

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

118. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

W. BECK · H. A. BRUNE · H. BUDZIKIEWICZ · W. LÜTTKE

REDAKTION: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND


VCH
Verlagsgesellschaft

1985
HEFT 11

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Jahrgang.
4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. – Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch gestellt.
7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte. Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, Telefon (089) 85783830.
8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er der VCH Verlagsgesellschaft das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetrossener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0.

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 815.– DM, Einzelheft 90.– DM (1986: 940.– DM bzw. 105.– DM) zuzüglich Versandkosten. In diesen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Verlag und Anzeigenabteilung: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.
Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

For the USA and Canada: Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 478.00 including postage and handling charges. Reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Telex 5101011104 VCHPUB; Phone (305) 428-5566. – Printed in the Federal Republic of Germany.

U. S. Postmaster: Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.

INHALT VON HEFT 11

118. Jahrgang 1985

PHYSIKALISCHE CHEMIE

Buschmann Hans-Jürgen: Komplexierung von Ag^{I} durch Kronenether mit unterschiedlichen Donoratomen und strukturell variierten Kryptanden in Methanol 4297

ANORGANISCHE CHEMIE

Herberich Gerhard E. und *Ohst* Holger: Derivate des Borols, V: Synthese von [1-(Diisopropylamino)borol]metall-Komplexen und das Diels-Alder-Dimere des 1-(Diisopropylamino)borols 4303

Lang Heinrich, *Zsolnai* Laszlo und *Huttner* Gottfried: Metallorganische π -Liganden: η^4 -1-Phospha-2-ferracyclobutadien-Komplexe. 4426

Geisel Martin, *Waterfeld* Alfred und *Mews* Rüdiger: Synthese und Eigenschaften von *N,N*-Dihalogen-1,1-difluoraminen $\text{R}-\text{CF}_2-\text{NXX}'$ 4459

Werner Helmut, *Scholz* Hans Jürgen und *Zolk* Ralf: Basische Metalle, LIV: Ringverbrückte Rhodium-Zweikernkomplexe mit $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_2$ - und $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2$ -Dianionen als Brückenliganden. Kristall- und Molekülstruktur von $[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_2]\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})$ 4531

Werner Helmut und *Werner* Rainer: Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, IX: Synthese und Elektrophilie dikationischer (Aromaten)metall(II)-Komplexe des Typs $[\text{C}_6\text{R}_6\text{M}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{R}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$). 4543

Elsäßer Andreas und *Sundermeyer* Wolfgang: Bis(trifluormethyl)sulfin, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$: neue Synthesen und einige Reaktionen 4553

Kliebisch Ursula, *Klingebiel* Uwe und *Vater* Norbert: Viergliedrige Silicium-Stickstoff-Ringe—Synthese und Reaktionen 4561

Haas Alois und *Klare* Christiane: (Perhalogenmethylthio)heterocyclen, XXII: *N*-Funktionalisierung von 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol. 4588

Lopusiński Andrzej und *Haas* Alois: Synthese von *cis*- und *trans*-4-Methyl-2-(trifluormethylthio)-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid 4623

Tacke Reinhold, *Link* Matthias und *Zilch* Harald: Eine neue *in situ*-Darstellung von (Trimethylsilyl)-trifluormethansulfonat durch thermisch induzierte Umlagerung . . . 4637

ORGANISCHE CHEMIE

Nader Franz W., *Heinrich* Wolfgang, *Baar-Schäfer* Monika und *Hangel* Elfriede: Synthese und konformative Eigenschaften stereoisomerer 1,3-Cyclohexandiol- und 3-Aminocyclohexanol-Derivate. Röntgenstrukturanalyse von *trans*-1,3-Dihydroxy-1,5,5-trimethylcyclohexan und *c*-3-Amino-*r*-1-hydroxy-1,5,5-trimethylcyclohexan 4314

Sucrow Wolfgang und *Brinkkötter* Gustav: Aliphatische Flüssigkristalle, 5: Der Einfluß angularer 4a- und 8a-Methylgruppen auf den nematischen Charakter von all-*trans*-Perhydro-2-phenanthrenolestern. 4330

