

Über den Nachweis des Aminolyseverlaufes von Cbo-Aminosäure-4-(phenylazo)-phenylestern mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie

VON ALFRED BARTH

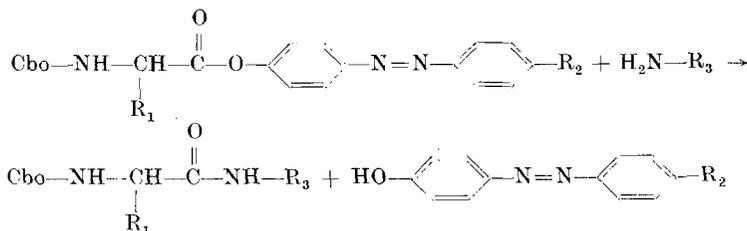
Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von Cbo-Aminosäuren¹⁾ mit 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol werden nach der Anhydrid-Methode eine Reihe von Cbo-Aminosäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylestern dargestellt, deren Aminolyseverlauf mit Benzylamin durch Chromatographie an Kieselgel-Dünnschichten qualitativ verfolgt wird.

In einer vorangegangenen Mitteilung²⁾ wurde über die Darstellung und Aminolyseaktivität von Cbo-Aminosäure-4-(phenylazo)-phenylestern berichtet, wobei gezeigt werden konnte, daß diese Verbindungen infolge des elektronenanziehenden Effektes der Phenylazo-Gruppierung prinzipiell zur Synthese von Peptiden geeignet sind. Im folgenden soll eine Methode beschrieben werden, die es gestattet, den Verlauf der Aminolyse von Cbo-Aminosäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylestern mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie leicht und schnell zu bestimmen.

Bei der Umsetzung der Phenylazo-phenylester von N-geschützten Aminosäuren³⁾ mit primären Aminen oder Amminosäureestern nimmt die Konzentration der farbigen N-geschützten Aminosäure-4-(phenylazo)-phenylester ab, wobei entsprechend der Reaktionsgleichung:



¹⁾ Cbo = Carbobenzoxyrest.

²⁾ A. BARTH u. G. LOSSE, Z. Naturforschg. **19 b**, 264 (1964).

³⁾ R. KACZMIERZAK u. G. KUPRYSZEWSKI, Roszniki Chem. **37**, 659 (1963).

in zunehmendem Maße freier Azofarbstoff gebildet wird. Anfangs- und Endpunkt der Aminolyse sind durch die Abwesenheit von freiem Azofarbstoff bzw. Phenylazo-phenylester eindeutig definiert.

Aus den Abb. 1 und 2 geht hervor, daß die in Tab. 1 zusammengestellten, aus Cbo-Aminosäuren und 4-(4'-Chlorphenylazo)-phenol⁴⁾ nach der Anhydrid-Methode⁵⁾ mit Chlorameisensäureäthylester in guten Ausbeuten

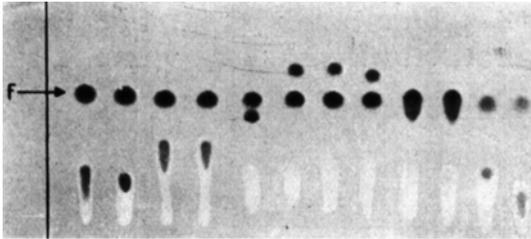


Abb. 1. Chromatographie an einer Kieselgel-G-Dünnschicht. Laufmittel: n-Hexan-Essigester = 17:3, Steighöhe: 2×12 cm. 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenylester von Cbo-Glycin, Cbo- β -Alanin, Cbo-L-Alanin, Cbo-DL-Alanin, Cbo-DL- α -Aminobuttersäure, Cbo-DL-Leucin, Cbo-L-Isoleucin, Cbo-DL-Norleucin, Cbo-L-Phenylalanin, Cbo-DL-Phenylalanin, Cbo-L-Prolin und Cbo-L-Tryptophan im Gemisch mit 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol von links nach rechts aufgetragen. (F \rightarrow 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol)

