

Beiträge zur Chemie schwefelhaltiger Heterocyclen, 5. Mitt.¹:

Weitere Reaktionen in der Reihe der 5,6,7,8-Tetrahydro-[1]benzothieno[2,3—d]pyrimidine*

Von

F. Sauter

Aus dem Institut für Organische Chemie der
Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. November 1968)**

2,4-Dioxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-[1]benzothieno[2,3—d]-pyrimidin (2) wurde 1. durch Umsetzung von 2-Amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureamid mit Phosgen, 2. durch Ringschlußreaktionen von 2-(N-Carbäthoxy-amino)-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureamid sowie 3. durch thermische Cyclisierung von 2-(N'-Phenylureido)-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureamid gewonnen. Das entsprechende 3-Phenylderivat wurde durch Ringschlußreaktionen des Äthylesters oder des Amides der 2-(N'-Phenylureido)-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäure erhalten.

Umsetzung von 2-Amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureamid mit Chlorkohlensäureester gab je nach den Reaktionsbedingungen entweder 2-(N-Carbäthoxy-amino)-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureamid oder 2-Äthoxy-4-oxo-3,4,5,6,7,8-hexahydro-[1]benzothieno[2,3—d]-pyrimidin.

Contributions to the Chemistry of Sulfur Containing Heterocycles, V: Further Reactions of 5,6,7,8-Tetrahydro-[1]benzothieno[2,3—d]pyrimidines

2,4-Dioxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-[1]benzothieno[2,3—d]-pyrimidine was prepared in 3 different ways: by reaction of 2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophene-3-carboxamide with phosgene, by cyclization of 2-(N-carbethoxy-amino)-4,5,6,7-

* Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn o. Prof. Dr. O. Hromatka, in Dankbarkeit zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Aus patentrechtlichen Gründen bis jetzt zurückgehalten.

¹ 4. Mitt.: F. Sauter und A. Dzerovicz, Mh. Chem. **100**, 913 (1969).

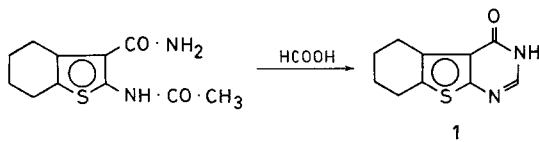
tetrahydro-benzo[*b*]thiophene-3-carboxamide, or by thermal cyclization of ethyl 2-(*N'*-phenylureido)-benzo[*b*]thiophene-3-carboxylate. The corresponding 3-phenyl derivative was prepared by ring closure reactions of ethyl 2-(*N'*-phenylureido)-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[*b*]thiophene-3-carboxylate or -3-carboxamide. Reaction of 2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[*b*]thiophene-3-carboxamide with ethyl chloroformate yielded either 2-(*N*-carboethoxy-amino)-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[*b*]thiophene-3-carboxamide or 2-ethoxy-4-oxo-3,4,5,6,7,8-hexahydro-[1]benzothieno-[2,3-*d*]pyrimidine depending on reaction conditions.

Seit der Drucklegung der 1. Mitteilung² dieser Reihe ist eine Veröffentlichung von *Ried* und *Gieße*³ erschienen, in welcher die Synthese von 4-Oxo-3,4,5,6,7,8-hexahydro-[1]benzothieno[2,3-*d*]pyrimidin sowie von dessen 2-Methyl- und 2-Phenyl-Derivat durch eine elegante Ringschlußreaktion mittels Imidsäureestern beschrieben wird.

Die für die genannten Verbindungen angegebenen Schmelzpunkte stimmen mit den von mir bei den Cyclisierungsreaktionen der 2-Acylamino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[*b*]thiophen-3-carbonsäureamide gefundenen überein. Dies ist zusätzlich ein Strukturbeweis vor allem für das 2-Phenyl-4-oxo-3,4,5,6,7,8-hexahydro-[1]benzothieno[2,3-*d*]pyrimidin, das auch durch thermischen Ringschluß² der entsprechenden 3-Benzalamino-Verbindung an Stelle eines 2,3-Dihydro-Produktes isoliert worden war, welches auf Grund der Analogie zu ähnlichen Verbindungen der Chinazolin-Reihe⁴ zu erwarten gewesen wäre.

