

## Beitrag zur Synthese der $\alpha$ -Aminoalkan-phosphonsäure-dialkylester

VON K. ISSLEIB, KL.-P. DÖPFER und A. BALSZUWEIT

Halle/Saale, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität

**Inhaltsübersicht.** Aldehyde des Typs  $RR'CH \cdot CHO$  reagieren mit Ammoniak zu „aliphatischen Hydramiden“ bzw. Alkenylazomethinen, die mit Dialkylphosphiten  $(R''O)_2P(O)H$  in nahezu quantitativen Ausbeuten  $N,N'$ -Alkylene-1,1-bis( $\alpha$ -aminoalkanphosphonsäuredialkylester) bzw.  $N$ -Alkylidene- $\alpha$ -aminoalkanphosphonsäuredialkylester liefern. Diese P-ester sind synthetische Vorstufen der  $\alpha$ -Aminoalkan-phosphonsäuredialkylester. Die  $N$ -Alkylidene- $\alpha$ -aminoalkan-phosphonsäuredialkylester reagieren mit weiterem Dialkylphosphit zu Imino-bis(alkanphosphonsäuredialkylestern).

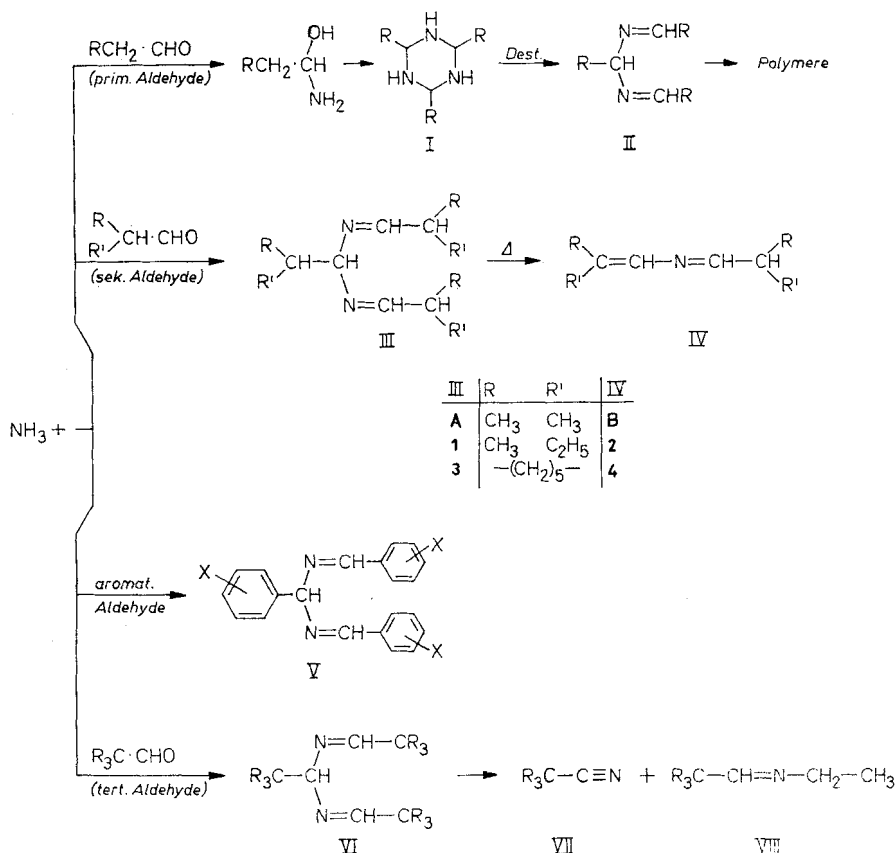
### Contribution to the Synthesis of $\alpha$ -Aminoalkane Phosphonic Acid Dialkylesters

