

Untersuchungen an Picolylketonen. VI¹⁾

Synthese und komplexchemisches Verhalten von 2-Picolylthioketonen

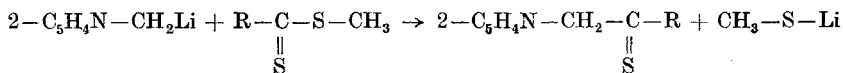
Von E. UHLEMANN und H. MÜLLER

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über die Synthese von 2-Picolylthioketonen durch Kondensation von Dithio- und Thioncarbonsäureestern mit 2-Picolylithium sowie durch basenkatalysierten Austausch des Ketosauerstoffs in 2-Picolylketonen mit Schwefelwasserstoff berichtet. Die Darstellung und Eigenschaften einiger Metallchelate werden beschrieben. Die komplexchemischen Eigenschaften der 2-Picolylthioketone sind denen des 8-Mercaptochinolins ähnlich. Um Aussagen über Bindungszustände zu erhalten, wurden die Absorptionsspektren von 2-Picolylthioketonen und einiger ihrer Metallchelate im UV- und im sichtbaren Bereich aufgenommen.

Die Kondensation von 2-Methylpyridin mit Carbonsäureestern mittels Phenyllithium führt zu 2-Picolylketonen. Wird die Umsetzung statt mit Carbonsäureestern mit Dithiocarbonsäureestern durchgeführt, so müßten, gleichen Reaktionsverlauf vorausgesetzt, 2-Picolylthioketone entstehen:



Für die Kondensation wurde zunächst Dithio- α -naphthoesäuremethylester eingesetzt, da zu erwarten war, daß das entstehende 2-Picolylthioketon schwerlöslich und damit gut zu isolieren ist, und weil der Dithioester präparativ leicht hergestellt werden kann²⁾. Die Reaktion wurde analog der für die Darstellung von 2-Picolylketonen angegebenen Vorschrift durchgeführt³⁾. Als Kondensationsprodukte wurden Methylmercaptan, erkennbar an seinem ausgeprägten Geruch, und das erwartete 2-Picolylthioketon erhalten.

¹⁾ V. Mitt.: E. UHLEMANN u. E. FRANK, Z. Chem. 4, 465 (1964).

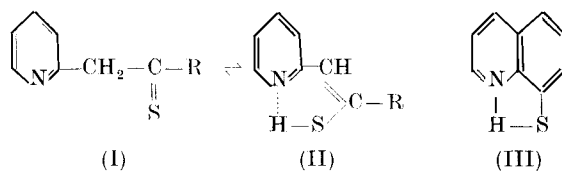
²⁾ J. HOUBEN u. K. M. L. SCHULTZE, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 3230 (1911).

³⁾ A. H. BECKETT, K. A. KERRIDGE et al., J. Pharmacy Pharmacol. 7, 717 (1955).

In der aliphatischen Reihe sind die Dithiocarbonsäureester schwieriger zugänglich. Deshalb wurde untersucht, ob die Kondensation von 2-Picolyl-lithium mit Thioncarbonsäureestern ebenfalls zu den 2-Picolylthioketonen führt. Störungen der Synthese konnten auf Grund der von verschiedenen Autoren angegebenen Tautomerie der Thionsäuren und ihrer Salze erwartet werden, zumal der Reaktionsmechanismus für die Kondensation mit Schwefelhomologen der Carbonsäureester nicht bekannt ist. Ein Vergleich der Eigenschaften, der Analysenwerte und der IR-Spektren der entstandenen Produkte nach der Kondensation von 2-Picolyl-lithium mit Dithiobenzoesäure- und Thionbenzoesäuremethylester ergab jedoch, daß in beiden Fällen das gleiche 2-Picolylthioketon gebildet wird.

Eine dritte Synthesemöglichkeit besteht im basenkatalysierten Austausch des Ketosauerstoffes in 2-Picolylketonen durch Schwefel analog einer Vorschrift für die Reaktion von 1,3-Diketonen mit H_2S in Gegenwart von Morpholin⁴⁾.

Die Eigenschaften der 2-Picolylthioketone werden weitgehend durch das Tautomeriegleichgewicht zwischen Thioketo(I)- und Thioenolform(II) bestimmt. In Lösung liegen beide Tautomere nebeneinander vor, während im reinen Zustand ausschließlich die durch Chelatbildung besonders stabilisierte Thioenolform dominiert⁵⁾.



