

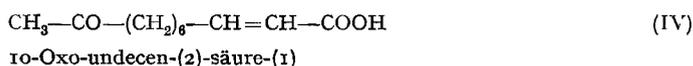
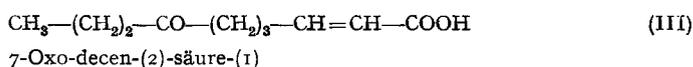
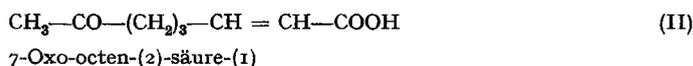
1. Synthese Homologer von (I) in dem Sinne, daß die Zahl der Methylengruppen beiderseits der Carbonylgruppe verändert wird,
2. Darstellung von Derivaten von (I) durch Einbau von in anderen Stoffgruppen als physiologisch wirksam erkannten Resten,
3. Ersatz der endständigen Methylgruppe in (I) durch Amino- und Mercaptanreste.

Mit der Frage, welchen Stoffen eine Pheromonwirkung zuzusprechen ist, verbindet sich auch ein praktisches Interesse; denn die Auswertung von gewissen Möglichkeiten, z. B. das Schwärmen der Bienen zu unterbinden, kann wirtschaftliche Bedeutung haben. Es wäre daher erstrebenswert, ein synthetisches Präparat an der Hand zu haben, das das Schwärmen zu verhindern imstande ist.

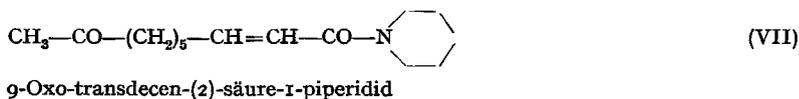
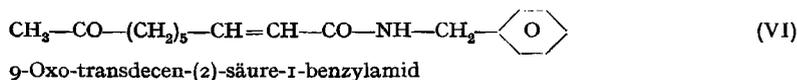
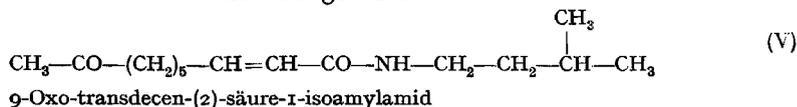
Zunächst stellten wir die Verbindung (I) her; die darüber vorliegenden Literaturangaben [5, 7] konnten vollinhaltlich bestätigt werden. Es war von Interesse, mit dieser Reinsubstanz die Wirkung auf die Bienen zu prüfen. Die Möglichkeit dafür bot sich in der Bundesanstalt für Bienenkunde in Wien. Soweit es die geringe Zahl der vorliegenden Versuchsergebnisse ermöglicht, darüber Aussagen zu machen, zeigt die Reinsubstanz (I) keine Pheromonwirkung; allerdings muß zur Zeit die Frage unbeantwortet bleiben, ob ihr nicht eine synergistische Wirkung zukommt.

Mit der Säure (I) begegnet man einem Verbindungstyp mit 3 funktionellen Gruppen (Carbonyl, Carboxyl und Doppelbindung) in einem relativ kleinen Molekül von nur 10 C-Atomen, jedenfalls ein unter Naturstoffen recht seltener Verbindungstyp.

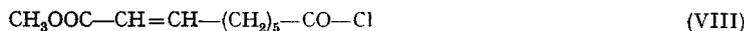
In Durchführung des oben skizzierten Programmes wurden zu Punkt 1. folgende bisher unbekannte Säuren synthetisiert:



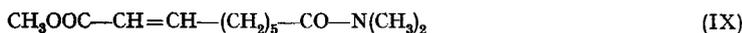
Zu Punkt 2. stellte man die Verbindungen dar:



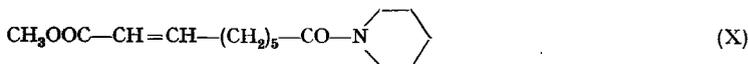
Zu Punkt 3. des Arbeitsprogrammes wurden folgende Verbindungen erstmalig dargestellt:



Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-chlorid



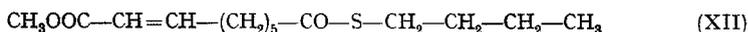
Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-dimethylamid



Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-piperidid

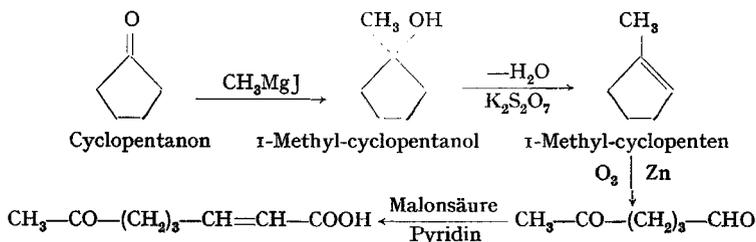


Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-methylthioester



Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-n-butylthioester

(II) bereitete man in Anlehnung an die Synthese von (I) nach BARBIER [7] über folgende Zwischenstufen:



(II) schmilzt bei 53–54 °C. Die ursprüngliche Ausbeute von 0,6% (bezogen auf Cyclopentanon) konnte auf 9% gesteigert werden (siehe Versuchsteil).

(III) wurde in analoger Weise dargestellt mit dem Unterschied, daß anstelle von Methylmagnesiumjodid das n-Propylmagnesiumbromid eingesetzt wurde. Die Ausbeute (bez. auf Cyclopentanon) betrug 6%. (III) schmilzt von 37 bis 38,5 °C; sein S-Benzyl-thiuroniumsalz schmilzt von 151–152 °C.

(IV) wurde aus Cyclooctanon über die analogen Zwischenstufen synthetisiert wie die Säure (II). IV schmilzt bei 50,5–51,5 °C. Ausbeute 27% (bezogen auf Cyclooctanon).

Dem Ausgangsmaterial Cyclooctanon mußte insofern besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, als dieses nicht leicht frei von Homologen zu beschaffen ist. Es wurde daher über sein Semicarbazon gereinigt.

Zur Synthese der Säuren (II) bis (IV) sei gesagt, daß die Bildung der GRIGNARDSchen Verbindungen und ihrer Zersetzungsprodukte in ca. 80%iger Ausbeute verlief. Hinsichtlich der Reinigung der Cyclanole sei bemerkt, daß eine Destillation nicht bei normalem Druck erfolgen darf, da dies immer von einer mehr oder weniger starken Wasserabspaltung begleitet ist.

Die Wasserabspaltung aus den Cyclanolen erfolgte mit Kaliumpyrosulfat; sie verläuft in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Ozonisierung der Cycloolefine läßt sich in Eisessig gut durchführen. Lediglich das 1-Methyl-cyclopenten

ist unter den Reaktionsbedingungen recht flüchtig. Es war daher angebracht, in Petroläther bei tiefer Temperatur zu ozonisieren.

Die Konstitution der 3 Säuren wird gefolgert aus:

- a) dem Verlauf der Synthesen
- b) Äquivalentgewichtbestimmungen mittels potentiometrischer Titration und
- c) den Verbrennungswerten.

Zur Durchführung des Punktes 2. des oben skizzierten Programmes diene als Ausgangsmaterial das Säurechlorid von (I), das aus der freien Säure mit Hilfe von Thionylchlorid hergestellt wurde. Bemerkenswert ist, daß die Chlorierung nicht in unverdünntem Thionylchlorid erfolgen darf; dieses sonst übliche Verfahren führt hier zur Bildung dunkel gefärbter Nebenprodukte. Die Chlorierung verläuft aber recht gut, wenn man das Thionylchlorid mit Benzin-Benzol verdünnt. Dieses Verhalten der Säure gegenüber Thionylchlorid ist nicht auf die Doppelbindung zurückzuführen, sondern auf die Ketogruppe; denn ähnlich gebaute, gesättigte Ketosäuren zeigen ein analoges Verhalten (13), wogegen Säuren, die lediglich in α -Stellung ungesättigt sind, das Chlorid ohne Komplikation geben.

Die Verbindungen (V), (VI) und (VII) wurden aus dem Säurechlorid von (I) mit jeweils der entsprechenden Base im Überschuß in ätherischer Lösung hergestellt. Die Reaktionen verliefen schnell und praktisch quantitativ. (V) schmilzt bei 47,5–48,5 °C und kristallisiert in farblosen Nadeln.

Das ebenfalls in farblosen Nadeln kristallisierende Benzylamid (VI) schmilzt zwischen 73,5 und 74,5 °C.