<i>Sucrow</i> Wolfgang und <i>Howard</i> Susanne: Aliphatische Flüssigkristalle, 6: Cholesterische 19-Norcholesterylester.	4341
<i>Müller</i> Wolf-Dieter und <i>Brune</i> Hans Albert: Synthesen von <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Bis(X-phenyl)bis(tributylphosphan)platin(II)-Verbindungen mit Substituenten von π -Akzeptor-Charakter in den platingebundenen Phenyl-Ringen	4347
<i>Effenberger</i> Franz und <i>Schöllkopf</i> Klaus: Tricarbonylchrom-Komplexe von Aryltrimethylsilanen – Darstellung und Reaktionen	4356
<i>Effenberger</i> Franz und <i>Schöllkopf</i> Klaus: Tricarbonylchrom-Komplexe aromatischer Aldehyde und Ketone	4377
<i>Adam</i> Waldemar, <i>Platsch</i> Herbert und <i>Schmidt</i> Ernst: Synthese, thermische Stabilität und Chemilumineszenz-Eigenschaften von Bisdioxetanen aus <i>p</i> -Dioxinen	4385
<i>Dittrich</i> Uwe und <i>Grützmaker</i> Hans-Friedrich: 2-Thia-10,11-diaza[3.2]metacyclophan-10-en	4404
<i>Dittrich</i> Uwe und <i>Grützmaker</i> Hans-Friedrich: Temperatur- und Lösungsmiteleinfluß auf die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2-Thia-10,11-diaza[3.2]metacyclophan-10-en	4415
<i>Meurer</i> Kurt, <i>Luppertz</i> Friedhelm und <i>Vögtle</i> Fritz: Neue planarchirale [2.2]Phane – Synthese, Struktur und chiroptische Eigenschaften	4433
<i>Weber</i> Edwin: Mehrfach benzokondensierte Kronenether – Synthese, Ionenselektivität in Membranelektroden und Wassereinschluß.	4439
<i>Noe</i> Christian R., <i>Knollmüller</i> Max, <i>Steinbauer</i> Gerhard und <i>Völlenkle</i> Horst: Chirale Lactole, V: Synthese von (<i>S</i>)-Benzoin aus <i>meso</i> -Hydrobenzoin.	4453
<i>Wamhoff</i> Heinrich und <i>Thiemig</i> Heinz-Albrecht: Heterocyclische β -Enaminoester, 38: Vergleichende Untersuchungen an heterocyclischen β -Enaminonitrilen. Synthese heterokondensierter Pyrimidine	4473
<i>Knorr</i> Rudolf und <i>Ruf</i> Friedrich: Synthesen und Tautomerieverhältnisse von β -Ketonaminen und Vinamidin-Derivaten mit Bornengerüst	4486
<i>Kauffmann</i> Thomas, <i>Ahlers</i> Holger, <i>Echsler</i> Klaus-Josef, <i>Schulz</i> Herbert und <i>Tilhard</i> Hans-Joachim: 1,3-Anionische Cycloadditionen, XVIII: Erweiterung des Anwendungsbereichs 1,3-Anionischer Cycloadditionen durch aktivierende Organoelementgruppen	4496
<i>Kauffmann</i> Thomas, <i>Berghus</i> Karlheinz und <i>Rensing</i> Alfons: Vielelektronenliganden, XIV: Synthese von Übergangsmetall-Liganden mit nichtterminalen Inden-Resten.	4507
<i>Kauffmann</i> Thomas und <i>Bisling</i> Monika; mitbearbeitet von <i>König</i> Rolf, <i>Rensing</i> Alfons, <i>Steinseifer</i> Fritz: Vielelektronenliganden, XV: Über die Reaktivität von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien gegen Organolithium- und Organoelementlithium-Verbindungen	4517
<i>Gotthardt</i> Hans und <i>Schenk</i> Karl-Heinz: Erste 1,4-Dipolare Cycloadditionen von 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olaten an 1,2,4-Triazolin-3,5-dione	4567
<i>Gotthardt</i> Hans und <i>Blum</i> Joachim: Neue elektrophile Substitutionen und 1,4-Dipolare Cycloadditionen in der Pyrimidinium-4-olat-Reihe	4578

<i>Buding</i> Hartmuth, <i>Deppisch</i> Bertold, <i>Musso</i> Hans und <i>Snatzke</i> Günter: (R)- und (S)-Tricyclo[6.4.0.0 ^{4,9}]dodecan	4597
<i>Buding</i> Hartmuth, <i>Fuchs</i> Bernhard und <i>Musso</i> Hans: Notiz über die Eliminierung des Halogens aus 1,4-Dibromtricyclo[6.4.0.0 ^{4,9}]dodecan.....	4613
<i>Blaschke</i> Gottfried, <i>Scheidemantel</i> Ursula und <i>Walther</i> Bernd: Herstellung, optische Reinheit und Konfiguration der Flecainid-Enantiomeren	4616
<i>Blaschke</i> Gottfried und <i>Walther</i> Bernd: Konfiguration der Praziquantel-Enantiomeren.....	4620
<i>Korth</i> Hans-Gert, <i>Lommes</i> Petra, <i>Sicking</i> Willi und <i>Sustmann</i> Reiner: Capto-dative Substituenteneffekte in Benzylradikalen, II: Rotationsbarriere im α -Cyan- α -methoxybenzylradikal	4627
<i>Stegmann</i> Hartmut B., <i>Klotz</i> Dieter und <i>Weiß</i> Joachim E.: Synthese von 2-Methyl-4H-1,3-benzoxazin-4-onen und analogen Verbindungen	4632
<i>Langhals</i> Heinz: Synthese von hochreinen Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen in großen Mengen – gezielte Darstellung von Atrop-Isomeren.....	4641
<i>Potthoff</i> Birgit und <i>Breitmaier</i> Eberhard: 1-Ethoxy-1,3-butadiene durch Wittig-Alkylierung von 3-Ethoxyacroleinen.....	4646
<i>Fröhlich</i> Roland und <i>Musso</i> Hans: Notiz über die Kristallstruktur des Bimesityls ..	4649

CONTENTS OF No. 11

PHYSICAL CHEMISTRY

- Buschmann* Hans-Jürgen: Complexation of Ag^{I} by Crown Ethers with Different Donor Atoms and Structural Varied Cryptands in Methanol 4297