Die Konstitution der Thioenolformen der 2-Picolylthioketone läßt eine deutliche Analogie zu 8-Mercaptochinolin (III) (Thioxin) erkennen, die sich auch in ihrem komplexchemischen Verhalten widerspiegelt.

Die Thioketone bilden mit den Elementen, die für die Bildung schwerlöslicher Sulfidverbindungen und stabiler Ammoniakate bekannt sind, gefärbte und stabile solvatreie Metallchelateverbindungen.

Da die 2-Picolylthioketone in der Thioenolform die leicht oxydierbare SH-Gruppe enthalten, ist eine normale Komplexbildung mit oxydierend wirkenden Kationen nicht möglich [z.B. Fe(III), Cu(II)]. Deshalb tritt auch die erwartete Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid, wie sie für 1,3-Diketone und 2-Picolylketone charakteristisch ist, nicht ein.

⁴⁾ R. MAYER et al., *Angew. Chem.* **75**, 1011 (1963).

⁵⁾ G. KLOSE, H. MÜLLER u. E. URLEMANN, *Z. Naturforschg.* **19b**, 952 (1964).

Durch den im Molekül enthaltenen basischen Stickstoff sind die 2-Picolylthioketone auch zur Salzbildung (z.B. Hydrochlorid) fähig.

Bei den dargestellten Thioketonen konnten keinerlei Zersetzungsercheinungen beobachtet werden, wenn die Substanzen in reiner Form vorlagen. Alkoholische Lösungen der 2-Picolylthioketone jedoch hatten sich nach mehrtägigem Stehen vollkommen zersetzt. Das ist mit der Oxydation dieser Verbindungen zum Disulfid durch den Luftsauerstoff zu erklären.

Um weitere Aussagen über den Bindungszustand der 2-Picolylthioketone machen zu können, wurden ihre Spektren im nahen UV- und sichtbaren Bereich aufgenommen und mit dem Spektrum eines entsprechenden 2-Picolylketons verglichen.

Tabelle 1
-Absorptionsspektren von 2-Picolyl-phenylketon
und seines Schwefelanalogen

2-Picolyl-phenyl-keton ⁶⁾	2-Picolyl-phenyl-thioketon
max. 1 = 229 m μ ϵ = 7770	max. 1 = 230 m μ ϵ = 11000
max. 2 = 300 m μ	max. 2 = 302 m μ ϵ = 8700
max. 3 = 337 m μ ϵ = 17980	max. 3 = 448 m μ ϵ = 7400

Lösungsmittel: Methanol

Der Vergleich zeigt, daß bis auf Größenunterschiede der Extinktionskoeffizienten die Lage der Absorptionsstellen in fernen UV übereinstimmt. Das Maximum bei 230 m μ (2-Methylpyridinsystem in Konjugation zum Benzolsystem, ähnlich dem Stilben) ist bei beiden Verbindungen vorhanden. Das Maximum bei 337 m μ des 2-Picolyl-phenylketons, das der Enolbande zuzuordnen ist⁶⁾, wird bei dem entsprechenden Thioketon stark nach längeren Wellenlängen verschoben, wahrscheinlich durch den Einfluß der SH-Gruppe.

Wird das Spektrum des 2-Picolyl-phenyl-thioketons in Chloroform aufgenommen, so tritt noch ein zusätzliches Maximum bei 358 m μ auf (ϵ = 6500). Über die Ursache dieser Absorptionsstelle kann mit Sicherheit noch nichts gesagt werden, sie ist aber auch bei den Spektren der Metallchelate mit hoher Extinktion zu finden.

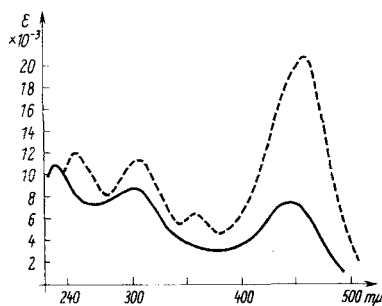


Abb. 1. Absorptionsspektren von 2-Picolyl-phenyl-thioketon in Me-
thanol und Chloroform: - - -

⁶⁾ R. F. BRANCH, A. H. BECKETT u. D. B. COWELL, Tetrahedron **19**, 401 (1963).

