

# Über Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Tribenzoylenbenzols

Von

R. SEKA, G. BACH<sup>1</sup> und W. KELLERMANN<sup>2</sup>

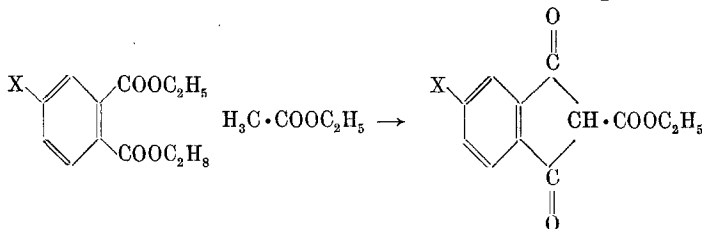
Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 19. 11. 1942. Vorgelegt in der Sitzung am 19. 11. 1942)

Zur eingehenderen Bearbeitung des Tribenzoylenbenzolsystems war es notwendig, auch über Verfahren zu verfügen, um Derivate des Tribenzoylenbenzols darzustellen. Dies ist grundsätzlich in verschiedener Weise möglich:

1. Durch *direkte Substitution* (Nitrierung, Halogenierung, Sulfurierung usw.). Dabei ist es zwar möglich, Derivate<sup>3</sup> zu gewinnen, doch kann man mit Rücksicht auf die Isomeriemöglichkeiten wohl kaum hoffen, bei nicht allzugroßem Materialeinsatz direkt zu einheitlichen Stoffen zu gelangen.

2. Durch Synthese der substituierten Tribenzoylenbenzole aus schon substituierten Bausteinen. In dieser Richtung werden im folgenden zwei Möglichkeiten näher beschrieben: Da man aus Phthalsäurederivaten leicht Tribenzoylenbenzol herstellen kann<sup>3</sup>, wurde zuerst versucht, aus substituierten Phthalsäuren entsprechend substituierte Tribenzoylenbenzole zu gewinnen. Allerdings ergibt sich schon beim Durchdenken dieses Sachverhaltes für monosubstituierte Phthalsäuren folgende Schwierigkeit: Auch wenn man von in ihrer Konstitution eindeutig festgelegten monosubstituierten Phthalsäuren ausgeht, darf man nicht erwarten, bei der Synthese einheitliche Trisubstitutionsprodukte des

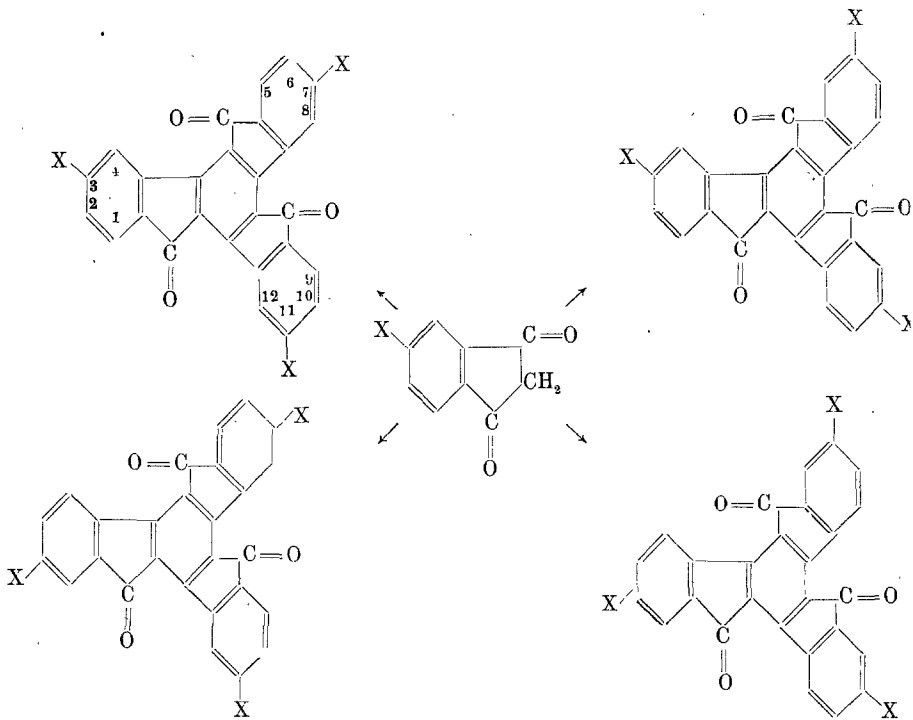


<sup>1</sup> Vgl. G. BACH, Diplomarbeit Graz, 1940.

