

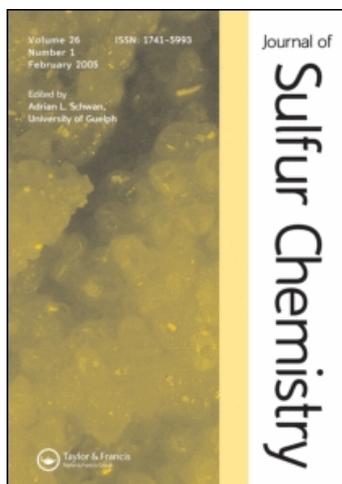
This article was downloaded by:

On: 25 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Sulfur Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926081>

'Schwefel-Mayer' und Seine Schule: Vier Jahrzehnte Naturstoffchemie und Organische Schwefelchemie in Leipzig, Tharandt und Dresden

Roland Mayer^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden, Dresden, Deutschland

To cite this Article Mayer, Roland(1997) "Schwefel-Mayer' und Seine Schule: Vier Jahrzehnte Naturstoffchemie und Organische Schwefelchemie in Leipzig, Tharandt und Dresden', *Journal of Sulfur Chemistry*, 20: 1, 31 – 143

To link to this Article: DOI: 10.1080/01961779708047913

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/01961779708047913>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

‘SCHWEFEL-MAYER’ UND SEINE SCHULE: VIER JAHRZEHNTE NATURSTOFFCHEMIE UND ORGANISCHE SCHWEFELCHEMIE IN LEIPZIG, THARANDT UND DRESDEN

ROLAND MAYER

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden,
D-O1062 Dresden, Deutschland*

(Received 23 September 1996)

In the latest instalment of our series of chemical autobiographies, “Grand Old Men of Sulfur Chemistry”, the prominent sulfur chemist Roland Mayer, recently retired from the Technical University of Dresden, Germany traces his chemical ancestry and describes the sources of his interest for organic synthesis with emphasis on organic sulfur compounds as well as for natural products and dyes and other technically interesting materials. His impressive research achievements include intriguing biosynthetic studies, model studies of photosynthesis, profound studies of the Willgerodt-Kindler and of the Herz reaction, and new chemistry of thioacetyl compounds, sulfur-centered cumulenes, and a plethora of sulfur-containing heterocycles. Professor Mayer’s personal experience from World War II to the present time also reflects the dramatic developments during the rise and fall of the East German social experiment. The exhausting bibliography spans over 44 years and comprises 299 journal articles, 20 books and book chapters, 149 patents, 76 theses, and 10 advanced theses originating from Professor Mayer’s laboratory.

INHALT

| | |
|--|----|
| 1. CURRICULUM VITAE | 33 |
| 1.1. <i>Kurzer Werdegang bis zum Beginn des Chemiestudiums: Kindheit, Schule, Kriegszeit und Gefangenschaft</i> | 33 |
| 1.2. <i>Die Jahre 1951 bis 1958 an der Universität Leipzig</i> | 35 |
| 1.3. <i>Die Zeit am Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt (1958 bis 1961) als Nachfolger von Heinrich Wienhaus</i> . | 36 |
| 1.4. <i>Die Berufung nach Dresden 1960 als Nachfolger von Friedrich Asinger</i> | 37 |
| 1.5. <i>Die “Hochschulreform” 1968/69 an der TU Dresden und danach bis 1990</i> | 38 |
| 1.6. <i>Die Organische Chemie an der TU Dresden nach 1990 und Ausscheiden aus dem aktiven Dienst 1993</i> | 39 |

| | |
|---|-----|
| 2. DIE CHEMISCHEN ARBEITEN | 41 |
| 2.1. <i>Arbeiten über Dicarbonsäuren, Cyclopentanon und 1,3-Dicarbonylverbindungen.</i> | 41 |
| 2.2. <i>Arbeiten zur Naturstoffchemie</i> | 46 |
| 2.2.1. <i>Der Neonsalmier</i> | 47 |
| 2.2.2. <i>Terpene</i> | 48 |
| 2.2.3. <i>Problematik 'Geruch, Geschmack und chemische Konstitution'</i> | 51 |
| 2.2.4. <i>Kohlenhydrate</i> | 52 |
| 2.2.5. <i>Modellversuche zur natürlichen Photosynthese, Carboxylierung</i> | 54 |
| 2.3. <i>Organische Schwefelchemie</i> | 56 |
| 2.3.1. <i>Aliphatische Thione und geminale Dithiole</i> | 59 |
| 2.3.2. <i>Schwefelheterocyclen und Thioamide</i> | 62 |
| 2.3.2.1. <i>S-Haltige Pseudoazulene, -tropone, -tropolone</i> | 62 |
| 2.3.2.2. <i>Dithiothione und Dithioliumsalsze</i> | 65 |
| 2.3.2.2.1. <i>Einwirkung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff oder Isothiocyanat auf Enamine</i> ... | 65 |
| 2.3.2.2.2. <i>Thiolierung von Enaminen mit elementarem Schwefel; Thioamide und die Willgerodt-Kindler-Reaktion</i> | 68 |
| 2.3.2.2.3. <i>Reaktion von Schwefel und Schwefelkohlenstoff mit Acetylenen</i> | 69 |
| 2.3.2.3. <i>Reaktion von Enaminen und Ketaminen mit Schwefelkohlenstoff</i> | 70 |
| 2.3.2.4. <i>Vicinale Thione und Valenzisomerie</i> | 71 |
| 2.3.3. <i>Thiocarbonsäurederivate</i> | 73 |
| 2.3.3.1. <i>Dithiocarbonsäurederivate aus methylenaktiven Chlormethylverbindungen und Schwefel oder speziellen Thiolierungsreagenzien</i> | 73 |
| 2.3.3.2. <i>Zur Chemie der Thio- und Dithiocarbonsäureester</i> .. | 78 |
| 2.3.4. <i>Versuche zur Synthese von Thionitrosoverbindungen; N-Thio-sulfinylamine, Schwefeldiimide und SN-Radikale; Thiazylarene</i> | 80 |
| 2.3.5. <i>Benzodithiazoliumsalsze und Mechanismus der Herz-Reaktion</i> . | 83 |
| 2.3.6. <i>N-Sulfinylamine und N-Sulfonylamine</i> | 85 |
| 2.3.7. <i>Thiocyanate, Sulfensäurederivate und Poly(alkylthio)arene</i> .. | 88 |
| 2.3.8. <i>Schwefeldioxid als Syntheserohstoff</i> | 91 |
| 2.4. <i>Farbenchemische Arbeiten</i> | 93 |
| 2.5. <i>Patentabsicherung</i> | 96 |
| 3. LITERATUR | 97 |
| 3.1. <i>Publikationen (R. Mayer als Autor oder Mitautor)</i> | 97 |
| 3.2. <i>Beiträge in Büchern, Topics und Handbüchern</i> | 119 |
| 3.3. <i>Patentverzeichnis</i> | 127 |
| 3.4. <i>Abgeschlossene Dissertationen (R. Mayer als Doktorvater)</i> | 137 |
| 3.5. <i>Dissertationen B bzw. Habilitationen im Arbeitskreis</i> | 142 |

1. CURRICULUM VITAE

1.1 Kurzer Werdegang bis zum Beginn des Chemiestudiums: Kindheit, Schule, Kriegszeit und Gefangenschaft

An meine früheste Kindheit kann ich mich kaum erinnern, doch kam laut Familienstammbuch ein Roland Mayer am 26. Januar des Jahres 1927 in Hartmannsdorf/Sachsen als einziges Kind des Ehepaares Otto und Frieda Mayer (geb. Scheibe) zur Welt. Der Vater, ein junger Brauer und angehender Industriekaufmann, verstarb bereits 1927, so daß die Mutter gezwungen war, für sich und ihren Sohn den Lebensunterhalt als Schneiderin zu verdienen.

Nach dem Besuch der Volksschule (1933–1936) im Geburtsort Hartmannsdorf verzogen wir nach Stettin, wo ich von 1937–1943 die “Arndt-Mittelschule” besuchte und 1943 die “Mittlere Reife” erhielt. Noch heute finden regelmäßige Treffen der überlebenden ehemaligen Klassenkameraden statt!

Danach folgte ein Einsatz als “Luftwaffenhelfer” in einer Scheinwerferbatterie, die in der Nähe Stettins zum Schutze eines Flugbenzin erzeugenden Hydrierwerkes stationiert war. Es war dies, wie sich im späteren Verlauf des Krieges herausstellte, ein gefährlicher Einsatz, doch ging für uns—wir waren damals gerade 16 Jahre alt—dieser militärische Hilfsdienst Mitte 1943 noch rechtzeitig zu Ende.

Von Juni 1943 bis Februar 1944 konnte ich als Überbrückung eine kurze Lehre als Chemielaborant in der “Chemischen Union” in Stettin-Stolzenhagen antreten und dann ab März 1944, also mitten im Kriege, ein Chemieingenieurstudium an der “Staatlichen Akademie für Technik” in Chemnitz beginnen.

Schon in der Schulzeit hatte ich reges Interesse an der Chemie und experimentierte zu Hause mit gewagten Versuchen, letztlich angeregt und begeistert durch “Chemische Experimente, die gelingen” von H. Römpp. Römpp war es auch, der mir in einem väterlichen Briefwechsel riet, anschließend noch “richtige” Chemie zu studieren, was allerdings 17 000 Reichsmark kosten würde.

Aber bereits nach dem 1. Semester war der Traum vom Chemiestudium beendet. Es folgte Mitte September 1944 die Einberufung zur Wehrmacht und nach kurzer Ausbildung ein Einsatz an der Westfront in Holland, wo die Invasion der Alliierten im vollen Gange war. Im April 1945 kam unsere Abteilung am Edewechter Damm mit schweren Verlusten in einen Granatangriff, wobei ich durch einen Granatsplitter verwundet wurde. Da

es nach einem derartigen Angriff erfahrungsgemäß einige Zeit ruhig blieb, konnte man mich aus der unmittelbaren Gefahrenzone abtransportieren und in einem nahe gelegenen Feldlazarett erfolgreich operieren. Danach fand ich Aufnahme in einem Lazarettzug, der nach wenigen Tagen von den Amerikanern übernommen und dann nach einer Irrfahrt im Juli 1945 im Nordwesten Deutschlands in Stade an die Engländer übergeben wurde.

Nach meiner Genesung kam ich als Kriegsgefangener in einen eigenartigen uniformierten "Zivildienst" der Royal Air Force in Stade, sozusagen in eine Gefangenschaft auf Warteposition. Wir wurden neu eingekleidet und am Militärflughafen eingesetzt. Da mir dies auf die Dauer trotz guter Bedingungen zu unsicher war und mir diese Art der Gefangenschaft als unnötiger Zeitverlust erschien, habe ich während eines Einsatzes außerhalb Stades unter Mitnahme meiner Papiere die zufällige und unglaubliche Gelegenheit ergriffen, mich im April 1946 offiziell in einem fiktiven Gefangenenlager der Amerikaner entlassen zu lassen. Einzige Bedingung war, das Lager nach wenigen Stunden wieder zu verlassen. Für die amerikanischen Betreiber war dies zweifellos ein tolles Geschäft und für mich die Gelegenheit, aus der unsicheren Warteposition mit ordentlichen Entlassungspapieren herauszukommen.

Da meine Mutter die letzte Gelegenheit ergriffen hatte, Stettin zu verlassen und zu Verwandten in unsere Heimat nach Sachsen umgesiedelt war, wollte ich mit meinen gültigen Entlassungspapieren mit der Bahn über die damals wenig bewachte Demarkationslinie offiziell in die Sowjetische Besatzungszone einreisen, hatte aber die Rechnung ohne die Russen gemacht. Es erfolgte mit der Begründung notwendiger Reparationsleistungen die Abnahme meiner amerikanischen Entlassungspapiere und am 14. April 1946 der Weg in russische Gefangenschaft. Nur meiner Jugend und vielleicht auch meinen unglaublich naiven und lautstarken Protesten war es zu danken, daß ich nicht wie die Älteren abtransportiert und erst 1954 wieder nach Deutschland zurückgekehrt bin, sondern zu Demontagearbeiten in den Leuna-Werken eingesetzt wurde. Meiner Mutter ist es dann gelungen, über den sowjetischen Militärkommandanten am 1. Juli 1946 meine Freilassung aus russischer Kriegsgefangenschaft zu erwirken.

Mein Hauptbestreben war jetzt, möglichst rasch ein reguläres Abitur nachzuholen und dann an einer Universität Chemie zu studieren. Diese Gelegenheit ergab sich in der sowjetischen Besatzungszone durch den "2. Vorbereitungskurs für das Hochschulstudium" an der Universität Leipzig,

wo ich im September 1947 die Hochschulreife ablegen und anschließend bis 1951 Chemie studieren konnte. Für diese Möglichkeit, die eine entscheidende Weichenstellung in meinem Leben war, bin ich noch heute dankbar.

1.2. Die Jahre 1951 bis 1958 an der Universität Leipzig

Unter der Betreuung von Wilhelm Treibs konnte ich bereits 1952 mit einer Arbeit über “Synthesen mit Adipinsäure” promovieren und mich während meiner Assistenten- bzw. Oberassistentenzeit am Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften 1955 habilitieren und die *venia legendi* erhalten, was Ende 1955 zu einer Dozentur für Organische Chemie an der Universität führte. Die Habilitationsschrift hatte “Die präparative Bedeutung der Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester” zum Thema. Die Chemie dieser 2-Oxocyclopentancarbonsäureester war auch später von Interesse und eingebettet in das größere Gebiet der 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen.

Meinem Lehrer Wilhelm Treibs habe ich viel zu verdanken. Er hat mich nicht nur in jeder Beziehung gefördert und politisch abgeschirmt, sondern zu Selbständigkeit, kreativem Denken und zur Übernahme von Verantwortung erzogen. Von ihm habe ich auch gelernt, “erst zu gaggern, wenn das Ei gelegt ist”.

An den damals in Leipzig betriebenen Azulenarbeiten war ich nur gelegentlich beteiligt, so bei Azulensynthesen durch Ringerweiterung peralkylierter Hydrindene^[5] und an Untersuchungen über Azulenbildner.^[6] Gelernt habe ich aber, mit winzigen Mengen komplizierte Trenn- und Reinigungsoperationen durchzuführen, im Mikromaßstab, aber auch in großen Mengen, zu präparieren und zu destillieren und mit den damaligen Mitteln erfolgreich Säulen- und Papierchromatographie zu betreiben.

Auch konnte man interessierter Zaungast bei dem umfassenderen Hauptarbeitsgebiet von Wilhelm Treibs, der Terpenchemie, sein. Die proazulenähnlichen Sesquiterpene waren ja nur ein Teilgebiet.

Wie sehr ich unbewußt vom enormen Wissen meines Lehrers profitiert habe, ist erst später bei den eigenen Arbeiten und Überlegungen zur Terpenchemie deutlich geworden.

Parallel zu diesen Untersuchungen und Überlegungen war die Zeit in Leipzig neben einer umfangreichen Lehre ausgefüllt mit unterschiedlicher

und zum Teil exotischer Suchforschung in der Hoffnung, ein eigenes Gebiet zu finden.

Als Beispiele seien genannt: Die Dampfphasenpyrolyse niederer Olefine mit dem Ziele der Benzolgewinnung^[7] sowie die Untersuchungen über Naturfarbstoffe, insbesondere bei Fischen. Da letztere Thematik meinen weiteren wissenschaftlichen Lebensweg entscheidend beeinflusst hat, sei später darauf etwas näher eingegangen.

Mit Interesse verfolgte der damals schon 68-jährige Wilhelm Treibs diese Arbeiten und erfreute sich an der Farbenpracht der zahlreichen in meinem Dozentenzimmer aufgestellten Aquarien, die Hunderte von Neonfischen und für eine andere Untersuchungsreihe in Richtung eines Schwarzpigmentes auch *Black Mollis* enthielten. Nach der Publikation der Ergebnisse in Hoppe-Seyler's Z. physiolog. Chemie^[16] war man in Fachkreisen der Meinung, R. Mayer sei ein Spezialist in Sachen tropischer Fische. Und das hatte Folgen.

So war beispielsweise durch Vermittlung meines Lehrers und Unterstützung des Präsidenten der damaligen Deutschen Akademie für Landwirtschaftswissenschaften, Professor Stubbe, mit der Chinesischen Akademie der Wissenschaften ein längerer Aufenthalt in Schanghai am Pflanzenphysiologischen Institut der Akademie vorgesehen. Dieses ehrenvolle Angebot wurde von mir mit Einverständnis meiner Frau zunächst angenommen. Die Abreise sollte in Kürze 1958 mitsamt der Familie erfolgen.

Mit meiner Frau Helga (geb. Schäffner), die väterlicherseits einer Architekten- und Baumeisterfamilie und mütterlicherseits einer Hugenottenfamilie namens Pastänier entstammt, bin ich seit nunmehr 45 Jahren verheiratet. Sie war und ist ruhender und ausgleichender Pol und eine wesentliche Stütze. 1953 wurde unser Sohn Andreas geboren, der uns 3 Enkelkinder bescherte.

Doch trotz meiner Zusage verlief die Entwicklung anders!

1.3. Die Zeit am Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt (1958 bis 1961) als Nachfolger von Heinrich Wienhaus

Kurz vor der Abreise nach China (Anfang 1958) erhielt ich 31-jährig einen Ruf als Professor für Pflanzenchemie an das Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung der Fakultät für Forstwissenschaften der Technischen Hochschule Dresden in der Forststadt Tharandt als Nachfolger des langjährigen Direktors und gerade emeritierten Heinrich

Wienhaus. Der Aufenthalt in China wurde daraufhin abgesagt und mit der Familie der Wechsel nach Tharandt vollzogen. Diesen Entschluß haben wir nie bereut.

In dem kleinen, aber feinen Institut, dem sogenannten “Stöckardt-Bau”, konnte mit engagierten und einigen von Leipzig mit nach Tharandt umgesiedelten Mitarbeitern ungestört und produktiv Chemie betrieben werden. Aus heutiger Sicht ist es im Hinblick auf das erzielte experimentelle Material und die produktive Neugestaltung unseres Lebens kaum zu verstehen, daß ich nur drei Jahre in Tharandt im Institut und meine Frau in unserer wunderschön gelegenen Wohnung in der Judeich-Villa gewirkt haben, in der sich bald ein enger Freundes- und Kollegenkreis versammelte, der noch heute trotz meines Wegganges nach Dresden und trotz oder gerade wegen der dann folgenden politischen Turbulenzen Bestand hat.

1.4. Die Berufung nach Dresden 1960 als Nachfolger von Friedrich Asinger

1959 wurde der Lehrstuhl für Organische Chemie und das Direktorat am gleichnamigen Institut der TH Dresden vakant, da der bisherige Inhaber Friedrich Asinger einem Ruf für Technische Chemie an die Rheinisch-Westfälische TH Aachen folgte.

Der Ruf als Nachfolger von F. Asinger und Professor mit Lehrstuhl für das Fachgebiet ‘Organische Chemie’ unter gleichzeitiger Ernennung zum Direktor des Institutes für Organische Chemie kam überraschend und bedurfte ernster Abwägungen, da wir uns ja gerade in Tharandt gut eingelebt hatten und auch die Fakultät in Tharandt und die Kollegen nicht enttäuscht werden sollten. Schließlich sagte ich aber doch zu und wurde am 1. Mai 1960 berufen.

Ausschlaggebend waren nicht nur die besseren Arbeitsmöglichkeiten und Bedingungen in Dresden, sondern vor allem die Tatsache, daß hier Diplomchemiker ausgebildet wurden und Assistenten- und Doktorandenstellen vorhanden waren. Zudem hatte ich das Gefühl, von den anderen Direktoren der Chemischen Institute und auch von den Biologen mit Rat und Tat unterstützt zu werden. Es waren dies u.a. der Anorganiker Arthur Simon, der emeritierte Organiker Max Boetius, der Physikochemiker Kurt Schwabe, der Technische Chemiker Hans Fürst, der Lebensmittelchemiker Ulrich Freimuth, der Farbenchemiker Walter König und nicht zuletzt der Textilchemiker Günther von Hornuff, der zu dieser Zeit der Abteilung für Chemie und Biologie vorstand.

Auch diesen Schritt nach Dresden mußten wir nie bereuen, auch nicht nach Zuspitzung der politischen Lage durch die Errichtung der Mauer und die später einsetzende 'Hochschulreform', zumal wir ein schönes Heim in der Nähe der Hochschule beziehen konnten, in dem wir uns über dreißig Jahre wohlfühlt haben.

Bis zur 1993 erfolgten Emeritierung konnte ich mich mit zahlreichen menschlich und wissenschaftlich hervorragenden, integeren Mitarbeitern zunächst der Naturstoffchemie, später dann aber vorrangig der organischen Schwefelchemie und speziell den Thiocarbonyl-Verbindungen sowie den Schwefel- und Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen widmen. Der Name "Schwefel-Mayer" wurde bereits in den sechziger Jahren von Teilnehmern eines Schwefelsymposiums geprägt und hat bis heute Bestand. 1962 konnte auch die 1. Auflage des Praktikumsbuches "Organikum (Organisch-chemisches Grundpraktikum)" erscheinen, nachdem eine gründliche Testphase mit allen dem Institut zur Verfügung stehenden Mitteln vorausgegangen und erfolgreich abgeschlossen war. Diese von einem 'Autorenkollektiv' des Institutes erdachte und realisierte Konzeption hat sich bewährt. Bis 1974 wurden 100 000 und bis 1996 weltweit 350 000 Exemplare verkauft, was sicher für ein Hochschullehrbuch ungewöhnlich ist. Soeben ist die 20. Auflage erschienen. Vgl. Kapitel 3.2.^[3]

1.5. Die "Hochschulreform" 1968/69 an der TU Dresden und danach bis 1990

Nach der politisch motivierten kulturevolution-ähnlichen sogenannten "3. Hochschulreform" kam es 1968/69 in der DDR per Dekret zur Auflösung der Institute, zur Gründung von Forschungs- und Lehrkollektiven im Rahmen einer Sektion Chemie und zur Neugestaltung des Chemiestudiums in ein Grundlagenstudium und die Fachstudienrichtungen "Synthesechemie" und "Verfahrenschemie". Anfänglich lagen diesem Vorhaben nachvollziehbare Gedanken und notwendige Reformen zugrunde, doch schon bald zeigte sich eine in vielfacher Hinsicht zerstörerische Wirkung. Besonders gravierend für viele Hochschullehrer war der Entzug von Arbeitsmöglichkeiten auf ihren bisherigen Arbeitsgebieten und die Auflösung bis dahin bekannter Schulen sowie das radikale Abschneiden internationaler Verbindungen. Die Staatspartei hatte damit ihren Einfluß erweitert und ihren Machtanspruch weitgehend durchgesetzt.

Auch im Institut und in unserer Arbeitsgruppe blieb dies nicht ohne Folgen, doch konnte durch großzügige und weitsichtige Forschungsverträge

mit der Industrie und vor allem mit dem Fotochemischen Kombinat ORWO, der Zwischenprodukt- und Farbenabteilung des Chemiekombinates Bitterfeld und dem Pharmaverbund GERMED die Substanz gerettet und die Grundlagenforschung auf dem Gebiete der Schwefelchemie fortgeführt werden. Die Zusammenarbeit diente dem Ziel, mit den von uns entwickelten oder noch aufzufindenden Synthesemethoden Heterocyclen oder neuartige funktionelle Gruppen für Farbstoffe, Farbstoffzwischenprodukte und Fotohilfsmittel, für organische Elektronenleiter und für biologisch aktive Verbindungen, wie Pflanzenschutzmittel und Arzneimittel, zu finden. Dazu waren seitens der Industrie umfangreiche und zum Teil hochspezifische und langwierige Testserien erforderlich. Auch konnte ein von der Industrie finanziertes, aber unter meiner Leitung stehendes sogenanntes "Problem-Labor" in den Räumen des ehemaligen Institutes eingerichtet und für eine vertiefte Zusammenarbeit genutzt werden.

Zahlreiche zusammen mit der Industrie abgefaßte Patente waren für beide Seiten ein nützlicher Schutzschild.

Auch die 1973 erfolgte Wahl in die Deutsche Akademie der Naturforscher LEOPOLDINA erwies sich als wirksame Schutzfunktion mit der Möglichkeit für Vortragsreisen (allerdings ohne meine Frau) und der ungehinderten Beschaffung von Literatur.

Die mir 1977 von der Chemischen Gesellschaft verliehene August-Kekulé-Medaille, die Wahl zum Korrespondierenden Mitglied der Akademie der Wissenschaften (1980) und die 1987 erfolgte Ehrenpromotion an der Universität Rostock zum Dr. rer. nat. h.c. verhalfen zu weiterer Sicherheit bis hin zur Möglichkeit der Abschirmung einzelner Mitarbeiter und spezieller Arbeitsrichtungen, sowie zur Ausweitung wissenschaftlicher Kontakte.

Privat konnten die durch die Auflösung des Institutes plötzlich vorhandenen Freiräume mit körperlicher Arbeit durch den Ausbau eines schön gelegenen Wochenendgrundstückes am Rande von Dresden genutzt und ausgeglichen werden. Jede Medaille hat eben zwei Seiten!

Bald entstand auch wieder ein Wissenschaftsbereich "Organische Chemie", der de facto dem früheren Institut entsprach und der ab 1976 mit Unterbrechung auch wieder von mir geleitet werden konnte.

1.6. Die Organische Chemie an der TU Dresden nach 1990 und Ausscheiden aus dem aktiven Dienst 1993

Erst 1990 konnten im neuen Freistaat Sachsen die zentralistischen Strukturen überwunden und die früheren Institute wieder gegründet wer-

den. Die organische Chemie hatte jetzt in dem von mir geleiteten "Institut für Organische Chemie und Farbenchemie" ihre Heimstatt. Durch großzügige Unterstützung des Fonds der Chemischen Industrie in Form von ad personam-Förderungen konnten unbürokratisch vorhandene materielle Lücken geschlossen und leistungsfähige Computer mit entsprechender Vernetzung sowie Kopiergeräte und verstärkt Monographien angeschafft werden. Bis auf diese Monographien war die Bibliothek der chemischen Institute übrigens schon vorher hervorragend ausgestattet, was auch für Teile das Chemikalienlagers der Organischen Chemie zutrif.

Neue Drittmittelaufträge und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierte Vorhaben ersetzen die bisherigen Verträge der zusammengebrochenen oder aus Gründen einer unliebsamen Konkurrenz beseitigten DDR-Chemieindustrie. Für die neu zu stellenden Anträge war allerdings der bürokratische Aufwand hoch.

Nach der "Wende" erfolgte 1990 meine Wahl zum ordentlichen Mitglied der Akademie der Wissenschaften. Die später durch einen Kultursenator verfügte Auflösung auch der Gelehrtenengesellschaft dieser Akademie und die Neugründung einer Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften war schon ein starkes Stück anmaßender Macht und Besitzergreifung. Aus Protest habe ich eine mögliche auswärtige Mitgliedschaft in dieser neuen Akademie abgelehnt.

Nach 1990 und auch nach der 1993 nach 35-jähriger Tätigkeit als Hochschullehrer in Dresden erfolgten Emeritierung war es mir möglich, maßgeblich die Erneuerung und die Neuformierung des Hochschulwesens und der Forschungslandschaft mitzugestalten, so als Mitglied der Hochschulstruktur-Kommission des Freistaates Sachsen, als Mitglied der Gründungskommission der Medizinischen Fakultät der TU Dresden, als Kommissionsmitglied im Wissenschaftsrat für die Evaluierung der chemischen Akademieinstitute, als Kurator im Polymerinstitut Dresden und 5 Jahre als Senator der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Bonn.

Blickt man auf eine fast 40-jährige Tätigkeit als Hochschullehrer zurück und summiert nicht nur die Lehr- und Vorlesungstätigkeit, sondern auch die Betreuung und das publizistische Wirken in dieser Zeit, so kommen erstaunliche Zahlen zustande:

Betreuung von 182 Diplomanden, Doktorvater von 75 Doktoranden, indirekte Betreuung von weiteren 27 Doktoranden, direkter Schirmherr von 10 Habilitationen bzw. B-Promotionen und indirekt von 11 weiteren nicht in Dresden eingereichten Promotionen B, Autor oder Mitautor von 299 wis-

senschaftlichen Publikationen, 150 Wirtschaftspatenten sowie Beiträgen in 20 Büchern und Handbüchern. Darüber hinaus wurden etwa 500 wissenschaftlichen Gutachten angefertigt.

Aus der “Mayer-Schule” sind 17 Professoren und Dozenten hervorgegangen, die entscheidende Wege mit beschrritten und auch angeregt haben. Erwähnt seien der jetzige Rektor der TU Dresden, Prof. Mehlhorn, die Professoren Fabian, Jentzsch, Hartmann, Rosmus, Beckert, Wrubel und die Dozenten Faust, Viola, Bleisch und Habicher. Das gilt auch für eine Reihe ausländischer Doktoranden und Aspiranten, von denen stellvertretend die jetzigen Professoren Martinez in Kuba, Kim Zi-Lin in Korea, J. Zilin und Liu Qi in China und die Dozenten Hussni im Irak, Al-Hamoui in Syrien und N. S. Tao in Vietnam genannt seien.

Mein Nachfolger wurde am 1.3.1993 der 1949 in Oberfranken geborene Hans-Ulrich Reißig, der 1968 bei R. Huisgen in München promoviert hatte, anschließend ein Postdoktoranden-Jahr in Kanada absolvierte und danach als Liebig-Stipendiat an die Universität Würzburg ging und sich dort 1984 habilitierte. Dies führte zur Verleihung eines Heisenberg-Stipendiums sowie eines Stipendiums der Hoechst AG und 1986 zu einem Ruf an die TH Darmstadt.

Seine Arbeitsgebiete sind neben methodischen Studien moderne selektive Synthesemethoden für eine effiziente und umweltfreundliche Darstellung von Substanzen mit Wirkstoffpotential.

Damit ist eine Neuorientierung und eine neue Ära in der organischen Chemie in Dresden angebrochen, zumal auch die zweite seit 1992 von Günter Domschke wahrgenommene C4-Professur für Organische Chemie am Institut neu zu besetzen ist.

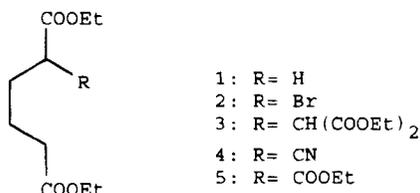
Das Institut trägt jetzt den Namen “Institut für Organische Chemie”.

2. DIE CHEMISCHEN ARBEITEN

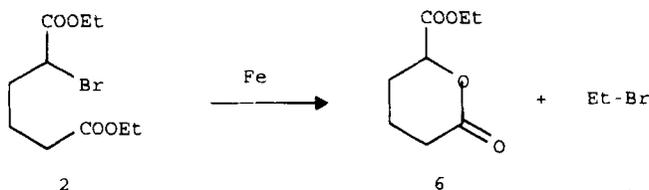
2.1. Arbeiten über Dicarbonsäuren, Cyclopentanon und 1,3-Dicarbonylverbindungen

Die Doktorarbeit “Synthesen mit Adipinsäure” war Teil einer von Wilhelm Treibs im größeren Rahmen zusammen mit den Leuna-Werken bearbeiteten Forschungsproblematik über Dicarbonsäuren, die bei der technischen Oxidation von Cyclohexanon in großen Mengen anfielen. In der von Treibs publizierten Reihe “Synthesen mit Dicarbonsäuren” wurden die Ergebnisse zur Adipinsäure als III.,¹ IV.² und VII.³ Mitteilung ausgewertet.

Es konnte gezeigt werden, daß der aus Adipinsäureester **1** einfach zugängliche α -Bromadipinsäureester **2** mit Natriummalonsäureester leicht zum Tetracarbonsäureester **3** reagierte und das Halogen auch durch Cyanid zu **4** austauschbar war. Darüber hinaus resultierten Carboxyadipinsäuren **5** (Et = H) aus einer Oxalester-Synthese mit Adipinestern **1**. Die Synthese von Polycarbonsäuren war aus anwendungstechnischen Gründen von Interesse.

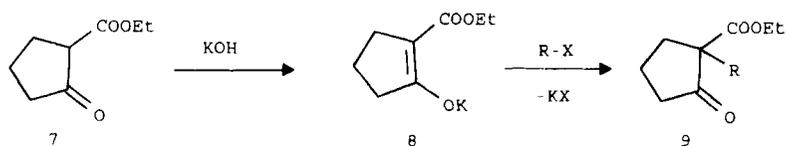


Weiterhin wurde gefunden, daß bromierte Adipinester **2** mit Zink Reformatzky- und mit Magnesium und Aluminium Grignard-Reaktionen eingehen, wobei das Aluminium eine metallorganische Zwischenstufe bildet und auch bei der Einwirkung von metallischem Eisen organische Eisenverbindungen als Zwischenläufer gebildet werden. Von besonderem Interesse war die beobachtete quantitative Abspaltung von Alkylbromid aus den bromierten Alkylestern **2** unter Bildung des Lactons **6** in Gegenwart von Eisenpulver. Bei unvorsichtiger Arbeitsweise mit den α -Bromdicarbonsäureestern war dies aber eine oftmals tränen- und hautreizende Angelegenheit. Dies war letztlich auch der Grund, diese interessanten Befunde nicht weiter zu bearbeiten.



