Umsetzung von aromatischen Enaminonen mit Chlorsulfonsäure

Reaction of Aromatic Enaminones with Chlorosulfuric Acid

Werner Löwe* und Thomas Braden

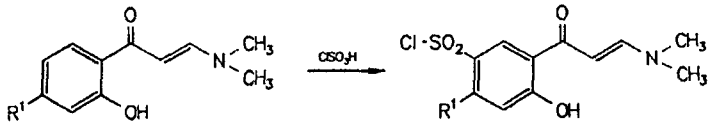
Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin, Königin-Luise-Str. 2+4, 1000 Berlin 33

Eingegangen am 18. Oktober 1990

Von uns wurden Umsetzungen mit schwefelhaltigen Elektrophilen an aromatischen Enaminonen mit *ortho*-ständiger Hydroxylfunktion bisher nur mit Abkömmlingen der schwefligen Säure, wie Thionylchlorid und -bromid durchgeführt[1,2]. Diese Reaktionen führten ausschließlich zu Chromonen mit Schwefelfunktionen in Position 3. In dieser Arbeit sollte nun untersucht werden, wie solche Enaminone mit Chlorsulfonsäure, einem Halogenid der Schwefelsäure, reagieren.

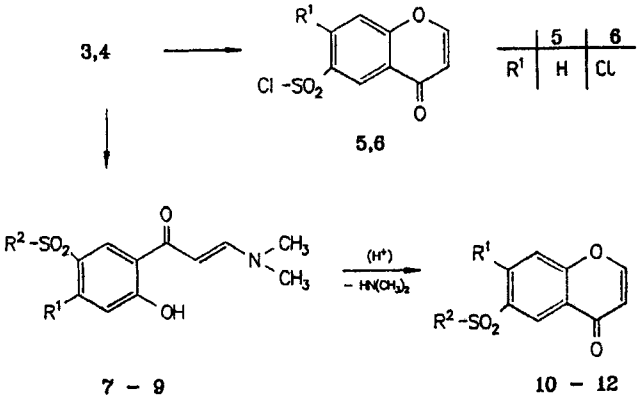
Umsetzung bei Raumtemperatur

Werden Enaminone des Typs **1**[3] und **2**[4] mit Chlorsulfonsäure bei Raumtemp. umgesetzt, so erfolgt eine SE-Reaktion am Aromaten zu den Sulfonylchloriden **3** und **4** im Sinne der klassischen Aromatensulfochlorierung.



1,2 3,4

	1,3	2,4
R^1	H	Cl



	5	6
R^1	H	Cl

7 – 9 10 – 12

	7,10	8,11	9,12
R^2	H_3CO	NH_2	NH_2
R^1	H	H	Cl

Die Substitution findet dabei in Position 5 statt, da diese durch die steuernden Einflüsse der Substituenten stark begünstigt ist. Die Verbindungen **3** und **4** cyclisieren in Gegenwart von Essigsäure unter Dimethylaminabspaltung direkt zu den Chromonen **5** und **6**.

Aus dem Sulfonylchlorid **3** wird mit Methanol der Sulfonsäureester **7** und mit Ammoniak das Sulfonamid **8** erhalten.

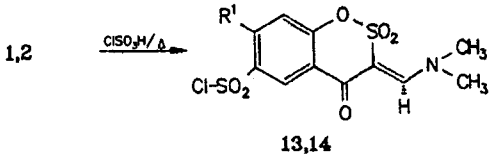
Das kernchlorierte Sulfonylchlorid **4** läßt sich mit Ammoniak zur Verbindung **9** umsetzen. Diese besitzt alle erforderlichen Strukturelemente eines Diuretikums vom Carbonyltyp.

Aus diesen aromatsulfonierten Enaminonen **7-9** entstehen durch Erhitzen mit verdünnten Säuren die Chromone **10-12**.

Mit dieser Methode werden unterschiedliche Chromon-6-sulfonylderivate in wenigen Schritten zugänglich. Eine direkte Sulfonierung von Chromonen, die am Pyronring keine Substituenten tragen, gelingt sonst nicht[5-7]. Verbindung **12** besitzt ebenfalls Strukturmerkmale eines Diuretikums.