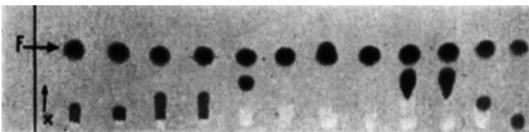


Abb. 2. Chromatographie an einer Kieselgel-G-Dünnschicht. Laufmittel: n-Hexan-Essigester = 18:1, Steighöhe: 2×12 cm. Es sind die gleichen 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenylester im Gemisch mit 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol in derselben Reihenfolge wie bei Abb. 1 aufgetragen. (F \rightarrow 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol)

= 17:3 als Laufmittel ist eine Trennung des Cbo-DL- α -Aminobuttersäure-4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenylesters und der Cbo-Phenylalanin-4-(4'-

darstellbaren Cbo-Aminosäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester an Kieselgel-Dünnschichten⁷⁾ unter Verwendung der Laufmittelsysteme n-Hexan-Essigester = 17:3 und n-Hexan-Essigester = 18:1 vom 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol gut zu trennen sind. Gleiche Trenneffekte werden bei Verwendung der Lösungsmittelsysteme Petroläther (30–50°)-Essigester = 17:3 und Petroläther (30–50°)-Essigester = 18:1 erzielt.

Die 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenylester von Cbo-Glycin, Cbo- β -Alanin, Cbo-L- und Cbo-DL-Alanin, Cbo-L-Prolin sowie Cbo-L-Tryptophan besitzen in beiden Lösungsmittelsystemen eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit als das 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol. Bei Verwendung des Gemisches n-Hexan-Essigester

4) J. T. HEWITT, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2978 (1893).

5) Th. WIELAND u. B. HEINKE, Liebigs Ann. Chem. **615**, 184 (1958).

6) Th. WIELAND, Angew. Chem. **66**, 507 (1954).

7) Zur Darstellung der Dünnschichten wurde Kieselgel-G- nach Stahl der Fa. E. Merck, Darmstadt verwendet.

Chlor-phenylazo)-phenylester von dem freien Azofarbstoff schwierig bzw. nicht möglich. Die 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenylester des Cbo-DL-Leucins, Cbo-L-Isoleucins und des Cbo-DL-Norleucins wandern schneller als das 4-(4'-Chlor-Phenylazo)-phenol. Bei Anwendung des Lösungsmittelsystems n-Hexan-Essigester = 18 : 1 wird eine gute Auftrennung des Cbo-DL- α -Aminobuttersäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylesters bzw. der entsprechenden Cbo-Phenylalaninester vom 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol erreicht (die Ester wandern langsamer als der freie Farbstoff).

Zur Verfolgung des Aminolyseverlaufes werden die Cbo-Aminosäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester mit äquimolaren Mengen Benzylamin in absolutem Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur zur Umsetzung gebracht. In Abständen von 5 Minuten werden Proben dem Reaktionsgemisch entnommen und nach dem Auftragen auf eine Kieselgel-Dünnschichtplatte zur Unterbrechung der Aminolyse einige Sekunden mit HCl-Gas behandelt. Nach der chromatographischen Trennung im oben erwähnten Lösungsmittelgemisch kann, wie die Abb. 3 und 4 zeigen, sowohl der Verlauf als auch der Endpunkt der Reaktion direkt qualitativ bestimmt werden.

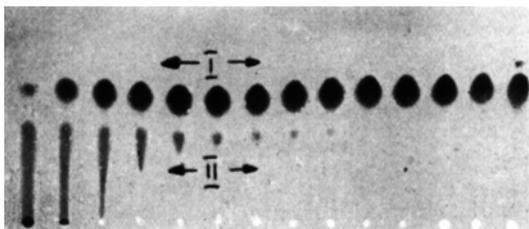


Abb. 3. Chromatographischer Nachweis des Aminolyseverlaufes von Cbo-L-Alanin-4-(4'-chlorphenylazo)-phenylester mit Benzylamin an einer Kieselgel-Dünnschicht. Laufmittel: n-Hexan-Essigester = 17:3, Steighöhe: 2×12 cm, I = bei der Aminolyse entstehendes 4-(4'-Chlorphenylazo)-phenol, II = Cbo-L-Alanin-4-(4'-chlorphenylazo)-phenylester. 0,002 ml Reaktionsmischung im Abstand von jeweils 5 Minuten von links nach rechts aufgetragen. (*) im Abstand von 30 Minuten).