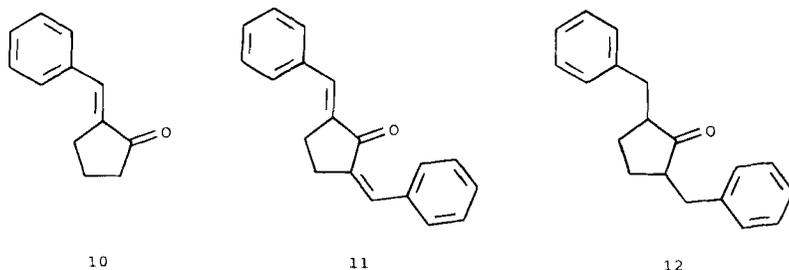
Im Nachhinein zeigte sich hier schon eine Suche nach Eigenständigkeit, die dann mit der Wahl des Habilitationsthemas "Der Cyclopentanon-*o*-carbonsäureethylester und seine präparative Bedeutung" möglich wurde. Dieses Thema über die Chemie des 2-Oxocyclopentancarbonsäureethylesters war

bewußt gewählt, da das System einerseits als 1,3-Dicarbonylverbindung eine mögliche Ergänzung zu den in Leipzig laufenden Synthesearbeiten darstellen und vor allem in präparativer Hinsicht als 5-Ringsynthon die Azulenarbeiten unterstützen konnte, andererseits aber weit genug von der eigentlichen Forschungs- und Arbeitsrichtung von Wilhelm Treibs entfernt war. Es war damals in Leipzig ein ungeschriebenes Gesetz, für eine Habilitation ein neues Gebiet anzufangen. Die Arbeit ging gut voran, so daß sie wenig später als Monographie in "Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie"^[12] einfließen konnte. Der 2-Oxocyclopentancarbonsäureester **7** war problemlos aus Adipinester **1** über eine Dieckmann-Cyclisierung darstellbar.

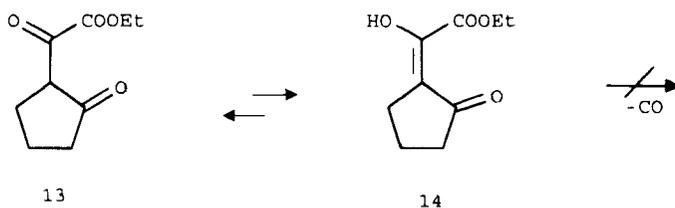


Wilhelm Treibs stellte mir als jungem Dozenten auch weiterhin seine eigene Mitteilungsreihe "Synthesen mit Dicarbonsäuren" zur Verfügung, damit ich "allen wissenschaftlichen Ballast loswerden konnte". Das geschah dann auch in der VIII. Mitteilung^[4] mit den Ergebnissen der ersten von mir selbst betreuten Diplomarbeit, wo vor allem die Alkylierung von **7** zu **9** und einige Aminoderivate beschrieben wurden. Ausgangspunkt war die reaktive Kaliumverbindung **8** des 2-Oxocyclopentancarbonsäureesters **7**, die wir durch Eintropfen des Esters in eine wäßrig-alkoholische Kaliumhydroxidlösung, also ohne Verwendung von metallischem Kalium, herstellen und als stabiles Pulver auf Vorrat halten konnten.

Die XIII. Mitteilung^[8] behandelte dann Aldehydkondensationen am Cyclopentanon selbst zu **10** und **11** und die Reduktion der Folgeprodukte, beispielsweise zu **12**.



Dann ging es in munterer Folge weiter: Die XIV. Mitteilung^[9] enthält eine Studie über die Frage, warum einige carboethoxycarbonylsubstituierte Ringketone leicht und andere nicht decarboxylieren. Wir konnten zeigen, daß alle nicht decarboxylierbaren Oxalylester (z.B. 1-Carboethoxycarbonyl-2-oxocyclopentan **13**) als Enole und die decarboxylierbaren als Ketone vorliegen. Der 5-Ring setzt einer Doppelbindungsverlagerung in den Ring einen derartigen Widerstand entgegen, daß bei einer möglichen Ausweichreaktion die Enolbildung außerhalb des Ringes (z.B. zu **14**) erfolgt und damit die Decarboxylierung verhindert wird.



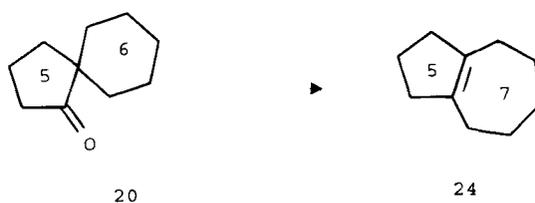
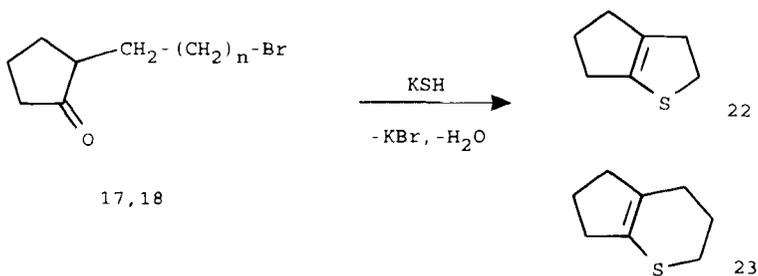
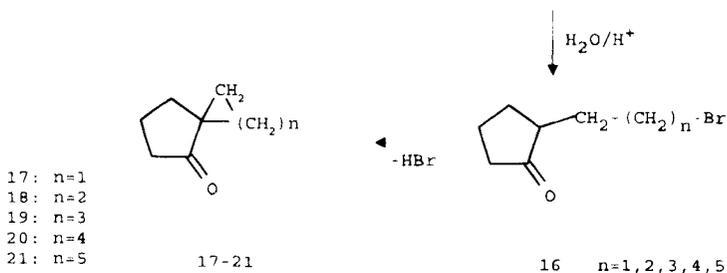
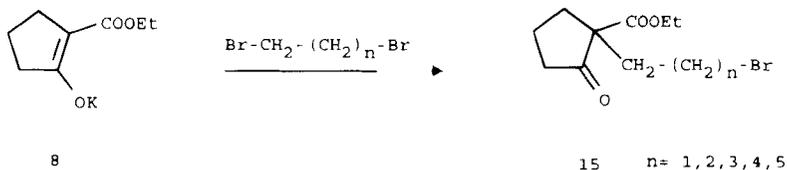
Die XV. Mitteilung^[10] behandelte Kondensationen am 2-Oxocyclopentan-carbonsäureester mit Dibromalkanen. Damit wurde auch gleichzeitig die Weiche zu einer eigenen Mitteilungsreihe gestellt, die später unter dem Namen "Bromalkylcyclopentanone" Beachtung fand. Vgl.^[21]

Durch Umsetzung des Kaliumsalzes **8** mit Dibromalkanen und nachfolgender Ketonspaltung des leicht und in hoher Ausbeute zugänglichen Esters **15** resultierten 1-Bromalkyl-2-oxocyclopentane **16**, die sich intramolekular am 5-Ring glatt zu Spiroverbindungen mit 3- (**17**), 4- (**18**), 5- (**19**), 6- (**20**) und 7-Ringen (**21**) cyclisieren ließen. Es war dies der erste allgemeine Zugang zu dieser Stoffklasse.^[10,19,21]

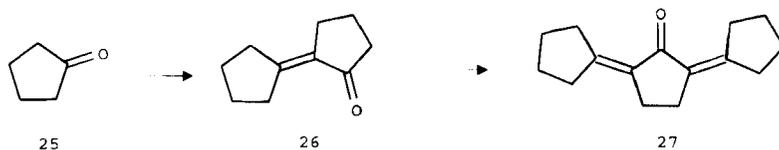
In Gegenwart von KSH entstanden erstmalig die bicyclischen Schwefelheterocyclen **22** und **23**.

Der Mangel an geeigneter Analytik, die für das weitere Studium dieser Spiroketone unerlässlich war (NMR gab es damals noch nicht!) und die Sorge, die Arbeiten könnten zu sehr mit der Azulenrichtung kollidieren, führten zu einer Verschiebung der Thematik, obwohl mir die Bearbeiter 1958 nach Tharandt folgten.

Später fanden wir tatsächlich, daß sich der vom C₁₀-Keton **20** durch Reduktion abgeleitete Alkohol in Octahydroazulen **24** umlagerte.^[22]



Die Beschäftigung mit der Chemie des Cyclopentanons **25** war und blieb zunächst eines der Lieblingsthemen. So war die Selbstkondensation des Oxocyclopentans **25** unter Bildung der Cyclopentylidencyclopentanone **26** und **27** und deren Struktursicherung Inhalt der XX. Mitteilung.^[11]



2.2. Arbeiten zur Naturstoffchemie

Naturgemäß überwiegen in Tharandt zunächst die Arbeiten zur Naturstoffchemie, obwohl sich in dieser Zeit schon das spätere Hauptarbeitsgebiet, die organische Schwefelchemie, kräftig und unüberriechbar bemerkbar machte. Auch wurden bereits in Leipzig begonnene Arbeiten fortgeführt bzw. abgeschlossen.

Immerhin resultierten von 1957 bis 1963 31 wissenschaftliche Publikationen, die in direkter Beziehung zur Naturstoffchemie bzw. zu Pflanzeninhaltsstoffen standen. Aber auch nach der Tharandter Zeit hörte das Interesse an Naturstoffen nicht auf, wie die folgenden Daten belegen:

1964: Synthese von Glykolaldehyd^[66]

1965: Dünnschichtchromatographie und Gaschromatographie der Monoterpene^[91,92]

1966: Säurekatalysierte Umwandlungen in der Monoterpenreihe^[118]
Kohlenhydrate (vor allem Ribulose) aus Formaldehyd^[119]

1968: Hydantoine^[149]

1972: Zusammenhang zwischen bitterem Geschmack und chemischer Konstitution bei Thionen^[180]

1976: Synthese der Mesoxalsäureester^[203]

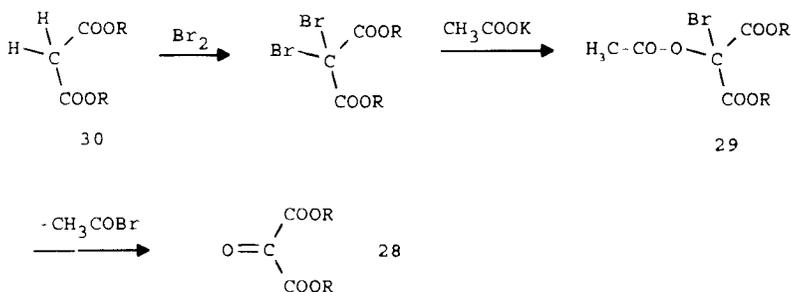
1984: Carboxylierungsreaktionen und Carbamidierung^[288]

CO₂ als Synthesebaustein^[250]

Carboxylierung von Enaminen^[286]

Einige dieser Arbeiten fanden auch Eingang in die Patentliteratur, so u.a. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten des Formaldehyds, Cysteamin, Kohlensäureestern, Carbamidierungsprodukten und Mesoxalsäureestern.

Mesoxalsäurediäthylester **28** konnte einfach und ohne Isolierung von Zwischenstufen aus Malonsäurediäthylester **30** über Dibrommalonsäurediäthylester, den Austausch eines Bromatoms gegen die CH₃-CO-O-Gruppe und Thermolyse des Acetoxybrommalonsäureesters **29** in etwa 40%iger Gesamtausbeute erhalten werden.^[203]

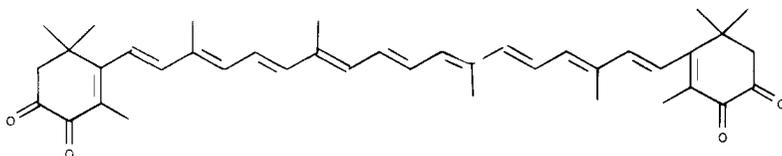


Es waren drei große Gebiete, die neben natürlichen Farbstoffen und der Schwefelchemie im Vordergrund der Überlegungen und auch der praktischen Arbeiten in Tharandt und später auch in Dresden standen:

- 1) Gezielte Umwandlungen in der Monoterpen- und Sesquiterpenreihe mit dem Ziele, die Schnittstellen für die kompliziert erscheinenden Umlagerungen zu finden und diese präparativ zu nutzen.
- 2) Beziehungen zwischen Geruch, Geschmack und chemischer Konstitution aufzudecken.
- 3) Kohlenhydrate und Modellversuche zur natürlichen Photosynthese mit dem Ziele des präparativen Einsatzes von C₁-Bausteinen, insbesondere von Kohlendioxid und Formaldehyd.

2.2.1. Der Neonsalmmler (*Hyphessobrycon innesi* Myres)

Der Export verschiedener Zierfische war damals wegen einer sich ausbreitenden Flossenerkrankung problematisch geworden, wobei insbesondere auch der "leuchtende" Seitenstreifen des Neonsalmmlers angegriffen wurde. Aus etwa 6000 dieser kleinen exotischen Neonfische konnten wir die in winziger Menge enthaltene rote Farbkomponente isolieren und hauptsächlich als Astacin **31** charakterisieren.^[16]



Dessen Absolutmenge war in gewissen Grenzen der Lichteinwirkung direkt proportional. Dieses Carotinoid erwies sich damit als ein wirklicher Naturfarbstoff und nicht nur als ein durch Autoxidation entstandenes Folgeprodukt des Astaxanthins. Zudem wurde das "Leuchten" des Neonfisches als Folge der Lichtbrechung interpretiert, wobei organische Farbstoffe eine nur untergeordnete Bedeutung haben.

Bei der Konstitutionsermittlung halfen uns die bei der AGFA-Wolfen aufgenommenen Spektren und die uns von der Fa. Merck zur Verfügung gestellten Carotinoidvergleichsproben.

Unermüdlich war an diesen Untersuchungen meine Laborantin Ingrid Irsig, die spätere Gattin von Prof. Gerhard Kempter in Potsdam, beteiligt.

2.2.2. Terpene

Das besondere Interesse an der Terpenchemie war sicher auf Wilhelm Treibs und seine Leipziger Schule zurückzuführen. Der damals schon 65-jährige und vitale Wilhelm Treibs war nicht nur der Herausgeber des Standardwerkes über ätherische Öle, des "Gildemeisters", sondern auch ein hervorragender und dies täglich praktizierender Experimentator in der Chemie der Terpene. Zudem war er ein begeisterter Lehrer.

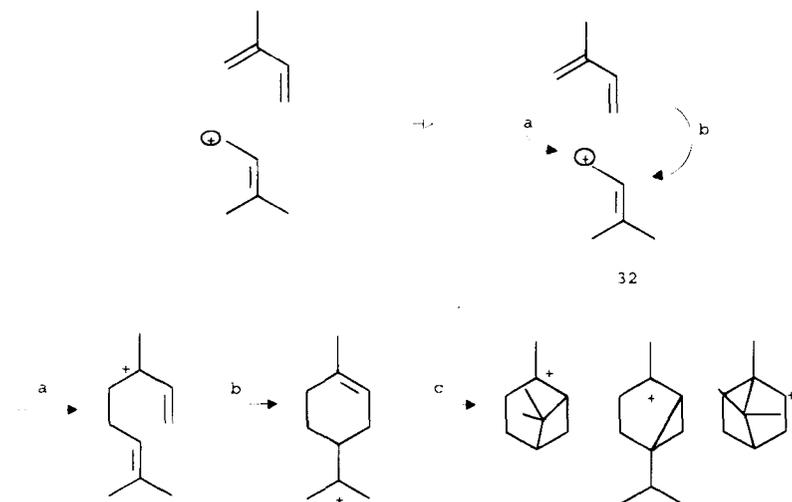
Aber auch die faszinierenden Wohlgerüche und interessanten Geschmacksrichtungen sowie die exotisch erscheinenden Strukturen und überraschenden Umwandlungen waren für unser Interesse ausschlaggebend. Für den Erfolg der Arbeiten selbst war zudem nicht unerheblich die großzügige und kostenlose Abgabe unterschiedlichster Terpene durch die Firmen in Miltitz und Finowtal, mit denen schon Wilhelm Treibs eng verbunden war. Zudem befand sich im Tharandter Institut die umfangreiche Terpensammlung von Otto Wallach.

Die Arbeitsbedingungen waren für die damaligen Verhältnisse ausgezeichnet. So verfügte das Institut in Tharandt über eine hervorragend ausgestattete Bibliothek. Auch standen die Anfang der 60er Jahre gerade aufkommenden leistungsfähigen Methoden und Geräte zur Trennung und Charakterisierung zur Verfügung oder konnten kurzfristig angeschafft werden, wie Quantitative Gaschromatographie, Dünnschichtchromatographie, automatische UV-Vis- und IR-Spektroskopie, Hochleistungsdestillation und quantitative Mikrohydrierung. Auch konnten die gerade aufkommenden komplexen Aluminium- und Borhydride eingesetzt und für spezi-

fische Reduktionen genutzt werden. Weiterhin war es möglich, mit radioaktivem Material zu arbeiten.

Zunächst stand die Aufgabe, gezielte Umwandlungen in der Monoterpen-Reihe vorzunehmen und besonders den Bildungs- und Entstehungsmechanismus bestimmter Monoterpene *in vitro* zu untersuchen.

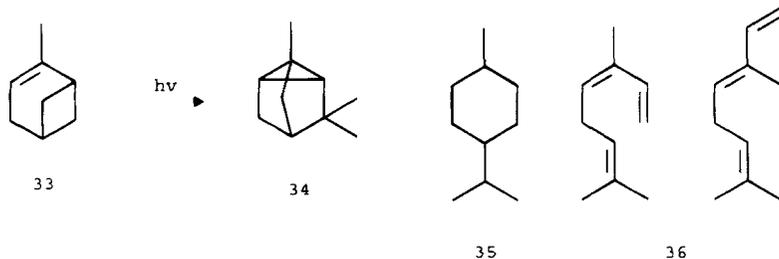
Mit diesen experimentellen Arbeiten, insbesondere mit den säurekatalysierten Umwandlungen in der Terpenreihe,^[118] bestätigte sich bestens ein von uns in der Übersicht "Über Zusammenhänge in der Monoterpen-Reihe"^[36] postuliertes Konzept, wonach alle Monoterpene über ein aus zwei aktivierten Isoprenmolekülen entstandenes C₁₀-Kation **32** gebildet werden. Dieser Prototyp der Monoterpene hat genau 6 verschiedene Möglichkeiten zum "Einrasten", um 32 C₁₀-Kohlenwasserstoffe bzw. 7 Monoterpenalkohole zu geben. Genau diese werden gefunden als offenkettige, monocyclische und bicyclische Monoterpene.



Die über Carbeniumionen formulierten und auf wenige Hauptschritte zurückgeführten Bildungsweisen der Monoterpene haben Aufsehen erregt und Arbeiten anderer Arbeitskreise stimuliert.

Vermutete Übergänge zwischen Procarotinoiden und Azulenen ließen sich dagegen nicht bestätigen. Auch die thermische Belastung verschiedener Carotinoide selbst führte in keinem Falle zu Azulenen, sondern ausschließlich zu den thermodynamisch stabileren Aromaten der Benzol- und Naphthalinreihe.^[24]

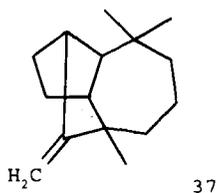
Durch UV-Bestrahlung von α -Pinen **33** entstanden etwa zu gleichen Teilen das tricyclische Cyclofenchene **34**, das monocyclische Dipenten **35** sowie zwei acyclische Ocimene **36**.^[65]



Damit war erstmals die Umwandlung eines natürlichen bicyclischen Monoterpens in ein in der Natur vorkommendes tricyclisches Monoterpen durch Bestrahlung gelungen.

Aus den Arbeiten über Pflanzeninhaltsstoffe sei kurioserhalber noch die Isolierung einer "Himbeeraroma"-Fraktion komplexer Zusammensetzung aus Blättern des Spitzahorns erwähnt,^[25] die gemeinsam mit dem späteren Professor für Rauchschadenforschung am Institut für Pflanzenchemie, H. G. Däßler, erfolgte.

Von praktischer Bedeutung war die Reinisolierung des Sesquiterpens Longifolens **37** aus chinesischem Terpentinöl durch fraktionierte Hochleistungsdestillation.^[26] Erstmals konnte durch Umsetzung des Longifolens mit Diazoessigester und durch oxidativen Abbau die exocyclische Methylengruppe direkt nachgewiesen werden.^[29]



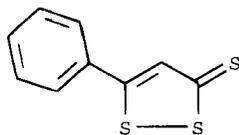
Die von uns in umfangreichen Studien ermittelten gaschromatographischen und dünnschichtchromatographischen Werte der Monoterpe wurde dokumentiert^[91,92] und damit allgemeiner zugänglich gemacht.

2.2.3. Problematik ‘Geruch, Geschmack und chemische Konstitution’

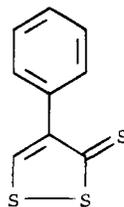
Zweifellos haben mich seit frühester Jugend Farben (wie orange), Gerüche und exotische Geschmacksrichtungen fasziniert und zu der Frage veranlaßt, ob nicht die chemische Struktur der zugrunde liegenden Verbindungen damit im Zusammenhang stehen könnte. Schon bald wurde klar, daß sich die Farbe physikalisch-chemisch exakt interpretieren und sich der Geschmack auf wenige Grundtypen zurückführen ließ, der Geruch aber ungemein vielfältiger war und sich einer einfachen Klassifizierung entzog.

Obwohl wir auf dieser Strecke umfangreich experimentiert und eine auf der Gaschromatographie basierende Geruchserkennung sowie ein intensives Literaturstudium betrieben hatten, wurde von uns nur wenig publiziert. Ein Grund dafür war die Erkenntnis, daß die Lösung des Problems nicht von der reinen Chemie, sondern vor allem von der Biologie und der gerade aufkommenden Molekularbiologie zu erwarten war, wir uns hier aber nicht kompetent genug fühlten.

Bei unseren späteren Schwefelarbeiten hat uns aber ein Problem besonders gefesselt. Es war dies die Beobachtung, daß 5-Phenyltrithion (5-Phenyl-1,2-dithiol-3-thion) **38** als stark bitter schmeckend und pilzähnlich riechend charakterisiert wird, während das im chemischen und physikalischen Verhalten ähnliche isomere 4-Phenyltrithion **39** völlig geruch- und geschmacklos ist.



38



39

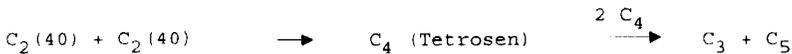
Da in unserem Arbeitskreis unterschiedlichste Thiocarbonylverbindungen zur Verfügung standen, wurden mehr als 200 derartige Verbindungen geschmacklich und geruchlich getestet, eine aus heutiger Sicht sicher nicht ganz unbedenkliche Methode. Es zeigte sich, daß unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen Thiocarbonyl- und Selenocarbonylverbindungen mit direkt benachbarten π -Systemen bitter schmecken,^[180] wobei weibliche Versuchspersonen empfindlicher auf Bitterstoffe reagierten als männliche.

Das Primärprodukt der Formaldehydumwandlung erwies sich als Glycolaldehyd **40**. Je nach Basizität der Reaktionslösung folgten zwei verschiedenartige Umsetzungen:

1) Im sehr schwach alkalischen Gebiet, etwa in Gegenwart von CaCO_3 , verursacht weiterer Formaldehyd die Bildung von Dihydroxyaceton **42**, verhindert also die Dimerisierung des Glycolaldehyds zu Tetrosen (Glycerinaldehyd **41** wird nicht gefunden). Stattdessen vereinigen sich Glycolaldehyd **40** und Dihydroxyaceton **42** zur Pentose Ribulose **43**, dem alleinigen Hauptprodukt der Formaldehydumsetzung mit CaCO_3 . Erst nach längerer Reaktionszeit wandelt sich die Ketopentose Ribulose in Aldopentosen um. Vom Dihydroxyaceton **42** aus führt der Weg zu Hexosen.



2) Im stärker alkalischen Gebiet (z.B. mit CaO) dimerisiert das Primärprodukt, also der Glykolaldehyd **40**, zunächst zu Aldo- und Ketotetrosen **44**, die aber unter den Reaktionsbedingungen relativ unbeständig sind und sich in C_3 und C_5 umwandeln.



Die ‘‘Verzuckerung’’ des Formaldehyds ohne die sonst nebenher ablaufende Cannizzaro-Reaktion gelang in Gegenwart tertiärer Amine^[119] und ergab nicht nur Möglichkeiten für eine technische Anwendung, sondern auch neue Erkenntnisse zum Mechanismus.

Obwohl diese Untersuchungen seitens der Leuna-Werke mit großem Interesse verfolgt und auch großzügig materiell unterstützt wurden, konnte ich mich nicht entschließen, die begonnenen Versuche zur gezielten Synthese einzelner Produkte und zur präparativen Trennung des Zuckergemisches im größeren Rahmen und forciert weiterzuführen. Die Erwartungen der Industrie waren einfach zu hoch. Der Abschnitt ‘‘Ausblick’’ in der Übersicht ‘‘Zur Umwandlung von Formaldehyd in Kohlenhydrate und der gegenwärtige Stand der Arbeiten’’^[50] gibt dafür eine Erklärung:

Auch wenn wir heute in großen Zügen über den Ablauf der Formaldehydumwandlung in Kohlenhydrate informiert sind, bleiben noch zahlreiche Fragen offen. Es kommt jetzt weniger darauf an, noch einmal nach den

herkömmlichen Methoden Zwischen- oder Endprodukte festzulegen oder hinsichtlich der Reihenfolge und der Einschätzung des Haupt- und Nebenweges kleine, sicher notwendige Korrekturen anzubringen, als vielmehr die Zwischenkomplexe zu fassen, die Rolle des Katalysators aufzuklären und in der Hauptreaktion die erstaunliche Spezifik einzelner Wege zu verfolgen. Besonders sollten dabei neue, bisher noch nicht eingesetzte Untersuchungsmethoden interessieren'. Diese waren aber Anfang der 60er Jahre noch nicht in Sicht.

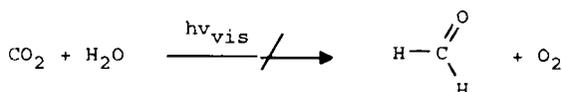
2.2.5. Modellversuche zur natürlichen Photosynthese und Carboxylierungsreaktionen

Ein besonderes Kapitel im Buch der Naturstoffarbeiten in Tharandt und später in Dresden waren Untersuchungen zur natürlichen Photosynthese und zur Carboxylierung organischer Substrate.

Es begann bereits 1958 mit einer Publikation über "Die Photolyse des Wassers, die photosynthetischen Zentren in der Pflanzenzelle und die CO₂-Reduktion in vitro".^[23] Hier wurden die Bedingungen für die Photolyse des Wassers und für die Energieübertragung in von uns angestrebten Modellversuchen erörtert. Aus dem lamellaren Aufbau der zur Photosynthese fähigen Zentren in der Pflanzenzelle, der Pigmentanordnung und aus neuen Überlegungen zum Mechanismus der Energieübertragung ergab sich, daß die möglichst dicht gepackten und gerichteten Pigmente nicht nur das sichtbare Licht absorbieren, sondern auch fluoreszieren müssen.

Dann folgte eine Studie über die CO₂-Absorption bei stickstoff- und schwefelfreien organischen Substraten,^[33] wobei sich herausstellte, daß Verbindungen mit aktiven H-Atomen, wie Alkohole und Enole, CO₂ nicht nur physikalisch lösen, sondern auch chemisch zu binden vermögen.

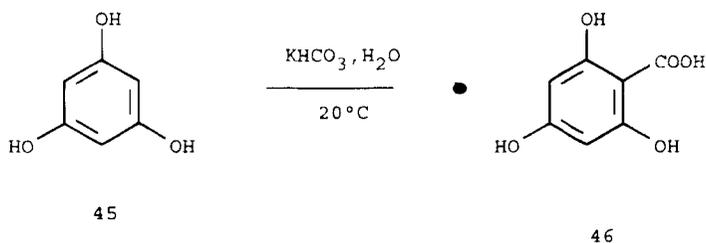
Schließlich erschien von uns 1960 eine vielbeachtete Publikation "Über eine angebliche Photoreduktion von CO₂ in vitro zu Formaldehyd".^[34] Bisher war es nicht gelungen, mit sichtbarem Licht eine Photoreduktion des CO₂ in vitro zu erreichen und mehr als nur Spuren eines Reduktionsproduktes nachzuweisen. Hinweise gab es lediglich von einer Schweizer Arbeitsgruppe, die in den Jahren von 1935 bis 1943 in umfangreichen Experimenten diese Photoreduktion zu Formaldehyd erreicht haben wollte.



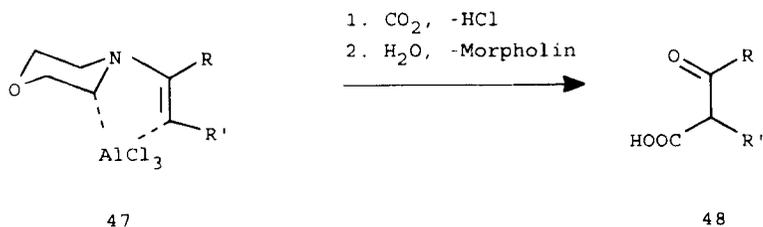
Da deren Versuchsmodell weitgehend mit unseren Modellvorstellungen übereinstimmte, haben wir in einer umfassenden Studie diese Experimente nachvollzogen. Leider hielten die Angaben keiner experimentellen Überprüfung stand, wobei die Fehlinterpretation der Verfasser ihre Ursache in der Analytik hatte.

Auch uns war es trotz abgewandelter Modellexperimente nicht möglich, den Durchbruch zu erzielen und die Photolyse des CO_2 mit sichtbarem Licht zu erreichen. Die Versuche wurden daher nicht weitergeführt.

Die Carboxylierung des Phloroglucins **45** mit CO_2 im wässrig alkalischen Milieu^[48] zu **46** war dann der Beginn einer Reihe von Carboxylierungsversuchen. Diese Carboxylierung konnte bereits unter milden, zellmöglichen Bedingungen bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart von Wasser und Hydrogencarbonaten unabhängig vom Kation erreicht werden. Das ließ vermuten, daß auch in der Natur Polyphenole als CO_2 -Fänger eine gewisse Bedeutung haben.

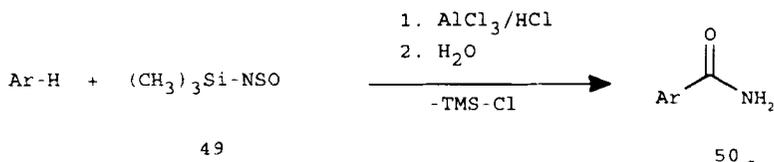


Aus der Carboxylierung von Enaminen **47** mit Kohlendioxid resultierten β -Oxocarbonsäuren **48**,^[286] doch erforderte diese Umsetzung im Gegensatz zur analogen Reaktion mit Enolaten den Zusatz von AlCl_3 .



Für eine übrigens von der Industrie finanzierte Synthese tiefschwarzer Pigmente waren aromatische Säureamide **50** notwendig. Deren Herstellung gelang durch direkte Carbamidierung von Aromaten mit Trimethyl-

silylisocyanat **49**, wie wir am Beispiel des Naphthalins^[289] und unterschiedlich substituierter Benzole^[290] zeigen konnten.



Über unsere Carboxylierungsversuche haben wir aus patentrechtlichen Gründen nur wenig publiziert, konnten aber Teilergebnisse in Vorträgen und Kolloquien diskutieren. Eine Zusammenfassung über Kohlendioxid als Syntheserohstoff ergab sich aus dem intensiven Literaturstudium.^[250] Die umfangreichen experimentellen Vorarbeiten waren Voraussetzungen für eine präparative oder industrielle Verwertung von Kohlendioxid, eine Aufgabe, die gegenwärtig wieder in den Blickpunkt des Interesses gerückt ist.

2.3. Organische Schwefelchemie

In der Arbeitsgruppe konnten schon frühzeitig einige Entwicklungen in der organischen Schwefelchemie mitbestimmt und einige bisher unbekannte Grundtypen von Schwefelheterocyclen, Thiocarbonylverbindungen und Thiocarbonsäure-*O*-estern und Thioxoderivaten erstmalig synthetisiert und charakterisiert werden. So u.a.:

- Thialen (Cyclopenta[*b*]thiopyran)^[41,94]
- Benzothialen (Cyclopenta[*b*][1]benzothiopyran),^[17] Dibenzothialen^[43]
- Indeno[2,1]thiopyran^[94]
- 1,2-Dithiopyron (2*H*-Thiopyran-2-thion)^[42,129] und 1,4-Dithiopyron^[18]
- Thiopyranol[4,3-*b*]indol^[166]
- 2,1-Benzisothiazinon-(3)^[199]
- aliphatische geminale Dithiole^[45] und Thioketone^[47]
- α -Oxodithiocarbonsäureester^[214]
- Thioameisensäure-*O*-ethylester^[62]
- *N*-Sulfinylhydrazone^[228]
- Dioxobernsteinsäurediamid^[232]
- persistente 1,2,3-Dithiazolyl-Radikale^[233]
- Thiotropon^[Patent 29]

- 1,2-Dithiol-3-thion^[79] und 1,2-Dithiol-3-on^[63]
- 1,3-Dithiol-2-thion^[76] und 1,3-Dithiolon-(2)^[76]
- Thiacyclobutanon-(3) (1-Thietan-3-on)^[39]
- Isothionaphthen (Benzo[*c*]thiophen)^[44,51]
- 1-Thio-3-selenol-3-thion und -selon^[85]
- 1,2-Dithiol-3-on^[63]
- Vinylthiocarbonat (1,3-Thioxol-2-on)^[86]

Da die Darstellung der Stammverbindung einer Reihe erfahrungsgemäß Schwierigkeiten bereitet, wurden diese Syntheserfolge beachtet, zumal es sich meist um einfach durchführbare Reaktionen handelte.

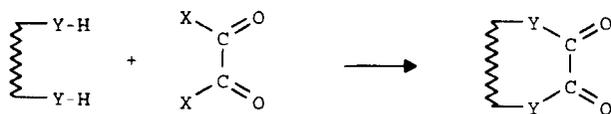
Zudem konnten leistungsfähige, allgemeine und meist einfache Synthesen für Thione, geminale Dithiole, 5-Ring- und 6-Ring-Schwefelheterocyclen, S,N-Heterocyclen, Mono- und Dithiocarbonsäuren und deren Derivate und funktionelle Gruppen mit Schwefel-Stickstoffbindungen entwickelt werden. Einige dieser Synthesen sind in Lehr- und Handbücher eingegangen oder werden häufiger zitiert, so u.a.