Das Piperidid (VII) destilliert zwischen 180 und 185 °C/0,5 Torr; es konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Säurechlorides der Säure (I) gegenüber N⁴-Acetylsulfanilamid, da hierbei keine einfache Umsetzung zum Sulfonamid erfolgte. Diese Reaktion ist Gegenstand weiterer Untersuchung.

Was die Versuchsreihe nach 3. betrifft, nämlich die Darstellung von Derivaten von (I), die an Stelle der endständigen Methylgruppe andere Substituenten tragen, so kam für die Synthese als Schlüsselsubstanz das Nonen(2)-disäure-1-methylester-9-chlorid (VIII) in Betracht. Der Syntheseweg für diese Substanz ist seit CALLOW [5] bekannt. (VIII) wurde jeweils umgesetzt mit Dimethylamin zum Dimethylamid (IX), Kp. 137–140 °C/0,2 Torr.; mit Piperidin zum Monoester-piperidid (X), Kp. 165–166 °C/0,2 Torr.; mit Methylmercaptan zum Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-methylthioester (XI), Kp. 121–123 °C/0,2 Torr.; mit n-Butylmercaptan zum n-Butylthioester (XII), Kp. 146 °C/0,2 Torr.

Beschreibung der Versuche

7-Oxo-octen-(2)-säure-(1) (II)

1-Methyl-cyclopentanol. Zu aus 50 g Methyljodid in Äther bereiteter GRIGNARDLÖSUNG läßt man 27,8 g Cyclopentanon, in Äther gelöst, langsam unter Rühren zutropfen. Nach zwei h wird mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die Ätherschicht abgetrennt. Nach

Waschen der Ätherlösung mit gesättigter Hydrogensulfid-, Hydrogencarbonatlösung, Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat entfernt man den Äther. Das Rohprodukt wird weiter verwendet.

1-Methyl-cyclopenten. 12 g 1-Methyl-cyclopentanol erhitzt man 30 min mit 5 g Kaliumpyrosulfat am Rückfluß und destilliert anschließend. Das mit übergegangene Wasser friert man bei etwa -15°C aus. Dann wird noch einmal mit 5 g Kaliumpyrosulfat destilliert. Dabei ist die Temperatur so einzustellen, daß das Produkt langsam überdestilliert und die Temperatur dabei nicht über 75°C steigt. Das Wasser wird dann wieder durch Ausfrieren entfernt. Fraktionierung mit Widmerspirale (25 cm lang) Kp. 75°C . Ausbeute fast quantitativ.

5-Oxo-hexanal. In eine Lösung von 12 g 1-Methylcyclopenten in 70 ml olefinfreiem Petroläther (Kp. unter 40°) wird unter Trockeneis-Alkoholkühlung ein trockenes Ozon-Sauerstoffgemisch eingeleitet. Hierauf erwärmt man durch Eintauchen in Wasser auf etwa 0°C und versetzt mit 70 ml absolutem Äther und 25 ml Eisessig. Die Lösung beläßt man unter Rühren bei 0°C und gibt nach und nach 12 g Zinkstaub und 50 ml Wasser abwechselnd dazu, wobei die Temperatur nicht über 0°C steigen soll; man rührt bei 0°C so lange weiter, bis eine Probe mit Kaliumjodid innerhalb von fünf Minuten keine Gelbfärbung mehr gibt. Nach Zusatz von 70 ml Wasser saugt man vom Zink ab und wäscht mit Äther. Aus dem Filtrat wird die wäßrige Phase abgetrennt und mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt mit Bikarbonat und Wasser säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, vom Äther befreit und im Vacuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Rohausbeute 3,4 g eines farblosen Öles von charakteristischem Geruch. Als Rohprodukt weiter verwendet.

7-Oxo-octen-(2)-säure-(I) (II). 3,4 g 5-Oxo-hexanal, 14 ml absolutes Pyridin, 4,6 g trockene Malonsäure und 5 Tropfen Piperidin hält man 15 min bei 50°C und steigert innerhalb von 30 min die Temperatur bis zum Siedepunkt der Lösung. Nach einstündigem Erhitzen versetzt man mit etwas Wasser und Salzsäure 1 : 1 bis zur deutlich sauren Reaktion und äthert aus. Die Ätherextrakte werden 4 mal mit 2 n-Sodalösung durchgeschüttelt; die letztere mit 2 n-Salzsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther behandelt. Nach Abdampfen des Äthers verbleiben 3,5 g eines Öles, das erstarrt und unscharf bis 43°C schmilzt; aus Benzin und schließlich aus Schwefelkohlenstoff Kristalle vom Schmelzpunkt $53-54^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$	Ber.:	C = 61,52,	H = 7,74,	Äquiv. Gew. 156,2
	gef.:	C = 61,33,	H = 7,72,	Äquiv. Gew. 158,4