Die Darstellung der 2-Picolylthioketonate erfolgte durch Reaktion von methanolischen Lösungen der Komplexbildner mit methanolischen Lösungen entsprechender Metallacetate. Das Palladiumchelate wurde aus Mangel an einer geeigneten alkohollöslichen Palladiumverbindung durch Reaktion des in Methanol gelösten Komplexbildners mit einer schwach salzsauren wäßrigen Lösung von $K_2[PdCl_4]$ hergestellt.

Bei der Reaktion von Kobalt(II)-acetat mit 2-Picolyl-phenylthioketon entsteht nicht das erwartete Kobalt(II)-chelate, sondern durch Oxydation die schwarze Kobalt(III)-verbindung. Dagegen werden bei der Reaktion von Kupfer(II)-salzen mit 2-Picolylthioketonen nur die Kupfer(I)-chelate erhalten. Diese weichen in ihren Eigenschaften stark von den anderen Chelaten ab. Sie lösen sich nicht in organischen Lösungsmitteln, außer in Pyridin unter Farbveränderung. Sie besitzen auch keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern einen Zersetzungspunkt. Es wird deshalb für die Kupfer(I)-picolylthioketonate eine vorwiegend salzartige Bindung angenommen.

Die Kupfer(II)-picolylthioketonate konnten durch die bisher beschriebenen Verfahren nicht gewonnen werden. Eine Darstellung gelang jedoch durch eine im experimentellen Anhang beschriebene Austauschreaktion.

Die Auswertung der magnetischen Messungen an Ni(II)-picolylthioketonaten und Kupfer(I)-picolylthioketonaten ergab den erwarteten Diamagnetismus.

Alle hergestellten Chelate sind farbig und in Chloroform, mit Ausnahme des Kupfer(I)-chelates, gut löslich. Sie lassen sich aus wäßrigen Suspensionen mit unpolaren, in Wasser nicht löslichen Lösungsmitteln (z.B. Chloroform) ausschütteln. Ob dies quantitativ verläuft und ob eine anschließende kolorimetrische Bestimmung möglich ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

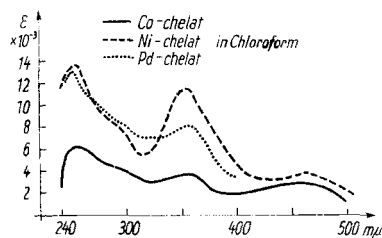


Abb. 2. Absorptionsspektren einiger Metallchelate von 2-Picolyl-phenylthioketon

Einige weitere Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Eine Übersicht über die Eigenschaften der dargestellten 2-Picolylthioketone und ihrer Metallchelate wird in den Tab. 2 und 3 gegeben.

Die erhaltenen Picolylthioketone wurden durch die Fällung ihrer Hexachlorantimonate weiter charakterisiert. Diese werden in gut kristallisierter Form erhalten, wenn man die konzentrierten methanolischen Lösungen der Komplexbildner in der Siedehitze mit einem Überschuß an in Methanol gelöster Hexachlorantimonsäure versetzt. Die ausgefällten Pikrate der Picolylthioketone zeigten demgegenüber nur mäßige Kristallisationstendenz.

Tabelle 2

Übersicht über die Eigenschaften der dargestellten 2-Picolylthioketone

Keton	Bezeichnung	Thermische Konstanten*)	Farbe Aggregatzustand
2-Picolyl-isopropylthioketon	A	Sdp.: 115—120°/0,6 mm Hexachlorantimonat: gelb Smp.: 182—184°	gelbbraunes, viskoses Öl
2-Picolyl-phenylthioketon	B	Smp.: 133—134° Hexachlorantimonat: orange Smp.: 244—246°	gelbbraune Kristalle (Alkohol)
2-Picolyl- α -naphthylthioketon	C	Smp.: 153—154° Hexachlorantimonat: rot Smp.: 230—232°	gelbe Kristalle (Alkohol)

*) Alle in der Arbeit angegebenen Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach BOËTIUS bestimmt.

