

Synthese von 8-Alkylamino-8-aryl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thionen

Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 78. Mitt.¹;
Einwirkung von Schwefel und Aminen auf Acetophenon,
9. Mitt.²

Von

F. Asinger, D. Neuray, E.-Chr. Witte und J. Hartig³

Aus dem Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, D-51 Aachen

(Eingegangen am 13. Januar 1972)

Synthesis of 8-Alkylamino-8-aryl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thiones (Joint Action of Elemental Sulfur and Gaseous Ammonia upon Ketones, LXXVIII: Action of Sulfur and Amines on Acetophenone, IX)

8-Alkylamino-8-aryl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thiones (**1 a** to **h**) are obtained mostly in good yields by the concomitant action of primary aliphatic amines and sulfur upon methyl aryl ketones in methanol at room temperature. Reaction of 1,4-diacetyl benzene and sulfur with n-propylamine or n-butylamine respectively leads to phenylene-1,4-dihexathiocane derivatives (**3 a, b**).

Besides 8-(3-N,N-diethylaminopropylamino)-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thione (**1 e**), which is obtained by reaction of acetophenone with 3-N,N-diethylaminopropylamine and sulfur, a product with the formula $C_{15}H_{22}N_2S_2$ (**2**) is isolated in 51% yield, to which the structure (3-N,N-diethylaminopropylimino)phenyl dithioglyoxylic acid is assigned. By treatment of **1 e** with aqueous sodium sulfite solution **2** is obtained, which can be transformed back into **1 e** by reaction with sulfur.

Durch gemeinsame Einwirkung von primären aliphatischen Aminen und Schwefel auf Methylarylketone in Methanol bei Raumtemp. erhält man in meist guten Ausbeuten 8-Alkylamino-8-aryl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thione (**1 a—h**). Die Umsetzung von 1,4-Diacetylbenzol mit n-Propyl- bzw. n-Butylamin und Schwefel liefert Phenyl-1,4-di-hexathiocanderivate (**3 a, b**).

Bei der Reaktion von Acetophenon mit 3-N,N-Diäthylaminopropylamin und Schwefel entstehen neben dem 8-(3-N,N-Diäthylaminopropylamino)-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-

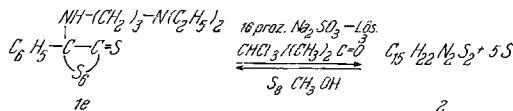
thion (**1 e**) 51% einer Verbindung der Summenformel $C_{15}H_{22}N_2S_2$ (**2**), der die Struktur der (3-N,N-Diäthylaminopropylimino)-phenyldithioglyoxylsäure zugeordnet wird. **1 e** läßt sich durch Behandlung mit wäbr. Natriumsulfit-Lösung zu **2** abbauen, **2** durch Reaktion mit Schwefel wieder in **1 e** überführen.

Acetophenon sowie kernsubstituierte Acetophenone reagieren mit elementarem Schwefel und primären aliphatischen Aminen in Methanol bei Raumtemperatur in meist guten Ausbeuten^{2, 4, 5} zu 8-Alkylamino-8-aryl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thionen (**1**)*. Der Primärschritt der Reaktion ist die Bildung des N-Alkylketimins des Methylarylketons². Bessere Hexathiocan-Ausbeuten werden daher erzielt, wenn man von vornherein vom Ketimin ausgeht und mit überschüssigem Amin und Schwefel umsetzt⁴. Die Isolierung des N-Alkylketimins ist jedoch nicht unbedingt erforderlich; in der Regel genügt es, Keton und Amin eine Zeitlang unter Säurekatalyse (z. B. Eisessig) vorreagieren zu lassen (Ketiminbildung) und erst dann den für die Hexathiocan-Bildung erforderlichen Schwefel zuzugeben².

Um die Anwendungsbreite der Hexathiocan-Synthese kennenzulernen, haben wir nach der zuletzt genannten Arbeitsweise sowohl weitere primäre Amine als auch weitere Methylarylketone in die Reaktion eingesetzt. In Tab. 1 sind die dargestellten Hexathiocane (**1 a—h**) zusammengefaßt. Es handelt sich durchweg um hellgelbe, gut kristallisierende Verbindungen.