<sup>2</sup> Vgl. W. KELLERMANN, Dissertation Graz (1942) 306.

<sup>3</sup> R. SEKA und L. LACKNER, vgl. vorstehende Arbeit.

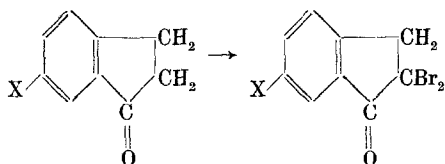
Tribenzoylenbenzols zu erhalten. Denkt man sich die Synthese in der Weise abgewandelt, daß z. B. aus dem 4-Chlorphthalsäurediäthylester mit Essigester und Natrium zuerst der 5-Chlor-1,3-indandion-2-carbonsäureäthylester hergestellt wird, dann ist der für die Kondensation zum Tribenzoylenbenzol in Frage kommende Stoff das 5-Chlor-1,3-indandion. Da dieser Stoff sich nun grundsätzlich an zwei Stellen des Moleküles weiter kondensieren kann, hat man theoretisch nicht ein, sondern vier isomere Trisubstitutionsprodukte des Tribenzoylenbenzols bei der Kondensation zu erwarten, die die Substituenten an folgenden Stellen tragen können: 3, 7, 11; 3, 6, 10; 2, 7, 11; 2, 6, 10. Ausgehend



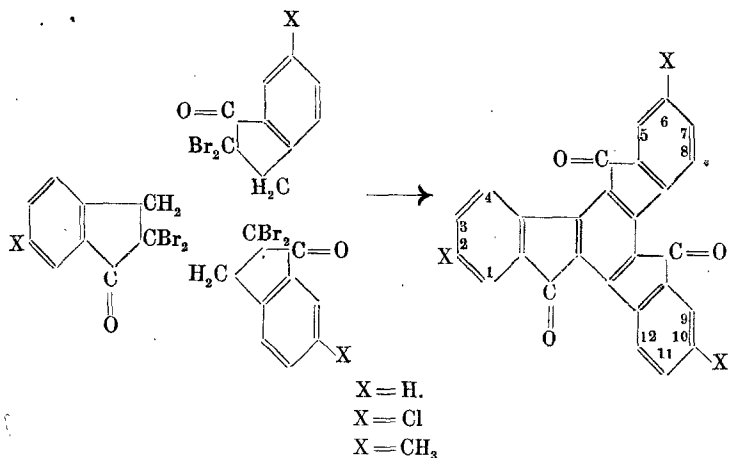
von dem 4-Chlor-phthalsäurediäthylester und von dem 4-Brom-phthalsäurediäthylester konnte im Sinne der oben angedeuteten Reaktionsfolge Trichlor-tribenzoylenbenzol und Tribrom-tribenzoylenbenzol dargestellt werden. Allerdings haben wir vorerst keine Gewähr dafür, daß hier wirklich einheitliche Stoffe vorliegen. Der nicht sehr scharfe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt dieser Stoffe scheint auf ein Isomerengemisch hinzudeuten. Wir

hoffen aber, bei der weiteren, vertieften Durcharbeitung dieses Gebietes, entweder durch den Vergleich mit einheitlichen, auf anderen Wegen hergestellten Verbindungen oder durch den Vergleich der Absorptionsspektren die Frage nach der Einheitlichkeit dieser Stoffe beantworten zu können.

Da es aber wünschenswert war, auch ein Verfahren zu besitzen, um aus entsprechend substituierten, niedermolekularen Bausteinen Tribenzoylenbenzolderivate von *eindeutiger* Struktur aufzubauen, wurde zu diesem Zwecke noch folgender Weg beschritten: In Analogie zu den Erfahrungen, die seinerzeit J. HAUSMANN<sup>4</sup> und FR. ST. KIPPING<sup>5</sup> am Indanon-1 gewonnen hatten, wurden zuerst aus den substituierten Indanonen-1 durch Bromierung die substituierten 2,2-Dibrom-Indanone-1 dargestellt.



Die Kondensation dieser Dibromide erfolgte nun durch Kochen mit alkoholischem Kali; dabei muß man annehmen, daß die Tribenzoylenbenzolsynthese, da nur mehr eine CH<sub>2</sub>-Gruppe neben den Bromresten zur Verfügung steht, eindeutig zu den an den Stellen 2-6,10-trisubstituierten Tribenzoylenbenzolen



<sup>4</sup> J. HAUSMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **22** (1889) 2025.