**Abstract.** Aldehydes of the type  $RR'CH \cdot CHO$  react with ammonia to give aliphatic “hydramides” or alkenylazomethines, which form with dialkylphosphites  $(R''O)_2P(O)H$  in almost quantitative yield  $N,N'$ -alkylene-1,1-bis( $\alpha$ -aminoalkane phosphonic acid dialkylesters) and  $N$ -alkylidene- $\alpha$ -aminoalkane phosphonic acid dialkylesters. These P-esters are synthetic intermediates of  $\alpha$ -aminoalkane phosphonic acid dialkylesters. The  $N$ -alkylidene- $\alpha$ -aminoalkane phosphonates add another mole dialkylphosphite to give imino-bis(alkane phosphonic acid dialkylesters).

Die Synthese  $N$ -substituierter  $\alpha$ -Aminoalkan-phosphonsäuredialkylester durch Reaktion von Aldehyd, Ammoniak und Dialkylphosphit war in der Vergangenheit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die sich hinsichtlich Reaktionsführung sowie Diskussion des möglichen Reaktionsverlaufes unterscheiden [1, 2]. So wurde als Primärschritt die Bildung eines Hydroxyalkylphosphonsäuredialkylesters und dessen Weiterreaktion mit Ammoniak [1] oder eine heute allgemein gültige Anschauung einer Primärwechselwirkung der Aldehydkomponente mit Ammoniak im Sinne einer Mannichreaktion sowie nachfolgende Umsetzung mit Dialkylphosphit [3] diskutiert. Die unterschiedlichen Ausbeuten an  $\alpha$ -Aminoalkanphosphonsäuredialkylestern bzw. die Vielfalt der Nebenprodukte dieser Reaktion, die eine Abhängigkeit von der Struktur des eingesetzten Aldehyds erkennen lassen [4], machen es notwendig, zunächst das System Aldehyd/Ammoniak hinsichtlich der Intermediärprodukte, die für eine Weiterreaktion mit Dialkylphosphit in Frage kommen, einer eingehenden Betrachtung zu unterziehen.

Das Reaktionsschema veranschaulicht, daß aliphatische,  $\alpha$ -unverzweigte Aldehyde  $RCH_2 \cdot CHO$  (prim. Aldehyde) mit Ammoniak in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur, Aldehyd-Ammoniakate [5]

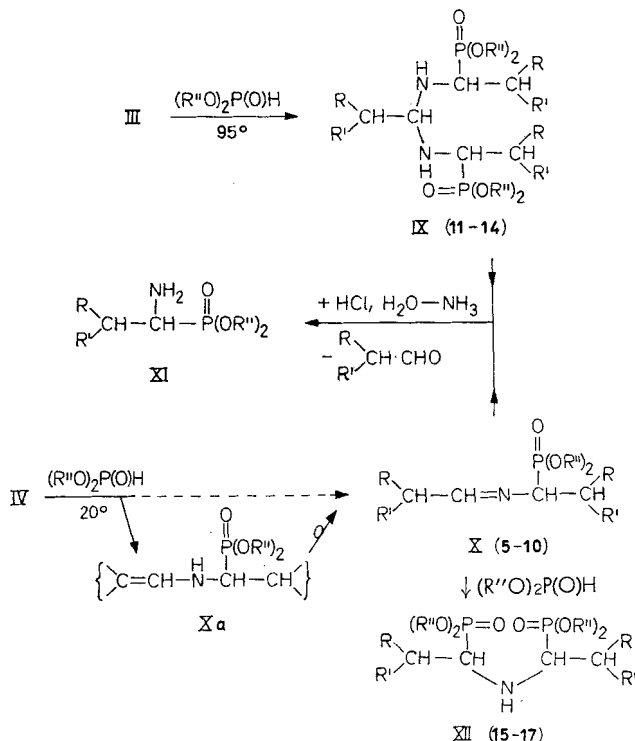
oder 2,4,6-Trialkyl-hexahydro-1,3,5-triazin-hydrate (I) [6] liefern. Letztere sind thermisch labil und zersetzen sich zu N,N'-Dialkyliden-1,1-alkyldiaminen (II), die ihrerseits sofort polymerisieren [7];  $\alpha$ -verzweigte Aldehyde (sek. Aldehyde) zeigen abweichend im Vergleich zu prim. Aldehyden eine wesentlich größere Stabilität ihrer Hydramide(III), die analog aromatischer Vertreter (V) isolierbar, teilweise destillierbar sind. III zersetzen sich erst bei höheren Temperaturen, wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines Alkylidenimins  $RR'CH-CH=NH$ , unter Bildung von Alkyliden-alkylaminen (IV) und Ammoniak [8]. Die Reaktion tert. Aldehyde mit Ammoniak führt zu Hydramiden (VI), die bei 200–250°C im Sinne einer Cannizzaro-Reaktion zu Nitrilen (VII) und Azomethinen (VIII) disproportionieren [8].