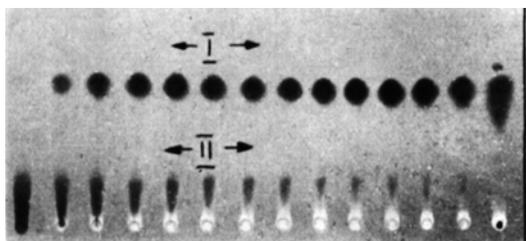


Abb. 4. Chromatographischer Nachweis des Aminolyseverlaufes von Cbo-L-Tryptophan-4-(4'-chlorphenylazo)-phenylester mit Benzylamin an einer Kieselgel-Dünnschicht. Laufmittel: n-Hexan-Essigester = 17:3, Steighöhe: 2×12 cm, I = bei der Aminolyse entstehendes 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol, II = Cbo-L-Tryptophan-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester. 0,002 ml Reaktionsmischung im Abstand von jeweils 5 Minuten von links nach rechts aufgetragen. (*) im Abstand von 30 Minuten.) Helle Flecken an den Startpunkten = Cbo-L-Tryptophan-benzylamid

Die Aminolyse der 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenylester von Cbo-Glycin, Cbo- β -Alanin, Cbo-L-Alanin, Cbo-L-Phenylalanin, Cbo-DL-Leucin, Cbo-DL-Norleucin und Cbo-L-Tryptophan ist nach maximal 4 Stunden beendet. Der sterisch etwas gehinderte Cbo-L-Isoleucin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester reagiert langsamer mit Benzylamin. Eine quantitative Umsetzung wird jedoch auch hier nach Stehen des Reaktionsgemisches über Nacht erreicht. Die Ansätze werden nach beendeter Aminolyse wie üblich aufgearbeitet⁸⁾, wobei die Cbo-Aminosäure-benzylamide in sehr guten Ausbeuten

Tabelle 1

Ausbeuten und Schmelzpunkte der dargestellten Cbo-Aminosäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester und Cbo-Aminosäure-benzylamide

Verbindung	Ausb. %	Schmp. °C	Benzylamide		Reaktions- zeit in Min.
			Ausb. %	Schmp. °C	
Cbo-Glycin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	90	160—161	96	123	60
Cbo- β -Alanin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	86	155,5—156,5	96	147—147,5	120
Cbo-DL-Alanin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	88	148,5—149,5	—	—	—
Cbo-L-Alanin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	80	167,5—168	94	142,5—143	45
Cbo-DL-Aminobuttersäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	83	112,5—113	93	120,5—121	150
Cbo-DL-Leucin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	86	88—89	90	122,5	240
Cbo-L-Isoleucin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	63	104,5—105	99	172—172,5	900
Cbo-DL-Norleucin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	72	101—102	87	109—109,5	240
Cbo-DL-phenylalanin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	90	129,5—130	—	—	—
Cbo-L-Phenylalanin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	90	130	95	165	60
Cbo-L-Prolin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	73	137—138	86	98—98,5	120
Cbo-L-Tryptophan-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester	88	144—145	83	174—174,5	60

⁸⁾ R. SCHWYZER, M. FEURER u. B. ISELIN, *Helv. chim. Acta* **38**, 83 (1955).

anfallen (Tab. 1). Die Reinigung der Benzylamide erfolgt durch ein- bis zweimaliges Umfällen aus Tetrahydrofuran-Petroläther oder Essigester/Petroläther.