- die ‘Milde Thiolierung’ von Methylen- und Methylgruppen mit elementarem Schwefel zu Thionen
- die drucklose Überführung von Carbonylgruppen in geminale Dithiole oder Enthiole
- die gemeinsame Einwirkung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff auf CH-acide Verbindungen oder Enamine zur Synthese von Trithionen, Dithiopyronen, Aminoheterocyclen oder S,N-Heterocyclen
- die einfache Überführung von Orthoameisensäureester in Thioameisensäure-*O*-ester und dessen Umwandlung in Thioformamide
- die Synthese unterschiedlichster Thioketene, *N*-Sulfinylamine, *N*-Thiosulfinylamine und Schwefeldiimide
- Prinzipien der Spontanentschwefelung
- umgepolte Thiocarbonylgruppen
- thiophile Additionen bei Thiocarbonylgruppen
- Valenzisomerie vicinaler Thione zu Heterocyclen

Für die Syntheseplanung und die Interpretation von Reaktivitäten und Spektren konnten wir in Dresden frühzeitig gemeinsam mit Rudolf Zahradník in Prag den Aufbau einer leistungsfähigen und praxisbezogenen quantenchemischen Gruppe realisieren, die bald international bekannt wurde und die auch heute noch durch die Namen Jürgen Fabian und Achim Mehlhorn repräsentiert wird.

Es konnten so der σ -bivalente und der π -bivalente Schwefel eingehend theoretisch interpretiert werden und u.a. auf dieser Grundlage die Beschreibung von Spektren mit erstaunlich hoher Genauigkeit erfolgen.

Von Bedeutung erwies sich der Einsatz von Oxalylchlorid und dessen Äquivalenten als C_2 -Synthesebaustein für Heterocyclen, was meist auf die Einführung der -CO-CO-Gruppe unter Cycloacylierung hinauslief.^[263]



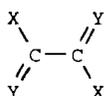
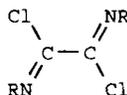
51

X= Cl, Br, OR, SR

Y= CR₂, O, S, NR

Wir synthetisierten so zahlreiche 3-, 4-, 5-, 6- und höhergliedrige Heterocyclen **51** mit einer 1,2-Dicarbonylfunktion im Ring.

Einige der von uns synthetisierten Heterocyclen und Thiooxalsäurederivate erwiesen sich auf dem Gebiete der Antituberkulosemittel und der Fungizide als wirksam und waren wegen ihrer variablen Darstellungsmöglichkeit besonders interessant.

Y=O, S, NR
X=Cl, Br, OR, SR

R=Alkyl, Aryl, OH

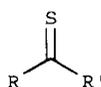
Den Anstoß dazu gab Professor Karel Waissner vom Pharmazeutischen Institut der Karls-Universität Prag in Königgrätz, der sich schon geraume Zeit mit Mitteln gegen die Tuberkulose beschäftigte, aber nur wenig Unterstützung von seinem Ministerium für dieses damals exotisch erscheinende Forschungsvorhaben fand. In dieser für ihn schwierigen Phase entwickelte sich eine fruchtbare Zusammenarbeit zwischen Dresden und Königgrätz, aus der bislang 6 gemeinsame Publikationen über Antituberculotica und antimycobakteriell wirkende Substanzen resultierten.^[274,276,278,280,290,291]

Heute bedarf es für diese Arbeiten wegen der wieder im Kommen befindlichen Tuberkulose keiner Rechtfertigung mehr, da Gegenmittel dringend gesucht werden.

2.3.1. Aliphatische Thione und geminale Dithiole

Anfänglich wurde versucht, sowohl aliphatische Thioketone **52** als auch aliphatische Thioaldehyde **53** zu synthetisieren und deren synthetisches Potential auszuschöpfen. Wegen der extremen Instabilität einfacher Thioaldehyde konzentrierten wir uns aber bald auf Thioketone.^[57,70]

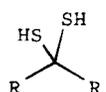
Die mehrfach in der Literatur angegebene Darstellung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ketone erwies sich bei näherer Betrachtung als nicht zutreffend, da als Hauptprodukt geminale Dithiole **54** und keine Thioketone entstanden.^[45,124]



52



53



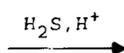
54

Durch unsere Untersuchungen wurden *gem*-Dithiole in einer drucklosen Reaktion leicht zugänglich und konnten auch technisch dargestellt werden. Gegenüber der gerade von der Fa. DuPont publizierten und abgeschützten Hochdruckvariante war dies eine wesentliche Verbesserung. Einladungen und ein längerer Aufenthalt in den USA waren die Folge.

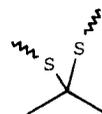
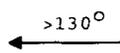
Die Abspaltung von Schwefelwasserstoff zum Thion **52** gelang unter speziellen Bedingungen im Vakuum bei erhöhter Temperatur^[110] und erwies sich als leistungsfähiger als die von uns vorher gefundene^[64] säurekatalysierte Umwandlung der Ketale **55** mit H₂S oder die thermische Spaltung von Addukten **56** der geminalen Dithiole.^[47]



55

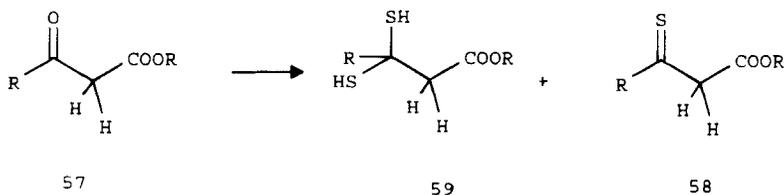


52



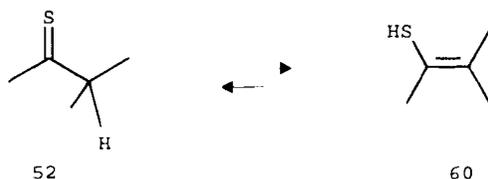
56

Auch die säurekatalysierte Umsetzung von β -Oxocarbonsäureestern **57** mit Schwefelwasserstoff lieferte entgegen Literaturangaben nicht ausschließlich die β -Thioverbindungen **58**, sondern in Abhängigkeit von der Temperatur vorrangig das *gem*-Dithiol **59**.^[124] β -Thiooxocarbonsäureester **58** entstanden erst unterhalb -40°C .



In umfangreichen Untersuchungen konnte das chemische und physikalische Verhalten dieser in der niedermolekularen Reihe extrem unangenehm und intensiv riechenden Stoffklasse studiert werden.^[112,104] Aus heutiger Sicht ist es bemerkenswert, wie die Kollegen der Nachbarinstitute und die Anwohner die trotz aller Vorsichtsmaßnahmen gelegentlich aufgetretenen Geruchsbelästigungen ertragen haben.

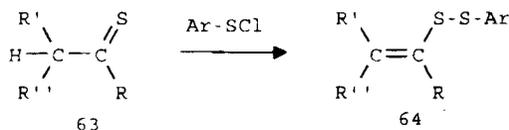
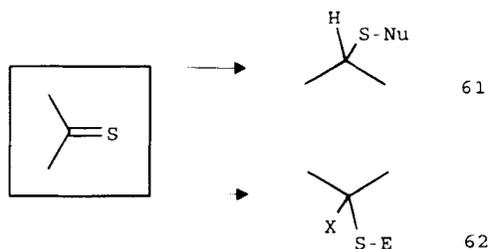
Die meist farbigen Thioketone **52** stehen im Gleichgewicht mit farblosen Enthiolen **60**. Wir konnten die Enthiolisierungstendenz der Thione messen und die strukturellen Voraussetzungen für die Lage des Gleichgewichtes klären.^[112,183]



Gegen nucleophile Agentien verhalten sich Thioketone wie Ketone und geben oft identische Produkte. Eine nachbarständige Methylengruppe hat aber, verglichen mit der benachbarten CH_2 -Gruppe eines Ketons, nur eine begrenzte Reaktivität.

Unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen ist eine thiophile Addition möglich, worauf noch später eingegangen sei. Es resultieren Verbindungen des Typs **61**.

Elektrophile greifen grundsätzlich den Thionoschwefel unter Bildung von **62** an. Die Sulfonylierung eines Thions **63** mit Sulfensäurechloriden zu entsprechenden Entholderivaten **64** sei als Beispiel erwähnt.



$\text{R}', \text{R}'' = \text{H, alkyl, cycloalkyl, aryl}$
 $\text{acyl, COOEt, SO}_2\text{CH}_3$

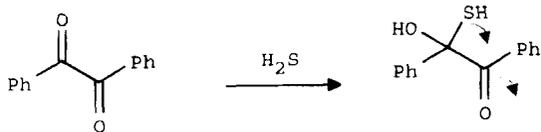
$\text{R} = \text{SR, NHR}$

Die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Selenwasserstoff zu beobachtende Reduktion der Carbonylgruppe zur OH-Gruppierung interessierte uns vor allem beim Benzil **65**, zumal wir hier erstmals bei der spontanen Bildung von Benzoin **66** auf das Prinzip einer Spontanentschwefelung gestoßen waren.^[115,125,127]

Wie sich herausstellte, trat eine Spontanentschwefelung einer SH-Gruppe immer dann ein, wenn eine Positivierung vorausgegangen war.

In der Übersicht^[171] wird dies am Beispiel der Fragmentierung von Thiolen, Thioethern und Thionen deutlich.

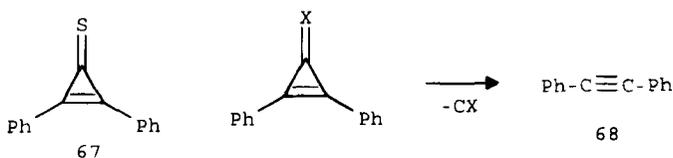
Ein gedankliches Bindeglied für das später intensiver bearbeitete Gebiet der 6π -Pseudoaromaten ergab sich aus der gelungenen Synthese des cyclischen 2π -Systems 1,2-Diphenylcyclopropen-3-thion^[158] **67**. Dessen thermische Fragmentierung führte zu Diphenylethin^[178] **68**.



65



66



67

68

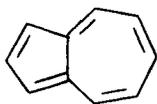
X=O, S, SO₂

2.3.2. Schwefelheterocyclen und Thioamide

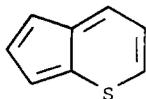
2.3.2.1. S-Haltige Pseudoazulene, -tropone, -tropolone

Ein weiterer Meilenstein für die künftige wissenschaftliche Arbeit war die 1957 unter dem Titel "Pseudo-Azulene, Pseudo-Tropone und Pseudo-Tropolone" in der *Angew. Chemie*^[13] mitgeteilte Konzeption, wonach sich eine aromatische C,C-Doppelbindung ohne wesentliche Änderung vieler Eigenschaften besonders gut durch σ -bivalenten Schwefel ersetzen ließ, also nicht die Ringgröße, sondern das π -System für den "aromatischen Charakter" verantwortlich war. Ebenso wie der 5-Ring Thiophen dem 6-Ring Benzol ähnelt, sollte auch der damals unbekannte und von uns Thialen genannte bicyclische Schwefelheterocyclus **70**, das Cyclopenta[*b*]thiapyran, mit dem Azulen **69** vergleichbar und ein beständiges Quasi-Azulen sein.

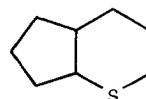
Dieses Postulat hat sich in vielerlei Hinsicht bestätigt und war Leitfaden für zahlreiche spätere Arbeiten auf dem Gebiet der Schwefelheterocyclen



69

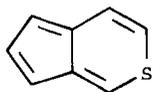


70

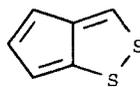


71

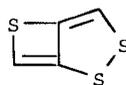
und der Thiocarbonylverbindungen. Das Thialen **70** selbst konnte dann in Tharandt tatsächlich u.a. aus **71** synthetisiert und wie erwartet charakterisiert werden.^[41,94]



72

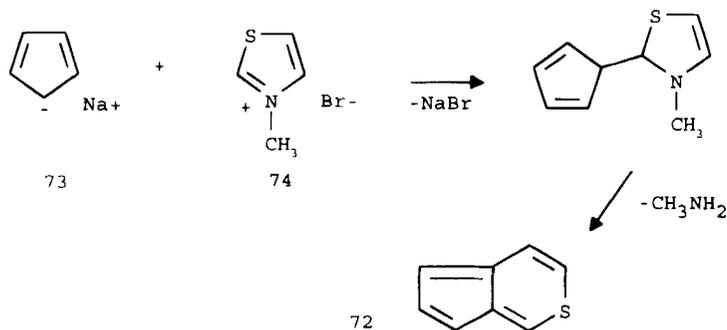


75

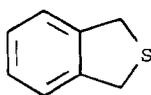


76

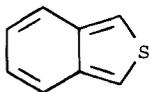
Neben dem Thialen **70** wurde auch der Grundkörper der Isothialen-Reihe, das Cyclopenta[*c*]thiapyran **72**, aus Cyclopentadien und 1,3-Thiazolen synthetisch zugänglich.^[52]



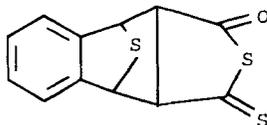
Die Parallele zum Azulen **69** ging formal so weit, daß beim Azulen übliche Synthesepinzipien auf die Darstellung dieser Heterocyclen übertragen werden konnten. Parallel mit den Arbeiten über die Quasi-Azulene **70** und **71** und die mit einbezogenen **75** und **76** liefen Untersuchungen über damit isomere Quasi-Naphthaline und hier insbesondere über das damals unbekannte Isothionaphthen, das Benzo[*c*]thiophen **77**.



79



77

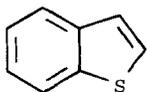


78

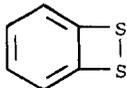
Dessen Synthese gelang aus **79** und erregte Aufsehen.^[44,296] Es roch wie Naphthalin, war aber relativ unbeständig und reagierte glatt in Cycloadditionen, z.B. zu **78**.

Damit war ein weiterer Grundkörper der Schwefelheterocyclen synthetisiert.

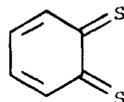
Der vom Thionaphthen **80** abgeleitete 4-Ring-Heterocyclus **81** bzw. dessen Valenzisomer **82** waren weitere faszinierende Schwefelverbindungen dieser Art.



80



81



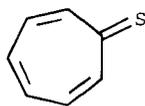
82

Mit diesen Ergebnissen war die Richtung gewiesen für das künftige Arbeitsgebiet, das in der Mitteilungsreihe "Schwefel-Heterocyclen", dann in der Reihe "Schwefelheterocyclen und Vorstufen" und schließlich in den Mitteilungen über "Organische Schwefelverbindungen" seinen Ausdruck fand.

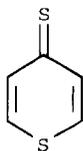
Aber zunächst wurden in den Chemischen Berichten die experimentellen Daten zu speziellen vom Thiotropon **83** abgeleiteten Schwefelheterocyclen, den Pseudo-Troponen^[14] **84** und **85** sowie **86** und **87** und den Pseudo-Tropolonen^[15] **88** und **89**, beschrieben, die unsere Konzeption stützten.

Bemerkenswert war die thermische Synthese des α -Dithiopyrons^[18] **85** durch direkte Schwefelung von Thiacyclohexan **90** mit elementarem Schwefel, wobei das 1-Thian-2-thion **85** aus der Reaktionsmischung in roten Kristallen heraussublimierte.

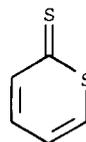
Es folgten Synthesen der Pseudo-Azulene 2,3-Benzooxalen (Benzo[b]pyran) **91** und 2,3-Benzothialen (Benzo[b]thiopyran)^[17] **92** und



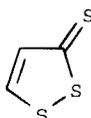
83



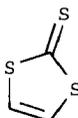
84



85



86



87

Synthesen von Thiapentalan (Cyclopentano[*b*]thiolan) **93**, Hexahydrothialen (Cyclopentano[*b*]thian) **94** und Octahydrothiazulen (Cyclopentano[*b*]thiepan)^[20] **95**.

2.3.2.2. Dithiolthione und Dithioliumsalze

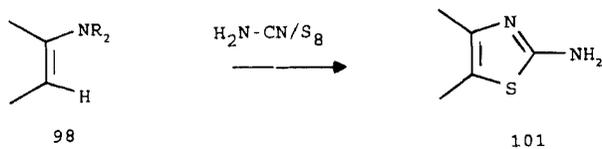
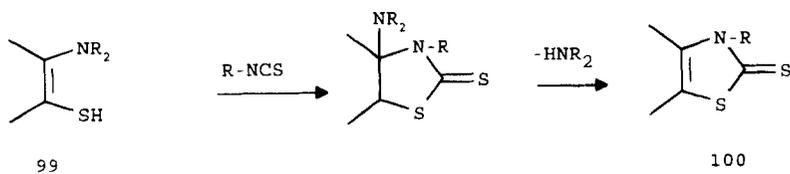
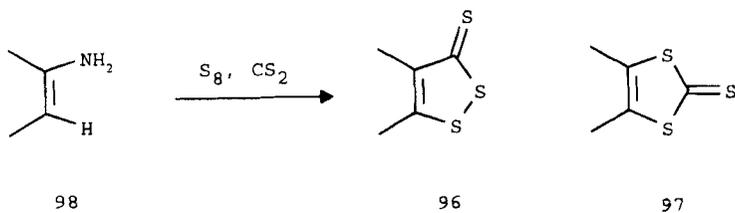
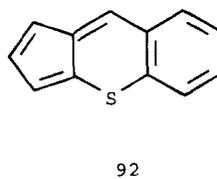
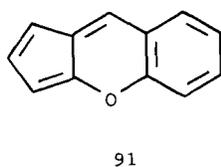
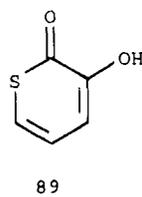
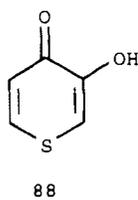
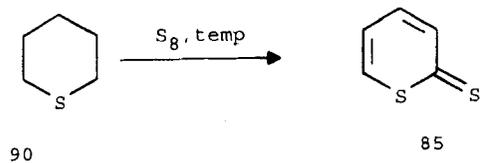
2.3.2.2.1. Einwirkung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff oder Isothiocyanat auf Enamine

Mitte der 60er Jahre suchten wir nach einer einfachen Synthese für heterocyclische 5-Ringe mit einer Thionofunktion am Ring, vor allem für 1,2- und 1,3-Dithiolthione **96** bzw. **97**. Diese hatten sich bei unterschiedlichen Anwendungstests als wirksam erwiesen.

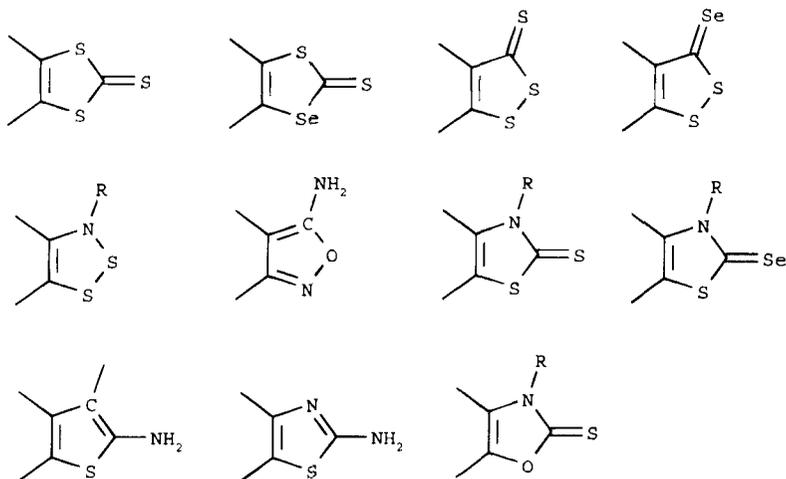
In der gemeinsamen Einwirkung von elementarem Schwefel und Schwefelkohlenstoff auf ein geeignetes C₂-System, meist ein Enamin **98**, fanden wir ein universelles, schon bei Raumtemperatur ablaufendes Syntheseprinzip^[54,74,121] für **96** und **97**, das sich bis heute vielfach bewährt hat.

Je nach Reaktionsbedingungen und der zeitlichen Abfolge entstanden 1,2- oder 1,3-Dithiolthione.

Auch andere reaktive Gruppen können das Thiolierungsprodukt **99** abfangen und Heterocyclen bilden. So resultierten mit Isothiocyanat 1,3-Thiazol-2-thione^[103] **100**, mit Cyanamid 2-Amino-1,3-thiazole^[73,174] **101**.

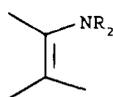


In der folgenden Formelreihe sind die von uns synthetisierten 5-Ringheterocyclen und das Syntheseprinzip, angedeutet durch die punktierte Linie, aufgeführt.

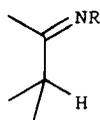


Damit waren die hochreaktiven Enamine **98** und Ketimine **102** selbst in den Blickpunkt unseres Interesses gerückt, zumal zudem Beziehungen zu der nachfolgend zu besprechenden Willgerodt-Kindler-Reaktion vermutet wurden.

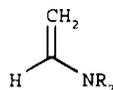
Bei der Darstellung neuer Vertreter gelang uns nicht nur die Synthese der bis dahin schwer zugänglichen^[150] Grundkörper einfacher Aldehyd-Enamine^[144,145,150] wie **103**, sondern auch die Umlagerung der Enamine des Acetophenons **104** in C-substituierte Ketimine **105**.^[146]



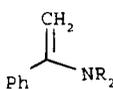
98



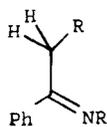
102



103

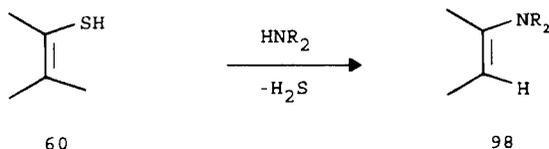


104



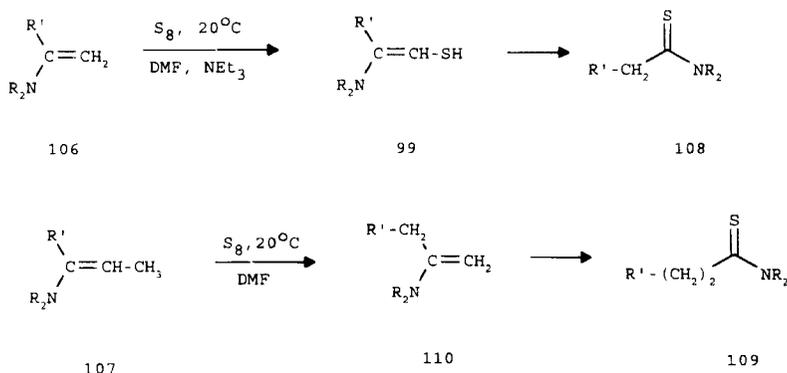
105

Zudem war es präparativ möglich, Enthiole **60** mit sekundären Aminen in Enamine **98** umzuwandeln.^[157]



2.3.2.2.2. Thiolierung von Enaminen mit elementarem Schwefel; Thioamide und die Willgerodt-Kindler-Reaktion

Da sich die von Enaminen **98** und Schwefel/Schwefelkohlenstoff ausgehenden Heterocyclensynthesen als sensitiv bezüglich der Reaktionsbedingungen erwiesen, untersuchten wir die Reaktion eines Enamins des Typs **106** bzw. **107** mit Schwefel auch in Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff.



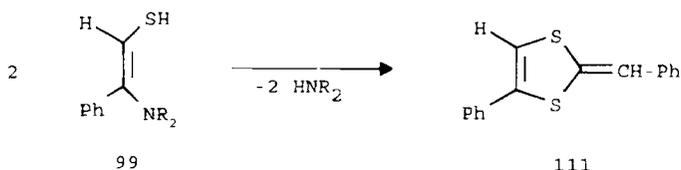
Wie auch beim ersten Schritt der gemeinsamen Einwirkung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff auf ein Enamin erfolgte auch bei Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff die Thiolierung am C-Atom in β -Position. In diesem Falle vermag sich aber das primäre Thiolierungsprodukt, z.B. **99**, mit hoher Ausbeute bereits bei Raumtemperatur zum Thioamid **108** bzw. **109** zu stabilisieren.^[87] Dies war ein Schlüssel zur Willgerodt-Kindler-Reaktion, die aber für die Ausbildung des Enamins zunächst höhere Temperaturen erfordert.

Bei der Willgerodt-Kindler-Reaktion werden auch Arylketone mit längeren aliphatischen Ketten in die endständigen Thioamide umgewandelt.

Auch dafür fanden wir eine Erklärung, da Enamine mit mittelständiger Doppelbindung, z.B. **107**, schwefelkatalysiert bereits bei 20 °C zu endständigen Enaminen **110** isomerisieren^[142] und dann irreversibel zum Thioamid **109** thioliert werden.

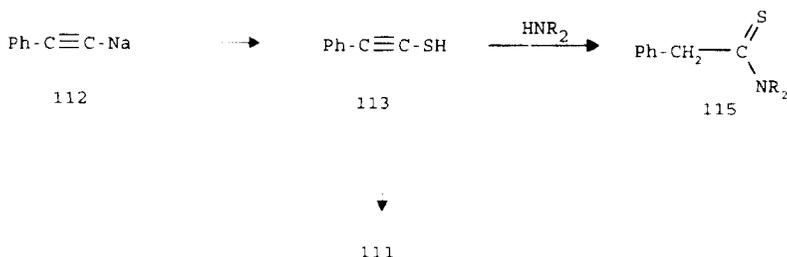
Zur Umsetzung analoger Ketimine mit Schwefel vgl.^[109]

Das Thiolierungsprodukt der Enamine **99** vermag sich bei etwas erhöhter Temperatur auch selbst zu stabilisieren, wobei stabile Dithiafulvene **111** entstehen.^[121]



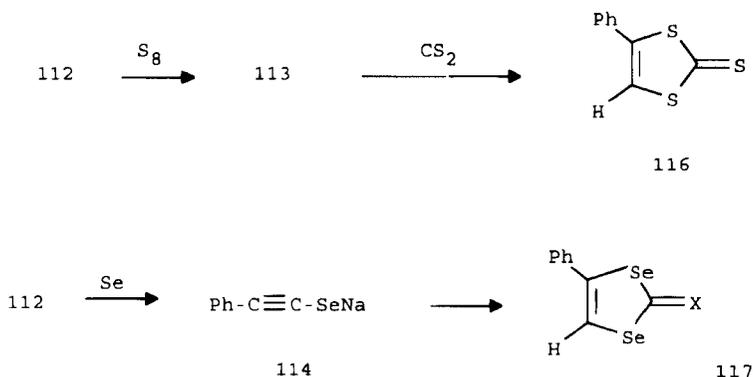
2.3.2.2.3. Reaktion von Schwefel und Schwefelkohlenstoff mit Acetylenen

Ebenso wie Enamine **98** und Ketimine **102** ließen sich auch Acetylide **112** mit Schwefel thiolieren,^[130] wobei die Alkynylmercaptane **113** bzw. **118** entstanden. Dithiafulvene **111** oder, in Gegenwart sekundärer Amine, Thioamide **115** waren die Folgeprodukte.

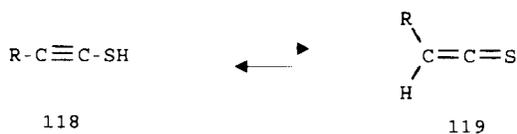


Bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff entstanden wiederum die schon bekannten 1,3-Dithiol-2-thione **97**.^[76,80,130]

Bei der Umsetzung von Natriumphenylacetylid **112** mit Selen und Heterocumulenen resultierten die entsprechenden Seleno-Verbindungen **114** und **117**.^[177]

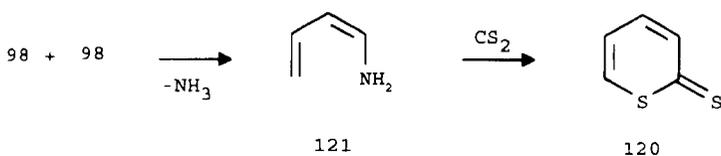


Die aus der Umsetzung der Acetylide mit Schwefel entstandenen Alkynylmercaptane **113** bzw. **118** sind mit Thioketenen **119** tautomer, was sich für Synthesepfanungen in dieser Reihe als bedeutsam erwies. Wir haben darüber zusammenfassend berichtet.^[192]

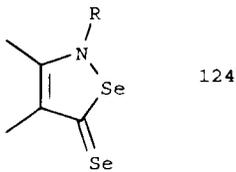
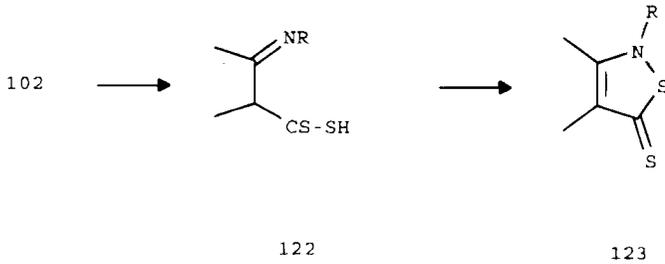


2.3.2.3. Reaktion von Enaminen und Ketiminen mit Schwefelkohlenstoff

Setzt man dem Enamin **98** nur Schwefelkohlenstoff und keinen Schwefel zu, entstehen α -Dithiopyrone **120**.^[98,129] Diese Reaktion erfolgt über die Dienamine **121**, die auch direkt eingesetzt werden können. Überschüssiger Schwefelkohlenstoff wirkt als Aminfänger.

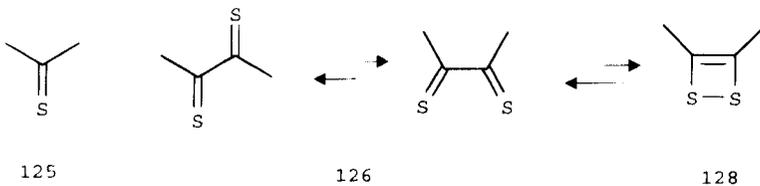


Auch Ketimine **102** setzten sich mit Schwefelkohlenstoff um, wobei allerdings über die Dithiocarboxylierungsstufe **122** Isothiazolinthione-5 (1,2-Thiazol-5-thione) des Typs **123** entstanden.^[109] 1,2-Thiazolselone-5 **124** resultierten analog aus der Umsetzung mit Selenkohlenstoff.^[182]



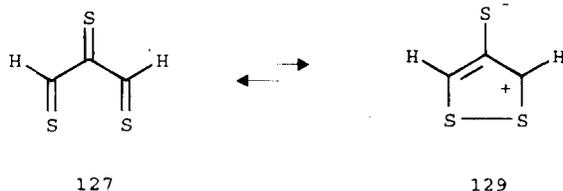
2.3.2.4. Vicinale Thione und Valenzisomerie

1985 interessierten Möglichkeiten und Grenzen der Quantenchemie bei organischen Schwefelverbindungen,^[254] insbesondere bei einfachen und mehrfachen Thiocarbonylverbindungen wie Thioformaldehyd **125**, Dithioglyoxal **126** und Thioesoxaldithioaldehyd **127**. Diese wurden mit Hilfe einfacher Methoden, aber auch anhand von ab-initio-Berechnungen, theoretisch untersucht.



Wie sich experimentell auch von uns bestätigen ließ, erwies sich das 1,2-Dithiet **128** als Valenzisomeres des (*Z*)-Ethandithials **126**.

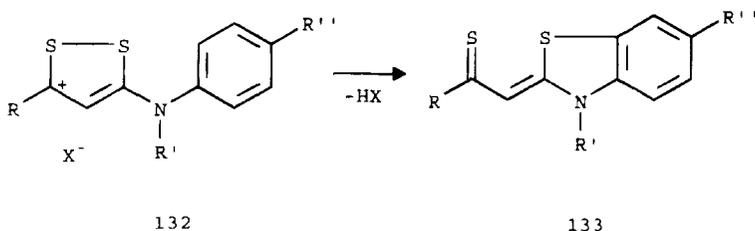
Thiomesoxaldithioaldehyd (1,2,3-Trithioxopropan) **127** war mit dem mesoionischen 1,2-Dithiolylium-4-thiolat **129** valenzisomer.^[244]



Ähnliches konnte bei der Stabilisierung der 1,2,3,4-Tetrathiocarbonylverbindung **130** zum Heterocyclus **131** beobachtet werden.

Die Erkenntnisse zur Valenzisomerie der präparativ über eine milde Thiolierung leicht zugänglichen vicinalen Thione erwiesen sich als nützlich für die Synthese höher kondensierter spezieller S-Heterocyclen, insbesondere für die Darstellung schwefelumrahmter Polyacetylene.

Eine neue Synthese für vinyloge Benzthiazolinthione **133** resultierte aus der thermischen Ringspaltung von 3-Amino-1,2-dithiolumsalzen^[191] **132**.

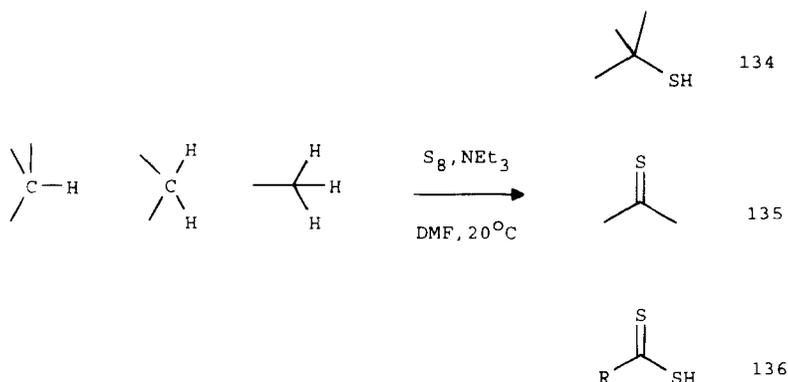


2.3.3. Thiocarbonsäurederivate

2.3.3.1. Dithiocarbonsäurederivate aus methylenaktiven Chlormethylverbindungen und Schwefel oder speziellen Thiolierungsreagenzien

Die Oxidation von aktivierten Methyl-, Methylen- oder Methingruppen zur Mercapto- (**134**), Thiono- (**135**) oder Dithiocarbonsäure-Stufe **136** mit elementarem Schwefel war lange Schwerpunkt unserer Arbeiten und in unserem Arbeitskreis vor allem mit den Namen H. Viola (‘Milde Thiolierung’) und W. Thiel (Heterocyclen über Thiolierungsreaktionen) verbunden.