Bei der Umsetzung von N,N-Diäthyl-1,3-diaminopropan mit Acetophenon und Schwefel wird neben dem erwarteten 8-(3-N,N-Diäthylaminopropylamino)-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thion (**1 e**) in 51proz. Ausbeute ein orangerotes kristallines Produkt (**2**) isoliert, das fünf Grammäquivalente Schwefel enthält als **1 e**. Wird **1 e** in einem Aceton/Chloroform-Gemisch bei Raumtemperatur mit wäbriger Natriumsulfit-Lösung behandelt, entsteht **2** in 56% Ausbeute.

2 läßt sich durch Umsetzung mit elementarem Schwefel in Methanol bei Raumtemperatur wieder zu **1 e** aufschwefeln (Ausb. 19%).

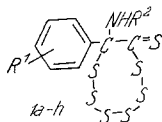


Ein analoges Reaktionsverhalten hatten wir bereits bei dem aus Acetophenon, n-Butylamin und Schwefel erhältlichen 8-n-Butylamino-

* Wir haben in den bisher erschienenen Mitteilungen diese Verbindungen als 7-Alkylamino-7-aryl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiocane bezeichnet; wir wollen nunmehr Namen und Bezifferung im Sinne der IUPAC-Regeln abändern.

8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-thion beobachtet⁵, das sowohl mit alkoholischer Natriummethylat-Lösung als auch mit alkalisch-alkoholischer Wasserstoffperoxid-Lösung zu einer Verbindung abgebaut wird, die fünf Grammäquivalente Schwefel weniger enthält als das Hexathio-

Tabelle 1. 8-Alkylamino-8-aryl-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-thione (**1 a—h**) aus Acetophenonen (0,1 Mol), primären Aminen (0,7 Mol) und Schwefel (1g-Atom) in Methanol (50 ml)^a; Reaktionstemperatur $20 \pm 2^\circ\text{C}$



Nr.	R ¹	R ²	Ausb., % d. Th.	Schmp. °C
1 a	H	C ₆ H ₅ —(CH ₂) ₂	63	127,5—128
b	H	Cyclohexyl	76 ^b	147,5—148
c	H	(C ₂ H ₅) ₂ N—(CH ₂) ₂	66	94,5—95
d	H	(CH ₃) ₂ N—(CH ₂) ₃	56	132—133
e	H	(C ₂ H ₅) ₂ N—(CH ₂) ₃	23 ^c	75,5—76
f	H	CH ₃ O—(CH ₂) ₂	59 ^{d, e}	92—93
g	4-Cl	n-C ₃ H ₇	38 ^e	82—83
h	4-CH ₃ O	n-C ₃ H ₇	50 ^e	84,5—85,5

^a Arbeitsweise: Arylalkylketon und Amin bei Raumtemp. in Gegenwart von 8,8 mMol Eisessig 2 Stdn. vorreagieren lassen; dann Schwefel zugeben und weitere 18 Stdn. reagieren lassen.

^b Nach Lit.², Ausb. 63% (ohne Eisessig-Zusatz), Schmp. 132—132,5 °C.

^c Daneben entstehen 51% d. Th. (3-N,N-Diäthylaminopropylimino)-phenyldithioglyoxylsäure (**2**).

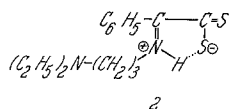
^d Wie unter ^a, aber ohne Zusatz von Eisessig.

^e Nicht analysenrein.

can. Für dieses Abbauprodukt, das sich mit Schwefel wieder zu dem entsprechenden Hexathioan aufschwefeln läßt, schlugen wir auf Grund verschiedener Folgereaktionen die Struktur eines Thioxo-thiirans vor, das mit einer tautomeren α -Ketiminodithiosäure im Gleichgewicht steht⁵. Die Struktur dieser Verbindung konnte jedoch bisher nicht eindeutig geklärt werden.

