülle untersuchenswerter Möglichkeiten die Umsetzungen von Verbindungen vom Vollacetal-Typ mit C—H-aciden Verbindungen in sich tragen.

Zusatz bei der Korrektur: Die sich mit einer ähnlichen Problematik befassende Arbeit von E. BIEKERT u. T. FUNK, Chem. Ber. **97**, 363 (1964), wurde erst bei der Korrektur der Druckfahne bekannt.

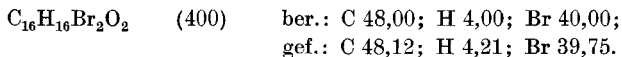
Beschreibung der Versuche

A. Umsetzung von Phenoläthern mit α -Bromacetaldehyddiäthylacetal

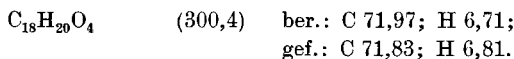
1. 4,4'-Dimethoxystilben: 22 g frisch destilliertes Anisol und 39,5 g reines α -Bromacetaldehyddiäthylacetal¹¹⁾ werden in einem Gemisch von 25 ml konz. HCl und 50 ml Eisessig gelöst und 7 Tage bei Raumtemperatur belassen. Aus der anfangs farblosen und klaren, später leicht gelbbraunen Lösung scheidet sich ein hellgelbes, viskoses Öl ab. Das Öl wird nach Trennung von der Reaktionslösung mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Beim Erwärmen unter vermindertem Druck (0,5 mm Hg) tritt HBr-Abspaltung auf. Es hinterbleibt ein mit braunem Öl durchsetztes festes Produkt, das nach scharfem Absaugen aus Benzol umkristallisiert wird: farblose, schwach violett fluoreszierende Blättchen vom Schmp. 214°C (Lit.¹²⁾ 214—215°C); Ausbeute 45%.



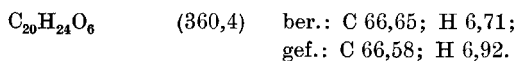
Die Bromierung in CHCl₃ bei Raumtemperatur liefert farblose feine Nadeln vom Schmp. 190°C (Lit.¹³⁾ 197°C).



2. 3,3',4,4'-Tetramethoxystilben: 10 g Veratrol und 14,5 g α -Bromacetaldehyddiäthylacetal ergeben entsprechend der Vorschrift A 1. über ein gelbliches, öliges Kondensationsprodukt farblose Kristallnadeln vom Schmp. 153°C (Lit.¹⁴⁾ 155—156°C).



3. 3,3',4,4',5,5'-Hexamethoxystilben: 10 g Pyrogallotrimethyläther und 12,5 g α -Bromacetaldehyddiäthylacetal ergeben entsprechend der Vorschrift A 1 über gelbes, öliges Kondensationsprodukt goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 173°C (Lit.¹⁵⁾ 215 bis 216°C, farblose Nadeln aus Alkohol).



¹¹⁾ R. WITZINGER u. S. ATTAR, Helv. chim. Acta **30**, 197 (1947).

¹²⁾ P. HOERING u. K. P. GRÄLERT, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 1205 (1909).

¹³⁾ H. WIECHELL, Liebigs Ann. Chem. **279**, 339 (1894).

¹⁴⁾ W. FEUERSTEIN, Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 416 (1901).

¹⁵⁾ H. RICHTZENHAIN, Ber. deutsch. chem. Ges. **77**, 409 (1944).

UV-Spektren λ_{\max} m μ $\epsilon \cdot 10^{-4}$

1.	330	4,70
2.	335	4,40
3.	322	4,44

Aufgenommen mit dem Universal-Spektrophotometer VSU 1 VEB Carl Zeiss, Jena.

B. Umsetzung von Ketonen mit Aminen

Die im folgenden beschriebenen Kondensationsprodukte werden erhalten durch Auflösen der Komponenten in 50 ml absol. Äthanol und Belassen bei Raumtemperatur, bis sich keine Kristalle mehr abscheiden.

4. 1-Phenyl-1-piperidino-2-methyl-3-(p-bromphenyl)-propanon-(3): 2,13 g p-Brompropiofenon, 2,58 g Benzaldehyd-bispiperidinoaminal¹⁶).