In der Zwischenzeit konnte die Struktur dieser Substanz weiter gestützt werden: die Massenspektren der auf beiden Cyclisierungswegen erhaltenen Produkte stimmen völlig überein und zeigen die erwartete Molgewichts-Spitze bei einem *m/e* von 282.

Als weitere Ergänzung zu den früher beschriebenen Arbeiten wurde 2-Acetylamino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[*b*]thiophen-3-carbonsäureamid mit HCOOH umgesetzt: dabei entstand, wie mittels Synthese auf anderem Weg nachgewiesen wurde, 4-Oxo-3,4,5,6,7,8-hexahydro-[1]benzothieno-[2,3-*d*]pyrimidin (**1**), offenbar über eine intermediäre Umacylierung zum 2-Formylamino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[*b*]thiophen-3-carbonsäureamid, welches zu **1** cyclisiert wird.



² F. Sauter, Mh. Chem. **99**, 1507 (1968).

³ W. Ried und R. Gieße, Ann. Chem. **713**, 143 (1968).

⁴ F. Russo und M. Ghelardoni, Ann. Chim. [Rom] **56**, 839 (1966).

Das Schwergewicht der weiteren Arbeiten auf dem Gebiete der substituierten [1]Benzothieno[2,3-*d*]pyrimidine lag auf Synthesen des 2,4-Dioxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-[1]benzothieno[2,3-*d*]pyrimidins (**2**).

Als erste Synthesemöglichkeit bot sich die Umsetzung des nach *Gewald, Schinke* und *Böttcher*⁵ erhältlichen 2-Amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[*b*]thiophen-3-carbonsäureamides (**A**) mit Phosgen in Pyridin an.

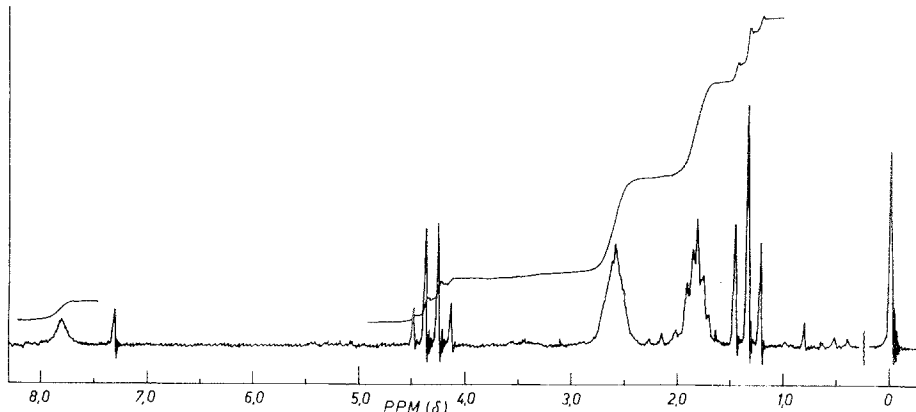


Abb. 1. NMR-Spektrum von **4** (in CDCl_3)

Da **2** auf diesem Weg nur mit Mühe rein isoliert werden konnte, wurde versucht, zuerst 2-Carbäthoxyamino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[*b*]thiophen-3-carbonsäureamid (**3**) herzustellen und dieses dann zu **2** zu cyclisieren. Während aber **3** durch Umsetzen von **A** mit Chlorameisensäureäthylester in Toluol als Lösungsmittel unter Zusatz von K_2CO_3 in glatt verlaufender Reaktion erhalten werden konnte, entstand durch Erhitzen von **A** in Chlorameisensäureester allein ein völlig anderes Produkt mit einem um mehr als 100° verschiedenen Schmelzpunkt. Auf Grund seines NMR-Spektrums, seiner Mikroanalyse und seiner sonstigen Eigenschaften (wie z. B. Alkalilöslichkeit) kann es als 2-Äthoxy-4-oxo-3,4,5,6,7,8-hexahydro-[1]benzothieno[2,3-*d*]pyrimidin (**4**) angesehen werden.