Für Verbindung **2** kann die Struktur eines Thioxothiirans auf Grund des Löslichkeitsverhaltens mit Sicherheit ausgeschlossen werden; **2** ist

unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, schwer löslich in stark polaren Lösungsmitteln (z. B. Methanol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid), gut löslich dagegen in verd. Natronlauge, aus der **2** beim Ansäuern wieder ausfällt. Wir nehmen vielmehr an, daß es sich bei **2** um die (3-N,N-Diäthylaminopropylimino)-phenylglyoxyldithiosäure handelt; sie liegt in einer Betain-Struktur vor, die im IR-Spektrum mit dem Auftreten von breiten Banden zwischen 2500 und 2800 cm^{-1} belegt wird.



Eine Betainstruktur wird nach neueren Untersuchungen auch für das Abbauprodukt des 8-n-Butylamino-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-thions diskutiert⁶.

Die für **2** vorgeschlagene Struktur wird auch durch die Umsetzung mit Silbernitrat in acetonisch-äthanolischer Lösung erhärtet, bei der erwartungsgemäß Phenylglyoxylsäureäthylester, 3-N,N-Diäthylaminopropylamin und Silbersulfid als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden (vgl. ⁵).

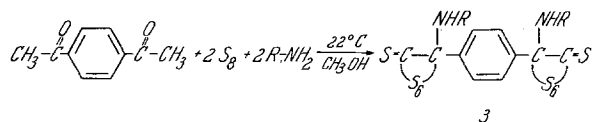
Während Acetophenone mit Substituenten 1. Ordnung im Phenylkern schon früher² glatt in Hexathioanthione übergeführt werden konnten, waren Acetophenone mit Substituenten 2. Ordnung im Kern bisher nicht in diese Reaktion eingesetzt worden.

Durch Umsetzung von 4-Nitro-, 4-Cyano-, 4-Mesyl-acetophenon, 2-Acetyl- und 4-Acetylbenzoesäure mit primären aliphatischen Aminen und Schwefel erhält man jedoch keine Hexathioanthione; statt deren entstehen größtenteils uneinheitliche Produkte ungeklärter Struktur. Dieses Verhalten ist sehr wahrscheinlich auf den negativen mesomeren und induktiven Effekt der Substituenten zurückzuführen, die die Reaktivität der Carbonylgruppe so stark herabsetzen, daß der Primärschritt der Hexathioanthion-Synthese, die Ketimin-Bildung aus Keton und Amin, erschwert bzw. verhindert wird.

Auch mehrfach substituierte Acetophenone, wie 2,4- und 2,5-Dichlor- und 2,3,4-Trihydroxyacetophenon, ließen sich nicht in die entsprechenden Hexathioane überführen.

Dagegen gelang es uns erstmals, durch Umsetzung von 1,4-Diacetylbenzol mit n-Propyl- bzw. n-Butylamin und Schwefel Bis-hexathioane (**3**) darzustellen; d. h. beide Acetylgruppen werden für die Reaktion mit Amin und Schwefel herangezogen. Ein 8-Alkylamino-8-(4-acetylphenyl)-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-thion, das sich durch Reaktion nur einer Acetylgruppe mit Amin und Schwefel ableitet, wurde auch unter

Variation der Mengenverhältnisse der Reaktionspartner nicht beobachtet.



3 a (R = n-C₃H₇): Ausb. 42%; Schmp. 159,5—160,5 °C

3 b (R = n-C₄H₉): Ausb. 25%; Schmp. 156—156,5 °C

Versuche, durch Umsetzung von Acetophenon mit Schwefel und primären α,ω -Diaminen zu Bis-hexathioanen zu gelangen, schlugen fehl, da der Schwefel mit den Diaminen unter Bildung von Polysulfan-Derivaten bereits allein reagiert.

Herrn Dipl.-Chemiker *E. Müller* danken wir für die Interpretation der IR-Spektren.

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen schulden wir Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Gitterspektrographen III G (Leitz), Gitter III, aufgenommen.