Tabelle 3

Eigenschaften der Metallchelate von 2-Picolylthioketonen

Keton	Metall	Zusammensetzung des Chelates	Schmelzpunkt*) des Chelates	Farbe Kristalltracht
A	Ni(II)	NiA ₂	170°	olivgrüne Nadeln (Alkohol)
B	Ni(II)	NiB ₂	216—218°	rotbraune Kriställchen
B	Pd(II)	PdB ₂	278—279°	rote Nadelchen
B	Co(III)	CoB ₃	189—191°	schwarz, feinkristallin
C	Ni(II)	NiC ₂	263—265°	rotbraune Nadelchen (Aceton)
C	Cu(II)	CuC ₂	125—127°	braun, mikrokristallin
C	Cu(I)	CuC	langsame Zersetzung	gelb
C	Cd(II)	CdC ₂	201—203°	gelbe Kriställchen (Alkohol)
C	Zn(II)	ZnC ₂	155—157°	gelbe Kriställchen (Alkohol)
C	Pb(II)	PbC ₂	133—134°	gelbe Kristalle (Xylol)

*) Alle in der Arbeit angegebenen Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach BOËTIUS bestimmt.

Die Spektren des Nickel-, Palladium- und Kobaltchelates von 2-Picolyl-phenylthioketon in Chloroform (Abb. 2) sind durch zwei ausgeprägte Maxima im nahen UV-Bereich und ein Absorptionsmaximum im sichtbaren

Gebiet gekennzeichnet. Das Maximum bei 250 $m\mu$ ist dem Liganden zuzuordnen. Eine erwartete langwellige Verschiebung durch die kovalente Bindung konnte allerdings nicht beobachtet werden. Die Maxima bei 335 $m\mu$ mit hoher Intensität haben wahrscheinlich ihre Ursache in einem charge-transfer-Übergang. Das Absorptionsmaximum bei 460 $m\mu$ tritt auch bei dem entsprechenden 2-Picolylthioketon auf, allerdings mit höherer Extinktion ($\lambda = 448 m\mu$, $\epsilon = 7400$).

Experimentelle Durchführung

1. Darstellung der Komplexbildner

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Synthese der 2-Picolylthioketone erfolgte analog einer von BECKETT, KERRIDGE et al.³⁾ angegebenen Vorschrift für die Darstellung der 2-Picolylketone.

2,76 g Lithium werden mit einem Reibeisen in 250 ml Äther, der sich in einer breiten Schale befindet, geraspelt. Dann überführt man dieses Gemisch in einen trockenen Dreihalskolben, der mit einem Anschütz-Aufsatz, Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler (CaCl₂-Rohr), KPG-Rührer und Tropftrichter versehen ist. Nun wird ein schwacher Strom trockenes Schutzgas (Stickstoff oder Argon) über das Lithium geleitet und langsam 31,6 g trockenes Brombenzol (mit wenig Äther verdünnt) unter Rühren zu dem Lithium getropft. Nach 5–10 Minuten springt die Reaktion an (Äther beginnt zu sieden) und wird durch weiteres Zutropfen des Brombenzols in Gang gehalten. Nach beendeter Zugabe des Brombenzols wird noch eine halbe Stunde gerührt. Jetzt fügt man zu dem Reaktionsgemisch 0,2 Mol α -Picolin, frisch über BaO destilliert, unter kräftigem Rühren tropfenweise hinzu. Die Zugabe soll so erfolgen, daß der Äther nicht zum Sieden kommt. Hierbei färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach beendeter Zugabe wird noch eine halbe Stunde gerührt und 0,1 Mol Dithio- oder Thioncarbonsäureester, gelöst in 60 ml Äther bzw. in so viel, wie zum Lösen gebraucht wird, hinzutropft. Der Äther erwärmt sich dabei und die Lösung kommt zum Sieden. Ihre Farbe schlägt am Ende der Esterzugabe nach gelb um. Nach halbstündigem Weiterrühren wird das Gemisch durch Gießen auf 16 g NH₄Cl und 120 g Eis zersetzt. Die Mischung wird ausgeäthert bzw. vom ausgeschiedenen Rückstand getrennt und aufgearbeitet wie unter den speziellen Vorschriften angegeben.

2-Picolyl- α -naphthyl-thioketon

Aus 63 g (0,27 Mol) Dithio- α -naphthoesäuremethylester wurden 50 g Keton erhalten.

Smp.: 153–154°C.

Ausbeute: 50 g Rohprodukt (72% d. Th.).

Gelbe Kristalle.