Umsetzung bei hoher Temperatur

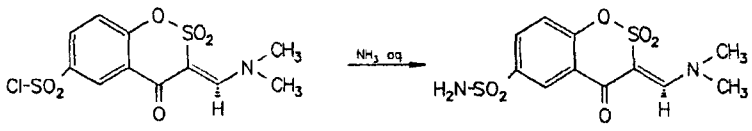
Werden die Verbindungen **1** und **2** mit Chlorsulfonsäure jedoch bei hoher Temperatur (150°C) umgesetzt, so entstehen die 1,2-Benzoxathiine **13** und **14** mit einer Chlorsulfonylgruppe am Aromaten und einer Enaminon-Partialstruktur. Solche Enaminone liegen bevorzugt in der *E*-Form vor. Die Begünstigung der *E*-Isomere wurde an vergleichbaren Enaminonen mehrfach nachgewiesen[8,9].



13,14

	13	14
R^1	H	Cl

 ©VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1991 0365-6233/91/0606-0385 $ 3.50 + 25/0



13 15

Der Angriff des Sulfonierungsmittels erfolgt bei der Bildung dieser Sulfone am C-2-Atom der Enaminonseitenkette; dies entspricht der bekannten Reaktionsweise von Enaminonen mit Elektrophilen[10-13].

Das Beispiel des Benzoxathiins **13** zeigt, daß mit Ammoniak das Sulfonamid **15** entsteht, ohne daß eine Veränderung am Oxathiinring auftritt. Bei der Reaktion der Verbindung **14** mit Ammoniak konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Experimenteller Teil

Schmp.: Linström-Block (unkorr.).- Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 B und 240 C.- ^{1}H-NMR-Spektren: Bruker WM 250 und AC 300, δ_{TMS}-Skala (ppm).- IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 197, KBr-Preßlinge.- MS: Kratos MS25RF.

1-(4-Chlor-2-hydroxyphenyl)-3-dimethylamino-2-propen-1-on(**2**)[4)]

1.7 g (10 mmol) 4-Chlor-2-hydroxyphenylethanon[14)] werden mit 1.8 g (15 mmol) *N,N*-Dimethylformamiddimethylacetal 3 h rückfließend erhitzt, wobei sich der Ansatz langsam verfestigt. Das Rohprodukt wird in 15 ml Toluol aufgenommen. Der anfallende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 149°C, (Lit.[4)]: 148-149°C), Ausb. 1.45 g (64%).- $C_{11}H_{12}ClNO_2$ (225.7) Ber. C 58.5 H 5.36 N 6.2 Gef. C 58.4 H 5.38 N 6.2.- IR (KBr): 2920 (OH); 1630 (CO) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO, 250 MHz): δ (ppm) =3.02 (s, 3H, N-CH$_3$); 3.23 (s, 3H, N-CH$_3$); 5.97 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H-2); 6.85-6.91 (m, 2H, aromat. H-3, H-5); 7.95 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H-3); 7.98 (d, J = 8.5 Hz, 1H, aromat. H-6); 15.07 (s, 1H, OH, austauschb.).- MS: m/z = 225 (51%, M$^+$).

4-Hydroxy-5-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-benzolsulfonylchlorid(**3**) *und 2-Chlor-4-hydroxy-5-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-benzolsulfonylchlorid* (**4**)

200 mg (1 mmol) **1** bzw. 200 mg (0.9 mmol) **2** werden unter Rühren und Eiskühlung in kleinen Anteilen in 6 ml Chlorsulfonsäure eingetragen. Danach wird der Ansatz 1 h unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Mischung unter kräftigem Rühren auf Eis gegossen. Das anfallende Rohprodukt wird getrocknet und aus Toluol/Ligroin (1:1) umkristallisiert.