8-Alkylamino-8-aryl-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-thione (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

0,1 Mol Keton und 0,7 Mol primäres Amin werden unter Zusatz von 8,8 mMol Eisessig (bzw. ohne Zusatz von Eisessig) in 50 ml Methanol 2 Stdn. bei Raumtemp. umgesetzt. Dann wird 1 g-Atom Schwefel in einer Portion zugegeben, das Reaktionsgemisch 18 Stdn. bei 22 ± 2 °C (Thermostat) intensiv gerührt und, wie unter ² beschrieben wurde, aufgearbeitet. In Abänderung der unter ² beschriebenen Aufarbeitung wird nach der NaHCO₃-Wäsche noch zweimal mit je 100 ml 10proz. Na₂S-Lösung ausgeschüttelt.

Die Hexathioanthione werden, wenn nicht anders vermerkt, aus Petroläther (63—80°, *P.Ä.*) umkristallisiert.

Die Reinheitsprüfung der Hexathioanthione erfolgt dünnschichtchromatographisch (Bedingungen s. Lit. ²).

8-(2-Phenyläthylamino)-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-thion (1a)

Die Umsetzung von 12,0 g (0,1 Mol) Acetophenon mit 84,9 g (0,7 Mol) 2-Phenyläthylamin und 32,0 g (1 g-Atom) Schwefel unter Zusatz von 0,5 ml (8,8 mMol) Eisessig liefert 28,9 g (63% d. Th.) **1 a**, Schmp. 127,5 bis 128 °C; ohne Zusatz von Eisessig: Ausbeute an **1 a** 11,7 g (26% d. Th.).

C₁₆H₁₅NS₇ (445,7). Ber. C 43,12, H 3,39, N 3,14, S 50,35.
Gef. C 42,82, H 3,46, N 3,18, S 50,42.
Molgew. 444 (Benzol).

8-Cyclohexylamino-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thion (1b)

In Gegenwart von 0,5 ml (8,8 mMol) Eisessig lag die Ausbeute bei 76% d. Th. an **1 b**; Schmp. 147,5—148 °C; nach Lit. ² (ohne Eisessig-Zusatz), Ausb. 63% d. Th., Schmp. 132—132,5 °C.

C₁₄H₁₇NS₇ (423,7). Ber. C 39,69, H 4,04, N 3,31, S 52,96.
Gef. C 40,01, H 4,12, N 3,45, S 52,94.
Molgew. 430 (Benzol).

8-(2-N,N-Diäthylaminoäthylamino)-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thion (1c)

12,0 g (0,1 Mol) Acetophenon, 81,5 g (0,7 Mol) 2-N,N-Diäthylaminoäthylamin und 32,0 g (1 g-Atom) Schwefel werden unter Zusatz von 0,5 ml (8,8 mMol) Eisessig umgesetzt; Ausb. 28,9 g (66% d. Th.) **1 c**, Schmp. 94,5—95 °C. Molgewichts-, CH-, N- und S-Bestimmung bestätigten die Formel C₁₄H₂₀N₂S₇ (440,7).

8-(3-N,N-Dimethylaminopropylamino)-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thion (1d)

Aus 0,1 Mol Acetophenon und 0,7 Mol 3-N,N-Dimethylaminopropylamin erhielt man unter Zusatz von Eisessig 23,9 g (56% d. Th.) **1 d**, Schmp. 132—133 °C; ohne Eisessig; Ausb. 21,7 g (51% d. Th.) **1 d**. Molgewichts-, CH-, N- und S-Bestimmung bestätigten die Formel C₁₃H₁₈N₂S₇ (426,7).

8-(3-N,N-Diäthylaminopropylamino)-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thion (1e) und (3-N,N-Diäthylaminopropylimino)-phenyl-dithioglyoxylsäure (2)

12,0 g (0,1 Mol) Acetophenon, 91,8 g (0,7 Mol) 3-N,N-Diäthylaminopropylamin und 32,0 g (1 g-Atom) Schwefel werden wie oben unter Zusatz von 0,5 ml (8,8 mMol) Eisessig umgesetzt.