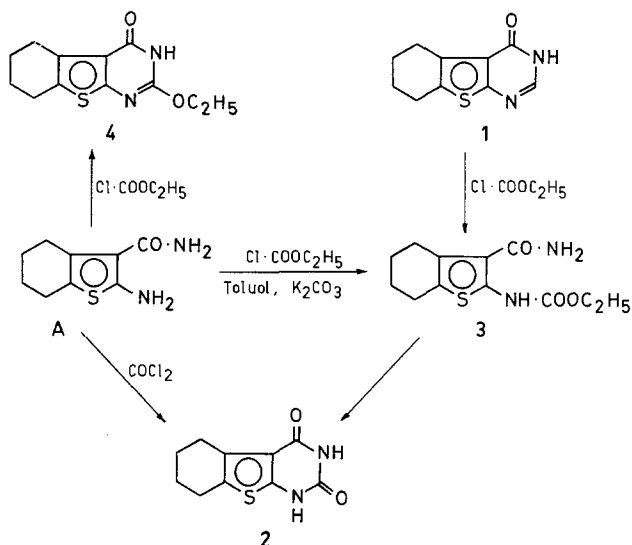
3 konnte noch auf einem weiteren Weg, wenn auch in schlechter Ausbeute, erhalten werden: bei Umsetzung von **1** mit Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von wäßr. KOH erfolgte unter den im exper. Teil beschriebenen Bedingungen nicht, wie erwartet, Carbäthoxylierung des intakt bleibenden Ringsystems, sondern vielmehr Ringspaltung und Substitution zu **3**. Die Identität dieses Reaktionsproduktes mit **3**, welches direkt aus **A** mit Chlorameisensäureäthylester in Toluol unter Zusatz von K_2CO_3 erhalten worden war, konnte z. B. durch Vergleich der

⁵ K. *Gewald*, E. *Schinke* und H. *Böttcher*, Chem. Ber. **99**, 94 (1966).

IR-Spektren bewiesen werden. Das so erhaltene **3** konnte anschließend ohne Schwierigkeiten zu **2** ringgeschlossen werden; die Identität dieser beiden Reaktionsprodukte mit **2**, das aus **A** mittels Phosgen erhalten worden war, ergab sich aus dem Vergleich der IR-Spektren und der Dünnschichtchromatogramme (auf Kieselgel CAMAG DSF-5; Acetonitril als Laufmittel).

Die genannten Reaktionen sind im nachstehenden Reaktionsschema 1 zusammengefaßt:

Reaktionsschema 1



Zur Darstellung eines 3-Phenylderivates von **2** wurde auch von **A** oder von dem ebenfalls nach *Gewald*, *Schinke* und *Böttcher*⁵ erhältlichen 2-Amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureäthylester ausgegangen: der durch Umsetzen des letzteren mit Phenylisocyanat erhältliche Harnstoff **5** läßt sich durch wäßriges Alkali in glatter Reaktion zu 3-Phenyl-2,4-dioxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-[1]benzothieno-[2,3-*d*]pyrimidin (**7**) cyclisieren, eine Reaktion, wie sie in der allerletzten Zeit auch von *Wamhoff*⁶ für die Synthese von 2,4-Dioxo-1,2,3,4,5,6-hexahydro-furo-, -thieno- und -2,3,4,5,6,7-hexahydro-1*H*-thiopyrano-[2,3-*d*]pyrimidinen verwendet wurde.

7 kann aber auch durch Umsetzen von **A** mit Phenylisocyanat zu dem Harnstoff **6** und dessen anschließende Cyclisierung durch wäßriges Alkali erhalten werden. Der erste klare Hinweis auf die Tatsache, daß

⁶ H. Wamhoff, Chem. Ber. **101**, 3377 (1968).

bei dieser Reaktion tatsächlich NH_3 und nicht etwa H_2O abgespalten wurde, was in Analogie zu vielen schon früher ausgeführten Cyclisierungen ebenfalls hätte erwartet werden können, ergab sich aus dem Massenspektrum: dieses zeigte eine eindeutig auf **7** stimmende Molgewichtsspitze. Die Identität der bei den durch wäßriges Alkali bewirkten Cyclisierungen von **5** und **6** erhaltenen Reaktionsprodukte ist durch Vergleich der beiden IR-Spektren erkennbar.