3: Gelbe Kristalle, Schmp. 148°C, Ausb. 100 mg (33%).- $C_{11}H_{12}ClNO_4S$ (289.7) Ber. C 45.6 H 4.17 N 4.8 Gef. C 45.7 H 4.16 N 4.9.- IR (KBr): 1640 (CO); 1370, 1170 (SO$_2$) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO, 250 MHz): δ (ppm) = 3.05 (s, 3H, N-CH$_3$); 3.26 (s, 3H, N-CH$_3$); 5.81 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H-2); 6.80 (d, J = 8.5 Hz, 1H, aromat. H-3); 7.60 (d, J = 8.5 Hz, 1H, aromat. H-2); 7.96 (s, 1H, aromat. H-6); 8.01 (d, J = 11.4 Hz, 1H, H-3).- MS: m/z = 289 (100%, M$^+$, ^{35}Cl).

4: Gelbe Kristalle, Schmp. 166°C (Zers.), Ausb. 52 mg (18%).- $C_{11}H_{11}Cl_2NO_4S$ (324.2) Ber. C 40.8 H 3.42 N 4.3 Gef. C 40.8 H 3.31 N 4.4.- IR (KBr): 1653 (CO); 1370, 1170 (SO$_2$) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO, 250 MHz): δ (ppm) = 3.04 (s, 3H, N-CH$_3$); 3.26 (s, 3H, N-CH$_3$); 5.73 (d, J = 11.7 Hz, 1H, H-2); 6.87 (s, 1H, aromat. H-3); 8.02 (d, J = 11.6 Hz, 1H, H-3); 8.22 (s, 1H, aromat. H-6).- MS: m/z = 323 (50%, M$^+$, ^{35}Cl).

4-Oxo-4H-1-benzopyran-6-sulfonylchlorid(**5**) *und 7-Chlor-4-oxo-4H-1-benzopyran-6-sulfonylchlorid*(**6**)

500 mg (1.7 mmol) **3** bzw. 500 mg (1.5 mmol) **4** werden in 15 ml 50 proz. H_2SO_4 30 min bei 50°C (Badtemp.) erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser fällt ein farbloser Niederschlag an, der aus Toluol/Petroläther (7:3) umkristallisiert wird.

5: Farblose Kristalle, Schmp. 109°C, Ausb. 100 mg (24%).- $C_9H_5ClO_4S$ (244.7) Ber. C 44.2 H 2.06 Gef. C 43.9 H 2.02.- IR (KBr): 1655 (CO); 1370, 1170 (SO$_2$) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO, 250 MHz): δ (ppm) = 6.37 (d, J = 6.0 Hz, 1H, H-3); 7.62 (d, J = 8.7 Hz, 1H, aromat. H-8); 7.98 (dd, J = 2.0 Hz, J = 8.9 Hz, 1H, aromat. H-7); 8.26 (d, J = 2.0 Hz, 1H, aromat. H-5); 8.32 (d, J = 6.0 Hz, 1H, H-2).- MS: m/z = 244 (52%, M$^+$m ^{35}Cl).

6: Farblose Kristalle, Schmp. 181°C (Zers.), Ausb. 125 mg (29%).- $C_9H_4Cl_2O_4S$ (279.1) Ber. C 38.7 H 1.44 Gef. C 38.4 H 1.30.- IR (KBr): 1660 (CO); 1370, 1170 (SO$_2$) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO, 250 MHz): δ (ppm) = 6.38 (d, J = 6.0 Hz, 1H, H-3); 7.80 (s, 1H, aromat. H-8); 8.31 (d, J = 6.0 Hz, 1H, H-2); 8.51 (s, 1H, aromat. H-5).- MS: m/z = 278 (2%, M$^+$, ^{35}Cl).

4-Hydroxy-3-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-benzolsulfonsäuremethylester (**7**)

100 mg (0.35 mmol) **3** in 5 ml Methanol werden nach Zusatz von 2 Tr. Pyridin 15 min rückfließend erhitzt. Das anfallende Rohprodukt wird aus Toluol/Petroläther (9:1) umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 176°C, Ausb. 40 mg (40%).- $C_{12}H_{15}NO_5S$ (285.3) Ber. C 50.5 H 5.26 N 4.9 Gef. C 50.6 H 5.38 N 4.9.- IR (KBr): 1635 (CO); 1355, 1175 (SO$_2$) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO, 250 MHz): δ (ppm) = 3.09 (s, 3H, N-CH$_3$); 3.26 (s, 3H, N-CH$_3$); 3.71 (s, 3H, OCH$_3$); 6.04 (d, J = 11.76 Hz, 1H, H-2); 7.05 (d, J = 8.8 Hz, 1H, aromat. H-5); 7.83 (dd, J = 2.2 Hz, J = 8.8 Hz, 1H, aromat. H-6); 8.05 (d, J = 11.7 Hz, 1H, H-3); 8.34 (d, J = 2.2 Hz, 1H, aromat. H-2); 15.91 (s, 1H, OH, austauschb.).- MS: m/z = 285 (69%, M$^+$).