Geht man davon aus, daß als Intermediärprodukte für die Reaktion mit Di-alkylphosphit Verbindungen mit C=N-Doppelbindung notwendig sind [9], so erscheinen  $\alpha$ -unverzweigte Aldehyde wegen ihrer instabilen Hydramide (II) als Synthesebausteine für  $\alpha$ -Aminoalkanphosphonsäureester weniger geeignet, was sich u. a. auch in den anfangs erwähnten Reaktionen durch relativ geringe Ausbeuten widerspiegelt. Aus dem Reaktionsschema 1 ist ersichtlich, daß sich vor allem sek. Aldehyde wegen der definierten Intermediärprodukte wie „aliphati-

sche Hydramide“ (**III** = **A**, **1**, **3**) und Alkenylazomethine (**IV** = **B**, **2**, **4**), die für Isobutyraldehyd [8], 2-Methylbutanal und Cyclohexylcarbaldehyd eingehend untersucht wurden und somit allgemein für diesen Aldehydtyp zutreffen, für die Umsetzung mit Dialkylphosphiten eignen.

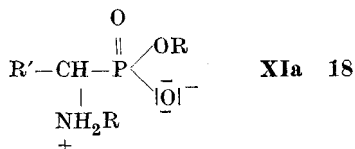
**III** und **IV** reagieren mit verschiedenen Dialkylphosphiten  $(R''O)_2P(O)H$  ( $R'' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, n-C_3H_7$ ) ohne Katalysator gemäß Reaktionsschema 2 quantitativ zu den entsprechenden Bis-Phosphonsäuredialkylestern (**IX**) und N-Alkylden- $\alpha$ -aminoalkan-phosphonsäureestern (**X**).



Wegen der übersichtlichen Darstellung des Schemas wird auf die nähere Substanzbezeichnung mit arabischen Zahlen verzichtet, vgl. Versuchsteil.

**IX** und **X** stellen synthetische Vorstufen für  $\alpha$ -Aminoalkan-phosphonsäuredialkylester (**XI**) dar. Somit ist ein genereller Weg zur Synthese dieser Substanzklasse aufgezeigt, der sich einmal durch übersichtliche Reaktionsführung unter Bildung reiner P-ester **XI** mit hohen Ausbeuten und zum anderen durch den Vorzug der Beteiligung des eingesetzten Aldehyds als Reaktant sowie als Schutzgruppe der Aminofunktion auszeichnet. Man erhält **XI** durch Hydrolyse von **IX** bzw. **X**, wobei die Ausbeuten wegen des Aldehyd-Ammoniak-Verhältnisses von 3:2 bzw. 2:1 der Ausgangskomponenten 66 bzw. 50%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd, betragen. Im einzelnen ist die Hydrolyse in salzsaurer Lösung durchzuführen und der freiwerdende Aldehyd aus dem Gleichgewicht zu entfer-