Die Beobachtung des Verhaltens von **6** im Schmelzpunktmikroskop nach Kofler ließ es als wahrscheinlich erscheinen, daß durch trockenes Erhitzen von **6** eine neue Substanz gebildet wurde. Es lag die Annahme nahe, daß es sich dabei ebenfalls um eine Cyclisierung zu **7** handeln könnte. Bei präparativen Versuchen zur thermischen Zersetzung von **6** bei ca. 250° (Badtemp.) wurde aber niemals **7**, sondern immer eine andere, ebenfalls hochschmelzende Substanz erhalten. Diese konnte in der Folge durch Vergleich der Dünnschichtchromatogramme (auf Kieselgel CAMAG DSF-5, Acetonitril als Laufmittel) und der IR-Spektren als 2,4-Dioxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-[1]benzothieno[2,3-*d*]pyrimidin (**2**) identifiziert werden.

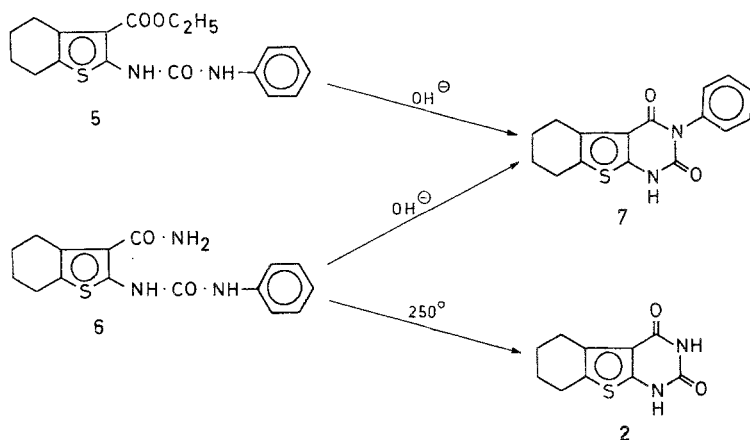
Das bei dieser Reaktion abgespaltene Anilin wurde zur zusätzlichen Beweisführung aufgefangen und identifiziert:

1. Im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel CAMAG DSF-5; Benzol: Äther = 1:1).

2. Ein aus dem Destillat in gleicher Weise wie aus reinem Anilin als Vergleichssubstanz mit Phenylisocyanat in absol. Benzol hergestelltes Derivat erwies sich in beiden Fällen als identisch: N,N'-Diphenylharnstoff.

Die Cyclisierungsreaktionen von **5** und **6** sind im nachstehenden Reaktionsschema 2 dargestellt:

Reaktionsschema 2



Experimenteller Teil

4-Oxo-3,4,5,6,7,8-hexahydro-[1]benzothieno[2,3-d]pyrimidin (1)

1,0 g 2-Acetyl-amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureamid wurde 4 Stdn. in 40 ml konz. HCOOH unter Rückfluß erhitzt. Die beim Erkalten auftretende Fällung wurde durch Zusatz von Wasser vervollständigt: 0,5 g farblose Kristalle, die in Alkali löslich und mit Säure fällbar sind. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 258—259° (nach einer Veränderung der Kristallstruktur ab etwa 180°).

$C_{10}H_{10}N_2OS$. Ber. N 13,58. Gef. N 13,62.

Vergleich mit auf anderem Weg² hergestelltem 1: übereinstimmende IR-Spektren; Mischschmp. zeigte keine Depression.

2,4-Dioxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-[1]benzothieno[2,3-d]pyrimidin (2) aus A durch Reaktion mit Phosgen

In eine Lösung von 15,0 g 2-Amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureamid (A) in 120 ml trockenem Pyridin wurde unter Rühren bei Raumtemp. 1 Stde. lang in langsamer Blasenfolge $COCl_2$ eingeleitet und anschließend das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. bei Raumtemp. weitergerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach Stehen über Nacht wurde mit etwa 200 ml Wasser, anschließend mit 2*n*-HCl bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, abgesaugt, der Niederschlag mit 2*n*-HCl und Wasser gewaschen und getrocknet: 10,1 g rötliches bis ockerfarbenes Rohprodukt, das mehrfach aus Dioxan und aus Äthanol umkristallisiert wurde. Blaßgelbliche Kristalle, Zers. 316—319°.

Das IR-Spektrum dieses Produktes stimmt mit dem von auf anderem Weg gewonnenen 2 überein.