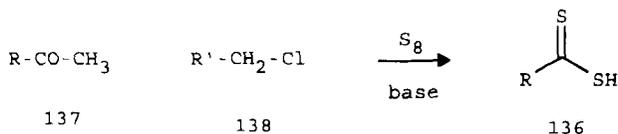
Wir konnten in den letzten Jahren diese oxidative Funktionalisierung mit Schwefel durch Einsatz spezieller Hilfsbasen und dipolar-aprotischer Lösungsmittel methodisch immer weiter verbessern, Raumtemperatur- und Tieftemperaturvarianten ausarbeiten und zahlreiche neue Anwendungsgebiete erschließen.



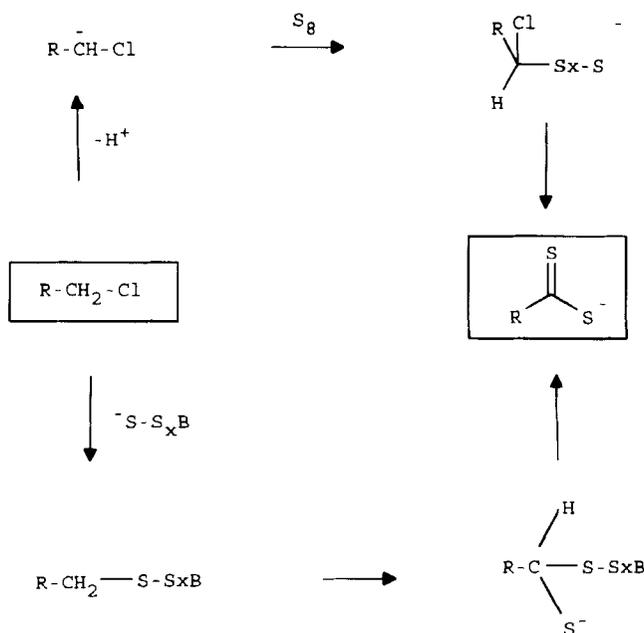
Für diese komplexe Oxidation mit Schwefel gibt es keinen einheitlichen Mechanismus. Dieser ist vielmehr abhängig vom zu oxidierenden Substrat und von der Temperatur.^[267]

Als gesichert gilt, daß unter milden Bedingungen nur CH-acide Substrate **137** mit Schwefel oxidierbar sind und die Steigerung der CH-Acidität eine Verringerung der Reaktionstemperatur ermöglicht.

In der Reihe der Chlormethylverbindungen **138** kommt zur CH-Acidität die nucleophile Substituierbarkeit des Halogenids durch das in der Mischung vorhandene Polysulfid bzw. Thiolat hinzu.

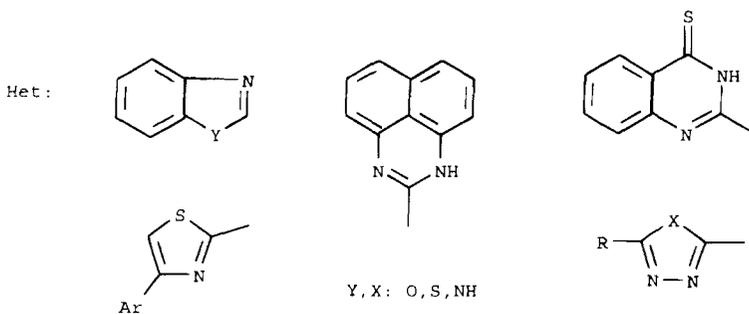
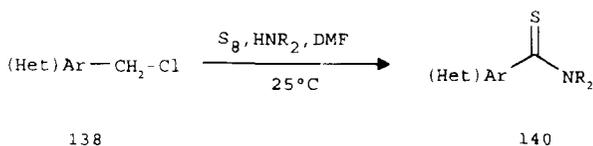
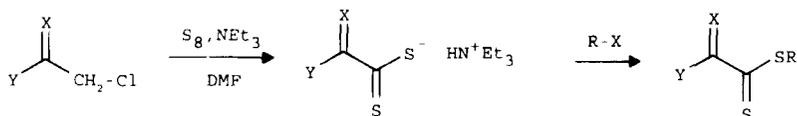
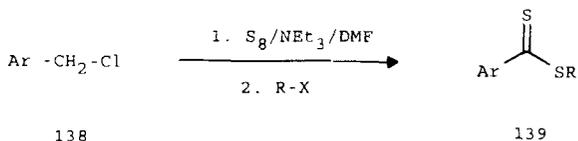


Bei der basenkatalysierten Oxidation der Chlormethylverbindungen mit elementarem Schwefel zur Dithiocarbonsäure-Stufe **136** fanden wir zwei Hauptwege, die sich, wie das Formelbild zeigt, im Primärschritt unterscheiden.



Nach dieser Methode sind die unterschiedlichsten aromatischen^[216,270] und heterocyclischen Dithiocarbonsäuren und deren Derivate, wie Dithiocarbonsäureester **139** und Thioamide **140**,^[207,209,216] zugänglich.

Von synthetischem und anwendungsbezogenem Interesse erwies sich die Thiolierung von Chloressigsäurederivaten **141** zu Dithiooxalsäuren **142** und Dithiooxalsäureestern **143**, die so als aktivierte C₂-Bausteine unter milden Bedingungen einfach zugänglich wurden.^[212,247,251]



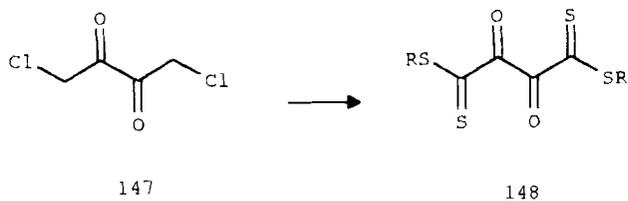
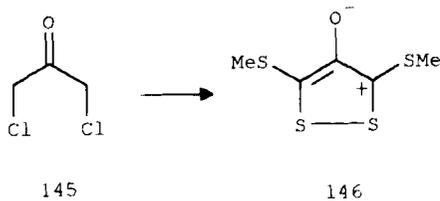
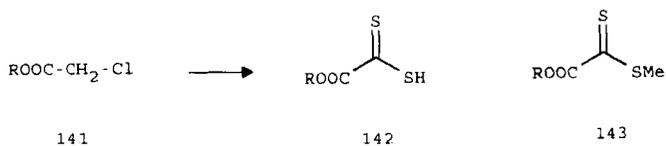
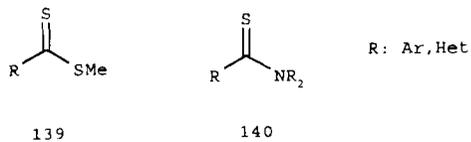
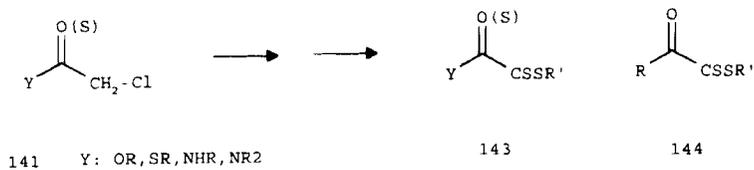
Wir haben das Gebiet der Thiooxalsäuren und der Thio- und Dithiooxalsäurederivate in einer Übersicht zusammengefaßt.^[265]

Die erste Synthese der α -Oxidithiocarbonsäureester **144** war ebenfalls ein Resultat dieser milden Thiolierung.^[214]

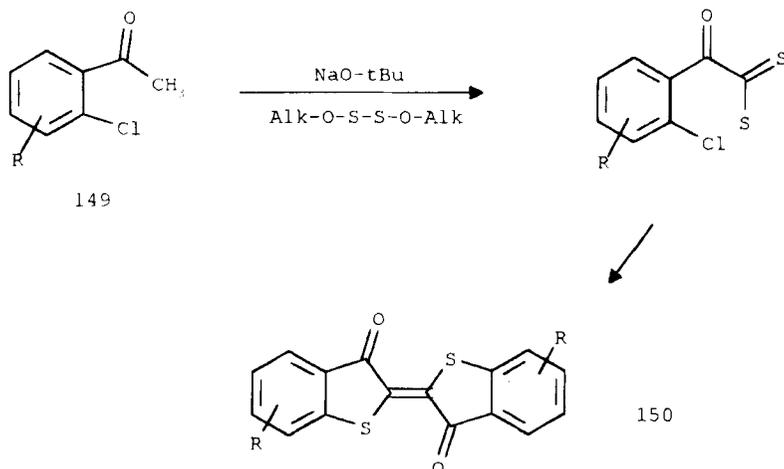
Dichloraceton **145** reagierte über eine Valenzisomerisierung zum mesoionischen Heterocyclus **146**.

Ausgehend vom Dichlordiacetyl **147** konnten wir eine noch bei -40°C mit hoher Ausbeute ablaufende Tieftemperatur-Thiolierung zu **148** erreichen.^[232]

Mit Dialkoxydisulfanen anstelle von Schwefel ließ sich die Temperatur sogar auf -70°C erniedrigen. Dieses Thiolierungsmittel ermöglichte uns



auch eine neue Synthesevariante für Thioindigoide,^[297] wobei Acetophenone, z.B. **149**, direkt zu Thioindigoderivaten **150** umgesetzt wurden.

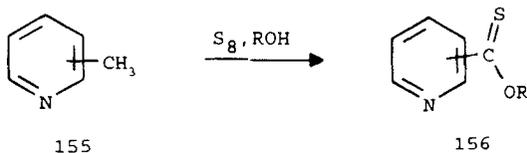
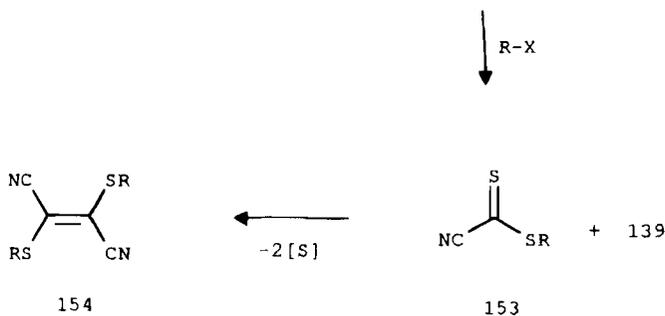
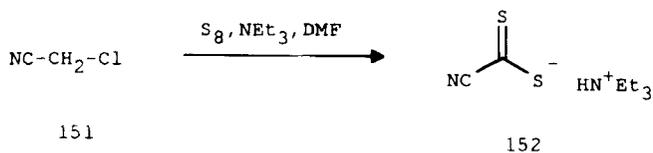


Auch Chloracetonitril **151** war leicht mit Schwefel oxidierbar und gab mit Triethylamin Cyandithioformiat **152** und weiter nach Alkylierung der Dithiosäure den Ester **153**. Anschließende Spontanentschwefelung führte zu (*E,Z*)-Gemischen von 1,2-Dicyan-1,2-di(alkylthio)ethen **154**.

Es war dies eine CS₂- und cyanidfreie Alternativsynthese für dieses technisch wichtige Zwischenprodukt eines Herbizids und zugleich der Beginn einer fruchtbaren Zusammenarbeit mit der SHELL-Forschung in Schwabenheim.

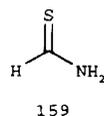
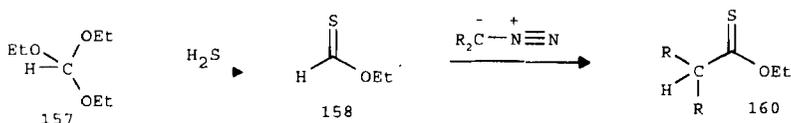
Mit der milden Thiolierung konnte ein neuer, einfacher Weg auch zu komplizierteren Heterocyclen mit aktivierter Dithiocarboxylfunktion gefunden werden, der bis heute Bestand hat, zumal die entsprechenden *O*-Analoge in der Regel nur über Vielstufensynthesen zugänglich sind.

In der Methylpyridinreihe **155** erwies sich auch die direkte thermische Schwefelung in Gegenwart primärer oder sekundärer Amine für die Synthese einiger Pyridinthiocarbonsäureamide und in Gegenwart von Alkoholen für die Darstellung von Pyridinthiocarbonsäure-*O*-estern **156** als nützlich.^[111]



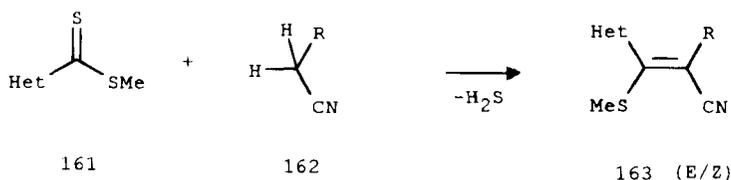
2.3.3.2. Zur Chemie der Thio- und Dithiocarbonsäureester

Der glatt aus Orthoameisensäureester **157** und Schwefelwasserstoff zugängliche und hochreaktive Thioameisensäure-*O*-ethylester **158** war zugleich Thioaldehyd und Thionoester. Von den zahlreichen Folgereaktionen sei eine einfache Darstellung des Thioformamids **159** mit NH_3 und eine neue Methode zur Kettenverlängerung mit Diazoalkanen zu **160** erwähnt.^[185,197]

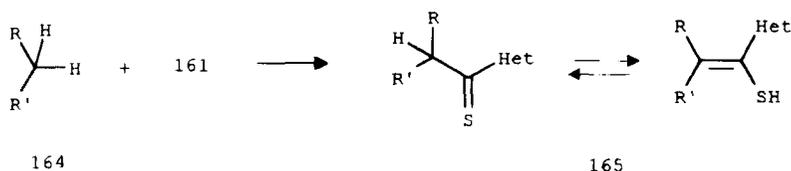


Die beispielsweise über die Thiolierung von Methyl- oder Chlormethylgruppen leicht zugänglichen Dithiocarbonsäureester sind als aktivierte Ester vielseitig einsetzbar, so als C₁- oder CS-Baustein, als Thioacylierungsmittel und Partner bei Cycloadditionen.^[261] Wir haben darüber ausführlich zusammenfassend referiert.^[255a] Einige Beispiele sollen dies erläutern:

So führte die Umsetzung der Dithioester **161** mit CH-aciden Nitrilen **162** zu Produkten **163** der Claisen-Kondensation^[285] und dies einfacher als in der Sauerstoffreihe.



Die Verwendung von Dithioestern als Thioacylierungsmittel^[181,275,259,281] wurde vielfach erfolgreich praktiziert, so mit den C-aciden **164** zu den Enthiolen **165**.

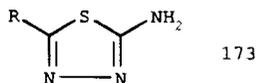
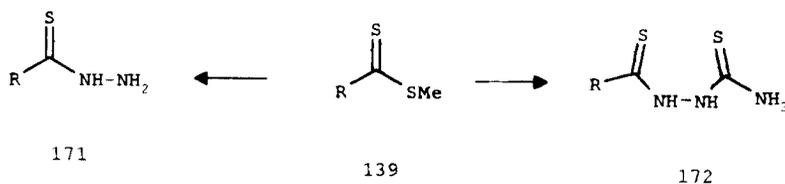
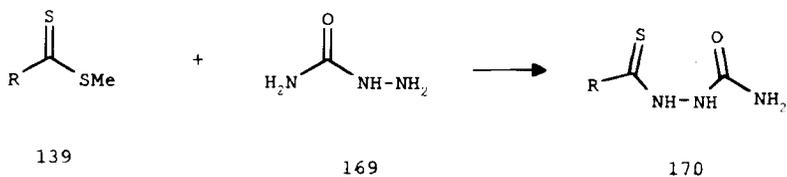
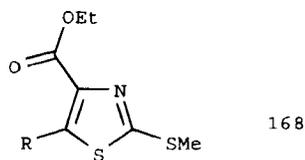
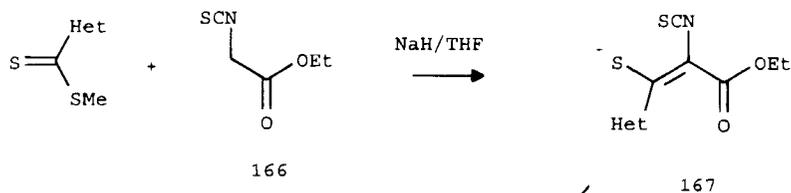


Über die Thioacylierung von Isothiocyanatoessigester **166** zu **167** gelang auch eine neue Synthese von 2-Methylthio-1,3-thiazolen **168**.^[281]

Beispiele mit NH-Verbindungen sind die Thioacylierung von Kohlen-säurehydraziden **169** mit Dithiocarbonsäureestern^[275] zu **170**.

Die Hydrazinolyse^[269] der Dithioester **139** ergab **171** bzw. **172** und deren Cyclisierung 1,3,4-Thiadiazole **173**.

Die "Thioacylierung" von Phosgen führte zu Thiocarbonsäurechloriden.^[190]

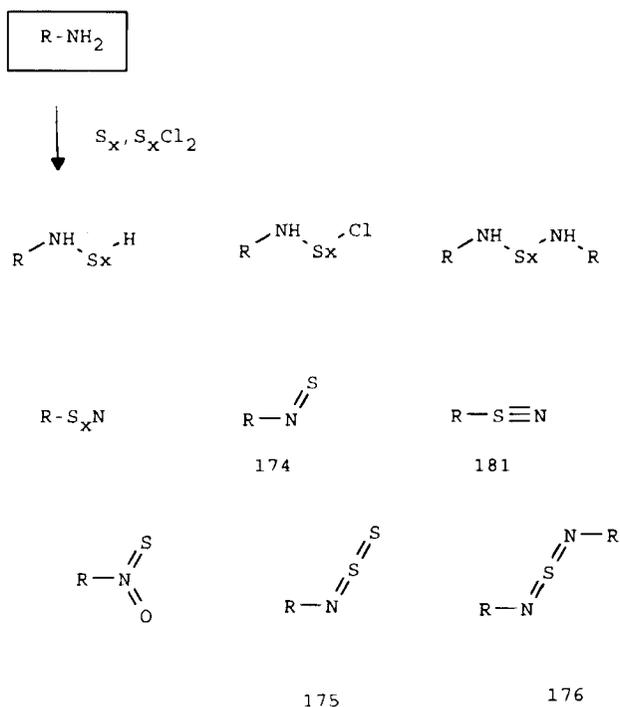


2.3.4. Versuche zur Synthese von Thionitroso-Verbindungen; N-Thio-sulfinylamine, Schwefeldiimide und S,N-Radikale; Thiazylarene

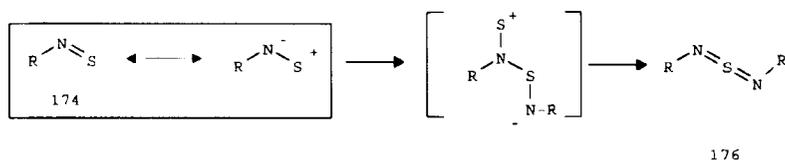
Bei der Suche nach neuartigen chromophoren Systemen sollten neben Verbindungen mit CS-Doppelbindungen solche mit NS-Mehrfachbindungen

besonders aussichtsreich sein. Zudem war es reizvoll, bislang unbekannt funktionelle Gruppen zu synthetisieren und deren Eigenschaften zu studieren.

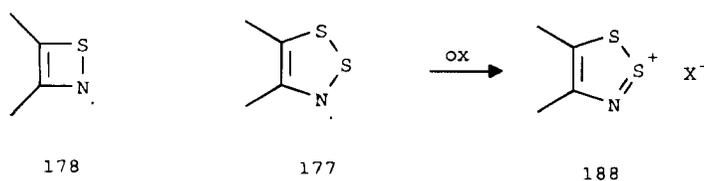
Ebenso wie Thiocarbonylverbindungen durch direkte Schwefelung von Methyl- oder Methylgruppen oder aus Carbonylgruppierungen mit unterschiedlichsten Schwefelungsmitteln zugänglich sind, sollten auch die heteroanalogen Nitrosoverbindungen oder Amine in Thionitrosoverbindungen **174** zu überführen sein.



Es zeigte sich aber,^[219] daß bei allen entsprechenden Versuchen^[258] die gesuchten Thionitrosoverbindungen **174** instabil sind und sich als *N*-Thiosulfinylamine **175**, Schwefeldiimide **176** oder relativ stabile, persistente *N,S*-Radikale^[248] **177** stabilisieren. Auch eine quantenchemische Studie machte dies deutlich.^[239] Danach sollten einfache Thionitrosoverbindungen äußerst instabil sein und zum Triplett-Zustand neigen. Sie sollten zudem planar, polar, leicht polarisierbar und farbig sein.



Die Strukturaufklärung der Radikale **177** erforderte einen erheblichen Arbeitsaufwand und umfangreiche ESR-Untersuchungen.^[233,236,249] Da wir bei der üblichen ESR-Technik nichts über die Anzahl der Schwefelatome im Ring aussagen konnten, vermuteten wir zunächst einen 4-Ring **178**.^[220,225]



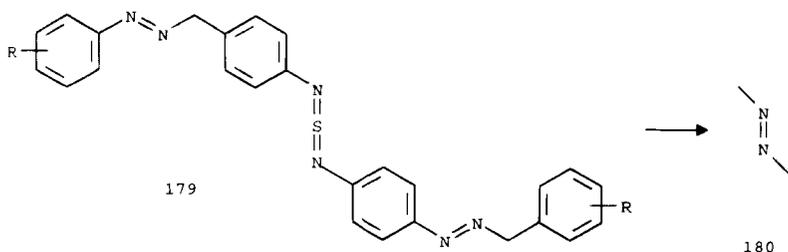
Erst entsprechende Mikrosynthesen mit aus Dubna besorgtem ³³Schwefel-Isotop brachten die Bestätigung für den 5-Ring,^[233,235] also von zwei Schwefelatomen im heterocyclischen Ring (1,2,3-Dithiazolyl) **177**.

In Zusammenarbeit mit Akademieinstituten in Dresden und Bratislava wurde diese neuartige Stoffklasse intensiv ESR-spektroskopisch untersucht und die Substituentenabhängigkeit der Spindichte bestimmt.^[236] Dazu war auch die Entwicklung von Simulationsprogrammen für ESR-Spektren erforderlich.^[249]

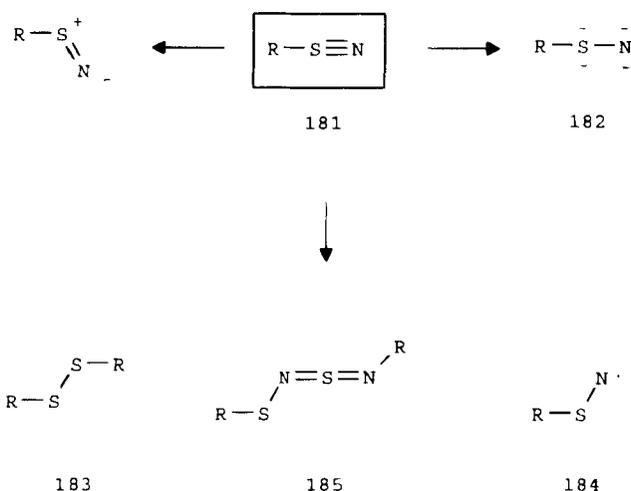
Schwefeldiimide **176**, für die wir eine Reihe neuer Synthesen entwickeln konnten,^[187,205,229] sind bildungsbegünstigt^[229] und stabil, lassen sich aber zu Azoverbindungen entschwefeln, wie wir am Beispiel der Entschwefelung des Schwefeldiimids **179** zur entsprechenden Azoverbindung **180** zeigen konnten. Derartige symmetrische Azoverbindungen haben aber als Farbstoffklasse keine praktische Bedeutung

Eingehend konnten wir das Absorptionsverhalten^[230] und die Elektronenstruktur^[213] des Schwefeldiimid-Chromophors experimentell bestimmen und theoretisch begründen.

Im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, haben wir im Schwefelband über *N*-Thiosulfinylamine **175** und über Schwefeldiimide **176** zusammenfassend berichtet.^[256]



Die zu der Thionitrosogruppe **174** isomere und ebenfalls bislang in definierter Form unbekannte Thiazyl-Gruppierung **181** war nach unseren Untersuchungen besser als Sulfonylnitren-Gruppierung **182** formulierbar.^[259]

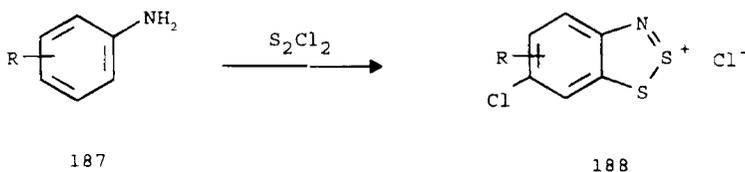


Damit wurde auch die beobachtete Stabilisierung intermediär entstandener Thiazylverbindungen **181** bzw. **182** zu Disulfiden **183**, Thioaminylnitren **184** und speziellen Schwefeldiimiden **185** verständlich.

2.3.5. Benzodithiazoliumsalze und Mechanismus der Herz-Reaktion

Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 **186** auf primäre aromatische Amine **187** entstanden neben $R-N=S=S$ **175** bzw. $R-N=S=N-R$ **176** auch Dithiazoliumsalze **188** (sogenannten Herz-Produkte), die bei geeigneter

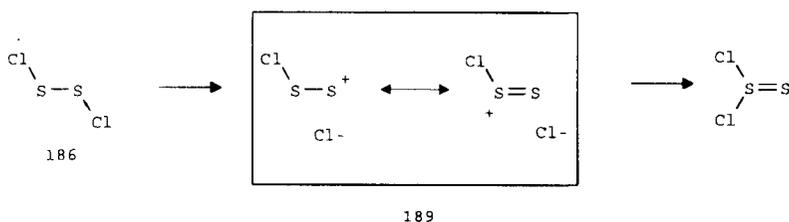
Reaktionsführung auch Hauptprodukt sein konnten. Wir haben darüber ausführlich berichtet.^[237]



Die Herz-Produkte **188** interessierten vor allem als verkappte SN-Doppelbindungssysteme, zumal sie auch einige technisch interessante Folgereaktionen ergaben und zu neuartigen farbigen Systemen führten.

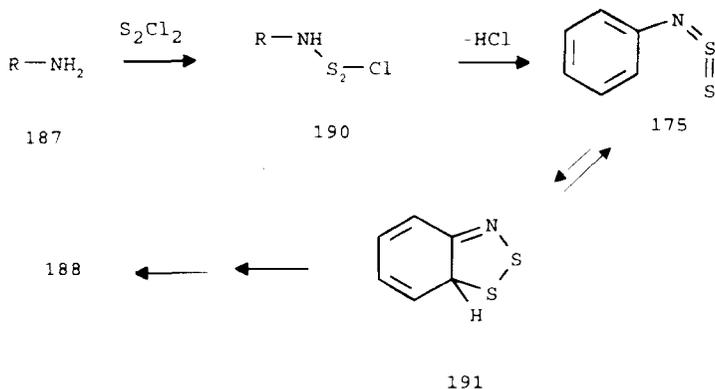
Ausgehend von der Herz-Reaktion und über die 1,2,3-Dithiazoliumsalze **188** kamen wir übrigens auch auf das Gebiet der persistenten 1,2,3-Dithiazolylyle **177**, die aus **188** durch Reduktion entstanden waren.^[233,238]

Im Rahmen dieser Untersuchungen beschäftigten wir uns nochmals eingehender mit dem umstrittenen Mechanismus der Herz-Reaktion und fanden im speziellen Verhalten des Dichlordisulfans **186** den Schlüssel für das Verständnis dieser Reaktion.



Dieses chemische Chamäleon ist in der Lage, sowohl Protonen zu entreißen, als auch als Hydridfänger und damit als Oxidations- bzw. als Dehydriermittel zu wirken. Cl-S-S-Cl kann sich zudem so verhalten, als ob S=SCl₂ vorhanden wäre, was über das gemeinsame S-Kation **189** zu erklären ist.

Der Beginn der Reaktion ist eine Acylierung der NH-Gruppierung des Amins **187** zu **190**, gefolgt von einer Eliminierung von HCl unter Bildung des N-Thiosulfinylamins **175**. Dieses steht im Gleichgewicht mit dem Cyclyus **191**, der durch vorhandenes S₂Cl₂ zum Kation **188** oxidiert und chloriert wird.

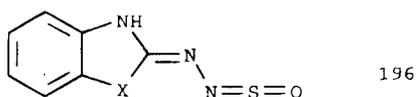
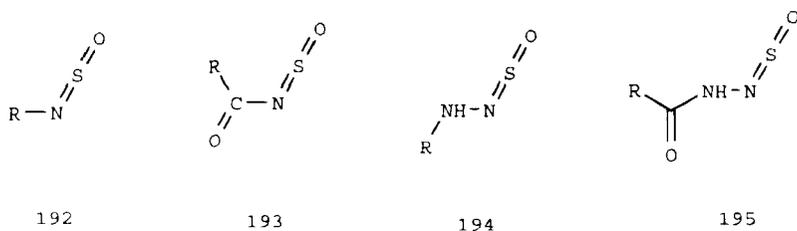


N-Thiosulfinylamine **175** erwiesen sich demnach als Zwischenläufer der Herz-Reaktion.

2.3.6. *N*-Sulfinylamine und *N*-Sulfonylamine

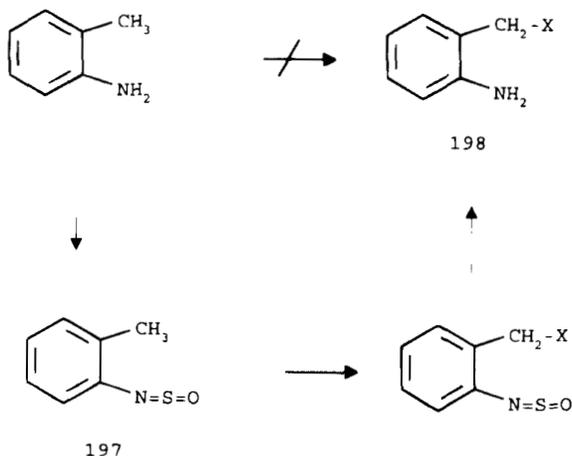
Bei der Suche nach reaktiven N,S-Doppelbindungssystemen waren wir schon frühzeitig auf *N*-Sulfinylamine **192** gestoßen. Mit dieser lange bekannten Stoffklasse sahen wir neue Möglichkeiten für den Schutz von Aminogruppen und für Umpolungsreaktionen. Zudem wollten wir das chromophore Verhalten dieser Stoffklasse untersuchen.^[243]

Zunächst konnten wir *N*-Sulfinylamine **192**, -amide **193**, -hydrazine **194** und -hydrazide **195** präparativ einfach aus den entsprechenden Aminofunktionen zugänglich machen, u.a. auch erstmalig *N*-Sulfinylhydrazone **196**.^[228]



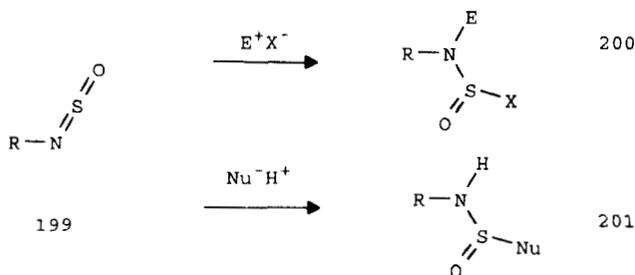
Aminogruppen konnten über das *N*-Sulfinylamin (z.B. **197**) reversibel geschützt und damit unerwünschten Folgereaktionen entzogen werden.^[234]

Das Formelbild zeigt als Beispiel die indirekte Synthese des Chlormethylaminobenzols **198**, das auf direktem Wege nicht zugänglich war.

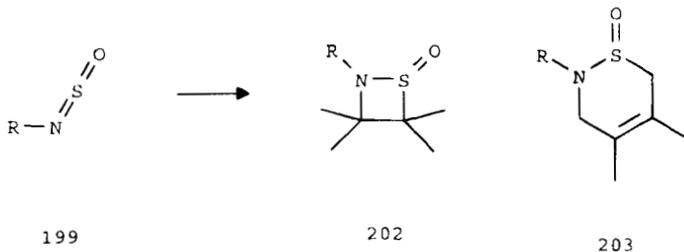


Die Umwandlung einer Donor-NH₂-Gruppe in eine Akzeptor-NSO-Gruppierung war gleichbedeutend mit einer Umpolung benachbarter, konjugierter Reste, doch haben wir darüber bislang nur vereinzelt publiziert.^[243]

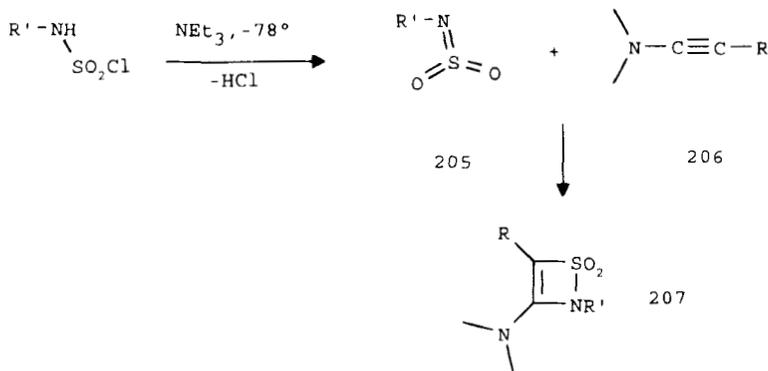
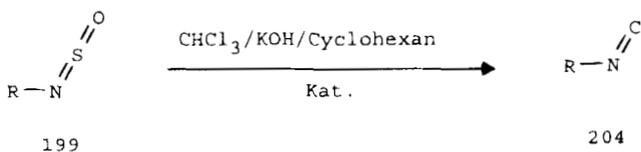
N-Sulfinylverbindungen **199** reagieren mit Elektrophilen am Stickstoff zu **200** und mit Nucleophilen am Schwefel zu Verbindungen des Typs **201**.



Auch En-Reaktionen und Cycloadditionen verlaufen an der ylidähnlichen SN- und nicht an der SO-Bindung, wobei Addukte des Typs **202** bzw. **203** entstehen.

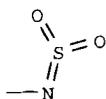


Eine neue leistungsfähige Synthese für Isocyanide **204** fanden wir bei der Umsetzung der *N*-Sulfinylamine **199** statt der Amine mit Chloroform und festem Alkali in Gegenwart eines Kronenethers.^[211]

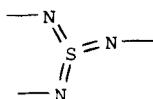


Die aus der Umsetzung von Aminen und Sulfurylchlorid in Gegenwart einer Hilfsbase *in situ* resultierenden *N*-Sulfonylamine **205** reagierten ebenfalls glatt in Cycloadditionsreaktionen, so mit Inaminen **206** zu 1,2-Thiazet-1,1-dioxiden **207**.^[298]

Im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, sind von uns die *N*-Sulfinylverbindungen **199**, Schwefeldioxidimide **208** und -trioxide **209** zusammenfassend behandelt.^[256]



208



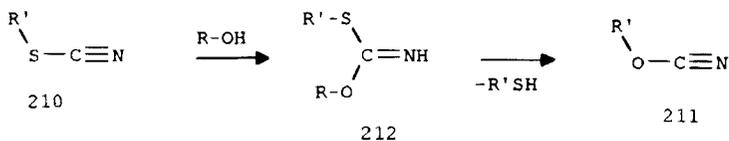
209

Ar (SR)_x

213

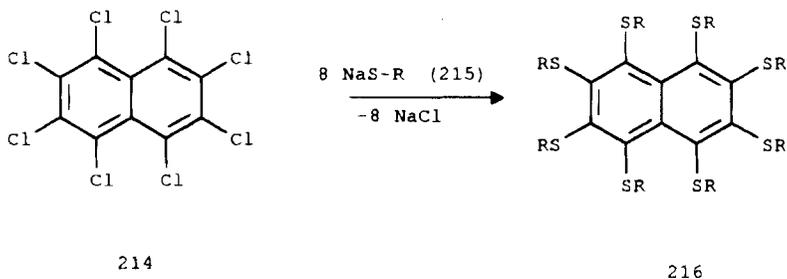
2.3.7. Thiocyanate, Sulfensäurederivate und Poly(thioalkyl)arene

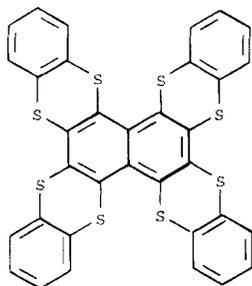
Die Beschäftigung mit Thiocyanaten **210** führte gleich zu Beginn zu einer vielbeachteten Synthese organischer Cyansäureester^[153] **211** da diese Stoffklasse bis dahin, also bis 1967, nahezu unbekannt war. Die Darstellung gelang durch Thiolabspaltung aus Iminothiocarbonaten **212**, die einfach aus Thiocyanaten **210** und Alkoholen zugänglich waren.



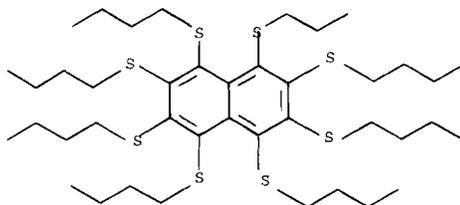
Die von uns ursprünglich mit dem Ziele der Komplexbildung hergestellten Poly(alkylthio)arene **213** erwiesen sich in Routinetests als überraschend gute Donorkomponenten in CT-Komplexen. Einfache Synthesemethoden waren daher von besonderem Interesse.

Es gelang uns zunächst, unter milden Bedingungen und in glatter Reaktion Octachlornaphthalin **214** in einer Stufe mit Natriumorganothiolaten **215** in Octa(organylthio)naphthaline **216** zu überführen^[284] und auch kompliziertere Donoren für Charge-Transfer-Komplexe, z.B. **217** oder **218** und Dimere des Typs **223** zu synthetisieren und zu nutzen.^[291]



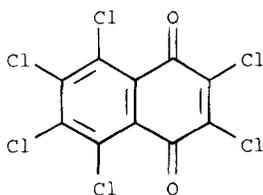


217

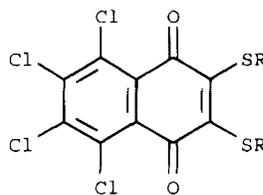


218

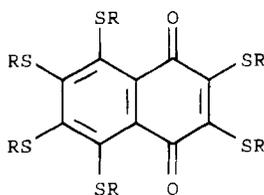
Auf der Suche nach neuartigen Redox-Systemen übertrugen wir diese erfolgreich ablaufenden Substitutionen auf das halogenierte Naphthochinon **219**, was sich sofort als erfolgreich und auch anwendungstechnisch als bedeutsam erwies.^[294,299]



219



220

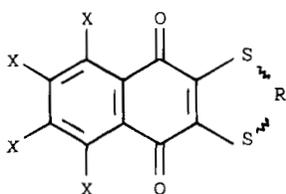


221

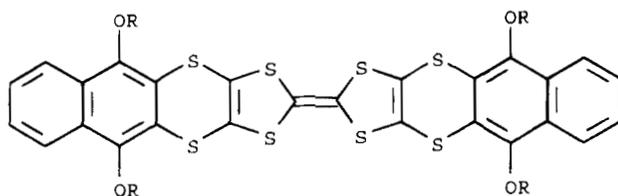
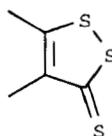
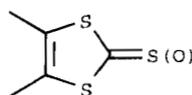
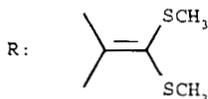
Das chlorierte Naphthochinon **219** konnte durch Oxidation von Octachloronaphthalin **214** fast quantitativ erhalten werden.

Die entstandenen orangen bis roten Organylthionaphthochinone **220**, **221** oder **222** liegen als chinoide Systeme und nicht als Hydrochinone vor.

Die Synthese einfacher aromatischer Mercaptane **225** oder mehrfach mit SH-Gruppen substituierter Aromaten erwies sich schwieriger als erwartet. Letztlich konzentrierten wir uns auf die Reduktion aromatischer Sulfochloride **224** mit Hilfe der Phosphor-Iod-Methode und konnten Anwendungsbreite und Grenzen dieses ziemlich drastischen in siedendem Eisessig ablaufenden Verfahrens ermitteln^[169,173] und zahlreiche für die weiteren Arbeiten erforderliche Thiophenole und Dimercaptane darstellen.^[154]



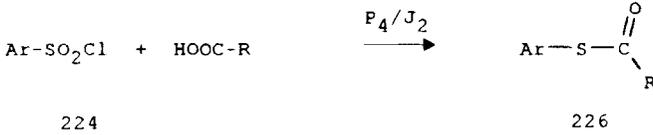
222 (X = H, Cl)



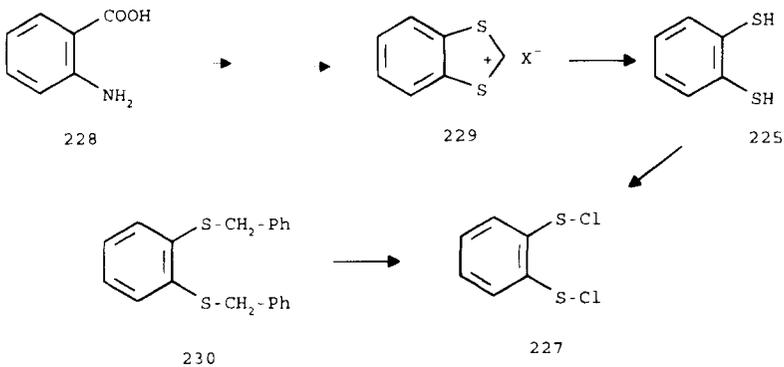
223

Aus dieser speziellen Reduktion ergab sich auch ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Thiocarbonsäure-S-estern **226** aus Carbon-säuren und aromatischen Sulfochloriden **224**.^[155]

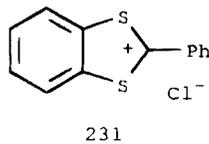
Benzen-1,2-disulfensäurechlorid **227** wurde zu einer Schlüsselverbindung für die Synthese von SN-Heterocyclen im Zusammenhang mit der



Entwicklung neuer organischer leitfähiger Materialien. Ausgehend von Anthranilsäure **228** konnten wir durch chlorierende Spaltung des daraus leicht zugänglichen Benzo-1,2-dithiolans **229** das gesuchte Sulfensäurechlorid **227** auch im Kilogramm-Maßstab herstellen.^[262]



Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung des Benzen-1,2-disulfensäurechlorids **227** sollte sich aus der Chlorolyse von 1,2-Bis(alkylthio)benzolen **230** ergeben, doch waren die Ausbeuten gering. Hauptprodukt der Reaktion war vielmehr 2-Phenylbenzo-1,3-dithioliumchlorid **231**, wobei die Alkylreste als Alkylchloride abgespalten wurden.^[283]



2.3.8. Schwefeldioxid als Syntheserohstoff

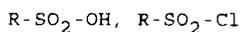
Faszinierend war der Gedanke einer direkten synthetischen Verwertung von Schwefeldioxid auch in der organischen Chemie. Eine

Experimental- und Literaturstudie^[272] machte deutlich, daß Schwefeldioxid aufgrund seiner Reaktivität tatsächlich ein geeigneter Synthesebaustein sein könnte.

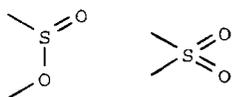
Prinzipiell sind durch Umsetzungen mit Schwefeldioxid Sulfinsäuren **232**, Sulfonsäuren und Sulfochloride **233** und Schwefelheterocyclen **234** erhältlich, wobei Radikalreaktionen (Sulfochlorierung, Copolymerisationen) sowie Reaktionen des SO_2 mit Nucleophilen, wie O-, S-, N- und C-Basen sowie Metallorganyle zu **235**, **236**, **237** und **238** besonders interessierten.



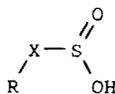
232



233



234



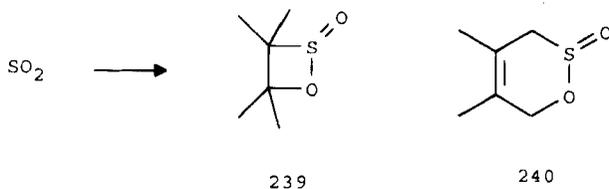
235 X=O

236 X=S

237 X=NH

238 X-R =Alk, Ar, Het

Bei den Cyclisierungsreaktionen zur Synthese S-haltiger Heterocyclen dominierten cheletrope Reaktionen (Sulfolenbildung **239**) und Cycloadditionen (Bildung von Sultinen **240**).



239

240

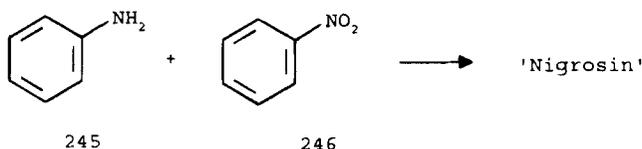
Beispiel des Trithiazylchlorids **244**.^[264,282] Einzelheiten zur Chemie dieser Systeme finden sich im Abschnitt "Arbeiten zur Schwefelchemie".

Die Suche nach neuartigen chromophoren Gruppen mit S,N-Doppelbindungen führte in das Reich der bis dahin unbekannt organischen Thionitrosoverbindungen und erweiterte unsere Kenntnisse über Schwefeldiimide und *N*-Thiosulfinylamine.

Schwefelhalogenide und Amine reagierten zu neuen persistenten Radikalen und führten zu einem besseren Verständnis der Herz-Reaktion. Auch darauf wurde bei den Schwefelarbeiten näher eingegangen. Hier sei lediglich auf die zusammenfassende Darlegung in^[219] verwiesen.

In diesem Zusammenhang fanden auch thermographische Aufzeichnungs- und Vervielfältigungsverfahren unser Interesse, da sich einige der von uns synthetisierten S,N-Verbindungen als intensiv thermochrom erwiesen.^[210]

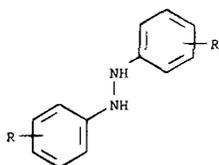
In einer diffizilen präparativen dünnschichtchromatographischen Studie gelang es, das bei der sauer katalysierten Oxidation von Anilin **245** mit Nitrobenzol **246** entstandene und 'Nigrosin' genannte komplizierte Farbstoffgemisch zu trennen und strukturell weitgehend aufzuklären.^[218]



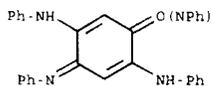
Neben einfachen Anilinabkömmlingen fanden wir u.a. Dehydrodimere des Anilins, z.B. **247**, anilinsubstituierte *p*-Benzochinone **248**, anilinsubstituierte *N*-Phenylazine **249** und Tetraazapentacene des Typs **250**.

Darüber hinaus war es möglich, den Mechanismus und den Reaktionsablauf dieser lange bekannten und technisch genutzten Nigrosin-Reaktion anhand des zeitlichen Auftretens der Zwischenprodukte verlässlich zu interpretieren.^[218]

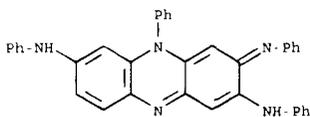
Es folgten experimentelle und theoretische Untersuchungen über die chromophoren Eigenschaften organischer farbiger Verbindungen und organischer Farbstoffe. Aus Modellberechnungen zur Photostabilität und Photoreaktivität und aus den parallel laufenden Ausbleichuntersuchungen konnten Abbauvorgänge und die Tautomerieverhältnisse bei Arylazonaphtholen (Hydrazino-Azo-Tautomerie), z.B. bei **251** bzw. **252**, geklärt werden.^[208,215,221,224] Dies vertiefte vor allem unsere Kenntnisse



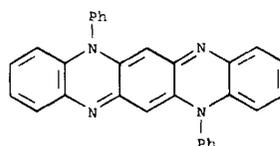
247



246

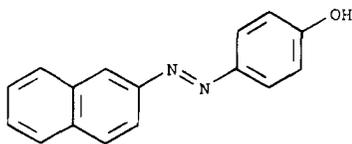


249

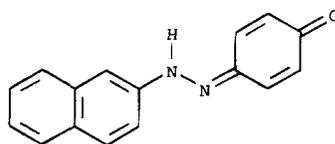


250

über den Azogruppen-Chromophor und den Polymethinzustand, was sich bei der Entwicklung neuer Farbstoffe als nützlich erwies.



251

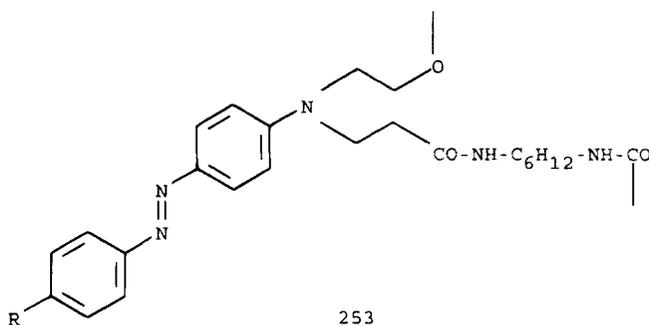


252

Bei systematischen Untersuchungen über den Ausbleichmechanismus von Farbstoffen konnten neue Zwischenprodukte isoliert werden, wobei sich der schon früher postulierte oxidative Mechanismus dieses Ausbleichvorganges erhärten ließ.

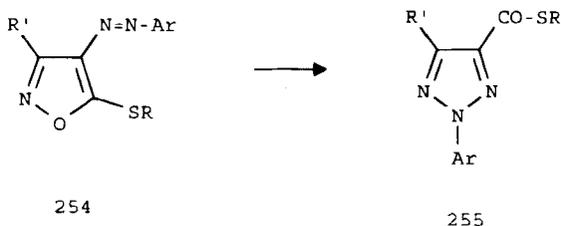
Untersuchungen zur Lichtstabilität von polymeren Azofarbstoffen **253** hatten praktisches Interesse, konnten aber die Erwartungen nicht erfüllen, da sich deren Synthese als zu aufwendig erwies.^[287,288]

Systematisch wurden quantenchemische Reaktivitäts-^[105] und Redox-Studien^[108] sowie UV-Vis-Absorptionsmessungen und Fluoreszenzmessungen durchgeführt und die Spektren quantenchemisch (u.a. PPP-Näherung, MO-LCAO-, CNDO-Berechnung) erfolgreich interpretiert.^[105,107,132,193,201,202]



Zum Auffinden extrem langwellig absorbierender chromophorer Strukturen konnte ein einfaches theoretisches Modell ausgearbeitet werden, das brauchbare Vorhersagen und eine neuartige Klassifizierung ermöglichte.

Die Umlagerung von Arylazooxazolen **254** in Triazoloverbindungen **255** war von allgemeinerem Interesse.^[226]



2.5. Patentabsicherung

Ab etwa 1964 interessierte sich im wachsenden Maße die chemische Industrie für unsere Arbeiten. Aus der Zusammenarbeit resultierten erhebliche finanzielle und materielle Mittel für die Arbeitsgruppe und bis zum Jahre 1991 etwa 150 unterschiedlichste Wirtschaftspatente sowie 22 Auslandspatente.

Die Patente umfaßten neuartige oder verbesserte Herstellungsverfahren u.a. für Kondensationsprodukte des Formaldehyds, für geminale Dithiole, Thiocarbonylverbindungen, Thiocarbonsäurederivate, Schwefelheterocyclen, Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen, Zwischenprodukte

für Farbstoffe und Pigmente, Farbstoffe selbst, Fotohilfsmittel, Korrosionssinhibitoren, Komplexbildner, Kopier- und Aufzeichnungsmaterialien und Verbindungen mit S,N-Mehrfachbindungen.

3. LITERATUR

3.1. Publikationen (R. Mayer als Autor oder Mitautor)

- [1] W. Treibs und R. Mayer, Malonester-Synthesen mit α -Brom-adipinsäureestern, *Chem. Ber.* **85**, 612 (1952).
- [2] W. Treibs und R. Mayer, α -Carboxy- und α',α' -Dicarboxy-adipinsäuren, *Chem. Ber.* **85**, 615 (1952).
- [3] R. Mayer und W. Treibs, Die Einwirkung von Magnesium, Aluminium und Eisen auf halogenierte Säuren, *Chem. Ber.* **87**, 349 (1954).
- [4] W. Treibs, R. Mayer und M. Madejski, Einige Derivate des Cyclopentanoncarbonsäure-esters, *Chem. Ber.* **87**, 356 (1954).
- [5] H. Piffko, W. Treibs und R. Mayer, Azulensynthesen durch Ringerweiterung peralkylierter Hydrindene, *Liebigs Ann. Chem.* **598**, 41 (1956).
- [6] W. Treibs und Mitarb., und R. Mayer, Neuere Untersuchungen über Azulene und Azulenbildner, *Pharmazie* **11**, 95 (1956).
- [7] R. Mayer, Über Dampfphasenspaltung von Propylen und Butylen mit dem Ziele der Benzolgewinnung, *Chem. Techn.* **6**, 70 (1954).
- [8] R. Mayer, Aldehydkondensation an Cyclopentanon, *Chem. Ber.* **88**, 1853 (1955).
- [9] R. Mayer, Zur Decarbonylierung der Oxalsäureester, *Chem. Ber.* **88**, 1859 (1955).
- [10] R. Mayer und E. Alder, Cyclopentanonester-Kondensation mit Dihalogeniden, zugleich I. Mitteil. über Bromalkyl-cyclopentanone, *Chem. Ber.* **88**, 1866 (1955).
- [11] R. Mayer, Zur Selbstkondensation des Cyclopentanons, *Chem. Ber.* **89**, 1443 (1956).
- [12] R. Mayer, Der Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester und seine präparative Bedeutung, *Angew. Chem.* **68**, 169 (1956).
R. Mayer (ergänzt durch P. Barthel), *Der CPE und seine präparative Bedeutung*, in *Neuere Methoden der präparativen organischen*

Chemie, Herausgeb. W. Foerst, Verlag Chemie, Weinheim, 1960, Band II, S. 69.

R. Mayer, *Ethyl-2-cyclopentanone-carboxylate and its Importance in Synthesis*, in *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, Academic Press, New York/London 1963, Vol. II, S. 101.

- [13] R. Mayer, Pseudoazulene, Pseudo-Tropone und Pseudo-Tropolone, *Angew. Chem.* **69**, 481 (1957).
- [14] R. Mayer, Pseudotropone vom Typ der α - und γ -Pyrone, Thia- und Thiathiopyrone und entsprechender Benzoderivate, *Chem. Ber.* **90**, 2362 (1957).
- [15] R. Mayer, Pseudotropolone vom Typ des Hydroxy- γ -pyrons, Hydroxy- α -pyrons und der Hydroxy-thiapyrone, *Chem. Ber.* **90**, 2369 (1957).
- [16] R. Mayer, Über das Vorkommen von Astacin im Neonfisch, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **307**, 154 (1957).
- [17] R. Mayer und U. Weise, Über die Synthese der Pseudoazulene Benzo-oxalen und Benzo-thialen, *Naturwiss.* **45**, 312 (1958).
- [18] R. Mayer, Thia- γ -pyron, *Chem. Techn.* **10**, 418 (1958).
- [19] R. Mayer und H.-J. Schubert, Über die Einwirkung von Alkali auf Brommethyl- und Bromäthyl-Cyclopentanon, Cyclopropan-cyclopentanon-2-spiran, *Chem. Ber.* **91**, 768 (1958).
- [20] R. Mayer und I. Liebster, Synthesen von Thia-dehydropentalen, Hexahydrothialen und Octahydro-thiaazulen, *Angew. Chem.* **70**, 105 (1958).
- [21] R. Mayer, G. Wenschuh und W. Töpelmann, Neue einfache Synthesen des Cyclobutan-, Cyclopentan- und des Cyclohexan-cyclopentanon-2-spirans, *Chem. Ber.* **91**, 1616 (1958).
- [22] R. Mayer und W. Töpelmann, Eine ergiebige Synthese des Oktahydroazulens, *Chem. Ber.* **91**, 1764 (1958).
- [23] R. Mayer, Die Photolyse des Wassers, die photosynthetischen Zentren in der Pflanzenzelle und die CO₂-Reduktion in vitro, *Wiss. Zeitschr. TH Dresden*, **8**, 1097 (1958/59).
- [24] R. Mayer, Zur thermischen Spaltung der Carotinoide, *Chem. Techn.* **10**, 659 (1958).
- [25] H.-G. Däßler und R. Mayer, Vorkommen von Himbeeraromasstoffen im wäßrigen Extrakt von Blättern des Spitzahorns, *Naturwiss.* **46**, 448 (1959).

- [26] R. Mayer, K.-H. Starosta und W. Steuer, Vorkommen von Longifolen im chinesisches Terpentinöl, *Naturwiss.* **46**, 558 (1959).
- [27] R. Mayer und U. Kubasch, Eine vereinfachte präparative Darstellung der Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester, *J. Prakt. Chem.* [4] **9**, 43 (1959).
- [28] R. Mayer und B. Gebhardt, Aldehyd-Kondensationen am C-Atom 3 des Cyclopentanon-esters, *Chem. Ber.* **93**, 1212 (1960).
- [29] R. Mayer und K.-H. Starosta, Reaktionen von Longifolen, *J. Prakt. Chem.* [4] **11**, 165 (1960).
- [30] R. Mayer und P. Held, Notiz über die Störung des Proazulennachweises mit Bromdampf-Chloroform durch Hydrirendene mit angularer Methylgruppe, *Chem. Ber.* **93**, 2750 (1960).
- [31] R. Mayer und P. Barthel, Über Thio-cyclopentanon-2-carbonsäure-1-ester und einige Derivate, *Chem. Ber.* **93**, 428 (1960).
- [32] R. Mayer und L. Jäschke, Zur Umwandlung von Formaldehyd in Kohlenhydrate, *Liebigs Ann.* **635**, 145 (1960).
- [33] R. Mayer und M. Hoffmann, Über die Kohlendioxid-Absorption stickstoff- und schwefelfreier organischer Verbindungen, *J. Prakt. Chem.* [4] **11**, 327 (1960).
- [34] R. Mayer und W. Töpelmann, Über eine angebliche Photoreduktion von CO₂ in vitro zu Formaldehyd, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **321**, 1 (1960).
- [35] R. Mayer, H. Bürger und M. Mataushek, Hydrolyse und Clemmensen-Reduktion des Cyclopentanon-2-oxasäureethylester, *J. Prakt. Chem.* [4] **14**, 261 (1961).
- [36] R. Mayer, Über Zusammenhänge in der Monoterpenreihe, *Z. Chem.* **1**, 161 (1961).
- [37] R. Mayer und J. Morgenstern, Zur thermischen Umwandlung von Benzaldehyd in *trans*-Stilben, *Z. Chem.* **1961**, 190.
- [38] R. Mayer und U. Kubasch, Trithione aus 1,3-Dimercapto-propenen, *Angew. Chem.* **73**, 220 (1961).
- [39] R. Mayer und K. Funk, Synthese von Thia-cyclobutanon-(3), *Angew. Chem.* **73**, 578 (1961).
- [40] R. Mayer und K. Runge, Notiz zur Synthese einiger Dihalogen-dialkyl-thioäther und ihre Kondensation mit Cyclopentanon-*o*-carbonsäureäthylester, *J. Prakt. Chem.* [4] **291** (1961).

- [41] R. Mayer, U. Franke, G. Horák, I. Henker und R. Zahradník, Synthese und Eigenschaften des Thialens, *Tetrahedron Lett.* **9**, 289 (1961).
- [42] R. Mayer und P. Fischer, Thia-thio- α -pyron, ein Pseudo-Trithion, *Chem. Ber.* **95**, 1307 (1962).
- [43] R. Mayer und H. Russ, Synthese und Eigenschaften des 1,2,5,6-Dibenzo-thialens, *Chem. Ber.* **95**, 1311 (1962).
- [44] R. Mayer, H. Kleinert, S. Richter und K. Gewalt, Synthese von Isothionaphthen, *Angew. Chem.* **74**, 118 (1962).
- [45] J. Jentzsch, J. Fabian und R. Mayer, Einfache Darstellung geminaler Dithiole und einige Folgereaktionen, *Chem. Ber.* **95**, 1764 (1962).
- [46] J. Jentzsch und R. Mayer, Reaktionen geminaler Dithiole mit Malonsäuredinitril, Alkyliden- und Aryliden-malonsäuredinitrilen, *J. Prakt. Chem.* [4] **18**, 211 (1962).
- [47] R. Mayer und J. Jentzsch, Eine einfache Synthese monomerer Thioketone, *Angew. Chem.* **74**, 292 (1962).
- [48] R. Mayer und A. Mehlhorn, Zur Carboxylierung des Phloroglucins mit CO₂ in wäßrig-alkalischem Milieu, *Z. Chem.* **3**, 390 (1963).
- [49] W. Broy und R. Mayer, Umwandlung der 3-Hydroxy- oder 3-Halogen- α -Pyrone in Furan-2-carbonsäure, *Z. Chem.* **3**, 150 (1963).
- [50] R. Mayer, K. Runge und H. Drechsel, Zur Umwandlung von Formaldehyd in Kohlenhydrate und der gegenwärtige Stand der Arbeiten, *Z. Chem.* **3**, 134 (1963).
- [51] R. Mayer, H. Kleinert, S. Richter und K. Gewalt, Isothionaphthen, *J. Prakt. Chem.* [4] **20**, 244 (1963).
- [52] R. Wagner und R. Mayer, Isothialene (Cyclopenta[c]thiapyrane) aus Cyclopentadien und Thiazolen, *Z. Chem.* **3**, 25 (1963).
- [53] R. Mayer, Mitautor ORGANIKUM, 1. Auflage 1962, 2.–19. Auflage 1963–1995, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- [54] J. Fabian, K. Gewalt und R. Mayer, Synthese von Trithionen durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Enamine, *Angew. Chem.* **75**, 90 (1963).
- [55] K. F. Funk und R. Mayer, Die Umsetzung von Thiacyclobutanon-(3) mit sek. Aminen, ein Beitrag zum Mechanismus der Willgerodt-Kindler-Reaktion, *J. Prakt. Chem.* [4] **21**, 65 (1963).

- [56] J. Franke und R. Mayer, Synthese und Eigenschaften des 5,6-Benzo-thialens (Cyclopenta[*b*][1]benzothiopyran).
- [57] R. Mayer, G. Hiller, M. Nitzschke und J. Jentzsch, Die basenkatalysierte Umsetzung von Ketonen mit Schwefelwasserstoff, *Angew. Chem.* **75**, 1011 (1963); *Internat. Edit.* **2**, 378 (1964).
- [58] R. Mayer, G. Däbritz, G. Ulrich, H. Werner, G. Ulbricht und K. Gewalt, Notiz über Versuche zur Synthese des Thiomaleinsäureanhydrids und Darstellung von Tetrahydrothio-phthalsäureanhydrid, *J. Prakt. Chem.* [4] **21**, 80 (1963).
- [59] R. Mayer und S. Scheithauer, Über die Einwirkung von Schwefel auf Benzylcyanid. Thiobenzoylcyanid und Thiobenzoylchlorid, *J. Prakt. Chem.* [4] **21**, 214 (1963).
- [60] R. Mayer und M. Nitzschke, Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzoin und Benzil, *Chem. Ber.* **96**, 2539 (1963).
- [61] J. Faust und R. Mayer, Das 3-Chlor-1,2-dithiolium-Kation, *Angew. Chem.* **75**, 573 (1963).
- [62] R. Mayer und H. Berthold, Einfache Synthese organischer Thionester, *Z. Chem.* **3**, 310 (1963).
- [63] R. Mayer und J. Faust, Synthese des “Dithions” (1,2-Dithiacyclopentenon-(3)), *Chem. Ber.* **96**, 2702 (1963).
- [64] R. Mayer und H. Berthold, Notiz über eine neue Methode zur Darstellung von Thioketonen, *Chem. Ber.* **96**, 3096 (1963).
- [65] R. Mayer, K. Bochow und W. Zieger, Cyclofenchen aus α -Pinen durch UV-Bestrahlung, *Z. Chem.* **4**, 348 (1964).
- [66] B. Gebhardt und R. Mayer, Eine neue Synthese von Glykolaldehyd, *Z. Chem.* **4**, 189 (1964).
- [67] C. Ringel und R. Mayer, Darstellung und Aminolyse des 1,1,1-Trichloracetylacetons, *J. Prakt. Chem.* [4] **25**, 333 (1964).
- [68] R. Mayer und H. Schmidt, *Anleitung zum Studium der organischen Chemie*, VEB Verlag Technik, Berlin 1964.
K. Schwetlick, H. Schmidt und R. Mayer, *Einige Grundbegriffe der theoretischen organischen Chemie*, VEB Verlag Technik, Berlin 1968.
- [69] R. Mayer und J. Jentzsch, Zur Reaktion der Ketimine des Cyclopentanons und des Cyclohexanons mit Schwefelkohlenstoff. β -Alkylamino-dithiocarbonsäuren und Mercaptopyrazole, *J. Prakt. Chem.* [4] **23**, 83 (1964).

- [70] R. Mayer, J. Morgenstern und J. Fabian, Aliphatische Thioketone, *Angew. Chem.* **76**, 157 (1964).
- [71] R. Mayer und J. Jentzsch, Trithione und Isothiazolinthione-(5) durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Ketimine, *J. Prakt. Chem.* [4] **23**, 113 (1964).
- [72] J. Fabian und R. Mayer, Die Elektronenabsorptionsspektren gesättigter aliphatischer Thioketone, *Spectrochim. Acta* **29**, 299 (1964).
- [73] K. Gewalt, H. Böttcher und R. Mayer, Einfache Synthese von 2-Aminothiazolen, *J. Prakt. Chem.* [4] **23**, 298 (1964).
- [74] R. Mayer, P. Wittig, J. Fabian und R. Heitmüller, Trithione aus Enaminen, Schwefelkohlenstoff und Schwefel, *Chem. Ber.* **97**, 654 (1964).
- [75] R. Mayer, P. Rosmus und J. Fabian, Dünnschichtchromatographische Untersuchungen an Schwefel-Heterocyclen, *J. Chromatog./Amsterdam* **15**, 153 (1964).
- [76] R. Mayer und B. Gebhardt, Präparative Synthese und Folgereaktionen des Isotrithions (1,3-Dithiol-thions-(2)) und Isodithions (1,3-Dithiol-ons-(2)), *Chem. Ber.* **97**, 1298 (1964).
- [77] R. Mayer, E. Hoffmann und J. Faust, Einwirkung von elementarem Schwefel auf Methyl-cyclohexan, Methylcyclohexen und Toluol. Tetramethylen-trithion und Benzotrithion, *J. Prakt. Chem.* [4] **23**, 77 (1964).
- [78] R. Mayer und K. Schäfer, Folgereaktionen des Äthylentrithiocarbonats (1,3-Dithiolan-2-thion) und seiner S-Methyl-carbeniumsalze. Ein Vergleich mit 1,3-Dithiolthion-(2), *J. Prakt. Chem.* [4] **25**, 279 (1964).
- [79] J. Faust und R. Mayer, Präparative Darstellung von Trithion (1,2-Dithia-cyclopententhion-(3)), *J. Prakt. Chem.* [4] **25**, 340 (1964).
- [80] R. Mayer, B. Gebhardt, J. Fabian und A. K. Müller, Synthese der 1,3-Dithiol-2-thione (Isotrithione), *Angew. Chem.* **76**, 143 (1964).
- [81] R. Mayer und H. Hartmann, Reaktionsweise des Trimethylentrithions (4,5-Dihydro-6H-cyclopenta[d]1,2-dithiolthions-(3)) und seiner Salze, *Chem. Ber.* **97**, 1886 (1964).
- [82] R. Mayer und H. Thieme, Zur Oxydation einiger 2-Thiohydantoine, *J. Prakt. Chem.* [4] **27**, 213 (1964).