nen. Im Destillat ließ sich eindeutig der jeweilige Aldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin identifizieren. Da die Hydrolyse von IX bzw. X in jedem Falle zu bereits bekannten Produkten führt, wurde sie nur für den Einsatz von iso-Butylaldehyd eingehend untersucht. Außerdem war es notwendig, aus den Hydrochloriden von XI die Ester durch Behandeln mit gasförmigem Ammoniak freizusetzen. Die Ester XI sind nicht destillierbar, da sie sich schon bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Halbestern der allgemeinen Formulierung



umalkylieren. Auch hier resultiert für die Geschwindigkeit der Umalkylierung in Abhängigkeit der Estergruppierung am Phosphor folgende Sequenz:  $K_{\text{Me}} > K_{\text{Et}} > K_{\text{n-Pr}} > K_{\text{i-Pr}}$  [10, 11].

Während die Addition von Dialkylphosphiten an aromatische Hydramide nur unter Basenkatalyse und bei erhöhter Temperatur verläuft [12], erfolgt die Umsetzung im Falle von III schon bei 95°C. Unter Einsatz von Cyclohexylcarbaldehyd gelingt die Umsetzung zu IX nicht, da das entsprechende Hydramid 3 bei 60°C Ammoniak abspaltet und in 4 übergeht, welches nur ein Mol Dialkylphosphit addiert.

Die Addition eines Mols Dialkylphosphit an die Verbindungen IV, die man auch als N-geschützte Alkylenimine  $\text{RCH}=\text{NR}'$  auffassen kann, erfolgt bereits bei Raumtemperatur und stark exothermer Wärmetönung. Als Primärschritt der Addition ist die Bildung des N-Alkylen- $\alpha$ -aminophosphonesters (Xa) zu diskutieren, der sich jedoch sofort zum stabileren X umlagert.

Die Imino-bis-alkylphosphonsäureester des Typs XII lassen sich durch Addition eines zweiten Moleküls Phosphit an X in Gegenwart von Alkalialkoholat und nach 6stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad in nahezu quantitativer Ausbeute darstellen.

Die für XI genannte Umalkylierungsreaktion tritt für IX und XII wegen ihres räumlichen Baues nicht in Erscheinung, da der Übergangszustand vermutlich einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion entspricht und an die Reaktanden hohe sterische Ansprüche stellt, was eine starke Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Verbindungen X ebenfalls nicht umalkylieren, da hier die Nukleophilie des Stickstoffs infolge der Doppelbindung zum C-Atom stark vermindert ist.

Daß X weiteren Umsetzungen zugänglich ist, sei an den Beispielen der Reaktion von 6 mit  $\text{H}_2\text{S}$  zu N-(Mercaptoiso-butyl)- $\alpha$ -amino-isobutanphosphonsäure-diäthyläther (19) und der Totalhydrolyse von 6 mit konz. Salzsäure zu  $\alpha$ -Amino-isobutanphosphonsäure (20) demonstriert. Andere Verbindungen des Typs X zeigen analoges Reaktionsverhalten.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren werden mit dem Spektralphotometer UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena bzw. mit dem Spektralphotometer Specord des gleichen Betriebes aufgenommen. Das für die Umsetzung erforderliche N,N'-Diisobutyliden-2-methyl-1,1-propandiamin (**A**) sowie das N-Isobutyliden-2-methylpropenylamin (**B**) wird nach [8] hergestellt.

N,N'-Di-(2-methyl)butyliden-2-methyl-1,1-butandiamin (**1**): 50 mMol 2-Methylbutanol wird im Laufe von 30 Minuten zu einer Lösung von 50 mMol 28proz. wäßrigem Ammoniak in 50 ml Wasser getropft. Die Reaktionstemperatur wird mittels eines Eisbades zwischen 15 und 25°C gehalten. Anschließend rührt man noch 2,5 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wird die organische Phase abgetrennt, mit der gleichen Menge Wasser gewaschen und mit festem KOH getrocknet. Anschließend wird im Wasserbad über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. IR:  $\nu_{C=N} = 1680$ ; Ausb. 3,2 g (80,0% d. Th.);  $K_{P_1} = 93^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2$  (238,3) N: 11,80 (ber. 11,94)%.

N-(2-Methyl)butyliden-2-methyl-butenylamin (**2**): 50 mMol **1** werden langsam bei Normaldruck über einer 15-cm-Vigreux-Kolonne destilliert, wobei ab 120°C  $\text{NH}_3$ -Abspaltung erfolgt. IR:  $\nu_{C=C} = 1630$ ,  $\nu_{C=N} = 1675$ ; Ausb. 10,7 g (90,0% d. Th.),  $K_p$  180,5°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}$  (152,2) N: 9,08 (ber. 9,20)%.

N,N'-Di-cyclohexylmethin-cyclohexylmethandiamin (**3**): 640 mMol Cyclohexylcarbaldehyd werden zu einer Lösung von 50 ml 28proz. wäßrigem Ammoniak in 100 ml Wasser während 1 Stunde getropft. Die Reaktionstemperatur wird mittels eines Eisbades bei 15°C gehalten. Anschließend wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach einiger Zeit kristallisiert **3** aus, das man wie üblich isoliert. IR:  $\nu_{C=N} = 1680$ ; Ausb. 58,8 g (93,5% d. Th.). Bei Erwärmen von auf 50–60°C spaltet sich Ammoniak ab und geht in **4** über.

$\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{N}_2$  (460,4) N: 4,50 (ber. 4,48)%.

N-(Cyclohexylidenmethyl)-cyclohexylmethinamin (**4**): Man erhitzt 50 mMol **3** im Metallbad, bis kein Ammoniak mehr entweicht, wobei sich quantitativ **4** bildet. IR:  $\nu_{C=C} = 1620$ ,  $\nu_{C=N} = 1680$ ; Schmp. 25–27°C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}$  (325,2) N: 4,25 (ber. 4,32)%.

Die Alkyliden- $\alpha$ -aminoalkanphosphonsäuredialkylester **5–10** werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt:

Zu 50 mMol IV läßt man 50 mMol Dialkylphosphit langsam unter Rühren tropfen (bei Dimethylphosphit ist mit Wasser zu kühlen). Die Reaktion setzt sofort stark unter stark exothermer Wärmetönung ein wobei Gelbfärbung des Reaktionsgemisches eintritt. Nach etwa einer Stunde ist die Umsetzung in allen Fällen beendet. Die Ausbeute an **5–10** ist quantitativ. Anschließende Reinigung ist nicht nötig. **5–10** sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, nicht hingegen in Wasser. IR-Spektren von **5–9**:  $\nu_{P=O} = 1270$ ,  $\nu_{C=N} = 1680$ ; **10**:  $\nu_{P=O} = 1260$ ,  $\nu_{C=N} = 1675$ .

N-Isobutyliden- $\alpha$ -aminoisobutan-phosphonsäuredimethylester (**5**):  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$  (235,3) P: 13,00 (ber. 13,20)%.

N-Isobutyliden- $\alpha$ -aminoisobutan-phosphonsäurediäthylester (**6**):  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$  (262,2) P: 11,93 (ber. 12,10)%.

N-Isobutyliden- $\alpha$ -aminoisobutan-phosphonsäuredi-i-propylester (**7**):  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$  (290,2) P: 10,30 (ber. 10,65)%.

N-Isobutyliden- $\alpha$ -aminoisobutan-phosphonsäuredi-n-propylester (**8**):  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$  (290,2) P: 10,74 (ber. 10,65)%.

N-(2-Methyl)butyliden- $\alpha$ -amino-(2-methyl)butan-phosphonsäurediäthylester (**9**):  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$  (290,2) P: 10,50 (ber. 10,65)%.

N-(Cyclohexylmethin)- $\alpha$ -amino-(cyclohexyl)-methan-phosphonsäurediäthylester (**10**):  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{P}$  (343,3) P: 8,90 (ber. 8,83)%.

Darstellung der N,N'-Alkyliden-1,1-bis( $\alpha$ -aminoalkanphosphonsäuredialkylester) (**11–14**): Zu 25 mMol **III** werden unter Rühren 50 mMol Dialkylphosphit getropft. Das Reaktionsgemisch wird

2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei **11**–**14** als farblose, viskose Flüssigkeiten anfallen, die sich jeglichen Destillationsversuchen widersetzen. **11**–**14** entstehen in quantitativer Ausbeute und zeigen die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie 5–10. IR-Spektren von **11**–**14**:  $\nu_{\text{P=O}} = 1210$ ,  $\nu_{\text{P-O-C}} = 980$ ,  $\nu_{\text{NH}} = 3200$  (br).

N,N'-Isobutyl-1,1-bis-( $\alpha$ -aminoisobutan-phosphonsäurediäthylester) (**11**):  $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$  (472,3); P: 13,40 (ber. 13,10)%.

N,N'-Isobutyl-1,1-bis-( $\alpha$ -aminoisobutan-phosphonsäure-di-n-propylester) (**12**):  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$  (528,4) P: 11,55 (ber. 11,75)%.

N,N'-Isobutyl-1,1-bis-( $\alpha$ -aminoisobutan-phosphonsäure-di-i-propylester) (**13**):  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$  (528,4) P: 11,58 (ber. 11,75)%.

N,N'-(2-Methyl)-butyl-1,1-bis-( $\alpha$ -amino-2-methylbutanphosphonsäurediäthylester) (**14**):  $\text{C}_{23}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$  (514,4) P: 12,12 (ber. 12,04)%.

Imino-bis-(isobutan-1-phosphonsäuredialkylester) (**15**–**17**): In einem Dreihalskolben werden 15 mMol N-Isobutyliden- $\alpha$ -aminoisobutan-phosphonsäuredialkylester (**X**) und etwa 1 mMol Natriumäthylat in 100 ml Äthanol vorgelegt. Anschließend wird die äquimolare Menge Dialkylphosphit zugeotropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 6 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Einengen i. Vak. erhält man **15**–**27** in quantitativer Ausbeute als farblose Flüssigkeiten, die sich nicht unzersetzt destillieren lassen. IR-Spektren für **15**–**17**:  $\nu_{\text{P=O}} = 1250$ ,  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1050$ ,  $\nu_{\text{NH}} = 3550$ .

Imino-bis-(isobutan-1-phosphonsäurediäthylester) (**15**):  $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}_6\text{P}_2$  (401,3) P: 15,40 (ber. 15,49); N: 35,0 (ber. 3,49)%.

Imino-bis-(isobutan-1-phosphonsäure-di-n-propylester) (**16**):  $\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{NO}_6\text{P}_2$  (429,1) P: 14,39 (ber. 14,42); N: 3,25 (ber. 3,36)%.

Imino-bis-(isobutan-1-phosphonsäure-di-i-propylester) (**17**):  $\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{NO}_6\text{P}_2$  (429,1) P: 14,36 (ber. 14,42); N: 3,25 (ber. 3,36)  $\varnothing$ .

Hydrolyse von **IX** und **X**: Jeweils **IX** bzw. **X** werden mit einem großen Überschuß verd. Salzsäure versetzt und etwa 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch i. Vak. bis nahe zur Trockene eingengt, der Rückstand mit Chloroform oder Benzol versetzt und solange Ammoniak eingeleitet, bis kein Ammoniumchlorid mehr ausfällt. Man filtriert über eine mit Kieselgur bedeckten G 4-Fritte und isoliert **XI** durch Einengen des Filtrats.