4-Hydroxy-3-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-benzolsulfonamid (**8**) *und 2-Chlor-4-hydroxy-5-(3-dimethylamino-2-propenoyl)-benzolsulfonamid*(**9**)

200 mg (0.7 mmol) **3** bzw. 200 mg (0.7 mmol) **4** werden in 40 ml wasserfreiem Dioxan 1 h rückfließend erhitzt. Während dieser Zeit wird Ammoniakgas eingeleitet. Anschließend wird heiß filtriert und das Filtrat in der Wärme bis zur deutlichen Trübung mit Petroläther versetzt. Es fällt ein gelbgrüner Niederschlag an, der aus Ethanol/Wasser umkristallisiert wird.

8: Hellgelbe Kristallnadeln, Schmp. 212-214°C, Ausb. 90 mg (48%).- $C_{11}H_{14}N_2O_4S$ (270.3) Ber. C 48.9 H 5.22 N 10.4 Gef. C 48.6 H 5.23 N 10.2.- IR (KBr): 3305 (NH$_2$); 1630 (CO); 1330, 1165 (SO$_2$) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO, 300 MHz): δ (ppm) = 3.05 (s, 3H, N-CH$_3$); 3.26 (s, 3H, N-CH$_3$); 5.89 (d, J = 11.7 Hz, 1H, H-2); 6.97 (d, J = 8.6 Hz, 1H, aromat. H-5); 7.25 (s, 2H, NH$_2$, austauschb.); 7.78 (d, J = 8.5 Hz, 1H, aromat. H-6); 8.03 (d, J = 11.7 Hz, 1H, H-3); 8.29 (s, 1H, aromat. H-2); 15.22 (s, 1H, OH, austauschb.).- MS: m/z = 270 (100%, M$^+$).

9: Hellgelbe, fluoreszierende Kristallnadeln, Schmp. 229°C (Zers.), Ausb. 60 mg (32%).- $C_{11}H_{13}ClN_2O_4S$ (304.8) Ber. C 43.4 H 4.30 N 9.2 Gef. C 43.1 H 4.28 N 9.1.- IR (KBr): 3330 (NH$_2$); 1630 (CO); 1340, 1165 (SO$_2$) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO, 300 MHz): δ (ppm) = 3.04 (s, 3H, N-CH$_3$); 3.35 (s, 3H, N-CH$_3$); 5.81 (d, J = 11.8 Hz, 1H, H-2); 7.10 (s, 1H, aromat. H-5); 7.52 (s, 2H, NH$_2$, austauschb.); 8.04 (d, J = 11.8 Hz, 1H, H-3); 8.34 (s, 1H, aromat. H-2); 15.57 (s, 1H, OH, austauschb.).- MS: m/z = 304 (36%, M$^+$, ^{35}Cl).

4-Oxo-4H-1-benzopyran-6-sulfonsäuremethylester (**10**)

100 mg (0.35 mmol) **7** werden in 20 ml Methanol rückfließend erhitzt. In der Siedehitze werden 5 Tr. konz. H_2SO_4 zugegeben. Der Ansatz wird am Sieden gehalten, bis Entfärbung eintritt. Nach Verdünnen mit Wasser fallen farblose Kristalle an, die aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden. Farblose Kristalle, Schmp. 160°C, Ausb. 30 mg (35%).- $C_{10}H_8O_5S$ (240.2) Ber. C 50.0 H 3.33 Gef. C 49.7 H 3.21.- IR (KBr): 1660 (CO); 1355, 1180 (SO_2) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO, 250 MHz): δ (ppm) = 3.80 (s, 3H, OCH_3); 6.53 (d, J = 6.0 Hz, 1H, H-3); 7.97 (d, J = 8.9 Hz, 1H, aromat. H-8); 8.25 (dd, J = 2.4 Hz, J = 8.9 Hz, 1H, aromat. H-7); 8.32-8.44 (m, 2H, H-2, aromat. H-5).- MS: m/z = 240 (83%, M^+).