Nach 45 Tagen aus Petroläther umkristallisiert 0,79 g farblose Nadelchen vom Schmp. 149°C.

$C_{21}H_{24}BrNO$ (386,35) ber.: C 65,29; H 6,26; Br 20,73; N 3,63;
gef.: C 65,27; H 6,25; Br 20,53; N 3,72.

5. 1-Phenyl-1-äthoxy-2-benzoyl-butanon(3): 1,62 g Benzoylacetone, 2,58 g Benzaldehyd-bispiperidinoaminal.

Nach 42 Tagen aus Petroläther umkristallisiert 0,47 g farblose Nadelchen vom Schmp. 107°C (Lit.⁹) 107–108°C).

$C_{19}H_{20}O_3$ (296,37) ber.: C 77,00; H 6,80;
gef.: C 77,17; H 6,92.

6. 1,2-Diphenyl-1-piperidino-3-cyclohexyl-propanon-(3): 2,02 g Benzyl-cyclohexylketon¹⁷), 2,58 g Benzaldehyd-bispiperidinoacetal

Nach 36 Stunden aus Petroläther umkristallisiert 3,09 g farblose Kristalle vom Schmp. 166°C.

$C_{26}H_{32}NO$ (374,55) ber.: C 83,15; H 8,86; N 3,73;
gef.: C 83,01; H 9,15; N 3,38.

7. 1,2,3-Triphenyl-1-piperidino-propanon-(3): 1,96 g Benzylphenylketon, 2,58 g Benzaldehyd-bispiperidinoaminal.

Nach 10 Minuten aus Benzol/Petroläther umkristallisiert 3,7 g farblose Kristalle vom Schmp. 150°C (Lit.⁹) 155–156°C).

8. 1,2-Diphenyl-1-piperidino-3-(p-methoxyphenyl)-propanon-(3): 2,26 g Benzyl-p-methoxyphenylketon¹⁸), 2,58 g Benzaldehyd-bispiperidinoaminal.

Nach 10 Minuten aus Petroläther umkristallisiert 3,95 g farblose Kristalle vom Schmp. 167°C.

$C_{27}H_{29}NO_2$ (399,54) ber.: C 81,17; H 7,32; N 3,51;
gef.: C 81,12; H 7,38; N 3,54.

9. 1,2,3-Triphenyl-1-morpholino-propanon-(3): 1,96 g Benzylphenylketon, 2,62 g Benzaldehyd-bismorpholinoaminal¹⁹).

¹⁶) W. LAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 675 (1884).

¹⁷) S. JENKINS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 703 (1933).

¹⁸) E. NEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2450 (1888).

¹⁹) M. ZIEF u. J. P. MASON, J. org. Chem. **8**, 1 (1943).

Nach 3 Tagen aus Benzol/Petroläther umkristallisiert 3,18 g farblose Kristalle vom Schmp. 156°C.

$C_{25}H_{25}NO_2$ (371,49) ber.: C 80,83; H 6,78; N 3,77;
gef.: C 80,98; H 6,98; N 3,92.

10. 1,2-Diphenyl-1-morpholino-3-(p-methoxyphenyl)-propanon-(3): 2,26 g Benzyl-p-methoxyphenylketon, 2,62 g Benzaldehyd-bismorpholinoaminal.

Nach 6 Tagen aus Benzol/Petroläther umkristallisiert 3,16 g farblose Kristalle vom Schmp. 177°C.

$C_{26}H_{27}NO_3$ (401,51) ber.: C 77,78; H 6,78; N 3,49;
gef.: C 77,69; H 6,85; N 3,53.

11. 1,3-Diphenyl-1-morpholino-2-(o-nitrophenyl)-propanon-(3): 2,41 g o-Nitrobenzylphenylketon²⁰), 2,62 g Benzyldehyd-bismorpholinoaminal.

Nach 9 Tagen aus Benzol/Petroläther umkristallisiert 1,07 g gelbe Kristalle vom Schmp. 186°C.

$C_{25}H_{24}N_2O_4$ (416,49) ber.: C 72,10; H 5,81; N 6,73;
gef.: C 71,83; H 6,00; N 6,99.

12. 1-(o-Nitrophenyl)-1-piperidino-2,3-diphenylpropanon-(3): 1,96 g Benzylphenylketon, 3,03 g o-Nitrobenzaldehyd-bispiperidinoaminal²¹).

Nach 3 Tagen aus Benzol/Petroläther umkristallisiert 3,30 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 148°C (Zers.).

$C_{26}H_{26}N_2O_3$ (414,51) ber.: C 75,34; H 6,35; N 6,76;
gef.: C 75,49; H 6,28; N 6,53.

13. 1-(p-Nitrophenyl)-1-piperidino-2,3-diphenylpropanon-(3): 1,96 g Benzylphenylketon, 3,03 g p-Nitrobenzaldehyd-bispiperidinoaminal²¹).

Nach 4 Tagen aus Benzol/Petroläther umkristallisiert 3,28 g kräftig gelbe Nadelchen vom Schmp. 156°C.

$C_{26}H_{26}N_2O_3$ (414,51) ber.: C 75,34; H 6,35; N 6,76;
gef.: C 74,95; H 6,41; N 6,47.

14. 1-(m-Nitrophenyl)-1-piperidino-2,3-diphenylpropanon-(3): 1,96 g Benzylphenylketon, 3,03 g m-Nitrobenzaldehyd-bispiperidinoaminal²¹).

Nach 7 Tagen aus Benzol/Petroläther umkristallisiert 3,21 g schwachgelbe Kristalle vom Schmp. 154°C.

$C_{26}H_{26}N_2O_3$ (414,51) ber.: C 75,34; H 6,35; N 6,76;
gef.: C 75,41; H 6,41; N 6,62.

15. 1-(o-Nitrophenyl)-1-morpholino-2,3-diphenylpropanon-(3): 1,96 g Benzylphenylketon, 3,07 g o-Nitrobenzaldehyd-bismorpholinoaminal²²).

Nach 9 Tagen aus Benzol/Petroläther umkristallisiert 1,37 g gelbliche Kristalle vom Schmp. 169°C.

$C_{25}H_{24}N_2O_4$ (416,49) ber.: C 72,10; H 5,81; N 6,73;
gef.: C 72,23; H 5,86; N 6,58.

²⁰) E. B. WOMAK, N. CAMPBELL u. G. B. DODDS, J. chem. Soc. **1938**, 1402.

²¹) B. STALLMANN, Diss. Bonn (1929).

²²) R. A. HENRY u. W. M. DEHN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2271 (1949).

16. Antipyrin-(p-nitrophenyl)-morpholino-methan: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden 1,88 g Antipyrin und 3,07 g p-Nitrobenzaldehyd-bismorpholinoaminal mit 100 ml Äthanol gelöst und unter Rühren 10 ml 2n HCl langsam zugetropft. Nachdem die Säure zugegeben ist, hat die gelbe Lösung pH = 6. Dann wird noch 6 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei die Lösung eine gelbrote Färbung annimmt. Nach 6monatigem Aufbewahren bei Raumtemperatur kann man aus der nun tiefroten Lösung 1 g gelber Kristalle gewinnen, die, aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, bei 234°C unter Zersetzung schmelzen.

$C_{22}H_{24}N_4O_4$ (406,49) ber.: C 64,68; H 5,92; N 13,71;
gef.: C 64,40; H 5,92; N 13,81.

Charakteristische IR-Banden
(in Nujol)

cm ⁻¹	1670	1350	1105
funktionelle Gruppe	>C=O	>C—NO ₂	>C—O
Gesichert durch Vergleich mit IR-Banden der Komponenten			

	Substanz		cm ⁻¹		Lösungs- mittel
1.	p-Nitrobenz-aldehyd	—	1350	—	CCl ₄
2.	Morpholin	—	—	1105 ²³⁾	CCl ₄
3.	1. + 2.-Aminal	—	1355	1105	Nujol
4.	Antipyrin	1670	—	—	Nujol

Aufgenommen mit dem UR-10 VEB Carl Zeiss, Jena.

²³⁾ Tritt bei Piperidin nicht auf, also keine $\geq N-N$ oder $\geq C-C \leq$ Valenzschwingungsbande.

Tharandt, Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1963.