INORGANIC CHEMISTRY

- Herberich* Gerhard E. and *Ohst* Holger: Derivatives of Borole, V: Synthesis of [1-(Diisopropylamino)borole]metal Complexes and the Diels-Alder Dimer of 1-(Diisopropylamino)borole 4303
- Lang* Heinrich, *Zsolnai* Laszlo, and *Huttner* Gottfried: Organometallic π -Ligands: η^4 -1-Phospha-2-ferracyclobutadiene Complexes 4426
- Geisel* Martin, *Waterfeld* Alfred, and *Mews* Rüdiger: Synthesis and Properties of *N,N*-Dihalo-1,1-difluoroamines $\text{R}-\text{CF}_2-\text{NXX}'$ 4459
- Werner* Helmut, *Scholz* Hans Jürgen, and *Zolk* Ralf: Basic Metals, LIV: Ring-connected Dinuclear Rhodium Complexes with $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_2^-$ and $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2^-$ Dianions as Bridging Ligand. The Crystal and Molecular Structure of $[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_2]\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})$ 4531
- Werner* Helmut and *Werner* Rainer: Arene(phosphane)metal Complexes, IX: Synthesis and Electrophilic Behaviour of Dicationic (Arene)metal(II) Complexes of the Type $[\text{C}_6\text{R}'_6\text{M}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{R}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) 4543
- Elsäßer* Andreas and *Sundermeyer* Wolfgang: Bis(trifluoromethyl)sulfine, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$: New Syntheses and Some Reactions 4553
- Kliebisch* Ursula, *Klingebiel* Uwe, and *Vater* Norbert: Four-membered Silicon-Nitrogen Rings – Synthesis and Reactions 4561
- Haas* Alois and *Klare* Christiane: (Perhalomethylthio)heterocycles, XXII: *N*-Functionalisation of 2,3,4,5-Tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole 4588
- Lopusiński* Andrzej and *Haas* Alois: Synthesis of *cis*- and *trans*-4-Methyl-2-(trifluoromethylthio)-1,3,2-dioxaphosphinane 2-Oxide 4623
- Tacke* Reinhold, *Link* Matthias, and *Zilch* Harald: A New *in situ* Preparation of Trimethylsilyl Trifluoromethanesulfonate by Thermally Induced Rearrangement ... 4637

ORGANIC CHEMISTRY

- Nader* Franz W., *Heinrich* Wolfgang, *Baar-Schäfer* Monika, and *Hangel* Elfriede: Syntheses and Conformational Properties of Stereoisomeric 1,3-Cyclohexanediol and 3-Aminocyclohexanol Derivatives. X-Ray Structure Analysis of *trans*-1,3-Dihydroxy-1,5,5-trimethylcyclohexane and *c*-3-Amino-*r*-1-hydroxy-1,5,5-trimethylcyclohexane 4314
- Sucrow* Wolfgang and *Brinkkötter* Gustav: Aliphatic Liquid Crystals, 5: The Influence of Angular 4a- and 8a-Methyl Groups on the Nematic Character of all-*trans*-Perhydro-2-phenanthrenol Esters 4330
- Sucrow* Wolfgang and *Howard* Susanne: Aliphatic Liquid Crystals, 6: Cholesteric 19-Norcholesteryl Esters 4341

<i>Müller</i> Wolf-Dieter and <i>Brune</i> Hans Albert: Syntheses of <i>cis</i> - and <i>trans</i> -Bis(X-phenyl)-bis(tributylphosphane)platinum(II) Compounds with Substituents of π -Acceptor Character in the Platinum-Bound Phenyl Rings	4347
<i>Effenberger</i> Franz and <i>Schöllkopf</i> Klaus: Tricarbonylchromium Complexes of Aryltrimethylsilanes — Synthesis and Reactions	4356
<i>Effenberger</i> Franz and <i>Schöllkopf</i> Klaus: Arene Tricarbonylchromium Complexes of Aromatic Aldehydes and Ketones	4377
<i>Adam</i> Waldemar, <i>Platsch</i> Herbert, and <i>Schmidt</i> Ernst: Synthesis, Thermal Stability, and Chemiluminescence Properties of Bisdioxetanes Derived from <i>p</i> -Dioxines	4385
<i>Dittrich</i> Uwe and <i>Grützmaker</i> Hans-Friedrich: 2-Thia-10,11-diaza[3.2]metacyclophan-10-ene	4404
<i>Dittrich</i> Uwe and <i>Grützmaker</i> Hans-Friedrich: Temperature and Solvent Effects on the ^1H NMR Spectra of 2-Thia-10,11-diaza[3.2]metacyclophan-10-ene	4415
<i>Meurer</i> Kurt, <i>Luppertz</i> Friedhelm, and <i>Vögtle</i> Fritz: New Planarchiral [2.2]Phanes — Syntheses, Structure, and Chiroptical Properties	4433
<i>Weber</i> Edwin: Multiple Benzo-fused Crown Ethers — Synthesis, Ion Selectivities in Membrane Electrodes and Inclusion of Water	4439
<i>Noe</i> Christian R., <i>Knollmüller</i> Max, <i>Steinbauer</i> Gerhard, and <i>Völlenkle</i> Horst: Chiral Lactols, V: The Synthesis of (<i>S</i>)-Benzoin from <i>meso</i> -Hydrobenzoin	4453
<i>Wamhoff</i> Heinrich and <i>Thiemig</i> Heinz-Albrecht: Heterocyclic β -Enamino Esters, 38: Comparative Investigations on Heterocyclic β -Enamino Nitriles. Synthesis of Heterocondensed Pyrimidines	4473
<i>Knorr</i> Rudolf and <i>Ruf</i> Friedrich: Syntheses and Tautomerism of β -Keto-enamines and Vinamidines with the Bornene Skeleton	4486
<i>Kauffmann</i> Thomas, <i>Ahlers</i> Holger, <i>Echslar</i> Klaus-Josef, <i>Schulz</i> Herbert, and <i>Tilhard</i> Hans-Joachim: 1,3-Anionic Cycloadditions, XVIII: Extension of the Scope of 1,3-Anionic Cycloadditions by Activating Organoelement Groups	4496
<i>Kauffmann</i> Thomas, <i>Berghus</i> Karlheinz, and <i>Rensing</i> Alfons: Multi Electron Ligands, XIV: Synthesis of Transition Metal Ligands with Non-Terminal Indene Residues	4507
<i>Kauffmann</i> Thomas and <i>Bisling</i> Monika; with <i>König</i> Rolf, <i>Rensing</i> Alfons, <i>Steinseifer</i> Fritz: Multi Electron Ligands, XV: On the Reactivity of Spiro[2.4]hepta-4,6-diene toward Organolithium and Organoelementlithium Compounds	4517
<i>Gotthardt</i> Hans and <i>Schenk</i> Karl-Heinz: First 1,4-Dipolar Cycloaddition Reactions of 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olates to 1,2,4-Triazoline-3,5-diones	4567
<i>Gotthardt</i> Hans and <i>Blum</i> Joachim: Novel Electrophilic Substitutions and 1,4-Dipolar Cycloaddition Reactions in the Pyrimidinium-4-olate Series	4578
<i>Buding</i> Hartmuth, <i>Deppisch</i> Bertold, <i>Musso</i> Hans, and <i>Snatzke</i> Günter: (<i>R</i>)- and (<i>S</i>)-Tricyclo[6.4.0.0 ^{4,9}]dodecane	4597
<i>Buding</i> Hartmuth, <i>Fuchs</i> Bernhard, and <i>Musso</i> Hans: Notice about the Elimination of Halogen from 1,4-Dibromotricyclo[6.4.0.0 ^{4,9}]dodecane	4613

