

HANS MUXFELDT, GÜNTHER GRETHE, KONRAD UHLIG
und HORST ZEUGNER

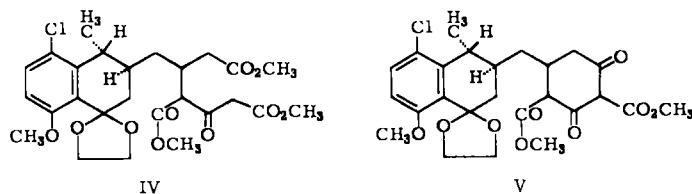
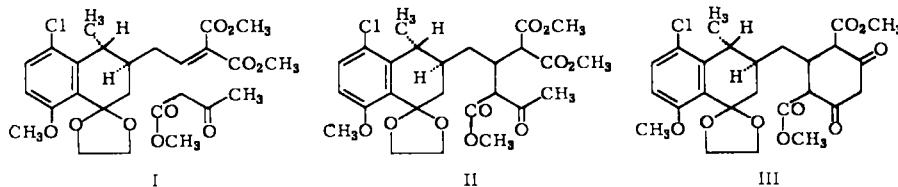
Darstellung und Eigenschaften von Dihydroresorcin-carbonsäureestern

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig und dem Department of Chemistry der University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, USA

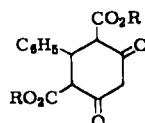
(Eingegangen am 10. Mai 1963)

Für den Strukturbeweis synthetischer Zwischenprodukte beim Aufbau des Ringsystems von 6-Desoxy-tetracyclinen¹⁾ wurden mehrere Dihydroresorcin-carbonsäureester benutzt. Ihre Darstellung und spektralen Eigenschaften werden beschrieben.

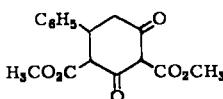
Einer der wesentlichen Schritte in der Synthese des Ringsystems von 6-Desoxy-tetracyclinen war die kombinierte MICHAEL-DIECKMANN-Reaktion I \rightarrow II \rightarrow III¹⁾. Bei dieser Reaktion wurde nicht das MICHAEL-Addukt II isoliert, sondern direkt ein kristallisiertes Alkalialz von III gewonnen. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen war es jedoch nicht ausgeschlossen, daß über eine Ringöffnung zu IV die zu III isomere Verbindung V entstanden war.



Wir sahen uns daher genötigt, einen spektroskopischen Beweis für die Konstitution von III zu führen und haben zu diesem Zweck die beiden Modellsubstanzen VI und VIII dargestellt und ihre Absorptionsspektren mit dem von III verglichen.



VI: R = CH₃

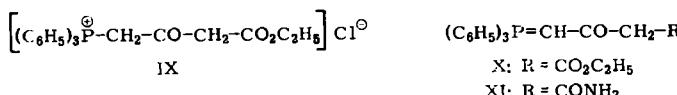


VIII

¹⁾ H. MÜLLER, W. BOCHSNER und K. STRÜGEL, *Chem. Ber.* **95**, 2581 [1962].

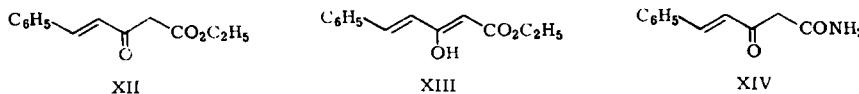
Der Äthylester VII wurde bereits 1891 von J. BREDT gewonnen, jedoch nicht in seiner Konstitution erkannt²⁾. Später hat E. KNOEVENAGEL darauf hingewiesen³⁾, daß es sich möglicherweise um VII handeln könnte. Wir haben den Methylester VI durch Kondensation von Benzylidenmalonsäure-dimethylester mit Natrium-acetessigsäure-methylester gewonnen, konnten aber ohne die Darstellung von VIII nicht ausschließen, daß bei dieser Reaktion aus den oben erwähnten Gründen nicht VI sondern VIII entstanden war.