Das nach dem Umfällen aus Methanol erhaltene Rohprodukt wird mit 2 l P_A aufgeköcht und die heiße Suspension vom Ungelösten abgetrennt.

Aus dem Filtrat kristallisieren 10,5 g (23% d. Th.) **1 e** aus; gelbe Nadeln, Schmp. 75,5—76 °C. C₁₅H₂₂N₂S₇ (454,8)*.

Der in P_A unlösliche Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert; es resultieren 15,1 g (51% d. Th.) **2**, orangefarbene Kristalle, Schmp. 137,5 bis 138 °C.

C₁₅H₂₂N₂S₂ (294,5). Ber. C 61,18, H 7,53, N 9,51, S 21,77.
Gef. C 60,88, H 7,57, N 9,23, S 22,77.

IR (KBr): 2800—2500 cm⁻¹ =NH-; 1020 cm⁻¹ >C=S (ss).

8-(2-Methoxyäthylamino)-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathiocan-7-thion (1f)

Aus 2-Methoxyäthylamin bildeten sich ohne Zusatz von Eisessig 20,1 g (59% d. Th.) **1 f**, Schmp. 92—93 °C; unter Zusatz von Eisessig Ausb. 20,1 g (50% d. Th.) **1 f**, Schmp. 92,5—93,5 °C. C₁₁H₁₃NOS₇ (399,7)*.

* Molgewichts-, CH-, N- und S-Bestimmung bestätigten die erwartete Bruttoformel.

8-n-Propylamino-8-(4-chlorphenyl)-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-thion (1g)

Das ohne Zusatz von Eisessig aus 4-Chlor-acetophenon und n-Propylamin erhaltene Rohprodukt wird zweimal in wenig Dioxan gelöst und mit P \ddot{A} ausgefällt und schließlich zweimal aus Dioxan/P \ddot{A} (1 : 1, *v/v*) umkristallisiert; Ausb. 15,8 g (38% d. Th.) **1 g**, Schmp. 82—83 °C. C₁₁H₁₂NS₇Cl (418,1)*.

8-n-Propylamino-8-(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-thion (1h)

Aus 4-Methoxyacetophenon und n-Propylamin resultiert (unter Zusatz von Eisessig) als Rohprodukt ein rotes Öl, das durch Zugabe von Dioxan/P \ddot{A} zur Kristallisation gebracht wird. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan/P \ddot{A} (1 : 1, *v/v*) gewinnt man 21,5 g (50% d. Th.) **1 h**, Schmp. 84,5 bis 85,5 °C; ohne Zusatz von Eisessig; Ausb. 18,9 g (44% d. Th.) **1 h**, Schmp. 85—86 °C. C₁₂H₁₅NOS₇ (413,7)*.

1,4-Bis-(7-n-propylamino-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-yl)-benzol (3a)

8,2 g (0,05 Mol) 1,4-Diacetylbenzol werden mit 41,4 g (0,7 Mol) n-Propylamin und 32,0 g (1 g-Atom) Schwefel unter Zusatz von 0,5 ml (8,8 mMol) Eisessig in 50 ml CH₃OH nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt. Nach Abbruch der Reaktion wird das ausgefallene Reaktionsprodukt scharf abgesaugt und durch dreimaliges Auskochen mit je 500 ml CHCl₃ von nicht umgesetztem Schwefel befreit. Es verbleiben 13,8 g (42% d. Th.) **3 a**, Schmp. 159,5—160,5 °C.

C₁₆H₂₀N₂S₁₄ (689,2). Ber. C 27,88, H 2,93, N 4,06, S 65,13.
Gef. C 28,25, H 3,02, N 4,06, S 67,51.

1,4-Bis-(7-n-butylamino-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-yl)-benzol (3b)

Analog der Vorschrift für **3 a** gaben 51,2 g (0,7 Mol) n-Butylamin 9,0 g (25% d. Th.) **3 b**, Schmp. 156—156,5 °C. C₁₈H₂₄N₂S₁₄ (717,2)*.