Titration mit Glaselektrode

7-Oxo-decen-(2)-säure-(I) (III)

1-Propyl-cyclopentanol. Eine GRIGNARDlösung aus 45,8 g n-Propylbromid, 8,7 g Magnesiumspänen und 120 ml Äther wird mit 29,0 g Cyclopentanon zur Reaktion gebracht und analog der Methylcyclopentanoldarstellung aufgearbeitet. Ausbeute 19 g; Siedepunkt $63^{\circ}\text{C}/111\text{ mm}$.

1-Propyl-cyclopenten. 19 g 1-Propyl-cyclopentanol werden mit 8 g Kaliumpyrosulfat in gleicher Weise zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet wie für Methylcyclopenten beschrieben. Die Siedetemperatur darf nicht über 132°C steigen. Ausbeute 13,5 g.

5-Oxo-octanal. 5,2 g 1-Propyl-cyclopenten ozonisiert man in 17 ml Eisessig unter Eiskühlung. Anschließend verdünnt man mit 50 ml absolutem Äther, versetzt bei 0°C mit 4 g Zinkstaub und 20 ml Wasser in analoger Weise, wie bei 5-Oxo-hexanal angegeben; auch die weitere Aufarbeitung erfolgt analog. Das Rohprodukt destilliert im Kugelrohr bei ca. 125°C Badtemperatur bei 12 mm. Ausbeute 2,5 g.

7-Oxo-decen-(2)-säure(I) (III). 2,5 g 5-Oxo-octanal, 8 ml absolutes Pyridin, 2,8 g über Phosphorpentoxid getrocknete Malonsäure sowie drei Tropfen Piperidin bringt man in gleicher Weise zur Reaktion wie für die 7-Oxo-octen-(2)-säure beschrieben und arbeitet ebenso auf. Das Rohprodukt kristallisiert aus Benzin, schließlich aus Äthanol-Wasser und schmilzt bei $37-38,5^{\circ}\text{C}$. Ausbeute 1,6 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	Ber.:	C = 65,19%,	H = 8,75%,	Äquiv. Gew. 184
	gef.:	C = 64,61%,	H = 8,85%,	Äquiv. Gew. 179

Fp. des S-Benzyl-thiuroniumsalzes $151-152^{\circ}\text{C}$.

10-Oxo-undecen-(2)-säure-(I) (IV)

1-Methyl-cyclooctanol. Cyclooctanon wurde über das Semicarbazon gereinigt. [15]. Eine GRIGNARD-Lösung aus 57 g Methyljodid, 10 g Magnesiumspänen und Äther wird mit 16,5 g Cyclooctanon umgesetzt und nach vierstündigem Kochen mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zersetzt. Das kristallisierende Rohprodukt wird weiter verarbeitet.

1-Methyl-cycloocten wird analog dem Methyl- und dem Propylcyclopenten dargestellt. Die Ausbeute an der Fraktion 166–170 °C beträgt 14 g.

8-Oxo-nonanal. 14 g 1-Methyl-cycloocten werden in 50 ml Eisessig unter Eiskühlung ozonisiert und wie beim 5-Oxo-hexanal angegeben, aufgearbeitet. Ausbeute 14,6 g eines fast farblosen Öls.

10-Oxo-undecen-(2)-säure-(I) (IV). Analoge Darstellung wie Säure (II) aus 14,6 g 8-Oxo-nonanal, 15 g wasserfreier Malonsäure, 40 ml trockenem Pyridin und 10 Tropfen Piperidin. Ausbeute 7 g. Kristalle aus Benzin, dann aus Schwefelkohlenstoff. Fp 50,5–51,5 °C.

$C_{11}H_{18}O_3$	Ber.:	C = 66,63,	H = 9,15,	Äquival. Gew. 198,26
	gef.:	C = 66,47,	H = 9,11,	Äquival. Gew. 198,5

Farblose Nadeln, leicht löslich in Aceton, Äther, Alkohol, weniger löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzin.

9-Oxo-transdecen-(2)-säure-1-chlorid (Ia). 2 g 9-Oxotransdecen-(2)-säure-(I) (I) (dargestellt nach [7]) wurden nach EITER [9] zum Säurechlorid umgesetzt.