Analyse:	ber.:	C 77,53%	gef.:	C 77,72%
		H 4,98%		H 5,42%

2-Picolyl-phenyl-thioketon

Aus 33,6 g (0,2 Mol) Dithiobenzoessäuremethylester wurden 6,4 g Keton erhalten.

Smp.: 133–134°C.

Ausbeute: 6,4 g (15% d. Th.).

Gelbbraune Kristalle.

Aus 46,0 g (0,3 Mol) Thionbenzoesäuremethylester wurden 10 g Keton erhalten.

Smp.: 133–134 °C.

Ausbeute: 10 g (18% d. Th.).

Gelbbraune Kristalle.

Analyse:	ber.:	C 73,25%	gef.:	C 73,62%
		H 5,21%		H 5,36%
		S 15,05%		S 15,17%

2-Picolyl-isopropyl-thioketon

Aus 35,4 g (0,3 Mol) Thionisobuttersäuremethylester wurden 24 g Keton erhalten.

Sdp.: 115–120 °C/0,6 mm.

Ausbeute: 24 g (45% d. Th.).

Gelbbraunes, viskoses Öl.

Analyse:	ber.:	C 67,00%	gef.:	C 69,08%
		H 7,31%		H 7,15%
		S 17,89%		S 17,12%

Darstellung des Thionisobuttersäuremethylesters

Dieser Ester wurde analog einer von M. RENSON und J. BIDAINE⁷⁾ angegebenen Vorschrift für die Darstellung anderer Thioncarbonsäureester hergestellt.

Aus 131 g Isobutyrylnitril wurden 117 g Thion-isobuttersäuremethylester gewonnen.

Sdp.: 119–121 °C.

Ausbeute: 117 g (53% d. Th. bezogen auf Nitril).

Gelbgrüne, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

2-Picolyl-methyl-thioketon

Dieses Keton wurde aus Thionessigsäuremethylester als gelbes, unangenehm riechendes Öl gewonnen.

Darstellung des 2-Picolyl-isopropyl-thioketons durch Austauschreaktion

25 g (0,154 Mol) 2-Picolyl-isopropyl-keton wurden mit 0,0154 Mol Morpholin gemischt und fünf Stunden lang ein kräftiger H₂S-Strom eingeleitet. Die Farbe veränderte sich hierbei nach schwach rot. Das Reaktionsgemisch wird nun an der Ölpumpe bei 0,6–0,7 mm fraktioniert destilliert. Der Vorlauf bei 75 °C besteht aus nichtumgesetztem 2-Picolylketon. Ab 100–120 °C geht das gewünschte Thioketon als rotes Öl über.

Ausbeute: 2,2 g (9% d. Th.).

⁷⁾ M. RENSON u. J. BIDAINE, Bull. Soc. chim. Belg. **70**, 519 (1961).

2. Darstellung der Chelate

Bis-(2-picolyl- α -naphthyl-thioketonato)-blei(II)

Zu der heißen methanolischen Lösung des Komplexbildners wird tropfenweise methanolische Bleiacetatlösung zugegeben. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der aus Xylol umkristallisiert werden kann.

Smp.: 133—134 °C.

Analyse: ber.: Pb 28,32% gef.: Pb 28,5%

Bis-(2-picolyl- α -naphthyl-thioketonato)-zin(II)

300 mg Komplexbildner werden in 200 ml Methanol gelöst, ein Gramm Natriumacetat zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man tropfenweise 105 mg Zinkacetat, in wenig Methanol gelöst; es fällt beim Erkalten ein gelber Niederschlag aus, der aus Äthanol umkristallisiert werden kann.

Smp.: 155—157 °C.

Analyse: ber.: Zn 11,08% gef.: Zn 10,7%

Bis-(2-picolyl- α -naphthyl-thioketonato)-cadmium(II)

Die Herstellung dieses Chelates erfolgte analog dem des Zinkchelates.

Smp.: 201—203 °C.

Analyse: ber.: Cd 17,65% gef.: Cd 17,4%

Bis-(2-picolyl- α -naphthyl-thioketonato)-nickel(II)

Zu der heißen methanolischen Lösung des Komplexbildners wird tropfenweise methanolische Nickelacetatlösung gegeben. Der ausgefallene rotbraune Niederschlag wird abgerrittet, getrocknet und aus einer Hülse in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton extrahiert. Das ausgefallene Nickelchelate wird vom Aceton getrennt und an der Luft getrocknet.

Smp.: 263—265 °C.