- [83] S. Bleisch und R. Mayer, Ein neues Verfahren zur präparativen Darstellung der β -Thioketo-carbonsäureester, *Z. Chem.* **4**, 146 (1964).
- [84] E. Fanghänel und R. Mayer, Zur Einwirkung von Basen auf 4,5-Dialkyl-1,3-dithioliumsalze, *Z. Chem.* **4**, 384 (1964).
- [85] R. Mayer und A. K. Müller, 1-Thiol-3-selenol-thion-(2), ein neuer Heterocyclus, *Z. Chem.* **4**, 384 (1964).
- [86] B. Gebhardt und R. Mayer, Die Dehydrierung von Äthylentriothio-carbonat zu 1,3-Dithiol-thion-(2) und die erste Synthese des Vinylen-thiocarbonats, *Z. Chem.* **4**, 385 (1964).
- [87] R. Mayer und J. Wehl, Thioamide aus Enaminen und Schwefel bei Raumtemperatur, *Angew. Chem.* **76**, 861 (1964).
- [88] P. Rosmus und R. Mayer, Dünnschichtchromatographische Trennung der Thiocarbonate, *Z. Chem.* **4**, 426 (1964).
- [89] R. Mayer und H. J. Frey, Produkte der thermischen Spaltung von Sulfensäurederivaten, *Angew. Chem.* **76**, 861 (1964).
- [90] R. Mayer und J. Orgis, Einfache Synthese der Thioformamide, *Z. Chem.* **4**, 457 (1964).
- [91] S. Geyer und R. Mayer, Über die Dünnschichtchromatographie der Monoterpene, *Z. Chem.* **5**, 308 (1965).
- [92] S. Geyer, W. Zieger, S. Helm und R. Mayer, Zur Gaschromatographie der Monoterpene, *Z. Chem.* **5**, 309 (1965).
- [93] M. Coenen, C. Ringel und R. Mayer, Synthesen mit Trichloracetonitril, *J. Prakt. Chem.* [4] **27**, 239 (1965).
- [94] R. Mayer und J. Franke, Eine weitere Synthese von Thialen (Cyclopenta[*b*]thiopyran) und die erste Darstellung des Benzothialens Indeno[2,1]thiopyran, *J. Prakt. Chem.* [4] **30**, 262 (1965).
- [95] R. Mayer und S. Scheithauer, Synthese einiger aromatischer Thiosäurechloride und Benzotrchloride, *Chem. Ber.* **98**, 829 (1964).
- [96] S. Scheithauer und R. Mayer, Die Kinetik der Methanolyse aromatischer Thiosäurechloride, *Chem. Ber.* **98**, 838 (1964).
- [97] J. Faust und R. Mayer, 3-Chlor-1,2-ditholiumsalze, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 150 (1965).
- [98] R. Mayer und J. Wehl, α -Dithiopyrone aus Enaminen und Schwefelkohlenstoff, *Angew. Chem.* **77**, 261 (1965); *Internat. Edit.* **4**, 246 (1965).

- [99] H. Hartmann und R. Mayer, Zur Bildung der 5-Styryl-1,2-dithiol-3-thione, *Z. Chem.* **5**, 151 (1965).
- [100] H. Hartmann und R. Mayer, Dihydro-2(1*H*)-pyrimidinthione durch Kondensation von α -Methylenketonen mit Thioharnstoff oder Ammoniumrhodanid, *J. Prakt. Chem.* [4] **30**, 87 (1966).
- [101] J. Faust und R. Mayer, Das 3-Chlor-1,2-benzisothiazolium-Kation, *Z. Naturforsch.* **20b**, 7 (1965).
- [102] R. Mayer und H. Damme, Zur Einwirkung von Schwefel auf Thiochroman, *Z. Chem.* **5**, 152 (1965).
- [103] H. Hartmann und R. Mayer, 3*H*-Thiazolthione-(2) aus Enaminen, Schwefel und Senfölen, *Z. Chem.* **5**, 152 (1965).
- [104] A. R. Katritzky, R. Mayer, J. Morgenstern und M. J. Sewell, Two Dimers of Cyclohexan-thione, *J. Chem. Soc. (London)* **1965**, 5953.
- [105] J. Fabian, A. Mehlhorn, A. Bormann und R. Mayer, LCAO-Berechnungen an organischen Schwefelverbindungen, *Wiss. Z. TU Dresden* **14**, 285 (1965).
- [106] A. Mehlhorn, J. Fabian und R. Mayer, Quantenchemische Reaktivitätsstudie an vier schwefelhaltigen Heterocyclen, *Z. Chem.* **5**, 23 (1965).
- [107] J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Mayer, Beschreibung des N-V₁-Überganges einiger Schwefelheterocyclen mit der HMO-Methode, *Z. Chem.* **5**, 22 (1965).
- [108] A. Mehlhorn, J. Fabian und R. Mayer, Quantenchemische Untersuchung zum polarographischen Verhalten von Thiocarbonylverbindungen, *Z. Chem.* **5**, 21 (1965).
- [109] R. Mayer, H.-J. Hartmann und J. Jentzsch, Isothiazolinthione-(5), *J. Prakt. Chem.* [4] **31**, 312 (1966).
- [110] R. Mayer und S. Bleisch, Notiz über ein neues Verfahren zur Darstellung monomerer aliphatischer Thioketone, *Chem. Ber.* **99**, 1771 (1966).
- [111] R. Mayer, R. Keck und G.-D. Eilhauer, Notiz über die Herstellung von Pyridinthioncarbonsäureestern durch Oxydation von Alkylpyridinen mit Schwefel in Gegenwart von Alkoholen, *Z. Chem.* **6**, 108 (1966).
- [112] J. Morgenstern und R. Mayer, Zur Chemie des Thiocyclohexanons, *J. Prakt. Chem.* [4], **34** 116 (1966).
- [113] H. Hartmann und R. Mayer, Aminothiophene aus *N,N*-disubstituierten Thioamiden, *Z. Chem.* **6**, 28 (1966).

- [114] R. Mayer und H. Hartmann, Über 3-Methylen-1,2-dithiole, *Z. Chem.* **6**, 412 (1966).
- [115] M. Scheithauer und R. Mayer, Zur Einwirkung von Selenwasserstoff auf Carbonylverbindungen, *Z. Chem.* **6**, 375 (1966).
- [116] J. Fabian und R. Mayer, Infrared Absorption of 3H-1,2-Dithiol-3-thiones (Trithiones), *Chem. Ind.* 1966, 1962.
- [117] R. Mayer, S. Scheithauer und D. Kunz, Clemmensen-Reduktion und Halbstufenpotentiale einiger Thiocarbonsäuren und Abkömmlinge, *Chem. Ber.* **99**, 1392 (1966).
- [118] S. Geyer, W. Zieger und R. Mayer, Säurekatalysierte Umwandlungen in der Monoterpenreihe, *Z. Chem.* **7**, 138 (1966).
- [119] K. Runge und R. Mayer, Kohlenhydrate aus Formaldehyd in Gegenwart tert. Amine, *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 161 (1967).
- [120] K. Schwetlick, K. Unverferth und R. Mayer, Über die Reaktivität von Thiophenen, Furan, Pyrrol und Benzol beim sauer katalysierten elektrophilen Wasserstoffisotopenaustausch, *Z. Chem.* **7**, 58 (1967).
- [121] R. Mayer und K. Gewalt, Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Enamine, Ketimine (Schiffsche Basen) und CH-acide Verbindungen, *Angew. Chem.* **79**, 298 (1967).
- [122] G. Losse, R. Mayer und K. Kuntze, Kinetik der Alkalisplaltung von Thiocarbonsäureestern, *Z. Chem.* **7**, 104 (1967).
- [123] R. Mayer, W. Broy und R. Zahradník, *Monocyclic Sulfur-Containing Pyrones*, *Advances in Heterocyclic Chem.*, Vol. **8**, 219–276 (1967), Academic Press Inc., New York.
- [124] S. Bleisch und R. Mayer, Die säurekatalysierte, drucklose Umsetzung aliphatischer Ketone und β -Oxo-carbonsäureester mit Schwefelwasserstoff, *Chem. Ber.* **100**, 93 (1967).
- [125] M. Scheithauer und R. Mayer, Zur Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf 1,2-Diketone, α -Oxo-carbonsäureester und Carbonsäureanhydride bei Raumtemperatur, *J. Prakt. Chem.* [4] **35**, 41 (1967).
- [126] R. Mayer, H. Hartmann, J. Fabian und A. Mehlhorn, Schwefelhaltige 6- π -Systeme, *Z. Chem.* **7**, 209.
- [127] M. Scheithauer und R. Mayer, Verlauf und Mechanismus der Reduktion von Benzil mit Schwefelwasserstoff, *Chem. Ber.* **100**, 1402 (1967).

- [128] K. Gewald, P. Blauschmidt und R. Mayer, 4-Amino-thiazole, *J. Prakt. Chem.* [4] **35**, 97 (1967).
- [129] R. Mayer, G. Laban und M. Wirth, 2*H*-Thiopyran-thione-(2) (α -Dithiopyrone) aus Enaminen und Schwefelkohlenstoff, *Liebigs Ann. Chem.* **703**, 140 (1967).
- [130] R. Mayer, B. Hunger, R. Prousa und A.K. Müller, Zur Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Phenylacetylen, *J. Prakt. Chem.* [4] **35**, 295 (1967).
- [131] S. Scheithauer und R. Mayer, Synthese und Reaktionen einiger Thiomalonsäure-diethylester und Dithiocarbonsäureester, *Chem. Ber.* **100**, 1413 (1976).
- [132] J. Fabian, H. Viola und R. Mayer, Quantitative Beschreibung der UV-S-Absorptionen einfacher Thiocarbonylverbindungen, *Tetrahedron* **23**, 4323 (1967).
- [133] J. Faust und R. Mayer, Eine neue Darstellungsmethode der 1,2-Dithioliumsalze, *Z. Naturforsch.* **22b**, 70 (1967).
- [134] D. Kunz, S. Scheithauer und R. Mayer, Besonderheiten bei der polarographischen Reduktion des Thiobenzoesäure-*S*-phenylesters und einiger Thiobenzoesäure-*S*-benzylester, *Z. Chem.* **7**, 194 (1967).
- [135] J. Faust und R. Mayer, 1,2-Dithiolan-3-carbonsäure-5-chlorid und Folgeprodukte, *Z. Chem.* **7**, 275 (1967).
- [136] J. Faust, H. Spies und R. Mayer, Das 3-Arylmercapto-1,2-dithiolium-Kation, *Z. Naturforsch.* **22b**, 789 (1967).
- [137] J. Faust, H. Spies und R. Mayer, 1,2-Dithiolthione-(3) (Trithione) aus 3-Chlor-1,2-dithioliumsalzen und schwefelfreien Basen, *Z. Chem.* **7**, 275 (1967).
- [138] R. Mayer, P. Rosmus, M. v. Ardenne, K. Steinfelder und R. Tümmler, Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie und Thion-Thiol-Umlagerung, *Z. Naturforsch.* **22b**, 129 (1967).
- [139] G. Laban und R. Mayer, 2-Chlor-thiopyryliumchloride aus Thio-phosgen und 1,3-Dienen, *Z. Chem.* **7**, 227 (1967).
- [140] J. Faust, H. Spies und R. Mayer, Synthese des 3-Brom-1,2-dithiolium-Kations, *Naturwiss.* **54**, 537 (1967).
- [141] P. Rosmus, D. Kunz und R. Mayer, Zur polarographischen Reduktion der Thioanilid- und Thioanilid-*S*-oxid-Gruppe, *Z. Anal. Chem.* **231**, 360 (1967).
- [142] R. Mayer, *Synthesis and Properties of Thiocarbonyl Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, S219-240.

- [143] P. Rosmus, R. Mayer, K. Herzog und E. Steger, Rotationsisomerie bei Dimethyltrithiocarbonat, *Tetrahedron Lett.* **45**, 4495 (1967).
- [144] G. Laban und R. Mayer, Diäthylaminoäther aus Acetaldehyd und Diäthylamin bei Raumtemperatur, *Z. Chem.* **7**, 12 (1967).
- [145] P. Wittig und R. Mayer, Über das Verhältnis Enamin zu Aminoaldehyd bei der Umsetzung des *n*-Butyraldehyds mit sec. Aminen, *Z. Chem.* **7**, 57 (1967).
- [146] P. Wittig und R. Mayer, Die Umlagerung der Enamine des Acetophenons in C-substituierte Ketimine, *Z. Chem.* **7**, 306 (1967).
- [147] J. Fabian, H. Kröber und R. Mayer, Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Methylvinylsulfid, *Spectrochim. Acta* **24A**, 727 (1968).
- [148] R. Bohnensack, J. Fabian und R. Mayer, Über die Protonierung iso- π -elektronischer Thiotropone, *J. Prakt. Chem.* [4] **37**, 41 (1968).
- [149] W. Dietz und R. Mayer, Über die basenkatalysierte Reaktion substituierter Benzile mit Harnstoff und Thioharnstoff zu Glykolorilen, Hydantoinen und Imidazolinen bzw. Dithioglykolorilen und Thiohydantoinen, *J. Prakt. Chem.* [4] **37**, 78 (1968).
- [150] G. Laban und R. Mayer, Präparative Methoden zur Darstellung *N,N*-disubstituierter 1-Amino-alkene(-1) (Aldehydenamine), *Z. Chem.* **8**, 165 (1968).
- [151] J. Faust, D. Arndt und R. Mayer, 3-Halogen-isooxazoliumsalze, *Z. Chem.* **8**, 19 (1968).
- [152] H. Viola, S. Scheithauer und R. Mayer, Friedel-Crafts-Reaktionen mit Thiosäurechloriden, *Chem. Ber.* **101**, 3517 (1968).
- [153] W.-D. Habicher und R. Mayer, Cyansäureester aus Thiocyanaten, *Angew. Chem.* **80**, 42 (1968).
- [154] J. Morgenstern und R. Mayer, Thiophenole durch Reduktion der Sulfochloride nach Wagner, *Z. Chem.* **8**, 106 (1968).
- [155] J. Morgenstern und R. Mayer, Eine einfache Methode zur Herstellung von Thiocarbonsäure- β -arylestern aus Carbonsäuren und aromatischen Sulfochloriden, *Z. Chem.* **8**, 146 (1968).
- [156] A. Mehlhorn und R. Mayer, Berechnung von Dipolmomenten organischer π -Systeme, *Z. Chem.* **8**, 321 (1968).
- [157] S. Scheithauer, H. Hartmann und R. Mayer, Darstellung substituierter Aminovinylverbindungen durch Umsetzung enthioli-

- sierter Thiocarbonylverbindungen mit Amininen, *Z. Chem.* **8**, 181 (1968).
- [158] G. Laban, J. Fabian und R. Mayer, Darstellung und UV-S-Spektren von Diphenyl-cyclopropenthionen, *Z. Chem.* **8**, 414 (1968).
- [159] W.-D. Habicher und R. Mayer, Dithiokohlensäure-diesterimide aus Thiocyanaten und Thiolen, *Z. Chem.* **8**, 459 (1968).
- [160] J. Faust, G. Geyer und R. Mayer, Zur Chemie des 4,6-Diphenyl-2H-thio-pyranthions-(2), *J. Prakt. Chem.* **311**, 61 (1969).
- [161] R. Mayer, S. Scheithauer, S. Bleisch, D. Kunz, G. Bähr und R. Radeaglia, Zur Problematik der Bestimmung des Enthiolgehaltes einiger Thiocarbonylverbindungen mit Hilfe der Jodtitration, *J. Prakt. Chem.* **311**, 472 (1969).
- [162] J. Fabian, S. Scheithauer und R. Mayer, UV-S-Absorptionen von Aryldithiocarbonsäure-estern, *J. Prakt. Chem.* **311**, 45 (1969).
- [163] R. Radeaglia, S. Scheithauer und R. Mayer, ¹H-NMR-chemische Verschiebung von Thiocarbonsäureäthylestern, *Z. Naturforsch.* **24b**, 283 (1969).
- [164] J. Morgenstern, D. Kunz und R. Mayer, Thiocarbonsäure-S-ester und deren polarographisches Verhalten, *Pharmazie* **24**, 450 (1969).
- [165] K. Herzog, E. Steger, P. Rosmus, S. Scheithauer und R. Mayer, Die IR- und Raman-Spektren des Dithioessigsäuremethyl-esters und des Dimethyltrithiocarbonats, *J. Mol. Struct.* **3**, 339 (1969).
- [166] R. Mayer, R. Wagner und J. Fabian, Synthese und UV-Spektrum von Thiopyranol[4,3-*b*]indol, *Z. Naturforsch.* **24b**, 24 (1969).
- [167] S. Scheithauer und R. Mayer, Synthesen von 2H-Thiopyran-2-thionen und 2H-Thiopyran-2-onen, *Z. Chem.* **9**, 59 (1969).
- [168] D. Kunz, H. Hartmann und R. Mayer, Zur polarographischen Reduktion organischer Disulfide bei konstantem Potential in Gegenwart von Dimethylsulfat, *Z. Chem.* **9**, 60 (1969).
- [169] J. Morgenstern und R. Mayer, Anwendbarkeit und Anwendungsgrenzen der Phosphor-Jod-Methode zur Reduktion von aromatischen Sulfonsäurederivaten und anderen S-organischen Verbindungen, *Z. Chem.* **9**, 182 (1969).
- [170] R. Mayer, E. Schinke, P. Rosmus und S. Scheithauer, Thiocarbonylschwingungen in schwefelorganischen Säurederivaten, *J. Prakt. Chem.* **312**, 767 (1970).

- [171] R. Mayer, Fragmentation of Thiols, Thioester and Thioketones, *Quart. Rep. Sulfur Chem.* **5**, 125 (1970).
- [172] D. Kunz, S. Scheithauer, S. Bleisch und R. Mayer, Elektrochemische Untersuchungen an einigen Thiocarbonylverbindungen, *J. Prakt. Chem.* **312**, 426 (1970).
- [173] J. Morgenstern und R. Mayer, Reduktion mit Hilfe der Phosphor-Jod-Methode in Gegenwart von Carbonsäuren, *Z. Chem.* **10**, 449 (1970).
- [174] K. Gewalt, H. Spies und R. Mayer, Zur Reaktion von Enaminen mit Schwefel und Cyanid, *Z. Chem.* **312**, 776 (1970).
- [175] M. Fischer und R. Mayer, Über die Sparbeizwirkung von Thioäthern im System Eisen/Salzsäure, *Corrosion Sci.* **1971**, 567.
- [176] K. Fabian, H. Hartmann, J. Fabian und R. Mayer, Physikalisch-chemische Eigenschaften von alkylsubstituierten Dithioliumsalzen, *Tetrahedron* **27**, 4705 (1971).
- [177] H. Spies, K. Gewalt und R. Mayer, Zur Reaktion von Natriumphenylacetylid mit Schwefel oder Selen und Heterokumulenen, *J. Prakt. Chem.* **313**, 804 (1971).
- [178] G. Laban und R. Mayer, Zur Fragmentierung von Diphenyl-cyclopropenthion, *Z. Chem.* **12**, 20 (1972).
- [179] R. Mayer, K. Fabian, H. Kröber und H. Hartmann, Darstellung von Cyaninen der 1,2- und 1,3-Dithiol-Reihe, *J. Prakt. Chem.* **314**, 240 (1972).
- [180] R. Mayer und F. Wittig, Über einen Zusammenhang zwischen bitterem Geschmack und chemischer Konstitution von Thiocarbonylverbindungen, *Z. Chem.* **12**, 91 (1972).
- [181] N. S. Tao, S. Scheithauer und R. Mayer, Die Aminolyse von Thiocarbonsäureestern mit Piperidin, *Z. Chem.* **12**, 133 (1972).
- [182] H. Spies, K. Gewalt und R. Mayer, Notiz zur Darstellung von 3-Phenyl-4,5-dialkyl-thiazol-2-selenon, *J. Prakt. Chem.* **314**, 646 (1972).
- [183] R. Mayer, *Thione-Enethiol-Tautomerism*, Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, (Editor A. Senning), Vol. 3 (1972) 325, Marcel Dekker, Inc. New York, 1972.
- [184] R. Mayer, Elementarer Schwefel als Syntheserohstoff aus der Sicht des Organikers, *Z. Chem.* **13**, 321 (1972).
- [185] R. Mayer und H. Kröber, Eine neue Methode zur Kettenverlängerung, Synthese aliphatischer Thioncarbonsäureester aus Thioameisensäureester, *Z. Chem.* **13**, 426 (1973).

- [186] J. Morgenstern, N. Tontscheff und R. Mayer, 1-Hydroxy-2-phenylazo-anthracene aus 1,2-Antrachinon und Arylhydrazinen, *J. Prakt. Chem.* **315**, 1099 (1974).
- [187] R. Mayer und U. Pleiß, The Synthesis of 4,4'-Bis(phenylazo)-*N,N'*-diphenyl-sulfurdiimide, *Intern. J. Sulfur Chem.* **8**, 285 (1973).
- [188] R. Mayer und H. Kröber, Oxydative Dimerisierung von 1,4-Dithiafulvenen, *J. Prakt. Chem.* **316**, 907 (1974).
- [189] R. Mayer, P. Schönfeld und J. Fabian, Untersuchungen zur Stabilität von Oxocarbenium- und Thiooxocarbenium-Ionen, *Z. Chem.* **15**, 484 (1975).
- [190] H. Viola und R. Mayer, Eine neue Methode zur Darstellung von Thiosäurechloriden, *Z. Chem.* **15**, 348 (1975).
- [191] B. Bartho, J. Faust und R. Mayer, Die thermische Ringspaltung von 3-Amino-1,2-dithioliumsalzen, eine neue Synthese für vinylloge Benzthiazolinthione, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2638.
- [192] R. Mayer und H. Kröber, Synthese monomerer, dimerer und oligomerer Thioketene und Alkinylmercaptane, *Z. Chem.* **15**, 91–99 (1975).
- [193] R. Mayer, J. Sühnel, H. Hartmann und J. Fabian, Absorptions- und Fluoreszenzmessungen an phenylsubstituierten Pyrylium-, Thio-pyrylium-, Oxathiolium- und Dithioliumsalzen, *Z. Phys. Chem.* **256** [5], 792 (1975).
- [194] J. Faust, B. Bartho und R. Mayer, Aryloge 3-Hydroxy- und 3-Alkoxy-1,2-dithioliumsalze, *Z. Chem.* **15**, 395 (1975).
- [195] B. Bartho, J. Faust und R. Mayer, Aryloge 3-Amino-1,2-dithioliumsalze, *Z. Chem.* **15**, 440 (1975).
- [196] R. Mayer, P. Schönfeld, H. Viola und J. Fabian, Zur Solvolyse von Thiosäurechloriden, *Z. Chem.* **15**, 443.
- [197] H. Kröber and R. Mayer, Synthesis of Aliphatic Thioncarboxylic esters from Thionformic Esters and Diazo Compounds, *Intern. J. Sulfur. Chem.* **8**, 611 (1976).
- [198] B. Bartho, J. Faust, R. Pohl und R. Mayer, Synthese von 3-Amino-1,2-dithioliumsalzen und deren Umwandlung in 2-Nitro-3-aminothiophene, *J. Prakt. Chem.* **318**, 221 (1976).
- [199] J. Faust und R. Mayer, Synthese und Reaktionen von 2,1-Benzisothiazinon-(3), *J. Prakt. Chem.* **318**, 161 (1976).
- [200] J. Wrubel, J. Faust und R. Mayer, Synthese von 4-Arylazo-isooxazoliumsalzen, *J. Prakt. Chem.* **318**, 359 (1976).

- [201] R. Mayer, J. Fabian, P. Schönfeld, CNDO/2 -Calculation on the Stabilization of Carbocations by σ -bivalent Sulfur, *Phosphorus Sulfur* **2**, 147 (1976).
- [202] J. Fabian, P. Schönfeld und R. Mayer, CNDO/2 -Calculations on the Stabilization of Carbanions by σ -bivalent Sulfur, *Phosphorus Sulfur* **2**, 151 (1976).
- [203] J. Faust und R. Mayer, Einfache Herstellung von Mesoxal-äurediäthylester, *Synthesis* **1976**, 411.
- [204] R. Mayer, Entwicklungstendenzen und neuere Ergebnisse der organischen Schwefelchemie, *Z. Chem.* **16**, 260 (1976).
- [205] R. Mayer, E. Östreich und S. Bleisch, Eine neue Methode zur Darstellung von Dialkyl- und Diarylschwefeldiimiden, *Z. Chem.* **16**, 437 (1976).
- [206] H. Viola und R. Mayer, Zur Reaktion von Thiokohlen-säuremonoesterchloriden und Thiocarbamidsäurechloriden mit metallorganischen Verbindungen, *Z. Chem.* **16**, 355 (1976).
- [207] R. Mayer, W. Thiel und H. Viola, Synthese aromatischer Thio-säureamide aus Benzyl-thioäthern durch Thiolierung, *Z. Chem.* **16**, 395 (1976).
- [208] R. Hempel, H. Viola, J. Morgenstern und R. Mayer, Untersuchungen zur Tautomerie *p*-substituierter 4-Phenylazo-1-naphthole, *J. Prakt. Chem.* **318**, 983 (1976).
- [209] W. Thiel, H. Viola und R. Mayer, Synthese von Dithiobenzoesäureestern aus Benzyl-thioäthern durch Thiolierung, *Z. Chem.* **17**, 92 (1977).
- [210] S. Geyer und R. Mayer, Zur Chemie thermographischer Aufzeichnungs- und Vervielfältigungsverfahren, *Wiss. Z. TU Dresden* **26**, 95 (1977).
- [211] G. Domschke, R. Beckert und R. Mayer, Isonitrile aus *N*-Sulfinylaminen. Eine neue leistungsfähige Synthese, *Synthesis* **1977**, 275.
- [212] W. Thiel, H. Viola und R. Mayer, Eine einfache Synthese für 1,1-Dithiooxalsäureester, *Z. Chem.* **17**, 366 (1977).
- [213] J. Fabian und R. Mayer, On the Electronic Structure of Diphenylsulfidiimide, *Phosphorus Sulfur* **1977**, 179.
- [214] R. Mayer, H. Viola und B. Hopf, Die erste Synthese von α -Oxo-dithiocarbonsäureestern durch Thiolierung von Phenacylhalogeniden mit elementarem Schwefel, *Z. Chem.* **18**, 90 (1978).

- [215] R. Hempel, H. Viola, J. Morgenstern und R. Mayer, Ausbleichuntersuchungen von Phenylazonaphtholen in Polyamid-Folie, *Faserforsch. Textiltechn.* **29**, 190 (1978).
- [216] R. Mayer, H. Viola, J. Reichert und W. Krause, Synthese von nitro- und aminosubstituierten Thiobenzamiden durch Thiolierungsreaktionen mit elementarem Schwefel unter milden Bedingungen, *J. Prakt. Chem.* **320**, 313 (1978).
- [217] R. Mayer, *Elemental Sulfur and its Reactions*, Organic Chemistry of Sulfur (Editor: S. Oae), Plenum Press New York—London, 1977, S. 3–70.
- [218] H.J. Freitag, K. Gewalt und R. Mayer, Über die sauer katalysierte Oxydation des Anilins mit Nitrobenzol (Nigrosinreaktion), *Wiss. Z. TU Dresden* **27**, 915 (1978).
- [219] R. Mayer, S. Bleisch und D. Domschke, Versuche zur Synthese von Thionitroverbindungen und Suche nach neuartigen farbigen Systemen mit Schwefel-Stickstoff-Mehrfachbindungen, *Z. Chem.* **18**, 323 (1978).
- [220] R. Mayer, G. Domschke, S. Bleisch und A. Bartl, 1,2-Thiazet-2-yle, eine neue Klasse stabiler Radikale, *Tetrahedron Lett.*, 4003 (1978).
- [221] H. Viola, R. Hempel, J. Morgenstern und R. Mayer, Untersuchungen der Tautomerie und Lichtechtheit von substituierten Phenylazonaphtholen, *Koloristische Rundschau (Budapest)* **1978**, 361.
- [222] R. Mayer, W. Thiel und H. Viola, Eine neue Synthese für Cyano-dithioameisensäureester bzw. 1,2-Dicyano-1,2-dialkylmercaptathen, *Z. Chem.* **19**, 56 (1979).
- [223] H. Viola und R. Mayer, Zur Arylierung von Schwefelkohlenstoff—ein neuer Zugang zu Chlordithiokohlensäurearylestern, *Z. Chem.* **19**, 289 (1979).
- [224] R. Hempel, H. Viola, J. Morgenstern und R. Mayer, Photochemie und Ausbleichverhalten substituierter 1-Methoxy-4-phenylazonaphthaline in Polyamidfolie, *Z. Chem.* **19**, 298 (1979).
- [225] R. Mayer, S. Bleisch, G. Domschke, A. Tkác, A. Stasko und A. Bartl, ESR-Untersuchungen zur Struktur der 1,2-Thiazetyle, einer neuen Klasse stabiler Radikale, *J. Org. Magn. Res.* **12**, 532 (1979).
- [226] J. Wrubel und R. Mayer, Umlagerung von 4 Arylazo-5-alkylthioisoxazolen in 2-Aryl-1,2,3-triazol-5-thiocarbonsäure-S-ester, *Z. Chem.* **19**, 446 (1979).

- [227] R. Mayer, Heterocyclen und Farbstoffe aus der Sicht der organischen Schwefelchemie, *Wiss. Z. TU Dresden* **28**, 1095 (1979).
- [228] R. Mayer, S. Bleisch und V. Heller, Die erste Synthese von Sulfinylhydrazonen, *Z. Chem.* **20**, 185 (1980).
- [229] S. Bleisch und R. Mayer, Synthesen von Schwefeldiimiden, *Wiss. Z. TU Dresden* **29**, 89 (1980).
- [230] J. Fabian, R. Mayer und S. Bleisch, The Absorption Feature of Conjugated Compounds Containing the NSN-Chromophore, *Phosphorus Sulfur* **7**, 61 (1979).
- [231] R. Beckert und R. Mayer, Reaktion der *N*-Sulfinylamine mit Isocyaniden und die Synthese von 2,5-Diaryl-3,4-diaryliino-1,2,5-thiadiazolidin-*S*-oxiden, *J. Prakt. Chem.* **322**, 273 (1980).
- [232] R. Mayer, H.-J. Schöbel und H. Viola, Die erste Synthese von Dioxo-dithiobernsteinsäure-diamiden durch Tieftemperatur-Thiolierung von 1,4-Dihalogenbutan-2,3-dion, *Z. Chem.* **20**, 436 (1980).
- [233] R. Mayer, S. Bleisch, G. Domschke, A. Bartl und A. Stasko, Dithiazolyl-Radikale aus Dithiazolium-Salzen, *Z. Chem.* **21**, 146 (1981).
- [234] R. Beckert und R. Mayer, Synthese von *N*-sulfinylgeschützten Aminobenzylhalogeniden und Umsetzung mit Nucleophilen, *J. Prakt. Chem.* **323**, 511 (1981).
- [235] R. Mayer, G. Domschke, S. Bleisch, A. Bartl und A. Stasko, Eine leistungsfähige Mikrosynthese von Areno-1,2,3-dithiazolylen und ESR-Untersuchungen an entsprechenden ³³S-markierten Radikalen, *Z. Chem.* **21**, 264 (1981).
- [236] E. Gey, J. Fabian, S. Bleisch, G. Domschke und R. Mayer, Zur Substituentenabhängigkeit der Spindichte an stickstoffhaltigen π -Radikalen im Dublett-Grundzustand, *Z. Chem.* **21**, 265 (1981).
- [237] S. Geyer und R. Mayer, Herstellung von Benzo-1,2,3-dithiazoliumsalzen und deren Folgeprodukte (Herz-Reaktion), *Wiss. Z. TU Dresden* **30**, 69 (1981).
- [238] R. Mayer, G. Domschke, S. Bleisch und A. Bartl, 1,2,3-Dithiazoliumsalze, 1,2,3-Di-thiazolylen und entsprechende ³³S-markierte Radikale durch Umsetzung von Enaminen mit Dischwefeldihalogeniden, *Z. Chem.* **21**, 324 (1981).

- [239] A. Mehlhorn, J. Sauer, J. Fabian und R. Mayer, The Electronic Structure and Physical Properties of Thionitroso Compounds—A Quantum Chemical Study, *Phosphorus Sulfur* **1981**, 325.
- [240] R. Beckert und R. Mayer, Imidazolinderivate aus Oxalamidinen, *J. Prakt. Chem.* **324**, 227 (1982).
- [241] R. Mayer, Schwefelhaltige Gruppen als Hilfsfunktion in der organischen Synthese, *Wiss. Beiträge der Friedrich-Schiller-Universität Jena 1981, Internat. Döbereiner-Kolloquium*, S. 152–168.
- [242] R. Mayer, *Schwefel—ein Rohstoff der Zukunft*, Zukunft der Wissenschaften (Moskau) 1982, S. 135–142.
- [243] R. Beckert und R. Mayer, Zur Chemie der *N*-Sulfinylverbindungen, *Z. Chem.* **22**, 237 (1982).
- [244] H. Viola, L. Jakisch und R. Mayer, 3,5-Di(alkylthio)-1,2-dithiolium-4-olate. Valenzisomere der Tetrathioesoxalsäuredialkylester, *Z. Chem.* **22**, 405 (1982).
- [245] R. Mayer und H. Viola, Schwefel, ein vielseitiger Rohstoff und Synthesebaustein, *Wiss. Fortschr.* **32**, 406 (1982).
- [246] J. Fabian, R. Mayer, S. Bleisch und R. Zahradník, Electronic Excitation of Organosulfur Radicals, *Phosphorus Sulfur* **1982**, 13, 107.
- [247] W. Thiel und R. Mayer, Eine neue Synthese von Trithiooxalsäureesteramiden durch Schwefelung von Chloracetamiden, *Z. Chem.* **23**, 247 (1983).
- [248] R. Mayer, G. Domschke, S. Bleisch, J. Fabian, A. Bartl und A. Stasko, Dithiazolyle, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **49**, 684 (1984).
- [249] A. Bartl, K.-H. Sommer, S. Bleisch, G. Domschke und R. Mayer, Entwicklung eines Simulationsprogrammes für ESR-Spektren und dessen Anwendung für die Spektrensimulation ³³S-markierter 1,2,3-Dithiazolyle, *J. Prakt. Chem.* **326**, 165 (1984).
- [250] R. Mayer und H. Bürger, Kohlendioxid als C₁-Synthesebaustein—Stand und Probleme am Beispiel der Carboxylierung, *Mitt.-Blatt Chem. Ges. d. DDR* **31**, 74 (1984).
- [251] W. Thiel, H. Viola und R. Mayer, *N,N*- und *N,N'*-disubstituierte Dithiooxalsäurediamide aus Chloracetonitril, Schwefel und Aminen, *Z. Chem.* **24**, 326 (1984).
- [252] J. Wrubel und R. Mayer, Synthese von 3-Amino-2,1-benzisoxazolen durch Umsetzung von *o*-Halogenbenzonitrilen mit Hydroxylamin, *Z. Chem.* **24**, 254 (1984).

- [253] J. Wrubel und R. Mayer, Über die Umsetzung von Arylazomalondinitrilen mit Hydroxylamin oder Hydrazin zu 3,5-Diamino-4-arylazoheterocyclen, *Z. Chem.* **24**, 256 (1984).
- [254] J. Fabian, R. Mayer, P. Carsky und R. Zahradník, Quantenchemische Ab-initio-Berechnungen an schwefelorganischen Verbindungen; Experimentelle und theoretische Untersuchungen an Thioformaldehyd und Dithioglyoxal, *Z. Chem.* **25**, 50 (1985).
- [255] a) S. Scheithauer und R. Mayer, Topics in Sulfur Chemistry (edit. by A. Senning), *Thio- and Dithiocarboxylic Acids and their Derivatives*, Vol. 4, S. 1–373, Georg Thieme Publ., 1979.
b) R. Mayer und S. Scheithauer, *Thiocarbonsäure-halogenide*, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 5, S. 615–627: Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate (Herausgeber: J. Falbe), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1985.
c) R. Mayer und S. Scheithauer, *Thiocarbonsäure-O-ester*, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 5, S. 785–811: Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate (Herausgeber: J. Falbe), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1985.
d) R. Mayer und S. Scheithauer, *Dithiocarbonsäuren, deren Salze und Ester*, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 5, S. 891–930: Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate (Herausgeber: J. Falbe), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1985.
- [256] a) R. Beckert und R. Mayer, *N-Sulfinyl-Verbindungen*, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 11, S. 559–578. Erweiterungs- und Folgeband zur 4. Aufl., Organische Schwefelverbindungen (Herausgeber: D. Klamann), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1985.
b) S. Bleisch und R. Mayer, *N-Thiosulfinyl-Verbindungen*, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 11, S. 579–584. Erweiterungs- und Folgeband zur 4. Aufl., Organische Schwefelverbindungen (Herausgeber: D. Klamann), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1985.
c) S. Bleisch und R. Mayer, *Schwefeldiimide*, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 11, S. 584–613. Erweiterungs- und Folgeband zur 4. Aufl., Organische Schwefelverbindungen (Herausgeber: D. Klamann), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1985.

- d) S. Bleisch und R. Mayer, *Schwefel-dioxid-imide bzw. -triimide* Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 11, S. 1031–1040. Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Aufl., Organische Schwefelverbindungen (Herausgeber: D. Klamann), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1985.
- [257] W. Thiel, R. Mayer, E.-A. Jauer und H. Modrow, Synthese und Charakterisierung von blauen Azofarbstoffen, *J. Prakt. Chem.* **328**, 497 (1986).
- [258] R. Mayer, S,N-Compounds via Amines and Sulphur Halides, *Phosphorus Sulfur* **23**, 277 (1985).
- [259] R. Mayer, D. Decker, S. Bleisch, G. Domschke, Versuche zur Synthese sterisch gehinderter Thiazylarene und deren Beziehung zu Arylsulfonylnitrenen, *J. Prakt. Chem.* **329**, 81 (1987).
- [260] R. Mayer, J. Fabian, H. Viola, L. Jakisch, Synthesis and Electronic Structure of Potentially Valence Isomeric 1,2-Dithiolylium-4-olates, *Phosphorus Sulfur* **31**, 109 (1987).
- [261] W. Thiel und R. Mayer, [4+2]-Cycloadditionen mit 1,1-Dithiooxalsäureesteramiden, *Z. Chem.* **26**, 433 (1986).
- [262] D. Decker und R. Mayer, Eine vereinfachte Synthese von Benzen-1,2-disulfensäurechlorid, *Z. Chem.* **27**, 129 (1987).
- [263] R. Beckert und R. Mayer, Oxalylchlorid und dessen Äquivalente als C₂-Synthesebausteine für Heterocyclen, *Wiss. Z. TU Dresden* **36**, 87 (1987).
- [264] E. Lewandowsky, G. Domschke und R. Mayer, Reaktionen von Pyrazolonen mit Trithiazyltrichlorid, *Z. Chem.* **27**, 434 (1987).
- [265] W. Thiel und R. Mayer, Darstellung und Reaktionen von Thiooxalsäuren und Thiooxalsäurederivaten, *Sulfur Rep.* **8**, 1–58 (1988).
- [266] J. Fabian, D. Decker und R. Mayer, Über Bildung und Eigenschaften von N-Arylthio-aminylen, *Z. Chem.* **28**, 325 (1988).
- [267] W. Thiel, R. Mayer und H. Viola, Dithiocarbonsäureamide aus methylenaktiven Chlormethylverbindungen und Schwefel, *Z. Chem.* **28**, 233 (1988).
- [268] H. Viola, H. Hartenhauer und R. Mayer, Thiophile Reaktionen an Thiocarbonyl-Verbindungen und deren Redox-Verhalten, *Z. Chem.* **28**, 269 (1988).
- [269] W. Thiel, R. Mayer, Thiohydrazide und 1,3,4-Thiadiazole durch Hydrazinolyse von Dithioestern, *J. Prakt. Chem.* **331**, 649 (1989).

- [270] W. Thiel und R. Mayer, Dithiocarbonsäuren, Dithiocarbonsäureester oder Thiocarbonsäureamide aus methylenaktiven Chlormethylverbindungen und Schwefel, *J. Prakt. Chem.* **331**, 243 (1989).
- [271] R. Mayer und D. Decker, Unsymmetrische Schwefeldiimide aus bissilylierten Sulfensäureamiden, *Z. Chem.* **28**, 361 (1988).
- [272] S. Geyer und R. Mayer, Schwefeldioxid—ein Synthesebaustein für die organische Chemie, *Wiss. Z. TU Dresden* **37**, 125 (1988).
- [273] K. Waisser, U. Odlerová, W. Thiel und R. Mayer, Antituberkulotika: *N,N*-Dialkyl-dithiooxamide, *Pharmazie* **43**, 794 (1988).
- [274] K. Waisser, W. Thiel, R. Mayer, N. Hougbedji, J. Nezivová, J. Drsata und K. Odlerová, Dithiooxamide, eine neue Gruppe potentieller Antituberkulotika, *Pharmazie* **43**, 655 (1988).
- [275] W. Thiel und R. Mayer, 1,3,4-Thiadiazole durch Umsetzung von Dithioestern mit Kohlensäurehydraziden, *J. Prakt. Chem.* **332**, 55 (1990).
- [276] K. Waisser, U. Odlerová, R. Beckert und R. Mayer, Oxalamidine, eine neue Gruppe von potentiellen Antituberkulotika, *Pharmazie* **44**, 234 (1989).
- [277] R. Mayer, D. Decker, H. Hartenhauer und R. Lang, Neue Keten-N,S-acetale durch Sulfenylierung von Thioamiden, *Z. Chem.* **29**, 330 (1989).
- [278] K. Waisser, Z. Odlerová, N. Hougbedji, W. Thiel und R. Mayer, Antimykobakterielle Thiohydrazide, *Zentralbl. Mikrobiol.* **144**, 355 (1989).
- [279] A. Berlileanu, L. Jakisch, K. Peters, J. Sieler, H. Viola, R. Mayer und E. Hoyer, Structure and Ligand Properties of Tetra-*n*-butylammonium-4-hydroxy-1,2-dithiolium-3, 5-dithiolate and its *S*-Monomethyl Derivative, *Sulfur Lett.* **10**, 129 (1989).
- [280] K. Waisser, N. Hougbedji, Z. Odlerová, W. Thiel und R. Mayer, Les Thiohydrazides, Antituberculeux Potenciels, *Pharmazie* **45**, 141 (1990).
- [281] R. Mayer, H. Hartenhauer, M. Gruner, Reaktionen von Dithioestern mit CH-aciden Isothiocyanaten—Eine neue Synthese von 2-Methylthio-1,3-thiazolen, *Synthesis* **1990**, 733.
- [282] G. Domschke, R. Mayer, S. Bleisch, A. Bartl und A. Stasko, ESR Study of the Reaction of Trithiazyl Trichloride with Primary Aromatic Amines, *Magn. Reson. Chem.* **28**, 797 (1990).

- [283] D. Decker und R. Mayer, Zur Chlorolyse von 1,2-Bis(alkylthio)benzenen, *Z. Chem.* **30**, 367 (1990).
- [284] R. Mayer, D. Decker, T. Knieß und R. Lang, Nucleophile Substitution von Octachlornaphthalenen mit Organothiolaten, *Z. Chem.* **30**, 404 (1990).
- [285] R. Mayer, H. Hartenhauer und M. Gruner, Claisen-Kondensation mit ausgewählten Dithioestern—Synthese spezieller 3-Methylthioacrylnitrile, *J. Prakt. Chem.* **333**, 35 (1991).
- [286] R. Frenzel, G. Domschke und R. Mayer, β -Oxocarbonsäuren durch Carboxylierung von Enaminen, *J. Prakt. Chem.* **333**, 495 (1991).
- [287] E. Lewandowsky, R. Mayer, J. Marx und H. Böttcher, Investigation of Synthesis and Light Stability of Polymeric Azo Dyes: Polymeric Urethane-azo Dyes, *Angew. Makromol. Chem.* **197**, 159 (1992).
- [288] E. Lewandowsky, R. Mayer, J. Marx und H. Böttcher, Investigation of Synthesis and Light Stability of Polymeric Azo Dyes: Polymeric Acrylate-azo Dyes, *Angew. Makromol. Chem.* **197**, 175 (1992).
- [289] R. Frenzel, G. Domschke und R. Mayer, Carbamidierung von Naphthalin, *J. Prakt. Chem.* **333**, 805 (1992).
- [290] R. Frenzel, G. Domschke, L. Rößler und R. Mayer, Carbamidierung von Aromaten mit Trimethylsilylisocyanat, *J. Prakt. Chem.* **335**, 558 (1993).
- [291] A. Bartl, J. Fröhner, T. Knieß, G. Domschke, R. Mayer und S. Roth, New charge-transfer complexes with polyconjugated sulfur compounds, *Synth. Metals* **51**, 115 (1992).
- [292] K. Waisser, Z. Odlerová, H. Viola, H. Hartenhauer und R. Mayer, Antimykobakterielle Derivate von 2-Alkyldithio-2-alkylthioacetamid, *Folia Pharm. Univ. Carol* **16**, 35 (1992).
- [293] K. Waisser, M. Macháček, Z. Odlerová, W. Thiel und R. Mayer, Antimycobacterial 2-Aryl-amino-2-thioxoacetamides, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **58**, 197 (1993).
- [294] T. Knieß und R. Mayer, Zum Substitutionsverhalten von Hexachlornaphthochinon-(1,4) und seiner Derivate bei der Umsetzung mit Organothiolaten, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **97**, 223 (1994).
- [295] A. Hoeping und R. Mayer, Thiolation with Dialkoxy Disulfanes—A New Method for the Preparation of Dithioesters, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **103**, 389 (1994).

- [296] S. Geyer und R. Mayer, 2-Benzothiophene (Benzo[*c*]thiophene), Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 6 (Heterene I-Teil 2a), S. 275–322, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1994.
- [297] A. Hoeping und R. Mayer, Eine neue Synthesevariante zur Darstellung von Thioindigoiden, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **107**, 285 (1995).
- [298] I. Tornus, E. Schaumann, R. Mayer und G. Adiwidjaja, Reactions of *N*-Sulfonylalkylamines with Ynamines—Formation of 2*H*-1,2-Thiazete 1,1-Dioxides, Novel Thioketene *S,S*-Dioxide Dimers, and other *S,N*-Heterocycles, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1795.
- [299] T. Knieß und R. Mayer, Synthese und Redoxverhalten schwefel-substituierter Naphthochinone-1,4, *Z. Naturforsch.* **51 b**, 901 (1996).

3.2. Beiträge in Büchern, Topics und Handbüchern

- [1] R. Mayer, *Der Cyclopentanon-o-carbonsäureester und seine präparative Bedeutung*, in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, (Herausgeb. W. Foerst), Verlag Chemie, Weinheim **1960**, Band II, S. 69–87.
- [2] R. Mayer, *Ethyl-2-cyclopentanone-carboxylate and its Importance in Synthesis*, in *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, (Editor: W. Foerst), Academic Press, New York/London, **1963**, Vol. II, S. 101–131.
- [3] R. Mayer als Mitautor, *Organikum (Organisch-chemisches Grundpraktikum)*, 1. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1. Auflage, 1962, 652 S., 2.-18. Auflage, 1963–1990. Barth Verlagsgesellschaft mbH, Leipzig, Berlin, Heidelberg und Hüthig Verlagsgemeinschaft GmbH, Heidelberg, Berlin, 19. Auflage, **1993**, 786 S. Johann Ambrosius Barth, Heidelberg-Leipzig, 20. Auflage, **1996**, 793 S.
- [4] R. Mayer und H. Schmidt, *Anleitung zum Studium der organischen Chemie*, VEB Verlag Technik, Berlin, **1964**, 57 S.
- [5] K. Schwetlick, H. Schmidt und R. Mayer, *Einige Grundbegriffe der theoretischen organischen Chemie*, VEB Verlag Technik, Berlin, **1968**, 62 S.

- [6] R. Mayer, *Synthesis and Properties of Thiocarbonyl Compounds*, in *Organosulfur Chemistry*, (Editor: M. J. Janssen), John Wiley and Sons, Inc., New York **1967**, S. 219–240.
- [7] R. Mayer, W. Broy und R. Zahradník, *Monocyclic Sulfur-Containing Pyrones*, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, (Edit. A. R. Katritzky und A. J. Boulton), Academic Press, New York, London **1967**, Vol. 8, S. 219–278.
- [8] R. Mayer, *Thione-Enthiol Tautomerism*, in *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, (Editor: A. Senning), Marcel Dekker, Inc., New York, **1972**, Vol. 3, S. 325–328.
- [9] R. Mayer, *Elemental Sulfur and its Reactions*, in *Organic Chemistry of Sulfur* (Editor: S. Oae), Plenum Press New York—London, **1977**, S. 33–70.
- [10] R. Mayer, *Schwefel—ein Rohstoff der Zukunft*, in *Zukunft der Wissenschaften* (Moskau) **1982**, S. 135–142.
- [11] S. Scheithauer und R. Mayer, *Topics in Sulfur Chemistry* (Editor: A. Senning), *Thio- and Dithiocarboxylic Acids and their Derivatives*, Georg Thieme Publ., Stuttgart, **1979**, Vol. 4, 373 S.
- [12] R. Mayer und S. Scheithauer, *Thiocarbonsäure-halogenide*, in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie: Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate* (Herausgeber: J. Falbe), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**, Bd. **E5**, S. 615–627.
- [13] R. Mayer und S. Scheithauer, *Thiocarbonsäure-O-ester*, in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie: Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate* (Herausgeber: J. Falbe), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**, Bd. **E5**, S. 785–811.
- [14] R. Mayer und S. Scheithauer, *Dithiocarbonsäuren, deren Salze und Ester*, in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie: Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate* (Herausgeber: J. Falbe), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**, Bd. **E5**, S. 891–930.
- [15] R. Beckert und R. Mayer, *N-Sulfinyl-Verbindungen*, in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie, Erweiterungs- und Folgeband zur 4. Aufl., Organische Schwefelverbindungen* (Herausgeber: D. Klamann), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1985**, Bd. **E11**, S. 559–578.
- [16] S. Bleisch und R. Mayer, *N-Thiosulfinyl-Verbindungen*, in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie, Erweiterungs-*

- und Folgeband zur 4. Aufl., Organische Schwefelverbindungen (Herausgeber: D. Klamann), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**, Bd. **E11**, S. 579–584.
- [17] S. Bleisch und R. Mayer, *Schwefeldiimide*, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Erweiterungs- und Folgeband zur 4. Aufl., Organische Schwefelverbindungen (Herausgeber: D. Klamann), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**, Bd. **E11**, S. 584–613.
- [18] S. Bleisch und R. Mayer, *Schwefel-dioxid-imide bzw. -triimide*, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Erweiterungs- und Folgeband zur 4. Aufl., Organische Schwefelverbindungen (Herausgeber: D. Klamann), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**, Bd. **E11**, S. 1031–1040.
- [19] W. Thiel und R. Mayer, Darstellung und Reaktionen von Thiooxal-säuren und Thio-oxalsäurederivaten, *Sulfur Rep.* **8**, 1–58 (1988).
- [20] S. Geyer und R. Mayer, *2-Benzothiophene (Benzo[c]thiophene)*, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1994**, Bd. **E6** (Hetarene I-Teil 2a), S. 275–322.

3.3. Patentverzeichnis

- [1] J. Jentzsch und R. Mayer (VEB Farbenfabrik Wolfen), **Ger. (East) DD 27,923** (1964).
'Verfahren zur Herstellung von in 2- und 6-Stellung substituierten 4-Amino-5-cyano-1,3-dithiacyclohexenen-(4)'.
- [2] J. Jentzsch und R. Mayer (VEB Farbenfabrik Wolfen), **Ger. (East) DD 28,295** (1964).
'Verfahren zur Herstellung von in 2-Stellung substituierten 1,3-Dithiacyclopentandionen-(4,5)'.
- [3] J. Jentzsch und R. Mayer (VEB Farbenfabrik Wolfen), **Ger. (East) DD 28,296** (1964).
'Verfahren zur Herstellung von in 2-Stellung substituierten 1,3-Dithiacyclohexandionen-(4,5)'.
- [4] J. Fabian, K. Gewalt und R. Mayer (VEB Farbenfabrik Wolfen), **Ger. (East) DD 28,839** (1964); **DE 1,230,808** (1967); *Chem. Abstr.* **66**, 46420 (1967).
'Verfahren zur Herstellung von Trithionen'.

- [5] R. Mayer und H. Berthold, **Ger. (East) DD 30,207** (1964).
'Verfahren zur Herstellung von Thioketogruppen enthaltenden organischen Verbindungen'.
- [6] J. Fabian, J. Jentzsch und R. Mayer (VEB Farbenfabrik Wolfen), **Ger. (East) DD 32,179** (1964); **Ger 1,173,894** (1964); **NL 284,140** (1964); **FR 1,354,813** (1964); **IT 676,103** (1964); **GB 968,304** (1965).
'Verfahren zur Herstellung von stickstoff-freien geminalen Dimercaptanen'.
- [7] J. Jentzsch und R. Mayer (VEB Farbenfabrik Wolfen), **Ger. (East) DD 32,180** (1964).
'Verfahren zur Herstellung monomerer unkonjugierter Thioketone'.
- [8] K. Runge und R. Mayer, **DD 44,094 C** (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 17426h (1966).
'Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten des Formaldehyds'.
- [9] J. Wehl, R. Mayer und G. Laban, **DD 46,457 C** (1966); *Chem. Abstr.* **65**, 8880g (1966).
'Verfahren zur Herstellung von vorzugsweise substituierten α -Dithiopyronen'
- [10] J. Jentzsch und R. Mayer, **DD 51,634** (1966); *Chem. Abstr.* **66**, 85528p (1967).
'Verfahren zur Herstellung von in 2-Stellung unsubstituierten oder substituierten (2,2'-Dihydroxy)-äthyl-mercaptolen'.
- [11] J. Jentzsch und R. Mayer, **DD 51,641** (1966); *Chem. Abstr.* **66**, 95031 (1967); **67**, 43810 (1968).
'Verfahren zur Herstellung von 1,3-Thiazolidinen und Cysteamin'.
- [12] S. Bleisch und R. Mayer, **DD 52,137** (1966); *Chem. Abstr.* **66**, 75749x, 104749 (1967).
'Verfahren zur Herstellung von monomeren aliphatischen und alicyclischen Thioketonen'.
- [13] H. Hartmann und R. Mayer, **DD 53,075** (1967); *Chem. Abstr.* **67**, 82088e (1968).
'Verfahren zur Herstellung von vorzugsweise substituierten 2-Dialkylamino-thiophenen'.
- [14] J. Fabian, K. Gewalt und R. Mayer, **Ger. 1,230,808 C** (1967); *Chem. Abstr.* **66**, 46420c (1967).
'Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dithia-cyclopenten-thionen(3)'.

- [15] J. Jentzsch und R. Mayer, **DD 53,703** (1967); *Chem. Abstr.* **67**, 11477v (1968).
'Verfahren zur Herstellung von in 4- und/oder 5-Stellung substituierten oder unsubstituierten 1,3-Oxathiolanen'.
- [16] L. Bülling, J. Faust, M. Fischer, S. Gahler, J. Jentzsch und R. Mayer, **DD 54,187** (1967); *Chem. Abstr.* **67**, 77879j (1968). **BE 687,620** (1966); **FR 1,495,883** (1967); **RO 48,389** (1967); **BU 12,363** (1968); **SU 225,819** (1968); **GB 1,147,697** (1969); **DE 1,572,260** (1971).
'Verfahren zur Steigerung der Empfindlichkeit fotografischer Halogen-Silber-Gelatine-Emulsionen'.
- [17] R. Mayer, H.-D. Eilhauer, und R. Keck, **DD 54,362** (1967); *Chem. Abstr.* **67**, 100016m (1967). **CS PV 3569-67** (1967); **HU 156,161** (1969).
'Verfahren zur Herstellung von Pyridin-CN-Derivaten'.
- [18] M. Fischer, K. Richter, K. Schwabe und R. Mayer, **DD 54,864** (1967); *Chem. Abstr.* **67**, 56594x (1967).
'Verfahren zum Korrosionsschutz der Eisenmetalle im sauren Milieu durch Schwefel und Sauerstoff enthaltende organische Verbindungen'.
- [19] S. Bleisch und R. Mayer, **DD 56,782** (1967); *Chem. Abstr.* **68**, 77779x (1968).
'Verfahren zur Herstellung aliphatischer monomerer Thioketone'.
- [20] W.-D. Habicher und R. Mayer, **DD 61,537** (1968); *Chem. Abstr.* **70**, 57197u (1969).
'Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und araliphatischen Cyansäureestern'.
- [21] R. Mayer, H. Viola und S. Scheithauer, **DD 61,798 C** (1968); *Chem. Abstr.* **70**, 57614c (1969).
'Verfahren zur Herstellung von aromatischen Dithiocarbonsäureestern'.
- [22] R. Mayer und H. Viola, **DD 61,799** (1968); *Chem. Abstr.* **70**, 47136j (1969).
'Verfahren zur Herstellung von vorzugsweise *N,N*-disubstituierten aromat. Thiamiden'.
- [23] M. Fischer, K. Richter, K. Schwabe und R. Mayer, **DD 62,985** (1968); *Chem. Abstr.* **70**, 80323r (1969).
'Korrosionsschutzinhibitoren für Eisenmetalle im sauren Medium'.

- [24] H. Viola und R. Mayer, **DD 64,062** (1968); *Chem. Abstr.* **70**, 114857k (1969).
'Verfahren zur Herstellung aromatischer Hydroxydithiocarbon-säureester'.
- [25] H. Viola und R. Mayer, **DD 67,119** (1969); *Chem. Abstr.* **72**, 12405k (1970).
'Verfahren zur Herstellung von aromatischen Hydroxydithiocarbon-säuren'.
- [26] W.-D. Habicher und R. Mayer, **DD 67,416** (1969); *Chem. Abstr.* **72**, 12149e (1970).
'Verfahren zur Herstellung von Trithiokohlensäurediestern'.
- [27] J. Morgenstern und R. Mayer, **DD 67,419** (1969); *Chem. Abstr.* **72**, 21498v (1970).
'Verfahren zur Herstellung von Thiocarbonsäure-S-estern und Bis-acylmercapto-benzolen'.
- [28] B. Baumann, M. Fischer, K. Schwabe und R. Mayer, **DD 69,251** (1969); *Chem. Abstr.* **72**, 58217d (1970).
'Verfahren zur Herstellung von Korrosionsinhibitoren für Eisenmetalle im sauren Medium'.
- [29] H. Hartmann und R. Mayer, **DD 73,753** (1970); *Chem. Abstr.* **74**, 53302j (1971).
'Verfahren zur Herstellung von Thiotropon'.
- [30] H. Viola und R. Mayer, **DD 82,464** (1971); *Chem. Abstr.* **77**, 4957e (1972).
'Verfahren zur Herstellung von Chlor-dithiokohlensäureestern'.
- [31] J. Morgenstern und R. Mayer, **DD 83,998** (1971); *Chem. Abstr.* **78**, 111007n (1973).
'Verfahren zur Herstellung von Diaryldisulfiden'.
- [32] H. Viola und R. Mayer, **DD 97,893** (1973); *Chem. Abstr.* **80**, 16439n (1974). **DE 22,511,281** (1974).
'Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen'.
- [33] R. Mayer, H. Viola und J. Reichert, **DD 98,094** (1973); *Chem. Abstr.* **80**, 14762p (1974).
'Verfahren zur Herstellung von nitro- und/oder aminosubstitu-ierten aromatischen Thiocarbonsäureamiden aus aromatischen Verbindungen'.
- [34] H. Viola und R. Mayer (VEB Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 105,622** (1974); 'Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen'.

- Ger. Offen. DE 2,251,281c** (1974); *Chem. Abstr.* **80**, 122381x (1974).
‘Azo dyes’
- [35] R. Mayer, J. Morgenstern und S. Liebsch, **DD 107,478** (1974); *Chem. Abstr.* **82**, 87674n (1975).
‘Herstellung von 1-Arylazo-2-hydroxy-3-carbethoxy- sowie 1-Arylazo-3-carbethoxy-4-hydroxynaphthalinen als Dispersionsfarbstoffe’.
- [36] B. Lekauskas und R. Mayer, **DD 110,899** (1975); *Chem. Abstr.* **83**, 181000g (1975).
‘Verfahren zur reaktiven Anfärbung von Zellulose’.
- [37] H. Kröber und R. Mayer, **DD 112,259** (1975); *Chem. Abstr.* **84**, 89638u (1976).
‘Verfahren zur Herstellung aliphatischer Thionester’.
- [38] S. Gahler, G. Hanisch, G. Fischer, G. Bach, K.-W. Junge und R. Mayer, **DD 118,333** (1976).
‘Verfahren zur Steigerung der Empfindlichkeit fotografischer Emulsionen’.
- [39] G. Hanisch, G. Fischer, S. Gahler, U. Franz, K. Kuschel, R. Mayer, G. Bach und K.-W. Junge (FCK ORWO), **DD 119,321 Z** (1976); *Chem. Abstr.* **86**, 99013s (1977). **DE 2,603,474 A1** (1977); *Chem. Abstr.* **86**, 99013s (1977). **BE 840,199 A1** (1977); **CS 202,670 B** (1977); **FR 2,308,125 A1** (1977); **GB 1,496,989 A** (1978); **HU 173,190 P** (1977).
‘Fotografische Silberhalogenid-Emulsionen’.
- [40] J. Faust und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 124,297 Z** (1976); *Chem. Abstr.* **88**, 50318x (1979).
‘Verfahren zur Herstellung von Dihydroxy-malonsäurederivaten’.
- [41] J. Faust und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 124,919** (1976).
‘Verfahren zur Herstellung von substituierten 2,1-Benzisothiazolin-3-on-hydrazonen’.
- [42] J. Faust und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 125,276** (1977).
‘Verfahren zur Herstellung von Diaza-mero-cyaninfarbstoffen mit dem 2,1-Benzisothiazol-Gerüst’.
- [43] R. Mayer, H. Viola und W. Thiel (Techn. Univ. Dresden), **DD 127,428 Z** (1977); *Chem. Abstr.* **89**, 42480z (1978).
‘Verfahren zur Herstellung von Dithiooxalsäurederivaten’.

- [44] R. Mayer, R. Beckert und G. Domschke (Techn. Univ. Dresden), **DD 128,531 Z** (1977); *Chem. Abstr.* **89**, 6127f (1978).
'Verfahren zur Herstellung von Isonitrilen'.
- [45] R. Mayer, H. Viola und W. Thiel (Techn. Univ. Dresden), **DD 128,754 Z** (1977); *Chem. Abstr.* **89**, 146624r (1978).
'Verfahren zur Herstellung von aromatischen Dithioestern'.
- [46] R. Mayer, H. Viola und B. Hopf (Techn. Univ. Dresden), **DD 132,583 Z** (1978); *Chem. Abstr.* **91**, 39153f (1979).
'Verfahren zur Herstellung von α -Oxodithiocarbonsäureestern'.
- [47] G. Hanisch, G. Fischer, S. Gahler, U. Franz, K. Kuschel, R. Mayer, G. Bach und K.-W. Junge (FCK ORWO), **US 4,120,726** (1978); **GB 1,496,989 A** (1978); **DE 2,603,474** (1978).
'Photographic Silver Halide Emulsion Sensitized with an Asymmetrical Disulfide'.
- [48] R. Mayer, W. Thiel, H. Viola und E. A. Jauer (Techn. Univ. Dresden), **DD 133,663 Z** (1979); *Chem. Abstr.* **91**, 74217b (1979).
'Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dicyano-1,2-dialkylmercaptoäthylenen'.
- [49] S. Bleisch, G. Domschke und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 138,062 Z** (1979); *Chem. Abstr.* **92**, 128892j (1980).
'Verfahren zur Erzeugung von stabilen 1,2-Thiazet-2-yl-Radikalen'.
- [50] W. Thiel, R. Mayer und H. Viola (Techn. Univ. Dresden), **DD 141,671 Z** (1980); *Chem. Abstr.* **94**, 208868n (1981).
'Verfahren zur Herstellung von Benzimidazol-2-thiocarbonsäurederivaten'.
- [51] R. Mayer, H. Viola und W. Thiel (Techn. Univ. Dresden), **DD 142,045 Z** (1980); *Chem. Abstr.* **95**, 42399d (1981).
'Verfahren zur Herstellung von *N,N*-disubstituierten Dithiooxamiden'.
- [52] H. Viola und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 143,771 Z** (1980); *Chem. Abstr.* **94**, 208907z (1981).
'Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dihydro-chinoxalin-2-thionen'.
- [53] H. Viola und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 144,054 Z** (1980); *Chem. Abstr.* **95**, 81021u (1981).
'Verfahren zur Herstellung 3-substituierter 2-Alkylthio-chinoxaline'.

- [54] H. Viola, R. Mayer und E. Jähne (Techn. Univ. Dresden), **DD 144,917 Z** (1980); *Chem. Abstr.* **95**, 7340f (1981).
'Verfahren zur Herstellung von Chinoxalinen'.
- [55] R. Beckert, R. Mayer, G. Domschke und S. Bleisch (Techn. Univ. Dresden), **DD 144,919 Z** (1980); *Chem. Abstr.* **95**, 7296w (1981).
'Verfahren zur Herstellung von 2,5-Diaryl-3,4-diarylimino-1,2,3-thiadiazolidin-S-oxiden'.
- [56] P. Schurig und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 146,919 Z** (1981); *Chem. Abstr.* **95**, 106401h (1981).
'Wärmeempfindliches Kopier- und Aufzeichnungsmaterial'.
- [57] S. Bleisch, R. Mayer, G. Domschke und R. Beckert (Techn. Univ. Dresden), **DD 149,215 Z** (1980); *Chem. Abstr.* **96**, 52294a (1982).
'Verfahren zur Herstellung von N-Sulfinylhydrazonen'.
- [58] G. Domschke, S. Bleisch, R. Beckert und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 149,363 Z** (1980); *Chem. Abstr.* **96**, 34844a (1982).
'Verfahren zur Herstellung von Diazidodiphenyldisulfiden'.
- [59] H. Niegel, R. Mayer und M. Zeiler (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 150,752 Z** (1981); *Chem. Abstr.* **98**, 91035c (1983).
'Verfahren zur Herstellung neuer Methindispersionsfarbstoffe'.
- [60] H. Niegel, R. Mayer, F. Kleiner, E.-A. Jauer und H.-G. Wirth (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 152,353 Z** (1981); *Chem. Abstr.* **97**, 25165y (1982).
'Verfahren zur Herstellung neuer Methindispersionsfarbstoffe'.
- [61] H. Niegel, R. Mayer, E.-A. Jauer und H.-G. Wirth (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 152,802 Z** (1981); *Chem. Abstr.* **97**, 25164x (1982).
'Verfahren zur Herstellung neuer Methindispersionsfarbstoffe'.
- [62] R. Beckert und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 154,818 Z** (1982); *Chem. Abstr.* **98**, 53891w (1983).
'Verfahren zur Herstellung von 1,3-substituierten 2-Thioparabansäuren über deren 2,4,5-Iminoderivate'.
- [63] R. Beckert und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 154,819 Z** (1982); *Chem. Abstr.* **98**, 53892x (1983).
'Verfahren zur Herstellung von 1,3-substituierten 2-Thioparabansäuren über deren 4,5-Iminoderivate'.