<sup>5</sup> FR. ST. KIPPING, J. chem. Soc. London **65** (1894) 501, siehe auch weiter C. REVIS und FR. ST. KIPPING, J. chem. Soc. London **71** (1897) 239.

führt. Nach diesem Verfahren konnte bis jetzt nicht nur das Tribenzoylenbenzol selbst, dessen Bildung seinerzeit schon FR. ST. KIPPING<sup>5</sup> kurz beschrieben hatte, sondern auch das 2, 6, 10-Trimethyl-tribenzoylenbenzol und das 2, 6, 10-Trichlor-tribenzoylenbenzol gewonnen werden. Leider sind aber die Ausbeuten bei diesen Kondensationsverfahren bis jetzt noch recht unbefriedigend; wir werden uns aber bemühen, sowohl die Ausbeuten zu verbessern, als auch die Grenzen der Brauchbarkeit dieses Arbeitsverfahrens an weiteren Beispielen festzustellen.

### Experimenteller Teil.<sup>6</sup>

#### 5-Brom-1, 3-indandion-2-carbonsäureäthylester (B).

In einem Kölbchen wurden zu 8 g 4-Bromphthalsäure-diäthylester<sup>7</sup>, 1.23 g Natriumdraht und dazu zuerst 4 g von der theoretisch notwendigen Menge von 5.89 g Essigester eingetragen. Im Verlaufe des Erhitzens im Ölbad auf 100 bis 110° trat die Umsetzung ein, wobei sich feste Natriumverbindungen auszuscheiden begannen. Nach dreistündigem Erhitzen wurden noch 2 g Essigester zugesetzt und 2 Stunden weiter erwärmt. Die Natriumsalze der Ester bildeten nun eine feste, rotgelbe Masse, die in Äther suspendiert und möglichst rasch unter Vermeidung von Feuchtigkeitzutritt filtriert und im Vakuum getrocknet wurde. Die Rohausbeute betrug 7.3 g Natriumsalz, das noch ziemlich stark nach Acetessigester roch. Beim Eindampfen der ätherischen Lösungen blieben 2 g eines dickflüssigen gelben Öles zurück, das im wesentlichen aus Acetessigester und unverbrauchten 4-Bromphthalsäurediäthylester bestand. Da die Reinigung des freien Esters ziemliche Schwierigkeiten bereitete, wurde das Natriumsalz des Esters auf folgendem Wege zur Analyse gereinigt: 1 g des rohen Natriumsalzes wurde durch vorsichtiges Erwärmen in 70 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, die Lösung in der Kälte vollkommen mit Kohlendioxyd gesättigt und sodann am Wasserbade voll-

<sup>6</sup> Der Anteil der beiden Mitarbeiter geht aus dem Versuchsteil hervor, indem bei den einzelnen Verbindungen jeweils der Anfangsbuchstabe des Namens des Mitarbeiters angegeben ist, der sie hergestellt hat.

<sup>7</sup> BEILSTEIN IX, 821, Die 4-Bromphthalsäure wurde nach den Angaben von H. WALDMANN, J. prakt. Chem. [II] 126 (1930) 65; Chem. Zbl. I (1930) 3673 durch Bromierung der Phthalsäure in überschüssiger alkalischer Lösung hergestellt; sie war, trotzdem sie über das schwerlösliche saure Kaliumsalz gereinigt worden war, nicht ganz einheitlich; Schmp. 165° nach vorheriger Sinterung (Lit. Schmp. 167° bzw. 170°).

kommen zur Trockene eingedampft, wobei 113 g Trockensubstanz zurückblieben. Dabei wurde alles überschüssige, freie Alkali neutralisiert und der gegen Kohlendioxyd empfindliche Natriumacetessigester zersetzt. Das Salz wurde nun in einem Extraktionsapparat mit Methanol fraktioniert extrahiert. Der nach 5 Minuten langer Extraktionsdauer erhaltene erste dunkelrot gefärbte Extrakt, der einen Großteil der Verunreinigungen enthielt, wurde entfernt. Bei der weiteren Extraktion mit Methanol konnte nun der Rest des Salzes herausgelöst werden. In der Hülse blieben nur geringe Mengen unlöslicher Stoffe zurück. Beim Einengen der Methanollösung, deren Farbe etwa einer Bichromatlösung entsprach, kristallisierten 019 g des gelben Natriumsalzes des 5-Brom-1, 3-indandion-2-carbonsäureesters aus und wurde durch 3maliges weiteres Umkristallisieren aus Methanol noch weiter gereinigt.