Es wurden die Drehwerte der so dargestellten Benzylamide von Cbo-L-Alanin, Cbo-L-Phenylalanin, Cbo-L-Prolin und Cbo-L-Tryptophan überprüft. Sie sind identisch mit den der über die p-Nitrophenylester⁹⁻¹³) unter gleichen Bedingungen gewonnenen authentischen Verbindungen (Tab. 2).

Tabelle 2

Vergleich der optischen Drehung von Cbo-L-Aminosäure-benzylamiden mit authentischem Material

Verbindung	über Phenylazophenylester hergestellt			über p-Nitrophenylester hergestellt		
	$[\alpha]_D^{25}$	Konz. mg/ml	Lösungsmittel	$[\alpha]^{25}$	Konz. mg/ml	Lösungsmittel
Cbo-L-Alanin-benzylamid	+ 7,44°	9,802	THF ¹⁴⁾	+ 7,64°	11,812	THF
Cbo-L-Phenylalanin-benzylamid	+ 5,58°	9,044	THF	+ 5,43°	12,208	THF
Cbo-L-Prolin-benzylamid	-33,24°	4,964	Äthanol	-32,85°	5,720	Äthanol
Cbo-L-Tryptophan-benzylamid	+ 21,28°	9,676	THF	+ 21,31°	10,064	THF

Grundsätzlich ist möglich, die zunehmende Konzentration an Phenylazo-phenol bzw. die abnehmende Menge an Cbo-Aminosäure-4-(phenylazo)-phenylester nach erfolgter chromatographischer Trennung spektralphotometrisch auszuwerten und so die Aminolyse quantitativ zu verfolgen. Außerdem läßt sich die beschriebene chromatographische Methode direkt auf die Peptidsynthese übertragen, da die Trenneffekte von dem sich bildenden Endprodukt (Amid oder Peptid) unabhängig sind.

Beschreibung der Versuche

I. Darstellung der Cbo-Aminosäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester

0,02 Mol Cbo-Aminosäure werden in 70 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst, mit 0,02 Mol (2,8 ml) absol. Triäthylamin versetzt und auf -15° abgekühlt. Nach dem Zusatz von 0,02 Mol (1,8 ml) Chlorameisensäureäthylester wird 1/2 Stunde gerührt und danach mit einer

⁹⁾ M. BODANSKY, Nature (London) **175**, 685 (1955).

¹⁰⁾ M. BODANSKY, Acta chim. Acad. Sci. Hung. **10**, 335 (1957).

¹¹⁾ M. BODANSKY u. Mitarbb., Chem. and Ind. **1955**, 1571.

¹²⁾ YU. I. KHURGIN u. M. G. DMITRIEVA, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **143**, 629 (1962).

¹³⁾ TH. WIELAND u. F. JAENICKE, Liebigs Ann. Chem. **599**, 125 (1956).

¹⁴⁾ THF = Tetrahydrofuran.

Lösung von 0,02 Mol 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol (4,64 g) in 70 ml absol. Tetrahydrofuran versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach je 1stdg. Rühren bei -15° und danach bei $+20^{\circ}$ wie üblich aufgearbeitet⁴⁾.

1. Cbo-Glycin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 90% d. Th. Aus Tetrahydrofuran/Petroläther umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. $160-161^{\circ}$.

$C_{22}H_{18}N_3O_4Cl$ (423,9) ber.: C 61,54; H 4,20; N 11,19;
gef.: C 61,69; H 4,61; N 11,02.

2. Cbo- β -Alanin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 86% d. Th. Aus Tetrahydrofuran/Petroläther umgefällt, gelbe Kristalle vom Schmp. $155,5-156,5^{\circ}$.

$C_{23}H_{20}N_3O_4Cl$ (437,9) ber.: C 63,09; H 4,64; N 9,60;
gef.: C 63,10; H 4,49; N 9,57.

3. Cbo-DL-Alanin-4-(4'-chlorphenylazo)-phenylester: Ausbeute: 88% d. Th. Umgefällt aus Essigester/Petroläther, gelbe bis orangefarbene Kristalle vom Schmp. $148,5-149,5^{\circ}$.