- [64] H.-J. Schöbel, H. Viola und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 154,974 Z** (1982); *Chem. Abstr.* **98**, 53193v (1983).
'Verfahren zur Herstellung von 2,3-Dioxo-dithiobernsteinsäureamidinen'.
- [65] H. Matschiner, H.-H. Ruettinger, R. Mayer, H. Viola und C. Winkelmann (Univ. Halle), **DD 155,088 Z** (1982); *Chem. Abstr.* **98**, 9516d (1983).
'Verfahren zur Herstellung von neuen substituierten 1,2-Dimercapto-bernsteinsäure-dinitrilen'.
- [66] G. Domschke, S. Bleisch, R. Mayer und R. Bartl (Techn. Univ. Dresden), **DD 156,183 Z** (1982); *Chem. Abstr.* **98**, 89365s (1983).
'Verfahren zur Erzeugung persistenter (stabiler) 1,2,3-Dithiazolyle'.
- [67] S. Bleisch, G. Domschke, R. Mayer und R. Bartl (Techn. Univ. Dresden), **DD 156,366 Z** (1982); *Chem. Abstr.* **98**, 179385c (1983).
'Verfahren zur Erzeugung von 1,2,3-Dithiazolyl-Radikalen'.
- [68] G. Domschke, S. Bleisch, R. Mayer und R. Bartl (Techn. Univ. Dresden), **DD 156,367 Z** (1982); *Chem. Abstr.* **98**, 179368d (1983).
'Verfahren zur Erzeugung persistenter (stabiler) 1,2,3-Dithiazolyl-Radikale'.
- [69] H. Viola und R. Mayer (Chemiekombinat Bitterfeld), **CS 186,315** (1983).
'Synthese neuer Azofarbstoffe'.
- [70] H. Niegel, R. Mayer, F. Klein, W. Rauner und H.-G. Wirth (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 200,026 Z** (1983); *Chem. Abstr.* **99**, 106773p (1983).
'Verfahren zur Herstellung neuer Methindispersionsfarbstoffe'.
- [71] R. Mayer, W. Thiel, H. Viola und E. Marks (Techn. Univ. Dresden), **DD 203,540 A1** (1983); *Chem. Abstr.* **100**, 156614x (1984).
'Verfahren zur Herstellung von 1,3,4-Oxadiazolthiocarbonsäure-Derivaten'.
- [72] V. Heller, R. Mayer und R. Beckert (Techn. Univ. Dresden), **DD 204,085 A1** (1983); *Chem. Abstr.* **100**, 209800p (1984).
'Verfahren zur Herstellung von Aryl- und Alkylsulfinyhydrazone (Sulfinsäure-hydraziden)'.

- [73] W. Thiel, H. Viola, R. Mayer und B. Schneider (Techn. Univ. Dresden), **DD 203,910 A1** (1983); *Chem. Abstr.* **101**, 7164u (1984).
'Verfahren zur Herstellung von 2-Alkylthio-1,3,4-thiadiazol-5-thiocarbonsäure-derivaten'.
- [74] H. Viola, W. Thiel und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 204,091 A1** (1983); *Chem. Abstr.* **100**, 209793p (1984).
'Verfahren zur Herstellung von Benzoxazol-2-thiocarbonsäurederivaten'.
- [75] R. Mayer, W. Thiel und H. Viola (Techn. Univ. Dresden), **DD 205,160 A1** (1983); *Chem. Abstr.* **101**, 151833d (1984).
'Verfahren zur Herstellung von Benzthiazol-2-thiocarbonsäurederivaten'.
- [76] G. Hanisch, G. Fischer, S. Gahler, U. Franz, K. Kuschel, R. Mayer, G. Bach und W.-K. Junge (FCK ORWO), **CSSR 202,678** (1983).
'Fotografische Emulsionen auf Basis von halogenierten Disulfiden'.
- [77] V. Heller, R. Mayer, P. Czerney und H. Hartmann, **DD 208,476 A3** (1984); *Chem. Abstr.* **101**, 212674b (1984).
'Verfahren zur Herstellung unsymmetrischer Azine von 3-Acetylcumarinen'.
- [78] W. Thiel, H. Viola und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 211,450 A3** (1984); *Chem. Abstr.* **102**, 95655d (1985).
'Verfahren zur Herstellung von 2-Halogenmethyl-1,3,4-thiadiazolen'.
- [79] H. Niegel, H.-W. Modrow, H. Dost, R. Mayer, H. Reuss und H.-G. Wirth (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 211,455 A3** (1984); *Chem. Abstr.* **102**, 80278j (1985).
'Verfahren zur Herstellung von Disazodispersionsfarbstoffen II'.
- [80] H. Niegel, H.-W. Modrow, H. Dost, R. Mayer, H. Reuss und H.-G. Wirth (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 211,690 A3** (1984); *Chem. Abstr.* **102**, 80275f (1985).
'Verfahren zur Herstellung von Disazodispersionsfarbstoffen'.
- [81] H. Niegel, H.-W. Modrow, H. Dost, R. Mayer, H. Reuss und H.-G. Wirth (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 211,691 A3** (1984); *Chem. Abstr.* **102**, 80277h (1985).
'Verfahren zur Herstellung von Disazodispersionsfarbstoffen III'.

- [82] R. Mayer, E. Förster und B. Matauschek (Techn. Univ. Dresden), **DD 212,387 A3** (1984); *Chem. Abstr.* **102**, 113064s (1985).
'Verfahren zur Herstellung von aromatisch oder heteroaromatisch substituierten Cyan-thioformamiden'.
- [83] L. Jakisch, H. Viola und R. Mayer, **DD 213,434 A1** (1984); *Chem. Abstr.* **102**, 149249v (1985).
'Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dithiolverbindungen'.
- [84] L. Jakisch, H. Viola und R. Mayer, **DD 213,438 A1** (1984); *Chem. Abstr.* **102**, 185071q (1985).
'Verfahren zur Herstellung von 3,5-Bis(alkylthio)-1,2-dithioliumsalzen'.
- [85] W. Thiel und R. Mayer, **DD 215,311 A1** (1984); *Chem. Abstr.* **103**, 87517r (1985).
'Verfahren zur Herstellung von Trithiooxalsäureamid-Verbindungen'.
- [86] H.-W. Modrow, H. Dost, E.-A. Jauer, R. Mayer und W. Thiel (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 217,230 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **103**, 124996u (1985).
'Verfahren zur Herstellung von Cyanoazofarbstoffen (A)'.
- [87] E.-A. Jauer, W. Thiel, R. Mayer, W. Rauner, D. Fuhrmann und H. Heidrun (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 217,512 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **104**, 88246j (1986).
'Verfahren zur Herstellung reiner Acylamino-*N,N*-diethylaniline'.
- [88] G. Sarodnick, H. Viola, G. Kempter, R. Mayer und A. Jumar, **DD 218,097 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **104**, 34106v (1986).
'Verfahren zur Herstellung von Chinoxalin-2-dithiocarbonsäureestern'.
- [89] R. Beckert, R. Mayer und V. Heller, **DD 219,483 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **103**, 196086v (1985).
'Verfahren zur Herstellung von 1-Carbethoxymethyl- und 1-Carbethoxyethyl-imidazolidinen'.
- [90] R. Beckert, R. Mayer und V. Heller, **DD 219,484 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **103**, 196087x (1985).
'Verfahren zur Herstellung von 1,3-substituierten 4,5-Diarylminoimidazolidin-2-thionen'.
- [91] R. Beckert und R. Mayer, **DD 219,485 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **103**, 196088x (1985).
'Verfahren zur Herstellung von Azomethinen der 1-Amino-4,5-diarylminoimidazolidin-2-thione'.

- [92] V. Heller, R. Mayer und R. Beckert (Techn. Univ. Dresden), **DD 220,319 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **104**, 131459v (1986).
‘Verfahren zur Herstellung von Diaza-merocyaninen’.
- [93] G. Sarodnick, H. Viola, G. Kempfer, R. Mayer und M. Klebel (VEB Fahlberg-List), **DD 220,602 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **104**, 6346e, 68883 (1986).
‘Verfahren zur Herstellung von Chinoxalin-2-dithiocarbonsäureamiden’.
- [94] H.-W. Modrow, H. Niegel und R. Mayer (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 222,321 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **104**, 131452 (1986).
‘Verfahren zur Herstellung neuer Methindispersionsfarbstoffe’.
- [95] J. Jakisch, H. Viola und R. Mayer, **DD 224,320 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **104**, 129890 (1986).
‘Verfahren zur Herstellung von 4,5-Bismercapto-1,2-dithiol-3H-thion und Derivaten’.
- [96] E.-A. Jauer, W. Thiel, R. Mayer, H. Dost und W. Pötsch (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 229,405 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **105**, 172465h (1987).
‘Verfahren zur Herstellung von 2-Alkylthio-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden’.
- [97] E.-A. Jauer, R. Mayer, W. Thiel, H. Dost und H. Menzel (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 229,406 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **105**, 172464g (1987).
‘Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden’.
- [98] E.-A. Jauer, R. Mayer, W. Thiel, H. Dost und H. Menzel (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 229,408 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **105**, 172463f (1987).
‘Verfahren zur Herstellung von 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden (II)’.
- [99] E.-A. Jauer, W. Thiel, R. Mayer, H. Dost und B. Schneider (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 229,409 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **106**, 18566, 50035t (1987).
‘Verfahren zur Herstellung von 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden (1)’.
- [100] E.-A. Jauer, R. Mayer, W. Thiel, H. Viola, H. Dost, A. Keil, H. Modrow, H. Noack und V. Werndl (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 229,419 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **106**, 19947t (1987).
‘Verfahren zur Herstellung neuer Azofarbstoffe’.

- [101] E.-A. Jauer, R. Mayer, W. Thiel, H. Viola, H. Dost, A. Keil, H. Modrow und H. Noak (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 229,420 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **106**, 19946 (1987).
'Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen mit S-Alkylthiocarbonsäureestergruppe'.
- [102] E.-A. Jauer, R. Mayer, W. Thiel, H. Viola, H. Dost, A. Keil, H. Noak und W. Modrow (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 229,421 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **106**, 34603w (1987).
'Verfahren zur Herstellung neuer kationischer Azofarbstoffe'.
- [103] E.-A. Jauer, R. Mayer, W. Thiel, H. Viola, W. Modrow, H. Noack, H. Dost und A. Keil (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 229,445 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **105**, 99098j (1986).
'Verfahren zum Färben und Bedrucken von synthetischen Polymeren'.
- [104] E.-A. Jauer, E. Förster und R. Mayer (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 231,785 A1** (1986); *Chem. Abstr.* **106**, 196441u (1987).
'Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-1-aryl-4-cyanpyrazolen'.
- [105] E.-A. Jauer, W. Thiel, R. Mayer, H. Dost und H. Menzel (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 231,791 A1** (1986); *Chem. Abstr.* **106**, 67328p (1987).
'Verfahren zur Herstellung von 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dicarbon-säurederivaten'.
- [106] E.-A. Jauer, R. Mayer, B. Schneider und W. Thiel (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 231,792 A1** (1986); *Chem. Abstr.* **105**, 226598z (1986).
'Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen 1,3,4-Thiadiazolen'.
- [107] V. Heller, R. Mayer, S. Bleisch und R. Beckert (Techn. Univ. Dresden) **DD 232,272 A1** (1985); *Chem. Abstr.* **106**, 67291w (1987).
'Verfahren zur Herstellung heterocyclisch substituierter Oxalsäure-bis-amidrazone'.
- [108] E.-A. Jauer, W. Thiel, R. Mayer und G. Stubenrauch (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 232,274 A1** (1986); *Chem. Abstr.* **105**, 226594v (1986).
'Verfahren zur Herstellung von 2,5-Bisheteroaryl-1,3,4-thiadiazolen'.

- [109] D. Fuhrmann, W. Rauner, W. Thiel, H. Küffner, G. Böhm, R. Mayer, E.-A. Jauer und H. Menzel (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 234,415 A1** (1986); *Chem. Abstr.* **106**, 49760u (1987).
'Verfahren zur Herstellung von 3-Acetamino-*N,N*-diethyl-anilin'.
- [110] K.-P. Stiehl, H. Viola, K. Wiesener, R. Mayer, H. Brückner und H. Schneider (TU Dresden), **DD 241,978 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **107**, 96422r (1987).
'Elektrode für Sekundärzelle'.
- [111] E.-A. Jauer, W. Thiel, R. Mayer, H. Viola und B. Schneider (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 242,612 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **107**, 59045z (1987).
'Verfahren zur Herstellung von neuen 3-Carbamoyl-1,2,4-triazol-5-thiocarbonsäureamiden'.
- [112] E.-A. Jauer, W. Thiel, R. Mayer, H. Viola und E. Zeunert (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 242,613 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **107**, 77811a (1987).
'Verfahren zur Herstellung von neuen 3-Carbamoyl-1,2,4-triazol-5-dithiocarbonsäureverbindungen'.
- [113] E.-A. Jauer, W. Thiel, R. Mayer, H. Viola und H. Menzel (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 242,615 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **107**, 77841k (1987).
'Verfahren zur Herstellung von neuen 3-Heteroaryl-1,2,4-triazol-5-dithiocarbonsäureverbindungen'.
- [114] E.-A. Jauer, W. Thiel, R. Mayer, H. Viola und B. Schneider (Chemie-kombinat Bitterfeld), **DD 242,616 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **107**, 59044y (1987).
'Verfahren zur Herstellung neuer 3-Heteroaryl-1,2,4-triazol-5-thiocarbonsäureamide'.
- [115] K.-P. Stiehl, H. Viola, K. Wiesener, R. Mayer, H. Brückner und W. Schneider (TU Dresden), **DD 242,909 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **107**, 118304h (1987).
'Elektrode für Sekundärzelle mit Leichtmetallanode'.
- [116] G. Reinhard, R. Mayer, H. Viola, H. Haufe und L. Jakisch (Techn. Univ. Dresden), **DD 246,322 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **108**, 117330x (1988).
'Verfahren zur Inhibierung von Metallkorrosion'.

- [117] H. Hartenhauer, H. Viola und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 248,116 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **109**, 131206p (1988).
'Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen Disulfiden I'.
- [118] H. Hartenhauer, H. Viola und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 248,117 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **109**, 75700f (1988).
'Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Disulfiden'.
- [119] H. Hartenhauer, H. Viola und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 248,118 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **109**, 75699n (1988).
'Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen Disulfiden II'.
- [120] R. Beckert, M. Gruner und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 249,013 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **108**, 112441z (1988).
'Verfahren zur Herstellung von 2-(S-Alkyl-1,3-diazapropenyli-
den)-4,5-diarylimino-thiazolidinen'.
- [121] R. Beckert, M. Gruner und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 249,014 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **108**, 112440y (1988).
'Verfahren zur Herstellung von 2-Methylen-4,5-diarylimino-thia-
zolidinen'.
- [122] R. Beckert, M. Gruner und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 249,015 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **108**, 131801h (1988).
'Verfahren zur Herstellung von 2-Thiono-4,5-diarylimino-thia-
zolidinen'.
- [123] L. Jakisch, H. Viola und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden) **DD 249,481 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **109**, 22955m (1988).
'Verfahren zur Herstellung von 3,3'-Bi(3H-1,2-dithiolyli-
denen)'.
- [124] W. Thiel und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 250,314**
(1987); *Chem. Abstr.* **109**, 93044z (1988).
'Verfahren zur Herstellung von 1H-Perimidin-2-thiocarbonsäure-
derivaten'.
- [125] H. Modrow, W. Thiel, E.-A. Jauer und R. Mayer (Chemiekombinat
Bitterfeld), **DD 250,316 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **108**, 167486y
(1988).
'Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Aryl- und 2-Heteroaryl-
1,3,4-thiadiazol-5-dithiocarbonsäureverbindungen'.
- [126] W. Thiel, R. Mayer und H. Modrow (Chemiekombinat Bit-
terfeld), **DD 250,317 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **109**, 73330m
(1988).
'Verfahren zur Herstellung neuer 2-Thia-norbornen-5-carbon-
säureamide-(3)'.

- [127] H. Modrow, W. Thiel, E.-A. Jauer und R. Mayer (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 250,318 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **109**, 73331n (1988).
'Verfahren zur Herstellung neuer 3,6-Dihydro-2H-thiopyran-carbonsäureamide'.
- [128] W. Thiel, R. Mayer und H. Modrow (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 251,346 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **108**, 204630p (1988).
'Verfahren zur Herstellung von neuen 3-Chlormethyl-1,2,4-triazolen'.
- [129] E. Förster, E.-A. Jauer, R. Mayer, H. Noack und H. Menzel (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 257,067 A1** (1988); *Chem. Abstr.* **110**, 212152r (1989).
'Verfahren zur Herstellung von Dimethylamino-methylencyanessigsäureestern'.
- [130] H. Modrow, W. Thiel und R. Mayer (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 258,814 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **110**, 173234x (1989).
'Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Heteroaryl-5-aminothiazolen'.
- [131] H. Modrow, W. Thiel und R. Mayer (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 261,153 A1** (1988); *Chem. Abstr.* **111**, 97226z (1989).
'Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Heteroaryl-5-aminothiazolen'.
- [132] E.-A. Jauer, W. Thiel und R. Mayer (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 264,222 A1** (1987); *Chem. Abstr.* **111**, 136014a
'Verfahren zur Herstellung von Bis-(3,4-dihydro-2H-1,4-benzothiazin-3-on-2-yliden'.
- [133] E.-A. Jauer, W. Thiel, R. Mayer und H. Dost (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 264,223 A1** (1989); *Chem. Abstr.* **111**, 136013z (1989).
'Verfahren zur Herstellung von Bis-(3,4-dihydro-2H-1,4-benzothiazin-3-on-2-yliden'.
- [134] W. Thiel, R. Mayer und H. Modrow (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 272,297 A1** (1989); *Chem. Abstr.* **112**, 216467m (1990).
'Verfahren zur Herstellung von neuen o-Carboxy-thioxanilsäureestern'.
- [135] W. Thiel, R. Mayer und H. Modrow (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 272,301 A1** (1989); *Chem. Abstr.* **112**, 216948u (1990).
'Verfahren zur Herstellung von neuen 4H-3,1-Benzothiazin-4-on-2-carbonsäure-derivaten'.

- [136] W. Thiel, R. Mayer und H. Modrow (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 272,302 A1** (1989); *Chem. Abstr.* **112**, 216949v (1990).
'Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Heteroaryl-4*H*-3,1-benzothiazin-4-onen'.
- [137] E.-A. Jauer, W. Thiel, H. Dost, R. Freitag und R. Mayer (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 275,455 A1** (1989); *Chem. Abstr.* **113**, 131764b (1990).
'Verfahren zur Herstellung von Thiooxalsäureamid-(*o*-aminoaniliden)'
- [138] E.-A. Jauer, W. Thiel, und R. Mayer (Chemiekombinat Bitterfeld), **DD 275,457 A1** (1989); *Chem. Abstr.* **113**, 115335g (1990).
'Verfahren zur Herstellung von Heteroarylthiocarbonsäure-(*o*-aminoaniliden)'
- [139] R. Mayer, R. Frenzel, G. Domschke und F. Kleine (Techn. Univ. Dresden), **DD 279,014 A1** (1990); *Chem. Abstr.* **114**, 206824c (1991).
'Verfahren zur Herstellung von Naphth-1-oyl-essigsäuren'.
- [140] R. Mayer, R. Frenzel, G. Domschke und F. Kleine (Techn. Univ. Dresden), **DD 280,754 A1** (1990); *Chem. Abstr.* **114**, 81283s (1991).
'Verfahren zur Herstellung von 3-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen'.
- [141] R. Frenzel, R. Mayer G und G. Domschke (Techn. Univ. Dresden), **DD 285,351 A5** (1990); *Chem. Abstr.* **114**, 247161c (1991).
'Verfahren zur Herstellung von Naphthalimid'.
- [142] W. Thiel, E.-A. Jauer, R. Mayer und H. Modrow (Chemie AG Bitterfeld-Wolfen), **DD 292,246 A5** (1991); *Chem. Abstr.* **115**, 279609.
'Process for the preparation of *N*-arylthiooxamides from chloroacetamides and sulfur and anilines'.
- [143] W. Thiel, E.-A. Jauer und R. Mayer (Chemie AG Bitterfeld-Wolfen), **DD 292,252 A5** (1991); *Chem. Abstr.* **115**, 280035.
'Preparation of (3*H*)-2-oxo-1,3,4-thiadiazole-5-carboxamides'.
- [144] W. Thiel, E.-A. Jauer und R. Mayer (Chemie AG Bitterfeld-Wolfen), **DD 292,253 A5** (1991); *Chem. Abstr.* **115**, 280036.
'Preparation of 2-acetoxy-1,3,4-thiadiazole-5-carboxamides'.
- [145] E.-A. Jauer, W. Thiel, H. Dost und R. Mayer (Chemie AG Bitterfeld-Wolfen), **DD 292,254 A5** (1991); *Chem. Abstr.* **115**, 280034.
'Preparation of arylcarbamoyl-1,3,4-thiadiazol-2(3*H*)-ones'.

- [146] W. Thiel, E.-A. Jauer und R. Mayer (Chemie AG Bitterfeld-Wolfen), **DD 292,257 A5** (1991); *Chem. Abstr.* **115**, 280033.
‘Preparation of 5-heteroaryl-(3*H*)-1,3,4-thiadiazol-2-ones’.
- [147] W. Thiel, E.-A. Jauer und R. Mayer (Chemie AG Bitterfeld-Wolfen), **DD 292,258 A5** (1991); *Chem. Abstr.* **116**, 6569.
‘Preparation of 2-acetoxy-5-heteroaryl-(3*H*)-1,3,4-thiadiazoles’.
- [148] G. Domschke, A. Franz, R. Frenzel und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 292,905 A5** (1991); *Chem. Abstr.* **115**, 279626v (1991).
‘Verfahren zur Herstellung von 1*H*-Benz[de]anthracen(2*H*)-1,3-dion’.
- [149] G. Domschke, A. Franz, R. Frenzel und R. Mayer (Techn. Univ. Dresden), **DD 292,906 A5** (1991); *Chem. Abstr.* **115**, 279625u (1991).
‘Verfahren zur Herstellung von Anthr-9-oylessigsäure’.

3.4. Abgeschlossene Dissertationen (R. Mayer als Doktorvater)

1. K.-H. Starosta, “Über das Vorkommen von Longifolen im chinesischen Terpentingöl und Sicherung der Struktur des Longifolens”, TH Dresden 1960.
2. J. Jentzsch, “Über Darstellung und Reaktionen geminaler Dithiole und deren Folgeprodukte”, TU Dresden 1962.
3. H. Drechsel, “Über Beiträge zur Umwandlung des Formaldehyds in Zucker”, TU Dresden 1963.
4. K. Schollberg, “Versuche zur Darstellung von 1-Phenyl-1-mercapto-2-aminoalkanen”, TU Dresden 1964.
5. K. Funk, “Beiträge zur Chemie funktioneller Thiacyclobutane”, TU Dresden 1964.
6. B. Gebhardt, “Untersuchungen an 1,3-Dithiol-thion-(2)”, TU Dresden 1964.
7. K. Schäfer, “Reaktionen des Äthylentriithiocarbonats (1,3-Dithiolan-2-thions), seiner 2-Alkylmercapto-4,5-dihydro-1,3-dithioliumsalze und einiger Folgeprodukte”, TU Dresden 1964.
8. J. Franke, “Untersuchungen am Thialen (Cyclopenta[*b*]thiopyran)”, TU Dresden 1964.
9. E. Seiler, “Zur *O*-Alkylierung und *O*-Acylierung von Cyclopentanon-*o*-carbonsäureethylester”, TU Dresden 1964.

10. W. Zieger, "Über Umwandlungen in der Monoterpenreihe und die gaschromatographische Untersuchung der Folgeprodukte", TU Dresden 1964.
11. J. Faust, "Zur Chemie der 3-Chlor-1,2-dithioliumsalze", TU Dresden 1964.
12. D. Pavel, "Vergleichende Untersuchungen an spirocyclischen Cyclopropanen", TU Dresden 1964.
13. R. Wagner, "Über die Synthese und Eigenschaften von Cyclopenta[c]thiopyranen (Iso-thialenen)", TU Dresden 1964.
14. S. Geyer, "Säurekatalysierte Umwandlungen in der Monoterpenreihe. Ein Beitrag zur Chemie des 1,8-Cineols", TU Dresden 1964.
15. J. Wehl, "Die Synthese von Enaminen und deren Reaktion mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff", TU Dresden 1964.
16. G. Wenschuh, "Beiträge zur Reaktivität des C10-Atoms am Chlorophyllgerüst und vergleichende Untersuchungen an einfachen cyclischen β -Oxo- und β -Thioxocarbonsäureestern", TU Dresden 1965.
17. W. Töpelmann, "Vergleichende Betrachtungen zur CO₂-Assimilation und einfache Modell-Versuche zur Photoreduktion von CO₂ mit sichtbarem Licht", TU Dresden 1965.
18. K. Runge, "Präparative und kinetische Untersuchungen der Formaldehydkondensation mit anorganischen und organischen Basen", TU Dresden 1965.
19. J. Morgenstern, "Die Chemie des Thiocyclohexanons", TU Dresden 1965.
20. H. Hartmann, "Über Darstellung und Reaktivität von 1,2-Dithiolderivaten", TU Dresden 1965.
21. W. Broy, "Zur Chemie des 3-Carbäthoxy-2,3,5,6-tetrahydro-4H-thiopyran-4-ons", TU Dresden 1965.
22. J. Fabian, "Präparative und elektronenspektroskopische Untersuchungen an ungesättigten Schwefelverbindungen", TU Dresden 1965.
23. S. Scheithauer, "Beiträge zur Chemie der Thiocarbonsäure-Derivate", TU Dresden 1966.
24. M. Scheithauer, "Über die basenkatalysierte Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf 1,2-Dicarbonylverbindungen", TU Dresden 1966.
25. H.-J. Hartmann, "Beiträge zur Chemie des 4-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazols", TU Dresden 1966.

26. Kim Zi-Lin, "Kinetische Untersuchungen der Reaktionen zwischen Arylsulfonylchloriden und β -Dicarbonylverbindungen", TU Dresden 1966.
27. S. Hussni, "Beiträge zur Dünnschichtchromatographie der Enamine und Thiocarbonyl-Verbindungen", TU Dresden 1967.
28. C. Jürgens, "Untersuchungen des Verlaufes der Formaldehydkondensation unter katalytischem Einfluß von Erdalkalikonarbonaten", TU Dresden 1967.
29. A. Mehlhorn, "Versuche zur Berechnung von Dipolmomenten organischer Moleküle mittels halbempirischer MO-Verfahren", TU Dresden 1967.
30. S. Bleisch, "Darstellung und Eigenschaften aliphatischer Thioketone und β -Thioxo-carbonsäure-Ester", TU Dresden 1967.
31. P. Wittig, "Darstellung und Reaktivität einiger Enamine", TU Dresden 1967.
32. A.-K. Müller, "Über die Einwirkung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff auf Phenylacetylen", TU Dresden 1967 (Verfahren nicht beendet).
33. P. Rosmus, "Untersuchungen über den Substituenteneinfluß auf acyclische Thiocarbonyl-Verbindungen", TU Dresden 1968.
34. W. Dietz, "Über die basenkatalysierte Reaktion substituierter Benzile mit Harnstoff und Thioharnstoff", TU Dresden 1968.
35. G. Albrecht, "Synthese und Eigenschaften einiger spezieller Sulfenamide", TU Dresden 1969.
36. D. Kunz, "Beiträge zur Polarographie organischer Schwefelverbindungen", TU Dresden 1969.
37. H. Viola, "Zur Chemie der Thiocarbonylverbindungen", TU Dresden 1969.
38. E. Schinke, "IR-Absorptionsintensitätsmessungen und deren Bedeutung für die Spektren-Auswertung bei Thiocarbonylverbindungen", TU Dresden 1969.
39. W.-D. Habicher, "Beiträge zur Chemie der Thiocyan säureester und einiger schwefelhaltiger Kohlensäurederivate", TU Dresden 1969.
40. F. Wittig, "Über den Zusammenhang von bitterem Geschmack und chemischer Konstitution bei Thiocarbonylverbindungen", TU Dresden 1969.
41. G. Laban, "Beiträge zur Reaktion spezieller Thiocarbonylverbindungen mit Mehrfachbindungssystemen", TU Dresden 1969.

42. H. Spies, "Neue Synthesen und Eigenschaften einiger Schwefel- und Selenheterocyclen", TU Dresden 1969.
43. B. Plumbohm, "Zur Überführung von Carbonylverbindungen in Thiocarbonylverbindungen durch Fragmentierung und über Synthesen von Aminoheterocyclen aus Cyanid", TU Dresden 1970.
44. B. Kreher, "Zur Desulfurierung von Thiiränen und Thiocarbonylverbindungen", TU Dresden 1971.
45. S. Wagner, "Über die Chemie der Arylsulfonylchloride und die Herstellung von Heterocyclen aus Thioamiden", TU Dresden 1971.
46. B. Bartho, "Elektrophile Substitutionsreaktionen an 1,2-Dithioliumsalzen", TU Dresden 1972.
47. K. Fabian, "Darstellung und physikalisch-chemische Eigenschaften von Ditholium-Ionen und analogen 6π -aromatischen Kationen", TU Dresden 1972.
48. D. Martinetz, "Molekülverknüpfungen mit Schwefeldichlorid", TU Dresden 1972.
49. I. Herr, "Untersuchungen über das Verfärbungsverhalten von Polymeren bei besonderer Berücksichtigung der Einwirkung von Licht und Wärme auf Elaste", TU Dresden 1972.
50. M. Hoffmann, "Über ungesättigte cyclische Sulfone und ihr Additionsverhalten", TU Dresden 1972.
51. Nghiem si Tao, "Kinetische Untersuchungen zur Aminolyse von Thioestern", TU Dresden 1973.
52. H. Kröber, "Zur Chemie der Thioketene und 1,4-Dithiafulvene", TU Dresden 1973.
53. R. Hempel, "Untersuchungen zur Tautomerie und Lichtstabilität einiger spezieller Hydroxy-azofarbstoffe", TU Dresden 1974.
54. H. J. Freitag, "Über die sauer katalysierte Oxydation des Anilins mit Nitrobenzol (Nigrosin-Reaktion)", TU Dresden 1974.
55. P. Schönfeld, "Nachbargruppen- und Substituenteneffekte an einfachen organischen Sulfiden und Thiocarbonylverbindungen im Vergleich zu isologen Sauerstoffverbindungen", TU Dresden 1974.
56. J. Sühnel, "Quantenchemische und spektroskopische Untersuchungen an Azoverbindungen", TU Dresden 1975.
57. J. Wrubel, "Arylazoisoxazole, Arylazoisoxazolinone und deren Vor- und Folgeprodukte", TU Dresden 1978.

58. W. Thiel, "Thiocarbonsäurederivate durch milde Thiolierung von Halogenmethylverbindungen mit elementarem Schwefel", TU Dresden 1978.
59. M. Hempel, "Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf aktivierte CH-Bindungen und aromatische Azoverbindungen", TU Dresden 1979.
60. P. Schurig, "Zur Thermolyse der Benzo-3*H*-1,2,3-dithiazol-2-oxide", TU Dresden 1979.
61. R. Beckert, "Beiträge zur Chemie der *N*-Sulfinylamine", TU Dresden 1980.
62. U. Pleiß, "Die Ausnutzung von Raney-Nickel für Tritium-Markierungen", TU Dresden 1981.
63. H. Niegel, "Chemische und coloristische Untersuchungen an neutralen Methinfarbstoffen", TU Dresden 1982.
64. V. Heller, "Beiträge zur Chemie heterocyclischer Hydrazone, deren *N*-Sulfinylverbindungen und Dithiocarbazine", TU Dresden 1985.
65. J. Moussalli, "Synthese von indigoiden Farbstoffen und Vorstufen", TU Dresden 1990.
66. H. Hartenhauer, "Claisen-Kondensationen mit ausgewählten Dithiocarbonsäureestern und Folgereaktionen zu Heterocyclen", TU Dresden 1990.
67. M. Al-Hamoui, "Schwefelhaltige grenzflächenaktive Verbindungen", TU Dresden 1990.
68. L. Jakisch, "Thioanaloge Mesoxalsäurederivate und deren valenzisomere 1,2-Dithiole", TU Dresden 1990.
69. R. Frenzel, "Beiträge zur Verwendung von Kohlendioxid und Kohlendioxidderivaten zur Synthese spezieller Carbonsäuren und deren Folgereaktionen", TU Dresden 1990.
70. E. Loewe, "Zur Chemie der Thioglykolsäure und des Thioglykolsäure-2-ethylesters", TU Dresden 1990.
71. D. Decker, "Beiträge zur Chemie von 1,2-Arendisulfensäurechloriden, 1,2-Dimercaptoarenen und deren Derivaten", TU Dresden 1990.
72. T. Knieß, "Untersuchungen zur leichten Substituierbarkeit aromatisch gebundener Chloratome durch Thiolat unter milden Bedingungen", TU Dresden 1993.
73. E. Lewandowsky, "Synthese und Lichtstabilität polymerer Azofarbstoffe", TU Dresden 1993.

74. A. Hoeping, "S-Funktionalisierung von Methyl- bzw. Methylen-gruppen mit Schwefel und Schwefeltransfer-Reagenzien zur bevorzugten Darstellung der Dithiocarbonsäurestufe", TU Dresden 1994.
75. A. Knieß, "Synthese und Reaktionen von β -Oxocarbonsäuren der Anthracenreihe", TU Dresden 1994.
76. A. Trapp, "Eigenschaften und Reaktionen des Thioameisensäure-*O*-ethylesters", TU Dresden 1995.

3.5. Dissertationen B bzw. Habilitationen im Arbeitskreis

1. J. Faust, "Iso- π -elektronische Halogen-tropyliumsalze", Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden 1969.
2. H. Hartmann, "Konstitution und Farbe kationischer Farbstoffe", Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden 1970.
3. S. Bleisch, "Umsetzungen organischer aminofunktioneller Gruppen mit Schwefel-Halogen-Verbindungen: Beiträge zur Aufklärung und Systematisierung eines komplexen organisch-chemischen Reaktionsgeschehens", Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden 1984.
4. J. Fabian, "Zur Quantenchemie und UV-S-Spektroskopie schwefelorganischer π -Elektronensysteme", Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden 1973.
5. H. Viola, "Die milde Thiolierung als Synthesekonzept in der organischen Chemie", Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden 1986.
6. A. Mehlhorn, "Quantenchemische Untersuchungen zur Molekül- und Elektronenstruktur von organischen π -Systemen in unterschiedlichen Elektronenzuständen", Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden 1987.
7. R. Beckert, "Aktivierte Oxalsäurederivate als C₂-Bausteine für Heterocyclen", Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden 1987.
8. W. Thiel, "Chloressigsäure-Derivate als Bausteine für Thiooxalsäureverbindungen und Heterocyclen", Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden 1988.
9. J. Wrubel, "Aminosubstituierte Benzheterocyclen mit zwei Ringheteroatomen, ihre Umsetzung zu Arylazobenzheterocyclen und

- deren spektrale Charakterisierung”, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden 1991.
10. S. Albrecht, “Zur Anwendung moderner Chemolumineszenzsysteme in der biochemischen Analytik”, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden 1993.