Umalkylierung des  $\alpha$ -Amino-isobutan-phosphonsäurediäthylesters (**18**): 25 mMol des Esters werden in 50 ml Chloroform 24 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei das umalkylierte Produkt in Form weißer Kristalle anfällt. Es wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{P}$  (209,0) P: 14,80 (ber. 14,85)%.

N-(Mercaptoisobutyl)- $\alpha$ -amino-isobutan-phosphonsäurediäthylester (**19**): In 50 mMol **6** leitet man etwa 40 Minuten einen kräftigen Strom Schwefelwasserstoff. Die gelbe Reaktionsmischung wird viskoser und farbintensiver. Nach dem Einleiten wird gelöster Schwefelwasserstoff i. Vak. entfernt. Anfallendes **19** ist analytisch rein und läßt sich nicht unzersetzt destillieren; die Ausbeute ist quantitativ. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1230$ ,  $\nu_{\text{SH}} = 2480$ ,  $\nu_{\text{NH}} = 3440$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{PS}$  (297,3) P: 10,30 (ber. 10,45); S: 10,55 (ber. 10,77)%.

$\alpha$ -Aminoisobutan-phosphonsäure (**20**) [13]: 50 mMol **6** werden 48 Stunden in 150 ml konz. Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Aktivkohle, kräftigem Durchschütteln und Abfiltrieren wird die Salzsäure i. Vak. bis fast zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 150 ml Äthanol gelöst. Diese Lösung wird mit Propylenoxid versetzt, wobei **20** ausfällt. **20** wird abgesaugt und getrocknet. IR (KBr):  $\nu_{\text{P=O}} = 1220$ ,  $\nu_{\text{NH}_3^+} = 2850$  (sehr breit); Ausb. 7,3 g (95% d. Th.), Schmp. 271 °C.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{P}$  (153,1) P: 18,45 (ber. 18,50)%.

Wir danken dem VEB Chemiekombinat Bitterfeld für die Unterstützung zur Durchführung der Arbeit und Herrn Dr. A. KOLBE für IR-Untersuchungen.

**Literatur**

- [1] M. I. KABACHNIK u. T. J. MEDVED, Dokl. Akad. Nauk SSSR **83**, 689 (1952); Izv. Akad. Nauk SSSR **1953**, 868.
- [2] M. E. CHALMERS u. G. N. KOSOLAPOFF, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5278 (1953).
- [3] E. K. FIELDS, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1528 (1952).
- [4] KL.-P. DÖPFER, Diplomarbeit, Univ. Halle 1977.
- [5] J. LIEBIG, Liebigs Ann. Chem. **14**, 134 (1834).
- [6] O. ASCHAN, Ber. Deut. Chem. Ges. **48**, 883 (1915).
- [7] A. T. NIELSEN, R. L. ATKINS, D. W. MOORE, R. SCOTT, D. MALLORY u. J. M. LA. BERGER, J. Org. Chem. **38**, 3288 (1971).
- [8] R. H. HASEK, E. K. ELAM u. J. C. MARTIN, J. Org. Chem. **26**, 1822 (1961).
- [9] A. N. PUDOVIK, Dokl. Akad. Nauk SSSR **83**, 865 (1952).
- [10] R. JENTZSCH, R. SCHNEIDER u. G. W. FISCHER, J. prakt. Chem. **317**, 721 u. 733 (1975).
- [11] K. PILGRAM, Tetrahedron **22**, 1241 (1966).
- [12] N. KREUTZKAMP u. G. CORDES, Liebigs Ann. Chem. **623**, 103 (1959).
- [13] H. HOFFMANN u. H. FÖRSTER, Monatsh. Chem. **99**, 380 (1968).

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1978.

Anschr. d. Verf. Prof.: Dr. K. ISSLEIB, Dr. KL.-P. DÖPFER und Dr. A. BALSZUWEIT, Sektion Chemie d. Univ., DDR-402 Halle/Saale, Weinbergweg 16