$C_{23}H_{20}N_3O_4Cl$ (437,9) ber.: C 63,09; H 4,64; N 9,60;
gef.: C 63,03; H 4,36; N 9,85.

4. Cbo-L-Alanin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 80% d. Th. Nach dem Umfällen aus Essigester/Petroläther, gelbe Kristalle vom Schmp. $167,5-168^{\circ}$.

$[\alpha]_D^{25} -46,8^{\circ}$ ($c = 1,0324$, in Tetrahydrofuran).

$C_{23}H_{20}N_3O_4Cl$ (437,9) ber.: C 63,09; H 4,64; N 9,60;
gef.: C 62,80; H 4,73; N 9,47.

5. Cbo-DL- α -Aminobuttersäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 83% d. Th. Aus Tetrahydrofuran/Petroläther umkristallisiert, gelbe Kristalle vom Schmp. $112,5-113^{\circ}$.

$C_{24}H_{22}N_3O_4Cl$ (451,9) ber.: C 63,80; H 4,91; N 9,30;
gef.: C 63,70; H 5,34; N 9,51.

6. Cbo-DL-Leucin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 86% d. Th. Nach dem Umfällen aus Essigester/Petroläther, gelbe Nadeln vom Schmp. $88-89^{\circ}$.

$C_{26}H_{26}N_3O_4Cl$ (480,0) ber.: C 65,06; H 5,46; N 8,75;
gef.: C 64,86; H 5,67; N 8,90.

7. Cbo-L-Isoleucin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 63% d. Th. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther, Schmp. $104,5-105^{\circ}$. $[\alpha]_D^{25} +7,76^{\circ}$ ($c = 0,6444$ in Essigester).

$C_{26}H_{26}N_3O_4Cl$ (480,0) ber.: C 65,06; H 5,46; N 8,75;
gef.: C 64,75; H 5,58; N 8,95.

8. Cbo-DL-Norleucin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 72% d. Th. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Essigester/Petroläther. Gelbe Kristalle vom Schmp. $101-102^{\circ}$.

$C_{26}H_{26}N_3O_4Cl$ (480,0) ber.: C 65,06; H 5,46; N 8,75;
gef.: C 64,83; H 5,42; N 9,01.

9. Cbo-DL-Phenylalanin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 90% d. Th. Aus Tetrahydrofuran/Petroläther umgefällt, gelbe Kristalle vom Schmp. $129,5-130^{\circ}$.

$C_{29}H_{24}N_3O_4Cl$ (514,0) ber.: C 67,76; H 4,71; N 8,16;
gef.: C 67,26; H 4,81; N 8,58.

10. Cbo-L-Phenylalanin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 90% d. Th. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther gelbe Kristalle vom Schmp. 130°. $[\alpha]_D^{25} - 8,25^\circ$ ($c = 0,8484$ in Tetrahydrofuran).

$C_{29}H_{24}N_3O_4Cl$ (514,0) ber.: C 67,76; H 4,71; N 8,16.
gef.: C 67,96; H 4,90; N 8,34;

11. Cbo-L-Prolin-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 73% d. Th. Nach dem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran/Petroläther gelbe Nadeln vom Schmp. 137–138°. $[\alpha]_D^{25} - 73,89^\circ$ ($c = 0,8120$ in Essigester).

$C_{25}H_{22}N_3O_4Cl$ (463,9) ber.: C 64,73; H 4,78; N 9,06;
gef.: C 64,05; H 4,58; N 9,06.

12. Cbo-L-Tryptophan-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester: Ausbeute: 88% d. Th. Nach dem Umfällen aus Tetrahydrofuran/Petroläther gelbe Kristalle vom Schmp. 144–145°. $[\alpha]_D^{25} + 19,52^\circ$ ($c = 1,1784$ in Essigester).

$C_{31}H_{25}N_4O_4Cl$ (552,5) ber.: C 67,45; H 4,56; N 10,14;
gef.: C 67,30; H 4,67; N 10,57.

II. Aminolyse der Cbo-Aminosäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester mit Benzylamin

0,002 Mol Cbo-Aminosäure-4-(4'-chlor-phenylazo)-phenylester werden in 10–20 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst, mit 0,002 Mol frisch destilliertem Benzylamin versetzt und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach beendeter Umsetzung (vgl. Tab. 1) wird das Tetrahydrofuran abdestilliert, der Rückstand mit 30–40 ml Wasser versetzt und dreimal mit etwa 30–40 ml Essigester ausgezogen. Die Essigesterlösung wird daraufhin dreimal mit 20 ml Wasser und dreimal mit 20 ml 2 n HCl gewaschen. Anschließend wird so lange mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, bis diese sich beim Ansäuern nicht mehr trübt. Nach dem Neutralwaschen mit Wasser wird der Essigester über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wird in wenig Tetrahydrofuran gelöst und mit dem etwa 15–20fachen Überschuß Petroläther versetzt. Dabei kristallisieren die in Tab. 1 zusammengefaßten Benzylamide in Ausbeuten von 83%–99% d. Th. Nach ein- bis zweimaligem Umfällen aus Tetrahydrofuran/Petroläther sind die Verbindungen farblos und analysenrein. Eine Racemisierung wird nicht beobachtet (vgl. Tab. 2).

III. Nachweis des Aminolyseverlaufes mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichten werden hergestellt durch gleichmäßiges Verteilen einer Aufschlammung von jeweils 3,5 g Kieselgel-G (Fa. Merck, Darmstadt) in 12 ml Wasser auf planparallelen Glasplatten der Größe 12 × 24 cm. Das Trocknen der Schichten erfolgt durch Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur. Den Reaktionsmischungen (II) werden nach je 5 Minuten 0,002 ml mit Hilfe einer Mikropipette entnommen und in Abständen von 1,5 cm auf die Dünnschichtplatte aufgetragen. Um die Aminolysereaktion zu blockieren, sind die noch feuchten Flecken 2–3 Sekunden mit einem HCl-Gasstrom zu behandeln. Dabei erfolgt ein Farbumschlag von gelb nach rot, der mit fortschreitender Aminolyse intensiver wird. Die Chromatogramme werden anschließend unter Verwendung der Lösungsmittelsysteme n-Hexan–Essigester = 17:3 oder Petroläther (30–50°)–Essigester = 17:3 und n-Hexan–Essigester = 18:1 oder Petroläther (30–50°)–Essigester = 18:1 als Laufmittel entwickelt. Die Steighöhe beträgt 12 cm. Zweckmäßig ist, die Chromatographie zu wiederholen (bei Steighöhe 2 × 12 cm bessere Trenneffekte).

IV. Dokumentation der Dünnschichtchromatogramme

Auf den entwickelten Chromatogrammen sind die Flecken des freien Azofarbstoffes rot, die der Cbo-Aminosäure-4-(4'-chlorphenylazo)-phenylester gelb gefärbt. Zur Dokumentation der Dünnschichtchromatogramme empfiehlt es sich, Lumineszenz-Aufnahmen anzufertigen¹⁵⁾ Da gefiltertes UV-Licht sowohl vom 4-(4'-Chlor-phenylazo)-phenol als auch von dessen Estern absorbiert wird, treten die Flecke mit annähernd der gleichen Intensität auf den Chromatogrammen schwarz hervor (Abb. 1—4). Die Belichtung der Dünnschichtplatten erfolgt mittels zweier UV-Strahler (Quecksilberdampflampen) unter Verwendung der Filter UG 2. Vor der Kamera sind ein UV-Sperrfilter GG 13 und ein mittleres Gelbfilter angebracht. Die Belichtungszeit beträgt etwa 6 Minuten (Mikroplatte 9 × 12 cm — hochorthochromatisch).

Herrn Professor Dr. G. LOSSE danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

¹⁵⁾ Die Aufnahmen wurden in dankenswerter Weise von Herrn DETLEF BRANDT, Bildstelle der Universität, ausgeführt. Aufnahme-technisches Verfügungsrecht: Hochschul-Film- und -Bildstelle der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Halle-Saale, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Februar 1964.