4-Oxo-4H-1-benzopyran-6-sulfonamid (**11**) *und 7-Chlor-4-oxo-4H-1-benzopyran-6-sulfonamid* (**12**)

100 mg (0.37 mmol) **8** bzw. 100 mg (0.33 mmol) **9** werden in 10 ml 50 proz Essigsäure rückfließend bis zur Entfärbung der Lösung erhitzt. Nach dem Abkühlen fallen farblose, nadelförmige Kristalle an, die aus Ethanol/Wasser umkristallisiert werden.

11: Farblose Kristallnadeln, Schmp. 249°C (Zers.), Ausb. 48 mg (55%).- $C_9H_7NO_4S$ (225.2) Ber. C 48.0 H 3.13 N 6.2 Gef. C 47.7 H 3.05 N 6.2.- IR (KBr): 3300 (NH_2); 1640 (CO); 1345, 1165 (SO_2) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO, 300 MHz): δ (ppm) = 6.47 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-3); 7.59 (s, 2H, NH_2, austauschb.); 7.87 (d, J = 8.8 Hz, 1H, aromat. H-8); 8.17 (dd, J = 2.3 Hz, J = 8.8 Hz, 1H, aromat. H-7); 8.39 (d, J = 6.0 Hz, 1H, H-2); 8.47 (d, J = 2.3 Hz, 1H, aromat. H-5).- MS: m/z = 225 (91%, M^+).

12: Farblose Kristallnadeln, Schmp. 247°C, Ausb. 36 mg (42%).- $C_9H_6ClNO_4S$ (259.7) Ber. C 41.6 H 2.33 N 5.4 Gef. C 41.4 H 2.02 N 5.3.- IR (KBr): 3365, 3260 (NH_2); 1655 (CO); 1335, 1170 (SO_2) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO, 300 MHz): δ (ppm) = 6.48 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-3); 7.87 (s, 2H, NH_2, austauschb.); 8.11 (s, 1H, aromat. H-8); 8.38 (d, J = 6.0 Hz, 1H, H-2); 8.58 (s, 1H, aromat. H-5).- MS: m/z = 259 (100%, M^+, ^{35}Cl).

3-[(Dimethylamino)methylen]-4-oxo-4H-1,2-benzoxathiin-6-sulfonylchlorid-2,2-dioxid (**13**) *und 7-Chlor-3-[(dimethylamino)methylen]-4-oxo-4H-1,2-benzoxathiin-6-sulfonylchlorid-2,2-dioxid* (**14**)

200 mg (1 mmol) **1** bzw. 200 mg (0.9 mmol) **2** werden unter Rühren und Eiskühlung in 3 ml (45 mmol) Chlorsulfonsäure eingetragen. Danach wird auf 150°C (Badtemp.) erhitzt und der Ansatz 4 h bei dieser Temp. gehalten. Anschließend wird die Mischung auf zerstoßenes Eis gegossen. Der anfallende Niederschlag wird aus Toluol/Petrolether (9:1) umkristallisiert.

13: Farblose Kristalle, Schmp. 180°C, Ausb. 80 mg (22%).- $C_{11}H_{10}ClNO_6S_2$ (351.8) Ber. C 37.6 H 2.87 N 4.0 Gef. C 37.5 H 2.81 N 4.1.- IR (KBr): 1655 (CO); 1365, 1175 (SO_2) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO, 250 MHz): δ (ppm) = 3.23 (s, 3H, N-CH_3); 3.47 (s, 3H, N-CH_3); 7.34 (d, J = 8.4 Hz, 1H aromat. H-8); 7.86 (dd, J = 2.2 Hz, J = 8.4 Hz, 1H, aromat. H-7); 8.15 (s, 1H, =CH-); 8.18 (d, J = 2.1 Hz, 1H, aromat. H-5).- MS: m/z = 351 (82%, M^+, ^{35}Cl).