4390 mg Sbst.: 7145 mg CO<sub>2</sub>, 1040 mg H<sub>2</sub>O.

10470 mg Sbst.: 6840 mg AgBr. 11190 mg Sbst.: 2170 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>BrNa (318975). Ber. C 4514, H 253, Br 2505, Na 721.

Gef. „ 4439, „ 265, „ 2780, „ 628.

#### 5-Chlor-1, 3-indandion-2-carbonsäureester (B).

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte in analoger Weise wie die Synthese des soeben besprochenen Bromkörpers: 460 g 4-Chlor-phthalsäure-diäthylester<sup>8</sup> wurden mit 083 g Natriumdraht und 386 g Essigester bei 100—110° im Ölbad 8 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt mit Äther angerieben, filtriert und nach dem Trocknen im Vakuum 578 g gelbgefärbtes Rohprodukt gewonnen. Die Reinigung des Salzes erfolgte in der gleichen Weise wie beim Bromkörper; aus 1 g Rohsalz wurden im Durchschnitt 01 g an analysenreinem Produkte gewonnen.

4130 mg Sbst.: 7905 mg CO<sub>2</sub>, 1260 mg H<sub>2</sub>O.

9230 mg Sbst.: 4845 mg AgCl. 11760 mg Sbst.: 2650 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>ClNa (274516). Ber. C 5245, H 301, Cl 1292, Na 838.

Gef. „ 5220, „ 341, „ 1298, „ 729.

<sup>8</sup> BEILSTEIN IX 816, Ergänzungsband IX 366. Die Darstellung des 4-Chlorphthalsäurediäthylesters erfolgte nach den Angaben von F. F. BLICKE und F. D. SMITH [J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 1865; Chem. Zbl. II (1929) 878] aus 4-Amino-phthalsäure-diäthylester durch Ersatz der Aminogruppe durch den Chlorrest.

## Tribrom-tribenzoylenbenzol (B).

1 g 5-Brom-1, 3-indandion-2-carbonsäureester, dargestellt durch Auflösen des Natriumsalzes des Kondensationsrohproduktes in Wasser und vorsichtiger Fällung mit verdünnter Salzsäure, wurde nach dem Trocknen in 20 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure eingetragen. Dabei begann sich Kohlendioxyd zu entwickeln; die entstandene tiefrote Lösung blieb zuerst über Nacht stehen und wurde hierauf einen Tag am schwachsiedenden und nach Zusatz von weiteren 5 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure einen weiteren Tag am stark-siedenden Wasserbade erhitzt. Das erkaltete Kondensationsgemisch wurde in 400 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen, der dabei ausfallende voluminöse, braune Körper am Filter zuerst mit Alkohol und dann solange mit 1·5 % ig. Natriummethylatlösung gewaschen, bis die Waschflüssigkeiten farblos abfielen. Aus 0·42 g des so gewonnenen Rohproduktes konnten nach dreimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol 0·19 g eines gelben, in Nadeln kristallisierenden Bromkörpers gewonnen werden. Schmp. 393° unkorrr. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum (12 mm bei 330 bis 340°) sublimiert und hierauf noch einmal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Der in feinen, reingelb gefärbten Nadelchen kristallisierende Tribromkörper war sehr schwer löslich in Benzol, schwer löslich in heißem Toluol, ziemlich löslich in heißem Pyridin und Chlorbenzol, leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Anilin, Dimethylanilin, Benzoesäureäthylester, Phenylhydrazin und Chinolin. Schmp. 412° trübe Schmelze, 413° klare Schmelze (im Vakuum unkorrr.).

4·890 mg Sbst.: 9·495 mg CO<sub>2</sub>, 8·880 mg H<sub>2</sub>O.

13·010 mg Sbst.: 12·490 mg AgBr.

C<sub>27</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> (620·818). Ber. C 52·19, H 1·46, Br 38·62.

Gef. „ 52·96, „ 2·03, „ 40·85.