<i>Blaschke</i> Gottfried, <i>Scheidemantel</i> Ursula, and <i>Walther</i> Bernd: Preparation, Optical Purity and Configuration of the Enantiomers of Flecainide	4616
<i>Blaschke</i> Gottfried and <i>Walther</i> Bernd: Configuration of the Praziquantel Enantiomers	4620
<i>Korth</i> Hans-Gert, <i>Lommes</i> Petra, <i>Sicking</i> Willi, and <i>Sustmann</i> Reiner: Capto-dative Substituent Effects in Benzylic Radicals, II: Rotational Barrier in α -Cyano- α -methoxybenzyl Radical	4627
<i>Stegmann</i> Hartmut B., <i>Klotz</i> Dieter, and <i>Weiß</i> Joachim E.: Synthesis of 2-Methyl-4H-1,3-benzoxazin-4-ones and Related Compounds.	4632
<i>Langhals</i> Heinz: Synthesis of Highly Pure Perylene Fluorescent Dyes in Large Scale Amounts — Specific Preparation of Atropic Isomers.	4641
<i>Potthoff</i> Birgit and <i>Breitmaier</i> Eberhard: 1-Ethoxy-1,3-butadienes by Wittig Alkylation of 3-Ethoxyacroleins.	4646
<i>Fröhlich</i> Roland and <i>Musso</i> Hans: Notice on the Crystal Structure of Bimesityl.	4649

AUTORENREGISTER

<i>Adam, W., Platsch, H. und Schmidt, E.</i>	4385	— und Bisling, M.; mitbearb.	
<i>Ahlers, H. s. Kauffmann, T.</i>	4496	v. König, R., Rensing, A.,	
<i>Baar-Schäfer, M. s. Nader, F. W.</i>	4314	Steinseifer, F.	4517
<i>Berghus, K. s. Kauffmann, T.</i>	4507	<i>Klare, C. s. Haas, A.</i>	4588
<i>Bisling, M. s. Kauffmann, T.</i>	4517	<i>Kliebisch, U., Klingebiel, U. und</i>	
<i>Blaschke, G., Scheidemantel, U. und</i>		<i>Vater, N.</i>	4561
<i>Walther, B.</i>	4616	<i>Klingebiel, U. s. Kliebisch, U.</i>	4561
— und <i>Walther, B.</i>	4620	<i>Klotz, D. s. Stegmann, H. B.</i>	4632
<i>Blum, J. s. Gotthardt, H.</i>	4578	<i>Knollmüller, M. s. Noe, C. R.</i>	4453
<i>Breitmaier, E. s. Potthoff, B.</i>	4646	<i>Knorr, R. und Ruf, F.</i>	4486
<i>Brinkkötter, G. s. Sucrow, W.</i>	4330	<i>König, R. s. Kauffmann, T.</i>	4517
<i>Brune, H. A. s. Müller, W.-D.</i>	4347	<i>Korth, H.-G., Lommes, P.,</i>	
<i>Buding, H., Deppisch, B., Musso, H. und</i>		<i>Sicking, W. und Sustmann, R.</i>	4627
<i>Snatzke, G.</i>	4597	<i>Lang, H., Zsolnai, L. und Huttner, G.</i>	4426
—, <i>Fuchs, B. und Musso, H.</i>	4613	<i>Langhals, H.</i>	4641
<i>Buschmann, H.-J.</i>	4297	<i>Link, M. s. Tacke, R.</i>	4637
<i>Deppisch, B. s. Buding, H.</i>	4597	<i>Lommes, P. s. Korth, H.-G.</i>	4627
<i>Dittrich, U. und Grütmacher,</i>		<i>Lopusiński, A. und Haas, A.</i>	4623
<i>H.-F.</i>	4404, 4415	<i>Luppertz, F. s. Meurer, K.</i>	4433
<i>Echsler, K.-J. s. Kauffmann, T.</i>	4496	<i>Meurer, K., Luppertz, F.</i>	
<i>Effenberger, F. und</i>		<i>und Vögtle, F.</i>	4433
<i>Schöllkopf, K.</i>	4356, 4377	<i>Mews, R. s. Geisel, M.</i>	4459
<i>Elsäßer, A. und Sundermeyer, W.</i>	4553	<i>Müller, W.-D. und Brune, H. A.</i>	4347
<i>Fröhlich, R. und Musso, H.</i>	4649	<i>Musso, H. s. Buding, H.</i>	4597, 4613
<i>Fuchs, B. s. Buding, H.</i>	4613	— s. <i>Fröhlich, R.</i>	4649
<i>Geisel, M., Waterfeld, A. und Mews, R.</i>	4459	<i>Nader, F. W., Heinrich, W.,</i>	
<i>Gotthardt, H. und Blum, J.</i>	4578	<i>Baar-Schäfer, M. und</i>	
— und <i>Schenk, K.-H.</i>	4567	<i>Hangel, E.</i>	4314
<i>Grütmacher, H.-F. s.</i>		<i>Noe, C. R., Knollmüller, M.,</i>	
<i>Dittrich, U.</i>	4404, 4415	<i>Steinbauer, G. und</i>	
<i>Haas, A. und Klare, C.</i>	4588	<i>Völlenkle, H.</i>	4453
— s. <i>Lopusiński, A.</i>	4623	<i>Ohst, H. s. Herberich, G. E.</i>	4303
<i>Hangel, E. s. Nader, F. W.</i>	4314	<i>Platsch, H. s. Adam, W.</i>	4385
<i>Heinrich, W. s. Nader, F. W.</i>	4314	<i>Potthoff, B. und Breitmaier, E.</i>	4646
<i>Herberich, G. E. und Ohst, H.</i>	4303	<i>Rensing, A. s. Kauffmann, T.</i>	4507, 4517
<i>Howard, S. s. Sucrow, W.</i>	4341	<i>Ruf, F. s. Knorr, R.</i>	4486
<i>Huttner, G. s. Lang, H.</i>	4426	<i>Scheidemantel, U. s. Blaschke, G.</i>	4616
<i>Kauffmann, T., Ahlers, H., Echsler, K.-J.,</i>		<i>Schenk, K.-H. s. Gotthardt, H.</i>	4567
<i>Schulz, H. und Tilhard, H.-J.</i>	4496	<i>Schmidt, E. s. Adam, W.</i>	4385
—, <i>Berghus, K. und Rensing, A.</i>	4507	<i>Schöllkopf, D. s. Effenberger, F.</i>	4356, 4377