(3-N,N-Diäthylaminopropylimino)-phenyldithioglyoxylsäure (2) aus 1 e

2,25 g (4,95 mMol) 7-(3-N,N-Diäthylaminopropylamino)-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathioan (**1 e**) und 60 ml 16proz. Na₂SO₃-Lösung werden in einem Gemisch aus 85 ml Aceton und 30 ml CHCl₃ 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wird 2mal mit je 30 ml H₂O ausgewaschen. Nach 4täg. Stehenlassen scheiden sich in der org. Phase orangefarbene Kristalle ab; Ausb. 0,81 g (56% d. Th.) **2**, Schmp. 139,5—140,5 °C; Mischschmp. mit dem aus der Umsetzung von Acetophenon mit 3-N,N-Diäthylaminopropylamin und Schwefel resultierenden **2**: 139—140 °C.

8-(3-N,N-Diäthylaminopropylamino)-8-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathioan-7-thion (1e) durch Aufschwefelung von 2

2,95 g (0,01 Mol) **2** und 3,2 g (0,1 g-Atom) Schwefel werden 40 Stdn. in 100 ml Methanol bei 20 °C gerührt. Methanol wird im Vak. abdestilliert, der Rückstand in 25 ml CHCl₃ aufgenommen und mit Methanol versetzt. Ausgeschiedener Schwefel wird abfiltriert, das Filtrat im Vak. weitgehend ein-

* Molgewichts-, CH-, N- und S-Bestimmung bestätigten die erwartete Bruttoformel.

geengt und das verbleibende Öl mit *P*Ä ausgekocht. Nach Abtrennen des roten Rückstands fällt aus dem Filtrat nach dem Erkalten ein gelber Niederschlag aus, der aus *P*Ä umkristallisiert wird; Ausb. 0,85 g (19% d. Th.) **1 e**, Schmp. und Mischschmp. mit dem aus der Umsetzung von Acetophenon mit 3-N,N-Diäthylaminopropylamin und Schwefel erhältlichen **1 e**: 73—74 °C.

Umsetzung von **2** mit AgNO₃

2,95 g (0,01 Mol) **2** und 6,8 g (0,04 Mol) AgNO₃ werden in einem Gemisch aus 50 ml Äthanol und 5 ml Aceton suspendiert und unter Rühren 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden durch Filtration 4,1 g (93% d. Th.) Ag₂S erhalten. Eindampfen des Filtrates gibt 5,5 g eines gelben Öles.

0,5 g dieses Öles werden mit 10 ml 2*n*-NaOH versetzt und 3mal mit je 7 ml Äther extrahiert. Durch gaschromatographische Analyse (Anreicherung mit authent. Produkt) wird in der äther. Phase 3-N,N-Diäthylaminopropylamin nachgewiesen.

Die restliche Menge des Öles wird in Benzol aufgenommen, 3mal mit Wasser gewaschen und nach Eindampfen im Vak. destilliert; Ausb. 0,5 g (31% d. Th.) Phenylglyoxylsäureäthylester, Sdp._{0,4} 94—96 °C (Lit.⁵ Sdp._{0,3} 80—82 °C).

Dinitrophenylhydrazon des Phenylglyoxylsäureäthylesters, Schmp. 154 bis 155 °C (Äthanol) (Lit.⁵ Schmp. 155 °C).

Literatur

¹ 77. Mitt.: F. Asinger, A. Saus, H. Offermanns und P. Scherberich, Ann. Chem. **753**, 151 (1971).

² 8. Mitt.: F. Asinger, A. Saus, H. Offermanns und F. Abo Dagga, Ann. Chem. **723**, 119 (1969).

³ Teil der Diplomarbeit J. Hartig, Techn. Hochschule Aachen, 1969.

⁴ F. Asinger, W. Schäfer und H.-W. Becker, Angew. Chem. **77**, 41 (1965); Angew. Chem., Internat. Edit. **4**, 71 (1965).

⁵ F. Asinger, H.-W. Becker, W. Schäfer und A. Saus, Mh. Chem. **97**, 301 (1966).

⁶ F. Asinger, H. Offermanns und F. Abo Dagga, unveröffentlichte Ergebnisse.