14: Orangegelbe Kristalle, Schmp. 228°C, Ausb. 51 mg (15%).- $C_{11}H_9Cl_2NO_6S_2$ (386.2) Ber. C 34.2 H 2.35 N 3.6 Gef. C 34.3 H 2.34 N 3.4.- IR (KBr): 1650 (CO); 1380, 1175 (SO_2) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO, 250 MHz); δ (ppm) = 3.41 (s, 3H, N-CH_3); 3.49 (s, 3H, N-CH_3); 7.50 (s, 1H, aromat. H-8); 7.95 (s, 1H, =CH-); 8.83 (s, 1H, aromat. H-5).- MS: m/z = 385 (100%, M^+, ^{35}Cl).

3-[(Dimethylamino)methylen]-4-oxo-4H-1,2-benzoxathiin-6-sulfonamid-2,2-dioxid (**15**)

100 mg (0.28 mmol) **13** werden unter Rühren in 2 ml konz. Ammoniak bei 60°C eingetragen und anschließend rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt nach Verdünnen mit Wasser ein farbloser Niederschlag an, der aus Ethanol/Wasser umkristallisiert wird. Farblose Kristalle, Schmp. 257°C (Zers.), Ausb. 50 mg (53%).- $C_{11}H_{12}N_2O_6S_2$ (332.4) Ber. C 39.8 H 3.64 N 8.4 Gef. C 39.4 H 3.59 N 8.3.- IR (KBr): 3375 (NH_2); 1650 (CO); 1360, 1155 (-SO_2O-); 1340, 1145 (-SO_2NH_2) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR ([D_6]DMSO, 250 MHz): δ (ppm) = 2.51 (m, N-CH_3, DMSO); 2.67 (s, 3H, N-CH_3); 7.70 (d, J = 8.5 Hz, 1H, aromat. H-8); 8.07-8.11 (m, 2H, =CH-, aromat. H-7); 8.23 (s, 1H, aromat. H-5); 9.07-10.1 (br., 2H, NH_2, austauschb.).- MS: m/z = 332 (45%, M^+).

Literatur

1 W. Löwe und G. Berthold, Arch. Pharm. (Weinheim) *315*, 892 (1982).
2 W. Löwe und A. Kennemann, Arch. Pharm. (Weinheim) *317*, 372 (1984).
3 B. Föhlisch, Chem. Ber. *104*, 348 (1971).
4 R.B. Gammill, Synthesis *1979*, 901.
5 M. Krüger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. *56*, 480 (1923).
6 D.V. Joshi, J.R. Merchant und R.C. Shah, J. Org. Chem. *21*, 1104 (1956).
7 G.P. Ellis und T.M. Romney-Alexander, J. Chem. Res. Synop. *1985*, 314.
8 L. Kozerski, Org. Magn. Reson. *7*, 395 (1977).
9 H. Sterk, Monatsh. Chem. *99*, 2378 (1968).
10 S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke, Chem. Ber. *90*, 2833 (1957).
11 G.H. Alt und A.J. Speziale, J. Org. Chem. *29*, 798 (1964).
12 A.I. Meyers, A.H. Reine und R. Gault, Tetrahedron Lett. *41*, 4049 (1967).
13 H. Möhrle und H.W. Reinhardt, Arch. Pharm. (Weinheim) *314*, 767 (1981).
14 E. Jucker und A. Vogel, Helv. Chim. Acta *46*, 727 (1963).

[KPh552]

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1991 – Printed in the Federal Republic of Germany

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. W. Wiegrebe. Pharmazeutisches Institut der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, Postfach 397, D-8400 Regensburg. – Anzeigenleitung: R.J. Roth, D-6940 Weinheim – VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Hans Dirk Köhler, Dr. Hardy G. Sehrt), Postfach 101161, D-6940 Weinheim – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikro- film oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers.

Texterfassung und EDV-Bearbeitung: Fa. Hellinger, D-6901 Heiligkreuzsteinach; Druck und Buchbinder: Rheinhessische Druckwerkstätte, D-6508 Alzey. – Unverlangt zur Rezension eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Printed on acid-free paper/Gedruckt auf säurefreiem Papier