<i>Scholz, H. J. s. Werner, H.</i>	4531	<i>Vater, N. s. Kliebisch, U.</i>	4561
<i>Schulz, H. s. Kauffmann, T.</i>	4496	<i>Vögtle, F. s. Meurer, K.</i>	4433
<i>Sicking, W. s. Korth, H.-G.</i>	4627	<i>Völlenkne, H. s. Noe, C. R.</i>	4453
<i>Snatzke, G. s. Buding, H.</i>	4597	<i>Walther, B. s. Blaschke, G.</i>	4616, 4620
<i>Stegmann, H. B., Klotz, D. und</i>		<i>Wamhoff, H. und Thiemig, H.-A.</i>	4473
<i>Weiß, J. E.</i>	4632	<i>Waterfeld, A. s. Geisel, M.</i>	4459
<i>Steinbauer, G. s. Noe, C. R.</i>	4453	<i>Weber, E.</i>	4439
<i>Steinseifer, F. s. Kauffmann, T.</i>	4517	<i>Weiß, J. E. s. Stegmann, H. B.</i>	4632
<i>Sucrow, W. und Brinkkötter, G.</i>	4330	<i>Werner, H., Scholz, H. J. und Zolk, R.</i>	4531
– und <i>Howard, S.</i>	4341	– und <i>Werner, R.</i>	4543
<i>Sundermeyer, W. s. Elsäßer, A.</i>	4553	<i>Werner, R. s. Werner, H.</i>	4543
<i>Sustmann, R. s. Korth, H.-G.</i>	4627	<i>Zilch, H. s. Tacke, R.</i>	4637
<i>Tacke, R., Link, M. und Zilch, H.</i>	4637	<i>Zolk, R. s. Werner, H.</i>	4531
<i>Thiemig, H.-A. s. Wamhoff, H.</i>	4473	<i>Zsolnai, L. s. Lang, H.</i>	4426
<i>Tilhard, H.-J. s. Kauffmann, T.</i>	4496		

Synthese von hochreinen Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen in großen Mengen – gezielte Darstellung von Atrop-Isomeren

Heinz Langhals

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 22. März 1985

Synthesis of Highly Pure Perylene Fluorescent Dyes in Large Scale Amounts – Specific Preparation of Atropic Isomers

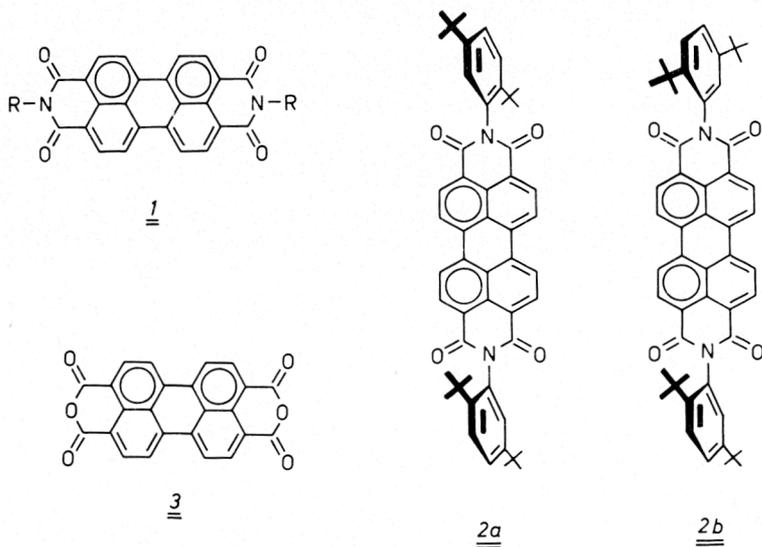
N,N'-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide) (**2**), an intensely coloured fluorescent dye with high photostability ($\Phi = 99\%$, $\lambda_{\max} = 526$ nm, $\epsilon = 95000$), is prepared by reaction of the corresponding amine with 3,4:9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride and isolated in high purity even in large amounts by an extractive recrystallisation procedure. Suitable reaction conditions allow the selective preparation of each of its atropic isomers. This is interpreted in terms of different reaction mechanisms. Applications are discussed.