9-Oxo-transdecen-(2)-säure-1-isoamylamid (V). In eine Lösung von 5 g Isoamylamin in 50 ml absolutem Äther tropft man unter Kühlung 1 g des Säurechlorids (Ia) in 20 ml Äther langsam ein, wobei sich sofort das Isoamylaminhydrochlorid abschied. Nach Abtrennen desamins durch Ausschütteln mit 0,1 n-Schwefelsäure und Abdistillieren des Äthers hinterbleibt ein zu Kristallen erstarrendes Öl. Ausbeute 0,5 g. Nach Umkristallisieren aus Benzin schneeweiße, feine Nadeln vom Fp 47,5–48,5 °C.

$C_{15}H_{27}NO_2$	Ber.:	C = 71,11,	H = 10,74,	N = 5,53
	gef.:	C = 69,95,	H = 10,57,	N = 5,51

9-Oxo-transdecen-(2)-säure-1-benzylamid (VI) wurde in analoger Weise aus 6,5 g Benzylamin und 1,2 g des Säurechlorids (Ia) dargestellt. Ausbeute 1,2 g. Aus Benzin farblose Nadelchen vom Fp 73,5–74,5 °C.

$C_{17}H_{23}NO_2$	Ber.:	C = 74,69,	H = 8,48,	N = 5,12
	gef.:	C = 74,64,	H = 8,59,	N = 5,40

9-Oxo-transdecen-(2)-säure-1-piperidid (VII) aus 1 g (Ia) und 8 g Piperidin in Äther. Gelbliches Öl, Kp. 180–185 °C/0,5 mm.

$C_{15}H_{25}NO_2$	Ber.:	C = 71,67,	H = 10,02,	N = 5,57
	gef.:	C = 71,99,	H = 10,76,	N = 5,51

Acelainsäure-monomethylester. 1 Mol Acelainsäure-dimethylester wird in Äther gelöst, mit 1 Mol methanolischer Natronlauge (ca. 15%ig) versetzt und bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die anfangs homogene Lösung scheidet über Nacht das Natriumsalz des Monoesters in Gelform ab. Nach Zusatz von Wasser geht das Natriumsalz in dieses, während der Diester im Äther bleibt. Die wäßrige Phase wird mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Kp. 184–187 °C/11 mm. Ausbeute 63%.

Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-chlorid (VIII). Hergestellt aus dem Acelainsäuremonomethylester nach [5].

Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-dimethylamid (IX). 8 g in Äther gelöstes, wasserfreies Dimethylamin versetzt man unter Kühlung tropfenweise mit 1,5 g (VIII) in Äther. Das Dimethylamin entfernt man am Wasserbad und versetzt mit 40 ml Äther und 10 ml Wasser. Der Ätherrückstand destilliert bei 137–140 °C/0,2 mm; Ausbeute 1,2 g. $n_D^{20} = 1,4771$.

$C_{12}H_{21}NO_3$	Ber.:	C = 63,41,	H = 9,31,	N = 6,16
	gef.:	C = 63,59,	H = 9,31,	N = 6,28

Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-piperidid (X). 2 g (VIII), gelöst in absolutem Äther, wird in eine Lösung von 5 g Piperidin in absolutem Äther unter Kühlung eingetroppt. Nach Zusatz von 10 ml Wasser trennt man die Ätherphase ab und bringt sie zur Trockene. Der Ätherrückstand destilliert bei 165–166 °C/0,2 mm. Ausbeute 1,7 g. $n_D^{20} = 1,4930$.

$C_{15}H_{25}NO_2$	Ber.:	C = 67,38,	H = 9,42,	N = 5,24
	gef.:	C = 67,06,	H = 9,17,	N = 5,27

Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-methylthioester (XI). 1,9 g (VIII) wurde in einem Kugelrohr in 5 ml Äther gelöst. In die auf ca. –15 °C gekühlte Lösung wurde nach [16] Methylmercaptan eingeleitet. Nach 14 h entfernte man das Mercaptan und den Äther. Den Rückstand löste man mit 30 ml Äther und wusch mit Bikarbonatlösung. Der Ätherrückstand destilliert bei 121–123 °C/0,2 mm. Ausbeute 1,5 g. $n_D^{20} = 1,4905$.

$C_{11}H_{18}O_3S$	Ber.:	C = 57,36,	H = 7,88,	S = 13,92
	gef.:	C = 57,73,	H = 7,62,	S = 12,62

Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-n-butylthioester (XII). 1,85 g (VIII) und 5 g n-Butylmercaptan wurden in 30 ml absolutem Äther bei Zimmertemperatur vier Tage stehen gelassen. Nach Entfernen des Mercaptans wird der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Bikarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand destilliert bei 146 °C/0,2 mm. Ausbeute 1,5 g.

$C_{14}H_{24}O_3S$	Ber.:	C = 61,73,	H = 8,88,	S = 11,77
	gef.:	C = 61,73,	H = 8,58,	S = 5,44.

Summary

F. GROHMANN and L. SCHMID: Synthesis of new compounds connected with queen substance.

Referring to the substance found in the secretions of queen honeybees, i. e. 9-oxododec-trans-2-enoic acid which is believed to act as a pheromone, the authors synthesized a series of homologous derivatives based on the following compounds: 7-oxooct-2-enoic acid, 7-oxododec-2-enoic acid, 10-oxoundec-2-enoic acid; isoamyl amide, benzyl amide, and piperidide of 9-oxododec-trans-2-enoic acid; 9-dimethylamide, 9-piperidide, 9-methyl thioester, 9-n-butyl thioester of non-2-enedioic acid 1-methyl ester.

Резюме

Ф. Громанн и Л. Шмид: Синтез новых соединений, находящихся в связи с веществом пчелиной матки

Исходя из того, что найденное в секрете пчелиных маток вещество является 9-оксо-трансдецен-2-кислотой-1, для которого предполагается действие феромона, синтезирован ряд гомологических соединений, а именно: 7-оксооктен-2-кислота-1, 7-оксодецен-2-кислота-1-, 10-оксоундецен-2-кислота-1, изоамиламид, бензиламид и пиперидид 9-оксотрансдецен-2-кислоты-1, 9-диметиламид, пиперидид, метилтиозфир и н. бутилтиозфир 1-метилового эфира нонен-(2) дикарбоновой кислоты.

Literatur

- [1] BUTLER, C. G., R. K. CALLOW u. N. C. JOHNSTON, Nature [London] **184**, 1871 (1959).
- [2] BUTLER, C. G., R. K. CALLOW u. N. C. JOHNSTON, Bee World **41**, 152 (1960).
- [3] BARBIER, M., E. LEDERER, Th. REICHSTEIN, u. O. SCHINDLER, Helv. Chim. Acta **43**, 1682 (1960).
- [4] BARBIER, M., u. E. LEDERER, C. R. Acad. Sci. Paris. **250**, 4467 (1960).
- [5] BUTLER, C. G., R. K. CALLOW u. N. C. JOHNSTON, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B **155**, 417 (1962).

- [6] BARBIER, M., E. LEDERER u. T. NOMURA, C. R. Acad. Sci. Paris **251**, 1133 (1960).
- [7] BARBIER, M., u. M. F. HÜGEL, Bull. Soc. Chim. France **1961**, 951.
- [8] JAEGER, R. H., u. R. ROBINSON, Tetrahedron [London] **14**, 320 (1961).
- [9] EITER, K., Angew. Chem. **73**, 619 (1961); LIEBIG, Ann. Chem. **658**, 91 (1962).
- [10] KENNEDY, J., N. J. McCORKINDALE u. R. A. RAPHAEL, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 3813.
- [11] SISIDO, K., M. KAWANISI, K. KONDO, T. MORINOTO, A. SAITÔ u. N. HUKUE, J. org. Chemistry **27**, 4073 (1962).
- [12] Persönliche Mitteilung seitens der Bundesanstalt für Bienenkunde in Wien.
- [13] WIELAND, H., W. KOSCHARA, E. DANE, J. RENZ, W. SCHWARZE u. W. LINDE, Liebigs Ann. Chem. **540**, 131 (1939).
- [14] HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 8, 30, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.
- [15] KOHLER, E. P., M. TISCHLER, H. POTTER, u. H. T. THOMPSON, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1061 (1939).
- [16] ARNDT, F., Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2236 (1921).

Dr. F. GROHMANN und Prof. Dr. L. SCHMID, Lehrkanzel für Lebensmittelchemie der Universität Wien, Wien IX, Währingerstr. 38, Österreich.

Eingegangen 18. 10. 1965.