## Trichlor-tribenzoylenbenzol (B).

1 g des Natriumsalzes des 5-Chlor-1, 3-indandion-2-carbonsäureesters wurden in 25 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure eingetragen und nach dem Stehen über Nacht einen Tag am schwachsiedenden und einen Tag am starksiedenden Wasserbade kondensiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der früher besprochenen Kondensation des Bromkörpers; es wurde jedoch nach dem erschöpfenden Auswaschen des Rohproduktes mit 1·5 % ig. Natriummethylatlösung das Reaktionsprodukt zur Entfernung

anhaftender basischer Anteile zuerst noch mit verdünnter Salzsäure und dann nochmals mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol, wurden 0.15 g des in hellgelben Nadelchen kristallisierenden Chlorkörpers gewonnen. Schmp. 404° (unkorr.). Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum sublimiert und dann noch einmal umkristallisiert. Schmp. 425° Bräunung, 430° trübe Schmelze, 437° ganz geschmolzen (im Vakuum uncorr.).

Das Trichlor-tribenzoylenbenzol ist wenig löslich in h. Benzol, ziemlich löslich in h. Chlorbenzol, schwer löslich in h. Pyridin und h. Toluol, leicht löslich in h. Anilin, Nitrobenzol, Dimethylanilin, Benzoesäureäthylester, Phenylhydrazin und Chinolin.

5.500 mg Sbst.: 13.345 mg CO<sub>2</sub>, 1.240 mg H<sub>2</sub>O.

8.860 mg Sbst.: 7.775 mg AgCl.

C<sub>21</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub> (M 487.441). Ber. C 66.47, H 1.86, Cl 21.82.

Gef. „ 66.17, „ 2.52, „ 21.71.

### 2,2-Dibrom-indanon-1<sup>4,5</sup> (K).

0.5 g Indanon-1 wurden in 1 cm<sup>3</sup> trockenem Chloroform gelöst und eine Lösung von 1.21 g elementarem Brom in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform unter Umschütteln langsam zugesetzt. Die Lösung entfärbte sich sehr schnell unter Bromwasserstoffentwicklung. Als nach etwa 10 Minuten langem Stehen das Chloroform abgeblasen wurde, blieb ein weißgelber Kristallbrei zurück. Die Kristallmasse wurde zur Reinigung in 15 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und ergab nach dem Versetzen mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser einen fahlgelb aussehenden kristallinischen Niederschlag. Ausbeute 0.77 g. Schmp. 135° (Lit. Schmp. 133—134°<sup>4</sup> und 132°<sup>5</sup>). Das Dibromid wird beim Stehen an der Luft gelb und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

### Tribenzoylenbenzol (K).

0.5 g 2,2-Dibromindanon-1 wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit einer Lösung von 1 g pulverisiertem Kaliumhydroxyd in 25 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol versetzt und 2½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich sofort tief dunkelblau und schon nach kurzer Zeit begann sich ein Niederschlag bestehend aus anorganischen und organischen Stoffen abzuscheiden. Es wurde nun Wasser bis zur Lösung der abgeschiedenen anorganischen Salze und dann verdünnte Salzsäure bis zur

schwach-sauren Reaktion zugesetzt; der in der Lösung enthaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Methanol ausgekocht. So konnten 0'03 g eines gelbgefärbten Stoffes gewonnen werden, der nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol den Schmp. 443° (im Vakuum unkor.) zeigte. Zur Analyse wurde das Präparat im Vakuum sublimiert und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Schmp. 445'5° (im Vakuum unkor.).

4'805 mg Sbst.: 14'780 mg CO<sub>2</sub>, 1'425 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (384'10). Ber. C 84'35, H 3'31.

Gef. „ 83'89, „ 3'31.

Durch den Schmelzpunkt, durch die Analyse und durch den Vergleich mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparate erwies sich dieser Stoff eindeutig als Tribenzoylenbenzol.

#### 6-Methyl-2, 2-dibrom-indanon-1 (K).

0'7 g 6-Methyl-indanon-1 wurden in 1 cm<sup>3</sup> trockenem Chloroform gelöst und mit 1'5 g elementarem Brom in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform bromiert. Die Bromwasserstoffentwicklung begann schon nach kurzer Zeit; aber selbst nach 12stündigem Stehen war die Lösung noch dunkelrot gefärbt. Das Chloroform wurde nun abgeblasen, das zurückbleibende Öl ergab beim Aufnehmen in 8 cm<sup>3</sup> Methanol einen gut kristallisierenden Stoff in einer Ausbeute von 0'70 g. Aus Methanol kristallisierte der Körper in weißen Platten, die an der Luft gelb wurden. Schmp. 73°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Dibromkörper sehr leicht löslich.

4'300 mg Sbst.: 6'220 mg CO<sub>2</sub> und 1'110 mg H<sub>2</sub>O.