Wie in vorangegangenen Arbeiten^{1–3)} gezeigt wurde, zeichnen sich die Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe **1** durch hohe Lichtechtheit und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aus. Dank ihrer großen photochemischen Beständigkeit lassen sie sich in Fluoreszenz-Solar Kollektoren¹⁾ und als Laser-Farbstoffe einsetzen und übertreffen bei der letzteren Anwendung die bekannten Farbstoffe an Beständigkeit⁴⁾. Ihre Lichtechtheit bildet ebenfalls die Basis für ein empfindliches Analysenverfahren, das erlaubt, noch $4 \cdot 10^{-18}$ mol Farbstoffe **1** mit 5% Genauigkeit nachzuweisen⁵⁾, so daß sie für Markierungen von Interesse sind. Die Schwerlöslichkeit der Perylenfarbstoffe, die für viele Anwendungen in Lösung ein Hindernis war, läßt sich durch Einführen von *tert*-Butyl-Gruppen beseitigen^{1,2,6)}. Der beste Kompromiß zwischen Löslichkeit, synthetischer Zugänglichkeit, Fluoreszenzquantenausbeute und Photostabilität ist dabei nach Lit.²⁾ der Farbstoff **2**, der sich mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 99% gut für Anwendungen in Lösung eignet.

Bisher war **2** in hochreiner Form nur nach Chromatographie und damit nur in kleinen Mengen zugänglich. Ein Syntheseverfahren, das seine Darstellung mengenmäßig nicht begrenzt, wäre daher von Interesse. Außerdem fällt **2** bei der Synthese, wie auch andere Perylenfarbstoffe²⁾, als Gemisch seiner *cis-trans*-Atropisomeren **2a** und **b** an, dessen Auftrennung im Gegensatz zum Farbstoff mit *tert*-Butylgruppen in Position 2 und 4 (Lit.²⁾, R 8 und R 9) chromatographisch nicht gelang²⁾. Zu fragen ist daher, wie die Atropisomeren von **2** rein erhalten werden können und in wieweit sich diese Isomeren in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden. Schließlich ist zu klären, ob es für praktische Anwendungen von Interesse ist, ein reines Atropisomeres einzusetzen.

Ergebnisse und Diskussion

Die beiden Atropisomeren **2a** und **b** haben sehr ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften. Ihre Infrarot-, Massen- und UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektren



sind nahezu deckungsgleich. Eine chromatographische Trennung ist nicht ohne weiteres möglich (Kieselgel-Nanoplaten/Chloroform oder HPLC). Sie unterscheiden sich aber deutlich in ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die Signale von **2a** liegen bei geringfügig höherem Feld als die von **2b**. Die Signallagen sind deutlich konzentrationsabhängig. Bei hohen Konzentrationen sind die Unterschiede ausgeprägter als bei niedrigen. Bei hohen Magnetfeldstärken ist auf diesem Wege auch eine quantitative Bestimmung des Isomeren-Verhältnisses möglich.

Die Perylenfarbstoffe **1** mit aromatischen Resten R werden durch Umsetzung der entsprechenden Arylamine (R-NH_2) mit 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäure-dianhydrid (**3**) in Chinolin unter Zusatz von Zinkacetat als Katalysator erhalten^{7,8}. Der Einfluß der Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von **2** auf die Ausbeute und die Atropisomerenverteilung ist in Tab. 1. angegeben. Optimale Reaktionsbedingungen liegen bei Nr. 1 vor, bei der Umsetzung von 2,5-Di-*tert*-butylanilin mit **3** in Chinolin unter Zusatz einer katalytischen Menge Zinkacetat. Wird die Solvens-Menge reduziert (Nr. 18), dann entsteht nur das reine Atrop-Isomere **2a**. Als Reaktionsmedium kann ebenfalls geschmolzenes Imidazol verwendet werden (Nr. 13).

Für die Abhängigkeit der Isomerenverteilung von der Solvens-Menge kann eine nachträgliche Isomerisierung im größeren Solvens-Volumen ausgeschlossen werden, da ein reines Atrop-Isomeres von **2** unter den Reaktionsbedingungen, auch in Gegenwart von 2,5-Di-*tert*-butylanilin, völlig stabil ist.

Da das Anhydrid **3** im Gemisch Chinolin/Zinkacetat geringfügig löslich ist, wie an der Färbung der Mischung zu sehen ist, wird vermutlich die Reaktion bei großen Mengen an Chinolin zu einem erheblichen Anteil in Lösung erfolgen. In homogener Lösung sollten aber beide Atropisomere in ähnlichen Ausbeuten gebildet werden, da die beiden reaktiven Zentren des Anhydrids **3** verhältnismäßig weit voneinander entfernt sind und dadurch die Orientierung der zweiten Kondensation nur wenig von der ersten Imid-Gruppe beeinflusst werden sollte. Steht aber nur wenig Chinolin als Solvens zur Verfügung, so sollte die Reaktion heterogen an der Oberfläche des Anhydrids ablaufen. Die Stereoselektivität der Reaktion wird dann aber von der Oberflächenstruktur des festen Anhydrids bestimmt, und es wird

Tab. 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung von **2**

Nr.	2,5-(<i>t</i> Bu) ₂ - Anilin g ^{a)} (mmol)	Solvens ^{b)}	Kataly- sator	Reak- tions- zeit [h]	Ausb. g (%) ^{c)}	2a/2b ^{d)}
1	2.05 (10)	5 ml Ch.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	4	1.36 (71)	70:30
2	2.05 (10)	5 ml Ch.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	0.75	1.25 (65)	70:30
3	2.05 (10)	5 ml Ch.	—	4	0.0	
4	2.05 (10)	5 ml Ch.	Zn(OAc) ₂ 1.0 g	4	0.20 (10)	
5	2.05 (10)	5 ml Ch.	Pb(OAc) ₂ 600 mg	4	0.05 (3)	
6	2.05 (10)	5 ml Ch.	CH ₃ CO ₂ H 1 ml	4	0.001 (0.5)	
7	2.05 (10)	5 ml Es.	—	4	0.0	
8	2.05 (10)	5 ml Py.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	4	wenig	
9	2.05 (10)	5 ml Py.	CH ₃ CO ₂ H 1 ml	4	0.0	
10	2.05 (10)	5 ml MP.	—	4	0.0	
11	2.05 (10)	5 ml MP.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	4	0.0	
12	2.05 (10)	5 g Im.	—	4	0.0	
13	2.05 (10)	5 g Im.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	4	1.70 (89)	
14	10 (49)	5 g Im.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	4	1.15 (60)	55:45
15 ^{e)}	2.05 (10)	5 g Im.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	1	0.96 (50)	
16	2.05 (10)	1 ml Ch.	Pb(OAc) ₂ 600 mg	0.75	0.28 (15)	100:0
17	1.02 (5.6)	5 ml Ch.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	4	0.80 (42)	95:5
18	2.05 (10)	1 ml Ch.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	4	0.93 (49)	100:0
19	2.05 (10)	25 ml Ch.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	4	0.31 (16)	
20	10 (49)	25 ml Ch.	Zn(OAc) ₂ 350 mg	4	1.82 (95)	50:50

^{a)} Ausgangsmaterial 2,5-Di-*tert*-butylanilin umgesetzt mit 1.0 g (2.5 mmol) 3,4:9,10-Perylen-tetracarbonsäure-dianhydrid (**3**) bei 220°C unter N₂. — ^{b)} Verwendetes Lösungsmittel: Ch. = Chinolin, Es. = Essigsäure, Py. = Pyridin, MP. = *N*-Methylpyrrolidon, Im. = 1,3-Imidazol. — ^{c)} Ausb. an isoliertem Produkt. — ^{d)} Isomenverhältnis **2a/2b**. — ^{e)} Reaktionstemperatur 140°C.

nur das reine Atropisomere **2a** erhalten. Nr. 20 in Tab. 1 bestätigt diese Annahme, denn bei einer weiteren Vergrößerung des Lösungsmittelvolumens werden beide Isomere in gleichen Anteilen erhalten. Geschmolzenes 1,3-Imidazol als Solvens liefert ähnliche Ergebnisse (Nr. 14).

Die Zuordnung der Strukturen **2a** und **b** wird über die Solvatation der Verbindungen im polaren Medien vorgenommen. **2a** mit Punktsymmetrie besitzt nur ein geringes Dipolmoment, während das von **2b** wesentlich größer sein sollte. Polare Solvenzien können daher **2b** besser solvatisieren. Das Verhältnis der Löslichkeiten im polaren Methanol im Vergleich zu Cyclohexan ist hierfür ein geeignetes Maß. Es ist für **2b** wesentlich größer als für das punktsymmetrische **2a** (Tab. 2).

Tab. 2. Elementaranalysen und physikalische Daten der beiden Atrop-Isomeren **2a** und **b**

	2a	2b ^{a)}
UV/VIS (CHCl ₃): λ_{max} (ϵ)	526.5 (96300), 490 (58200), 459 (21300), 432 (6200), 390 (2300), 370 (4500), 353 (3800), 335 (3100)	526.5 (95500), 490 (57700), 459 (21200), 432 (6200), 390 (2300), 370 (4500), 353 (3600), 335 (2800)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	1.29 (s; 18H), 1.32 (s; 18H), 7.02 (d, $J = 2.25$ Hz; 2H), 7.49 (dd, $J = 2.25, 8.7$ Hz; 2H), 7.61 (d, $J = 8.7$ Hz; 2H), 8.75 (mc ähnlich AB, $J \approx 7.8$ Hz; 8H)	1.29 (s; 18H), 1.32 (s; 18H), 7.04 (d, $J = 2.25$ Hz; 2H), 7.49 (dd, $J = 2.25, 8.7$ Hz; 2H), 7.61 (d, $J = 8.7$ Hz; 2H), 8.74 (mc ähnlich AB, $J \approx 7.8$ Hz; 8H)
Löslichkeit ^{b)} : in Cyclohexan in Methanol	$1.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $2.58 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$5.47 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $2.99 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Löslichkeits- verhältnis ^{c)}	1.64	5.47
C ₅₂ H ₅₀ N ₂ O ₄ Ber. C 81.43 H 6.57 N 3.65 Gef. C 81.12 H 6.61 N 4.09		C 81.39 H 6.49 N 3.50

a) Zu 85% angereichert. — b) Bei 20°C. — c) Verhältnis der Löslichkeiten in Methanol: Cyclohexan.

Die Solvenzien Cyclohexan und Methanol sind für diese Messung besonders geeignet, da **2** in diesen im Gegensatz zu den meisten anderen Solvenzien nur wenig löslich ist, so daß problemlos eine direkte Konzentrationsbestimmung UV/VIS-spektroskopisch erfolgen kann.

Da die chromatographische Reinigung der Perylenfarbstoffe **1** ihre Darstellung mengenmäßig begrenzt, ist es besser, sie stattdessen durch Umkristallisieren zu reinigen. Die Löslichkeit von **2** ist zwar für Fluoreszenzanwendungen sehr gut, aber für eine Umkristallisation in präparativem Maßstab noch verhältnismäßig klein, so daß bei der Reinigung größerer Farbstoff-Mengen unhandliche Lösungsmittelvolumina benötigt werden. Kleinere Lösungsmittelvolumina reichen dagegen aus, wenn die Umkristallisation mit einer Extraktion verbunden wird. Die bekannte Soxhlet-Apparatur ist hierfür aber weniger geeignet, da bei ihr periodische Temperaturschwankungen im Destillationsumpf auftreten, in dem die Kristallisation erfolgt. Dadurch wird die Keimbildung gefördert, und man erhält dann den Farbstoff nur als staubfeines Pulver. Auch ein Heißdampfextraktor nach *Twisselmann* liefert nur feinverteilte Niederschläge, da Kristallisation teilweise an den Glaswänden erfolgt. Eine Anord-

nung nach Blount⁹⁾ bringt zwar eine wesentliche Verbesserung, ist aber nur für kleine Farbstoff-Mengen vorgesehen.

Die Kristallisation als Reinigung ist dann besonders wirksam, wenn der Extrakt ohne Abkühlung zentral in die unter Rückfluß kochende Lösung tropft, so daß ein stationärer Zustand entsteht. Dies wird mit einer Apparatur erreicht, die ähnlich wie der Soxhlet-Extraktor aufgebaut ist, bei der aber der Extrakt ohne Abkühlung kontinuierlich zentral in dem Sumpf tropft (bei nicht zu großen Ansätzen kann hierfür bereits ein Tropftrichter mit Druckausgleich verwendet werden, der die mit Glaswolle als Spritzschutz versehene Extraktionshülse enthält).

Die Atropisomeren **2a** und **b** sind in ihren Eigenschaften so ähnlich, daß sie bei den meisten Anwendungen, z. B. für Fluoreszenz-Solarkollektoren¹⁾ oder als Laser-Farbstoff, als Gemisch verwendet werden können. Die Synthese sollte dann unter den Bedingungen von Nr. 1 (Tab. 1) ausgeführt werden, für das reine Atrop-Isomere **2a** dagegen von Nr. 18. Nach einmaliger extraktiver Umkristallisation ist der Farbstoff bereits analysenrein. Wird er mit extremer Reinheit benötigt, ist die extraktive Umkristallisation noch ein bis zweimal zu wiederholen. Das andere Isomere kann aus dem Gemisch durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol dargestellt werden (hier bis zu 85% angereichert).

Der *Stiftung Volkswagenwerk* wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt sowie der *BASF Aktiengesellschaft* für die Spende von **3**. Herrn Dr. D. Hunkler wird für die Aufnahme der NMR-Spektren gedankt.

Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektren: Lambda 5 der Firma Perkin Elmer. — ¹H-NMR-Spektren: WM 250 der Firma Bruker. — IR-Spektren: IFS 45 der Firma Bruker.

N,N'-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2**): 1.0 g (2.5 mmol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäure-dianhydrid (**3**) werden mit 2.05 g (10 mmol) 2,5-Di-*tert*-butylanilin und 350 mg Zinkacetat vermengt. Nach Zugabe von 5 ml frisch destilliertem Chinolin wird 4 h unter N₂ auf 220 °C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 5 ml Wasser und 80 ml Ethanol versetzt und dann mindestens 4 h stehengelassen. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D 4-Glasfritte abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Nach Trocknen wird mit Toluol extraktiv umkristallisiert. Ausbeuten und Isomerenverteilungen siehe Tab. 1, physikalische Daten und Elementaranalysen Tab. 2. Die IR-Spektren der beiden Isomeren von **2** sind deckungsgleich: IR (KBr): 2963 (m); 2866 (w); 1709 (s), 1672 (s) (CONRCO); 1594 (s), 1579 (m), 1426 (w), 1404 (m), 1354 (s), 1344 (s), 1254 (m), 1198 (w), 1177 (w), 1122 (w), 970 (m), 820 (m), 812 (m), 751 (m), 732 (m), 652 (m), 501 (m) cm⁻¹.

¹⁾ H. Langhals, Nachr. Chem. Techn. Lab. **28**, 716 (1980).

²⁾ A. Rademacher, S. Märkle und H. Langhals, Chem. Ber. **115**, 2927 (1982).

³⁾ I. Lukáč und H. Langhals, Chem. Ber. **116**, 3524 (1983).

⁴⁾ M. Sadrai und G. R. Bird, Opt. Commun. **51**, 62 (1984).

⁵⁾ C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z. Anal. Chem. **320**, 361 (1985).

⁶⁾ H. Langhals, D.O.S. 3016764 vom 30.4.1980 [Chem. Abstr. **96**, 70417x (1982)].

⁷⁾ BASF AG (Erf. F. Graser) D.O.S. 2139688 (15.2.1973); D.O.S. 2210170 (6.9.1973) [Chem. Abstr. **78**, 137962v (1973); Chem. Abstr. **80**, 49261b (1974)].

⁸⁾ Y. Nagao und T. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 1191 (1981).

⁹⁾ B. K. Blount, Mikrochemie **19**, 162 (1936).