Analyse: ber.: Ni 10,06% gef.: Ni 9,8%

Bis-(2-picolyl- α -naphthyl-thioketonato)-kupfer(II)

500 mg Komplexbildner werden in heißem Xylol gelöst. Dazu kommen 500 mg ebenfalls in heißem Xylol gelöstes Kupferacetylacetonat. Dann wird so lange Xylol abdestilliert, bis kein Acetylaceton im Destillat durch die FeCl_3 -Reaktion mehr nachweisbar ist. Beim Abkühlen fällt ein brauner Niederschlag, der nach dem Trocknen in Chloroform gelöst und chromatographisch gereinigt wird. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt das Chelat als brauner Rückstand.

Smp.: 125—127 °C.

Analyse: ber.: Cu 10,81% gef.: Cu 10,8%

(2-picolyl- α -naphthyl-thioketonato)-kupfer(I)

750 mg Komplexbildner werden in 300 ml Methanol gelöst und erhitzt. Dazu wird reichlich schweflige Säure gegeben. 570 mg Kupferacetat H_2O , in wenig Methanol gelöst, werden unter Rühren zugegeben. Ist alles Kupferacetat hinzugegeben, so liegt eine klare

Lösung vor. Bei Zugabe von methanolischer Natriumacetatlösung fällt ein gelber Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wird. In einer Soxhlet-Apparatur wird er mit Aceton ausgezogen, bis dieses farblos abläuft. Der Rückstand in der Hülse wird nach dem Trocknen im Mörser verrieben und mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, abgesaugt, mit Methanol und Äther nachgespült und an der Luft getrocknet.

Smp.: unter Braunfärbung Zersetzung.

Analyse: ber.: Cu 19,51% gef.: Cu 19,8%

Tris-(2-picolyl-phenyl-thioketonato)-kobalt(III)

250 mg Komplexbildner und ein Gramm Natriumacetat werden in 200 ml heißem Methanol gelöst. Dazu gibt man tropfenweise 145 mg in Methanol gelöstes wasserfreies Kobaltacetat. Beim Abkühlen verfärbt sich die Lösung nach schwarz, und es fällt ein feinkristalliner, schwarzer Niederschlag aus, der abgefrittet und an der Luft getrocknet wird.

Smp.: 189–191 °C.

Analyse: ber.: Co 8,47% gef.: Co 8,5%

Bis-(2-picolyl-phenyl-thioketonato)-palladium(II)

250 mg Komplexbildner werden in 250 ml heißem Methanol gelöst. Dazu gibt man 190 mg in wenig salzsäure-haltigem Wasser gelöstes $K_2(PdCl_4)$. Die Lösung färbt sich tiefrot und beim Abkühlen fällt ein feinkristalliner roter Niederschlag.

Smp.: 278–279 °C.

Analyse: ber.: Pd 20,07% gef.: Pd 20,4%

Bis-(2-picolyl-phenyl-thioketonato)-nickel(II)

Zu dem in heißem Methanol gelösten Komplexbildner wird methanolische Nickelacetatlösung zutropft. Das ausgefallene Chelat wird abgefrittet und mit wenig Methanol ausgekocht. Nach dem Absaugen wird es an der Luft getrocknet.

Smp.: 216–218 °C.

Analyse: ber.: Ni 12,15% gef.: Ni 12,3%

Bis-(2-picolyl-isopropyl-thioketonato)-nickel(II)

Der Komplexbildner wird mit heißem Methanol verdünnt und dazu methanolische Nickelacetatlösung getropft. Beim Abkühlen fällt ein schöner, olivgrüner kristalliner Niederschlag. Dieser wird aus Äthanol umkristallisiert und an der Luft getrocknet.

Smp.: 170 °C.

Analyse: ber.: Ni 14,10% gef.: Ni 13,8%

3. Spektren

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren im UV- und im sichtbaren Bereich diente das registrierende Spektralphotometer für den ultravioletten, sichtbaren und nahen infraroten Bereich von GERHARD GEPPERT, Leipzig.

Für die Aufnahme der Spektren möchten wir den Herren Dr. BORS DORF und Dr. SCHOLZ vom Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität auch an dieser Stelle herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und für die stets gewährte Unterstützung.

Herrn R. MARTIN gilt Dank für die bewährte Bearbeitung der Mikroanalysen.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1964.