Zur Gewinnung von VIII haben wir zunächst den γ -Benzyliden-acetessigester (XII) hergestellt. Dazu wurde Triphenylphosphin mit γ -Chlor-acetessigester umgesetzt, wobei das gut kristallisierende Phosphoniumsalz IX entstand⁴⁾, welches in Wasser gelöst und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung in das entsprechende Ylen X übergeführt wurde.



Das IR-Absorptionsspektrum von X zeigt das für die $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}$ -Gruppierungen charakteristische Absorptionsmaximum bei 6.55μ und daneben die Absorption der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung des Estercarbonyls bei 5.84μ . Mit methanol. Ammoniak läßt sich X glatt in das entsprechende Amid überführen, dessen Konstitution sich aus den Analysendaten (C-, H-, N- und CH_3O -Bestimmung), seinem IR-Absorptionsspektrum und der weiter unten erwähnten Folgereaktion ergibt. XI zeigt wie X im IR-Absorptionsspektrum eine starke Bande bei 6.55μ , jedoch fehlt die Absorption des Estercarbonyls und dafür sind Absorptionsmaxima der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung einer Carbonamidgruppe bei 6.02μ sowie der $\text{N}-\text{H}$ -Valenzschwingungen bei 2.87 und 3.02μ vorhanden.

Unterwirft man X einer WITTIG-Reaktion mit Benzaldehyd, so kann man in befriedigender Ausbeute kristallisierten γ -Benzyliden-acetessigester isolieren. Diese Verbindung zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt, da sie offenbar als Tautomerengemisch (XII und XIII) kristallisiert. Dies kann man auch erkennen, wenn man ein IR-Absorptionsspektrum der Substanz sofort mißt, nachdem man sie gelöst hat. Ein solches



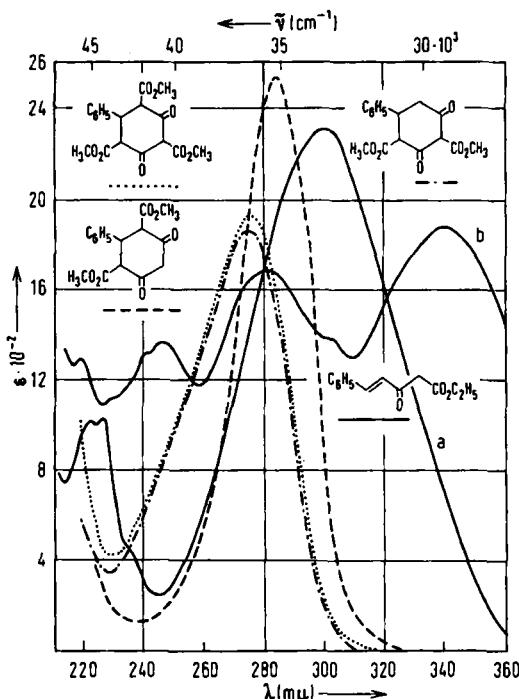
Spektrum läßt im Bereich der Absorption isolierter Estercarbonyle eine schwache Bande erkennen. Diese Bande wird im Laufe der Zeit immer stärker, da sich das Tautomerengleichgewicht in Chloroform einstellt. Die UV-Absorptionsspektren des γ -Benzyliden-acetessigesters sind, wie zu erwarten, in neutraler und alkalischer Lösung stark verschieden (Abbild.).

2) Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 603 [1891].

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2337 [1894].

4) Für diese Reaktion muß der γ -Chlor-acetessigester sehr sorgfältig durch Destillation gereinigt werden, da man andernfalls nicht das kristallisierte farblose Phosphoniumsalz IX, sondern dunkelbraune Verharzungsprodukte erhält.

Durch WITTIG-Reaktion des Ylens XI läßt sich das γ -Benzyliden-acetessigsäureamid (XIV) darstellen.



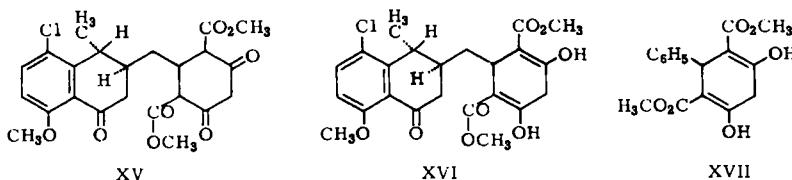
UV-Absorptionsspektren. γ -Benzyliden-acetessigester (XII) —, a) in neutralem Methanol, b) in $n/100$ methanol. NaOH; 4,6-Dicarbomethoxy-5-phenyl-cyclohexan-dion-(1,3) (VI) ——, 2,4-Dicarbomethoxy-5-phenyl-cyclohexan-dion-(1,3) (VIII) - - - und 2,4,6-Tricarbomethoxy-5-phenyl-cyclohexan-dion-(1,3) (XIX) ····· in $n/100$ methanol. NaOH

Das Gemisch von XII und XIII ergibt bei Kondensation mit Natrium-malonester in einem Gemisch von Methanol und Äther unter gleichzeitiger Umesterung ein Dihydroresorcin-Derivat, das eindeutig verschieden von VI ist und demzufolge VIII sein muß. Damit ist gezeigt, daß bei den beschriebenen kombinierten MICHAEL-DIECKMANN-Reaktionen die zuerst gebildeten Dihydroresorcin-Ringe nicht wieder geöffnet und zu isomeren Verbindungen recycлизiert werden.

Die UV-Absorptionsspektren von VI und VIII in alkalischer Lösung unterscheiden sich in Lage und Extinktion der Absorptionsmaxima so charakteristisch (Abbild.), daß sie gut für einen spektralen Konstitutionsbeweis der Verbindung III herangezogen werden konnten¹⁾.

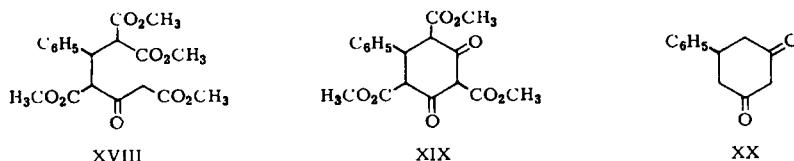
Bei der Cyclisierung eines amorphen Tautomerengemisches der Verbindung XV mit Natriumhydrid haben wir seinerzeit ein kristallisiertes Tautomeres als Nebenprodukt erhalten, dem wir die Konstitution XVI wegen des Fehlens der Absorption isolierter Carbonylgruppen im IR-Absorptionsspektrum zugeschrieben haben¹⁾. Um zu überprüfen, ob auch VI bei der Behandlung mit Natriumhydrid in ein Tautomeres XVII verwandelt werden kann, haben wir auch VI mit Natriumhydrid behandelt. Dabei

konnte in der Tat in geringen Mengen ein kristallisiertes Tautomeres von VI erhalten werden, dessen IR-Absorptionsspektrum keinerlei Absorption isolierter Carbonylgruppen aufweist und daher XVII sein muß. Durch Behandlung von XVII mit kataly-



tischen Mengen Natriumalkoholat in Methanol konnte dieses in ein anderes Tautomeres verwandelt werden, welches identisch war mit einem Tautomeren, das bei der Äquilibrierung von VI mit katalytischen Mengen Natriumalkoholat in Methanol entstand^{5).}

Bei der Reaktion von Benzylidenmalonester mit Acetondicarbonsäureester erhielten wir neben dem kristallisierten MICHAEL-Addukt XVIII den Dihydroresorcin-tricarbon-säureester XIX, der mit Bariumhydroxyd in das bekannte 5-Phenyl-cyclohexan-dion-(1.3) (XX) übergeführt werden konnte. Das UV-Absorptionsspektrum von XIX ist dem der Verbindung VIII ähnlicher als dem von VI (Abbildung).



Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der NATIONAL SCIENCE FOUNDATION (Grant No. 19242) für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der eine von uns (K. U.) dankt der WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION für ein Reisetipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

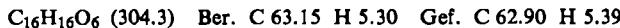
Alle IR-Absorptionsspektren wurden in Chloroform aufgenommen. Das zur Chromatographie verwandte Kieselgel haben wir wie unter 1. c.⁶⁾ beschrieben vorbehandelt. Die verwendeten Puffer, Aktivierungszeiten und Aktivierungstemperaturen werden in der aufgeführten Reihenfolge jeweils gesondert angegeben. Alle Schmpp. wurden auf einem Heiztischmikroskop bestimmt.

4,6-Dicarbomethoxy-5-phenyl-cyclohexan-dion-(1,3) (VI): Zu einem Gemisch von 18.9 g Natriummethylat, 225 ccm absol. Methanol und 45 ccm *Acetessigsäure-methylester* gab man eine Lösung von 75 g *Benzylidenmalonsäure-dimethylester* in 1.3 l absol. Äther. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und von dem während dieser Zeit auskristallisierenden Natriumsalz von VI die Mutterlauge abgesaugt. Der Filterrückstand wurde einmal mit Methanol/Äther (1:5) und dann mit absol. Äther gewaschen. Das so gewonnene

5) Bei der Protonierung des kristallisierten Natriumsalzes von VI kristallisiert ein Tautomeres, das verschieden ist von einem Tautomeren, das man durch Ansäuern einer alkalisch äquilibrierten Lösung von VI erhält.

⁶⁾ H. MUXFELDT und A. KREUTZER, Chem. Ber. 94, 881 [1961].

Natriumsalz löste man in Wasser und säuerte die Lösung mit verd. Salzsäure an. Man erhielt so 60 g (58% d. Th.) eines kristallisierten *Tautomeren von VI* vom Schmp. 186–192°.

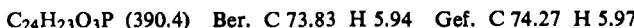


UV-Absorption in *n*/100 methanol. NaOH: λ_{\max} 284 m μ ($\epsilon = 25400$); in *n*/100 methanol. HCl: λ_{\max} 253–255 m μ ($\epsilon = 16200$).

Ein anderes Tautomeres von VI wurde erhalten, indem man 40 mg des Tautomeren vom Schmp. 186–192° in einem Gemisch von 10 mg Natriummethylat und 3 ccm absol. Methanol 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen ließ, die Lösung mit Wasser verdünnte und ansäuerte. Das so nach Äquilibrierung erhaltene *Tautomeren von VI* zeigte einen Schmp. 177–179°. Das UV-Absorptionsspektrum dieses Tautomeren in *n*/100 methanol. NaOH war identisch mit dem des oben beschriebenen Tautomeren.

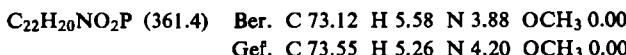
Darstellung des Ylens X: Ein Gemisch von 45 g γ -Chlor-acetessigsäure-äthylester, 76 g *Triphenylphosphin* und 350 ccm absol. Benzol wurde unter Rückfluß gekocht. Sobald sich die Lösung zu trüben begann (etwa nach 30 Min.), brachte man das sich zunächst ölig abscheidende *Phosphoniumsalz IX* durch Kratzen mit einem Spatel zur Kristallisation. Anschließend wurde das Gemisch noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die Mutterlauge vom Phosphoniumsalz abgesaugt und der Filterrückstand zunächst mit Benzol und dann mit Äther gewaschen. Ausb. 82 g (70% d. Th.) *IX* vom Schmp. 140–145°.

Zur Überführung in das Ylen X wurde das *Phosphoniumsalz IX* in Wasser gelöst und die Lösung mit 160 ccm einer 10-proz. wäsr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung tropfenweise unter Rühren versetzt. Von dem auskristallisierten *Ylen X* wurde die Mutterlauge abgesaugt, der Filterrückstand mit Wasser gut gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausb. 62 g (83% d. Th.), Schmp. 105–106°. Zur Analyse wurde eine Probe aus Äther umkristallisiert.



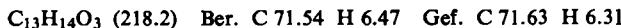
IR-Absorption zwischen 3 und 7 μ : λ_{\max} 3.42, 5.84, 6.55, 6.80 und 7.00 μ .

Überführung des Esters X in das Amid XI: 10.0 g *X* wurden in 30 ccm bei Raumtemperatur mit Ammoniak gesätt. Methanol gelöst und 10 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Im Verlaufe dieser Zeit schieden sich 7.8 g (85% d. Th.) des *Amids XI* kristallin ab. Schmp. 231–233° (aus Benzol).



IR-Absorptionsmaxima zwischen 2.5 und 7 μ : λ_{\max} 2.87, 3.02, 3.40, 6.02, 6.55 und 7.00 μ .

γ -Benzyliden-acetessigsäure-äthylester (XII bzw. XIII): Eine Lösung von 9.0 g *Benzaldehyd* und 41.4 g des *Ylens X* in 500 ccm absol. Benzol kochte man 24 Stdn. unter Rückfluß. Dann engte man die Lösung ein und adsorbierte das Reaktionsgemisch an Kieselgel (0.1 m KH₂PO₄, 40 Min., 130°, Säulenlänge 50 cm, Durchmesser 4.5 cm). Anschließend wurde mit Benzol/n-Butanol (500:1) eluiert und jeweils Fraktionen von 100 ccm aufgefangen. Die Fraktionen 3 bis 7 wurden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Den öligen Rückstand nahm man in wenig Äther auf und versetzte die Lösung langsam mit Petroläther, bis sich keine Kristalle mehr abschieden. Man erhielt 8.7 g (47% d. Th.) eines Tautomerengemisches von *XII* und *XIII*, welches nach Umkristallisieren aus Petroläther zwischen 45 und 53° schmolz.



UV-Absorption in *n*/100 methanol. NaOH: λ_{\max} 338–340 m μ ($\epsilon = 18800$) und 281 bis 284 m μ ($\epsilon = 16800$); in neutralem Methanol: λ_{\max} 222 m μ ($\epsilon = 10100$), 227 m μ ($\epsilon = 10200$) und 300 m μ ($\epsilon = 23100$).

IR-Absorptionsmaxima 3.41, 5.82, 6.13, 6.30 und 6.95 μ .

γ-Benzyliden-acetessigsäure-amid (XIV): Eine Lösung von 3.0 g *Benzaldehyd* und 13.0 g des *Ylens XI* in 500 ccm siedendem Benzol wurde 120 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches saugte man die Lösung von unverändertem *Ylen XI* ab und dampfte sie i. Vak. ein. Der ölige Rückstand wurde in wenig Benzol aufgenommen, wobei weiteres *Ylen XI* auskristallisierte, von dem die Lösung wiederum abfiltriert und dann i. Vak. eingedampft wurde. Den so erhaltenen ölichen Rückstand nahm man in wenig Chloroform auf, wobei 1.4 g *XIV* (26% d. Th.) in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Schmp. nach Umkristallisieren aus Chloroform/Äther 118–120°.

$C_{11}H_{11}NO_2$ (189.2) Ber. C 69.82 H 5.86 N 7.40 Gef. C 69.80 H 5.79 N 7.54

IR-Absorptionsmaxima zwischen 2.5 und 7 μ : λ_{max} 2.90, 3.00, 3.60, 6.01, 6.16 und 6.42 μ .

UV-Absorptionsspektrum in $n/100$ methanol. NaOH: λ_{max} 336–338 m μ (ϵ = 23000), 295–296 m μ (ϵ = 10800), 278–281 m μ (ϵ = 13300) und 270–272 m μ (ϵ = 13900); in $n/100$ methanol. HCl: λ_{max} 300–303 m μ (ϵ = 22200), 227 m μ (ϵ = 9600) und 222–225 m μ (ϵ = 9400).

2,4-Dicarbomethoxy-5-phenyl-cyclohexan-dion-(1,3) (VIII): 1.00 g des Gemisches von *XII* und *XIII* wurde in 30 ccm absol. Äther gelöst. In diese Lösung tropfte man unter Röhren eine Lösung von 255 mg Natriummethylat und 0.8 ccm *Malonsäure-dimethylester* in 20 ccm absol. Methanol und kochte das Gemisch 24 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wurde es mit Äther verdünnt und mit Wasser extrahiert. Den wäbr. Extrakt säuerte man mit verd. Salzsäure an und extrahierte das sich abscheidende Öl mit Chloroform. Den mit Wasser gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Chloroform-Extrakt dampfte man i. Vak. ein und versetzte den Rückstand mit wenig Äther. Dabei kristallisierten 378 mg *VIII* (25% d. Th.) vom Schmp. 125–127° aus. Zur Analyse wurde eine Probe aus Methanol/Äther umkristallisiert und 4 Stdn. bei 70° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 125–127°.

$C_{16}H_{16}O_6$ (304.3) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 63.48 H 5.19

UV-Absorptionsspektrum in $n/100$ methanol. NaOH: λ_{max} 273–276 m μ (ϵ = 18300); in $n/100$ methanol. HCl: λ_{max} 254–255 m μ (ϵ = 13500).

IR-Absorptionsmaxima zwischen 2.5 und 7 μ : λ_{max} 3.45, 5.78, 6.00, 6.13, 6.37 und 7.00 μ .

Behandlung von VI mit Natriumhydrid: 1.00 g *VI* wurde in 40 ccm frisch über Lithiummalanat destilliertem Anisol gelöst und bei 80° unter Röhren mit 4 ccm einer 20-proz. *Natriumhydrid*-Dispersion (DEGUSSA) versetzt. Dann wurde das Gemisch auf 130° erhitzt und nach 20 Min. nochmals mit 4 ccm Natriumhydrid-Dispersion versetzt. Nach weiteren 20 Min. kühlte man das Reaktionsgefäß ab und goß den Inhalt unter Stickstoff in Eisessig. Die essigsäure Lösung verdünnte man mit Wasser und extrahierte das Gemisch dreimal mit Chloroform. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. vollständig abdestilliert. Der kristalline Rückstand lieferte nach Umkristallisieren aus Methanol 0.68 g eines Produktes vom Schmp. 182–187°. Dieses wurde in 10 ccm Chloroform suspendiert. Die Suspension filtrierte man, destillierte vom Filtrat das Lösungsmittel ab und kristallisierte den Rückstand aus Methanol um. Dabei erhielt man 254 mg (25% d. Th.) *XVII* vom Schmp. 135–140°. Nach nochmaligem Umkristallisieren lag der Schmp. bei 140–142°.

$C_{16}H_{16}O_6$ (304.3) Ber. C 63.15 H 5.30 OCH₃ 20.40 Gef. C 63.37 H 5.30 OCH₃ 19.84

UV-Absorptionsspektrum in $n/100$ methanol. NaOH: λ_{max} 285–286 m μ (ϵ = 22000) (sofort nach dem Lösen gemessen).

IR-Absorptionsmaxima zwischen 2.5 und 7 μ : λ_{max} 3.35, 6.00, 6.20, 6.70 und 6.90 μ .

Äquilibrierung von XVII mit Natriumalkoholat: 40 mg der Verbindung XVII wurden in einem Gemisch von 3 ccm absol. Methanol und 10 mg Natriummethylat 20 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann verdünnte man die Lösung mit Wasser, säuerte sie mit Salzsäure an und extrahierte mit Chloroform. Der Chloroform-Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand kristallisierte man aus Methanol um. Schmp. 177–179°, Misch-Schmp. mit dem aus VI gewonnenen Präparat 177–179°.

Darstellung des Michael-Adduktes XVIII: Zu einer Lösung von 1 g Natriummethylat und 2.1 ccm Acetondicarbonsäure-dimethylester in 20 ccm absol. Methanol wurde innerhalb von 10 Min. unter Röhren eine Lösung von 3.1 g Benzylidenmalonsäure-dimethylester in 200 ccm absol. Äther getropft. Dabei fiel ein Niederschlag aus. Das Gemisch wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei der Niederschlag wieder in Lösung ging. Die klare Lösung rührte man 72 Stdn. bei Raumtemperatur, extrahierte sie mit Wasser und destillierte das Lösungsmittel nach Trocknen über Natriumsulfat ab. Dabei hinterblieben 2.8 g eines hellen Öls, aus dem aus Äther zunächst XIX auskristallisierte. Aus der Mutterlauge von XIX kristallisierte aus wenig Äther bei –20° XVIII aus. Ausb. 560 mg (10% d. Th.) XVIII vom Schmp. 74–76°.

$C_{19}H_{22}O_9$ (394.4) Ber. C 57.86 H 5.62 Gef. C 57.85 H 5.62

UV-Absorption in *n*/100 methanol. NaOH: λ_{\max} 282–283 m μ (ϵ = 17200); in *n*/100 methanol. HCl: λ_{\max} 247–254 m μ (ϵ = 2000).

IR-Absorptionsmaxima 3.42, 5.78, 6.08, 6.19, 6.72, 6.92 und 7.00 μ .

2.4.6-Tricarbomethoxy-5-phenyl-cyclohexan-dion-(1.3) (XIX): Zu einem Gemisch von 1 g Natriummethylat, 20 ccm absol. Methanol und 2.1 ccm Acetondicarbonsäure-dimethylester tropfte man unter Röhren innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 3.1 g Benzylidenmalonsäure-dimethylester in 200 ccm absol. Äther und kochte das Reaktionsgemisch 47 Stdn. unter Rückfluß. Dann extrahierte man es dreimal mit Wasser, säuerte die wässr. Phasen an und extrahierte sie mit Chloroform. Der Chloroform-Extrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus dem ölichen Rückstand kristallisierten beim Anspritzen mit Äther 1.2 g (24% d. Th.) XIX vom Schmp. 137–138° aus.

$C_{18}H_{18}O_8$ (362.3) Ber. C 59.66 H 5.01 Gef. C 59.66 H 5.09

UV-Absorption in *n*/100 methanol. NaOH: λ_{\max} 275–277 m μ (ϵ = 19200); in *n*/100 methanol. HCl: λ_{\max} 256 m μ (ϵ = 13300).

IR-Absorptionsmaxima 3.42, 5.78, 6.00, 6.13, 6.38, 6.75 und 6.98 μ .

Abbau von XIX zum 5-Phenyl-cyclohexan-dion-(1.3) (XX): 309 mg XIX wurden in 3 ccm Methanol gelöst und mit 30 ccm 5-proz. wässr. Barytlauge 2 Stdn. auf siedendem Wasserbad erwärmt. Nach Ansäubern mit Salzsäure wurde das Gemisch weitere 15 Min. erhitzt, mit 30 ccm Wasser verdünnt und über Nacht stehengelassen. Von dem ausgeschiedenen Kristallisat (XX) saugte man die Mutterlauge ab und kristallisierte den Filterrückstand aus Methanol/Äther um. Ausb. 100 mg XX (62% d. Th.) vom Schmp. 179–182°, Misch-Schmp. mit authentischem Material⁷⁾ 179–182°.

IR- und UV-Absorptionsspektren waren ebenfalls identisch⁸⁾.

⁷⁾ D. VORLÄNDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2056 [1894].

⁸⁾ W. ROGALSKI, Dissertat. Techn. Hochschule Braunschweig 1961.