11'260 mg Sbst.: 14'370 AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OBr<sub>2</sub> (303'89). Ber. C 39'49, H 2'65, Br 52'59.

Gef. „ 39'45, „ 2'88, „ 54'31.

#### 2, 6, 10-Trimethyl-tribenzoylenbenzol (K).

0'7 g 6-Methyl-2, 2-dibrom-indanon-1 wurden in 10 cm Äthylalkohol aufgenommen und mit einer Lösung von 1 g feinpulverisierter Kalilauge in 30 cm<sup>3</sup> Äthanol versetzt; nach 8stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde das tiefdunkelblau gefärbte Reaktionsgemisch in derselben Weise wie beim 2, 2-Dibrom-indanon-1 aufgearbeitet und dabei 0'02 g unlöslicher Rückstand gewonnen. Zur Analyse wurde das hellgelb gefärbte Rohprodukt



im Vakuum (12 *mm*) bei 300—340° sublimiert und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Schmp. 451° (im Vakuum uncorr.). Das Trimethyl-tribenzoylenbenzol ist in den meisten niedriger siedenden organischen Lösungsmitteln unlöslich, in h. Chlorbenzol mäßig, in h. Nitrobenzol leicht löslich.

4'610 *mg* Sbst.: 14'300 *mg* CO<sub>2</sub>, 1'810 *mg* H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (426'14). Ber. C 84'48, H 4'26.

Gef. „ 84'60, „ 4'39.

### 6-Chlor-2, 2-dibrom-indanon-1 (K).

0'5 *g* 6-Chlor-indanon-1 wurden in 1 *cm*<sup>3</sup> trockenem Chloroform gelöst und mit 0'96 *g* el. Brom. in 10 *cm*<sup>3</sup> Chloroform bromiert. Nach etwa 15 Minuten langem Stehen begann deutliche Bromwasserstoffabspaltung; als nach 12stündigem Stehen das Brom weitgehend verbraucht war, wurde das Chloroform abgeblasen und der weiße, zurückbleibende Kristallbrei in 10 *cm*<sup>3</sup> Methanol gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierten beim Stehenlassen 0'53 *g* des 6-Chlor-2, 2-dibrom-indanon-1 in Form langer weißer Stäbchen aus, die den Schmp. 102° zeigten. Aus der Mutterlauge konnten durch Fällen mit Wasser noch weitere 0'3 *g* des Körpers gewonnen werden, der allerdings etwas tiefer schmolz. Das Präparat ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

4'745 *mg* Sbst.: 5'825 *mg* CO<sub>2</sub>, 0'780 *mg* H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>OClBr<sub>2</sub> (324'33). Ber. C 33'20, H 1'55.

Gef. „ 33'48, „ 1'83.

### 2, 6, 10-Trichlor-tribenzoylenbenzol (K).

0'5 *g* 6-Chlor-2, 2-dibrom-indanon-1 wurden in 10 *cm*<sup>3</sup> Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 1 *g* Kaliumhydroxyd in 25 *cm*<sup>3</sup> Äthanol versetzt. Nach 5½stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde die Reaktion unterbrochen und die tiefdunkelblau gefärbte Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit verdünnter Salzsäure angesäuert; der abfiltrierte Niederschlag wurde nun in der Epruvette 3mal mit Eisessig ausgekocht, abfiltriert und nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 0'02 *g*. Schmp. 425° beginnende Bräunung, 525° erste Sinterung, Zp. wahrscheinlich um 545°.

(im Vakuum unkorrigiert). Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum (12 mm) bei 350° sublimiert und aus Nitrobenzol umkristallisiert.

Der Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt hat sich durch die Reinigung nicht geändert.

4·40 mg Sbst.: 10·815 mg CO<sub>2</sub>, 0·780 mg H<sub>2</sub>O.

4·405 mg Sbst.: 4·475 mg AgCl.

C<sub>27</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (487·45). Ber. C 66·47, H 1·86, Cl 21·82<sup>9</sup>.

Gef. „ 67·04, „ 1·98, „ 25·13.

---

<sup>9</sup> Die Halogenbestimmungen nach Carius machten auch bei der Mikroanalyse Schwierigkeiten; bei diesen sehr schwer zersetzlichen Stoffen fielen die Chlorbestimmungen im allgemeinen immer zu hoch aus, trotzdem die entsprechenden CH-Werte ganz gut übereinstimmten. Wir werden uns bemühen, die Halogenbestimmungen nach einem anderen Verfahren zu wiederholen.