2-(*N*-Carbäthoxy-amino)-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureamid (3)

a) Aus A mit $ClCOOC_2H_5$

10,0 g A, 5,0 g Chlorameisensäureäthylester und 10 g fein gepulv. K_2CO_3 wurden 4 Stdn. in 200 ml absol. Toluol unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Petroläther (*PÄ*) gewaschen, getrocknet und nach mehrfachem Digerieren mit warmem Wasser abermals abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 10,6 g farblose Nadeln, Schmp. 210—212°. Zusätzliches zweimaliges Umkrist. aus Äthanol ergab keine Veränderung des Schmp.

$C_{12}H_{16}N_2O_3S$. Ber. C 53,71, H 6,01, O 17,89.

Gef. C 53,94, H 6,18, O 18,08.

b) Aus 1 mit $ClCOOC_2H_5$

5,0 g 1 wurden in einer Lösung von 10 g KOH in 200 ml destill. H_2O unter Rühren gelöst und im Verlauf von 15 Min. mit 7,5 ml $ClCOOC_2H_5$ versetzt. Der gelbliche Niederschlag wurde abgesaugt, mehrfach mit verd. KOH und Wasser gewaschen und anschließend dreimal aus Methanol umkristallisiert: 1,2 g farblose Nadeln, Schmp. 208—210°.

$C_{12}H_{16}N_2O_3S$. Ber. C 53,71, H 6,01. Gef. C 53,54, H 6,10.

2-Äthoxy-4-oxo-3,4,5,6,7,8-hexahydro-[1]benzothieno[2,3-d]pyrimidin (4)

5,0 g **A** wurden 5 Stdn. in 150 ml Chlorameisensäureäthylester unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Eindampfen der Lösung unter vermind. Druck verblieben 6,4 g kristallin erstarrender Rückstand. Nach Umkrist. aus Benzol—*P*Ä (1 : 4) farblose Nadeln, Schmp. 101—102°.

$C_{12}H_{14}N_2O_2S$ (250,32). Ber. C 57,58, H 5,64, C_2H_5O 18,00.
Gef. C 57,48, H 5,52, C_2H_5O 18,11.

Molgewicht (Massenspektrum): 250.

2,4-Dioxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-[1]benzothienof[2,3-d]pyrimidin (2)

Aus 3 durch Cyclisierung mit wäßr. Alkali

1,0 g **3** wurde 1 Stde. in 150 ml 3proz. KOH bei 80—90° (Innentemp.) gerührt, wobei sich innerhalb von 15 Min. eine klare Lösung bildete. Nach dem Erkalten wurde angesäuert, nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet: 0,75 g **2**; nach Umkrist. aus Dioxan farblose Nadeln, Zers. 315—318° (nach einer Veränderung der Kristallstruktur bei etwa 230°).

$C_{10}H_{10}N_2O_2S$. Ber. C 54,07, H 4,54, N 12,60.
Gef. C 54,13, H 4,80, N 12,47.

Cyclisierung von 3 durch Erhitzen in Glycerin

0,5 g **6** wurden 1 Stde. unter N_2 in 15 g wasserfr. Glycerin auf 230—250° (Innentemp.) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 0,3 g farblose Kristalle, nach zweimaligem Umkrist. aus Nitrobenzol und Waschen mit Benzol Zers. bei 314—317°.

$C_{10}H_{10}N_2O_2S$. Ber. C 54,07, H 4,54, N 12,60.
Gef. C 53,92, H 4,45, N 12,60.

2-(N'-Phenylureido)-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureäthylester (5)

20,0 g 2-Amino-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureäthylester wurden mit 20 ml Phenylisocyanat 3 Stdn. in 200 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemp. mit *P*Ä verdünnt, abgesaugt, mit *P*Ä gewaschen und getrocknet: 28,0 g farblose Kristalle; nach Umkrist. aus absol. Benzol farblose Nadeln, Schmp. 160—161° (nach fast vollständigem Schmelzen bei etwa 105° und Wiedererstarren zu Stäbchen bei etwa 120—130°).

$C_{18}H_{20}N_2O_3S$ (344,44). Molgew. (Massenspektrum): 344.

2-(N'-Phenylureido)-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thiophen-3-carbonsäureamid (6)

10,0 g **A** wurden mit 20 ml Phenylisocyanat 3 Stdn. in 200 ml absol. Benzol unter Rückfluß erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit viel *P*Ä verdünnt, abgesaugt, mit *P*Ä gewaschen und getrocknet: 14,5 g schwach gelbliche Kristalle; nach Umkrist. aus Dioxan und anschließend aus Eisessig farblose Stäbchen, Schmp. nach einer Veränderung der Kristallstruktur mit fast voll-

ständigem Schmelzen bei 227—230° unscharf ab 285° (aus der Schmelze bilden sich ständig neue Kristalle).

$C_{16}H_{17}N_3O_2S$ (315,40). Ber. C 60,93, H 5,43. Gef. C 61,25, H 5,47.

Molgewicht (Massenspektrum): 315.

3-Phenyl-2,4-dioxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-[1]benzothieno[2,3-d]pyrimidin (7)

a) *Cyclisierung von 5 durch wäßr. Alkali*

5,0 g **5** wurden in einer Lösung von 10 g KOH in 100 ml dest. H_2O und 20 ml Dioxan 2 Stdn. bei 80—90° (Innentemp.) gerührt, wobei das Ausgangsmaterial allmählich in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat mit verd. HCl angesäuert. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit verd. HCl, Wasser und zuletzt mit Methanol gewaschen und noch feucht aus Dioxan umkristallisiert. 2,7 g farblose Nadeln, Zers. 319—324° (nach Veränderung der Kristallstruktur bei etwa 250°).

$C_{16}H_{14}N_2O_2S$ (298,38). Ber. C 64,41, H 4,73, N 9,39.
Gef. C 64,14, H 4,48, N 9,18.

Massenspektrum: Molgewichts-Spitze bei $m/e = 298$. Nächste starke Spitze bei $m/e = 270$ (MG—CO).

b) *Cyclisierung von 6 durch wäßr. Alkali*

2,0 g **6** wurden in einer Lösung von 10 g KOH in 100 ml dest. H_2O und 20 ml Dioxan 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurden etwa 100 ml unter vermind. Druck abdestilliert, und die verbleibende Lösung nach Zusatz von 200 ml 2,5proz. KOH weitere 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und 0,2 g nicht umgesetztes **6** abgesaugt. Das Filtrat wurde mit verd. HCl angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 90° getrocknet. Das Rohprodukt (1,5 g) wurde durch Lösen in Dioxan und Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Kristallisation sowie durch anschließende Umkrist. aus Äthanol gereinigt: farblose Nadeln, Zers. 317—322° (nach einer Veränderung der Kristallstruktur bei etwa 240°).

IR-Spektrum und Massenspektrum wie bei a).

2,4-Dioxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-[1]benzothieno[2,3-d]pyrimidin (2) aus 6 durch thermische Cyclisierung

2,0 g **6** wurden 1 Stde. im N_2 -Strom auf 250° (Außentemp.) erhitzt, wobei eine kleine Menge eines öligen Destillates aufgefangen wurde und 1,35 g eines sandfarbenen, kristallinen Produktes zurückblieben, das aus Dioxan unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wurde. Fast farblose Kristalle, Zers. 317—319°.

IR-Spektrum und dünnschichtchromatographisches Verhalten wie bei **2**, das auf einem der anderen Wege hergestellt wurde.

Umsetzung des Destillates mit Phenylisocyanat

2 Tropfen des Destillates wurde in etwas absol. Benzol aufgenommen, klar abfiltriert und das Filtrat mit überschüss. Phenylisocyanat einige Min. unter $CaCl_2$ -Schutz auf dem kochenden Wasserbad erhitzt: farblose Kristalle,

nach Waschen mit absol. Benzol und $P\ddot{A}$, Schmp. 243—244° (nach einer Veränderung der Kristallstruktur bei etwa 190°).

Mit einem aus reinem Anilin hergestellten Vergleichsprodukt trat keine Depression des Mischschmelzpunktes auf.

Alle Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt. Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-Infracord 137 aufgenommen. Das NMR-Spektrum der Verbindung **5** wurde auf einem Varian A-60 A im Institut für Organische Chemie der Universität Wien von Herrn Dr. *W. Silhan* aufgenommen.

Die Massenspektren wurden auf dem Massenspektrometer SMI-B (Varian MAT, Bremen) der Technischen Hochschule Wien bei einer Elektronenenergie von 70 eV von Herrn Dipl.-Ing. *K. Varmuza* aufgenommen. Ihm und Herrn Dr. *Silhan* danke ich für die Ausführung der genannten Aufnahmen.

Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt.