

IR-spektroskopische Untersuchungen an NH- und ND-Formazanen

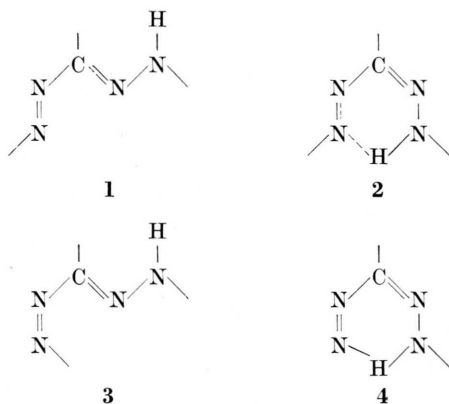
W. OTTING und F. A. NEUGEBAUER

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **23 b**, 1064—1071 [1968]; eingegangen am 20. Januar 1968)

The solid and solution IR spectra of the yellow formazans (**1**) show in most cases a strong $\nu(\text{NH})$ or $\nu(\text{ND})$ band. The $\nu(\text{NH})$ absorption of the red formazans (**2**) is so weak ($\epsilon \approx 1$ [liter mole⁻¹ cm⁻¹]), that it is only observed in solutions and with long path length. In the case of C-ethoxycarbonyl-*N,N'*-diphenylformazan opening of the intramolecular N—H...N hydrogen bridge by light gives rise to a new intramolecular N—H...O hydrogen bridge. The nuclear N—H resonance of the red formazans is shifted far to low field (14 p. p.m.).

Formazane, deren 1.2.4.5-Tetraaza-pentadien-(1.3)-Ketten in 4 stereoisomeren Formen auftreten, liegen im Festzustand entweder in der stabilen gelben *trans-anti*-Form **1** oder in der stabilen roten *trans-syn*-Form **2** vor. In Lösung sind unter Belichtung spektroskopisch die kurzlebige *cis-anti*-Form **3** nachgewiesen und die kurzlebige rote *cis-syn*-Form **4** wahrscheinlich gemacht worden¹.



Die NH-Valenzschwingung ($\nu(\text{NH})$) der gelben Form **1** ist bei 3300/cm bis 3500/cm zu erwarten. Durch Ausbildung *intermolekularer* Wasserstoffbrücken, z. B. im Festzustand, kann sie um etwa 100/cm zu niedrigeren Frequenzen verschoben sein. Übereinstimmend damit wird die $\nu(\text{NH})$ -Bande des gelben *N,N'*-Diphenylformazans² in Lösung bei 3338/cm, im Festzustand bei 3225 und 3187/cm und die $\nu(\text{NH})$ der gelben Form des Triphenylformazans³ in Lösung bei 3300/cm gefunden.

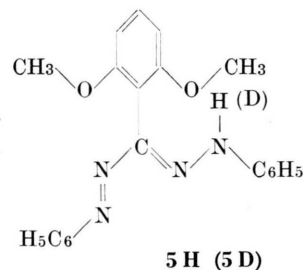
Die $\nu(\text{NH})$ -Bande der stabilen roten Form **2** mit der *intramolekularen* Wasserstoffbrücke ist aus Ana-

logien im Bereich von 3500 bis 3000/cm zu suchen. In den IR-Spektren der roten Formazane wird diese $\nu(\text{NH})$ -Bande entweder nicht beobachtet^{2,3} oder einer Bande im Bereich der aromatischen CH-Valenzschwingung bei 3030/cm zugeordnet⁴.

Um diese Zuordnung zu prüfen und um die infrarot-spektroskopischen Eigenschaften der gelben Form **1** und der roten Form **2** mit Deuteriumbrücken zu untersuchen, haben wir bei ausgewählten Formazanen den aciden NH-Wasserstoff durch Deuterium ausgetauscht.

Formazane im Festzustand

Das *N,N'*-Diphenyl-C-(2.6-dimethoxy-phenyl)-formazan **5** liegt im Festzustand und in Lösung in der gelben Form **1** vor. Das IR-Spektrum der Festsubstanz von **5 H** (Abb. 1) zeigt eine sehr scharfe und starke $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3285/cm, die im IR-Spektrum von **5 D** (Abb. 2) als weniger starke aber ebenfalls scharfe $\nu(\text{ND})$ -Bande bei 2450/cm erscheint. Zusätzlich treten bei **5 D** eine starke Bande bei 1354/cm und eine schwache Bande bei 820/cm auf. Alle anderen Banden der beiden IR-Spektren sind bis auf 10/cm lagekonstant und in ihren relativen Intensitäten nur geringfügig verändert.

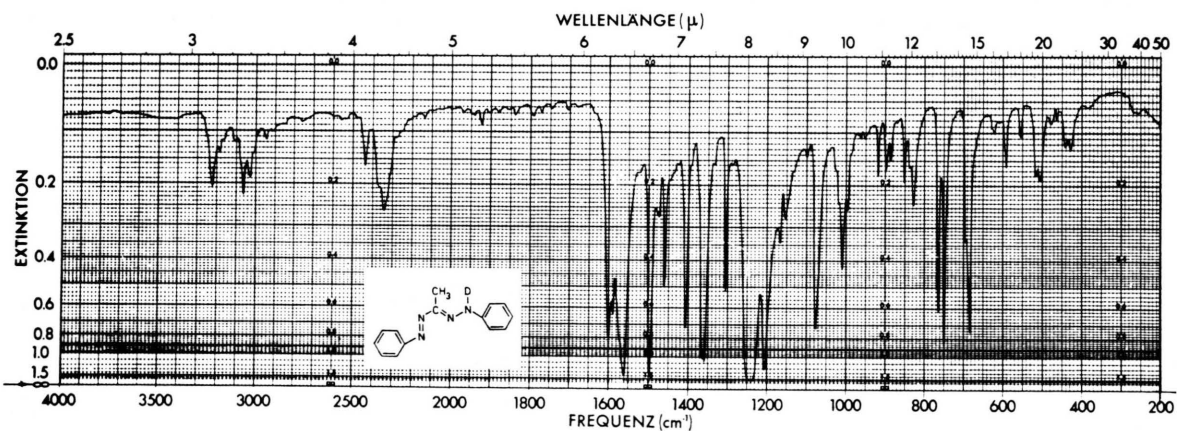
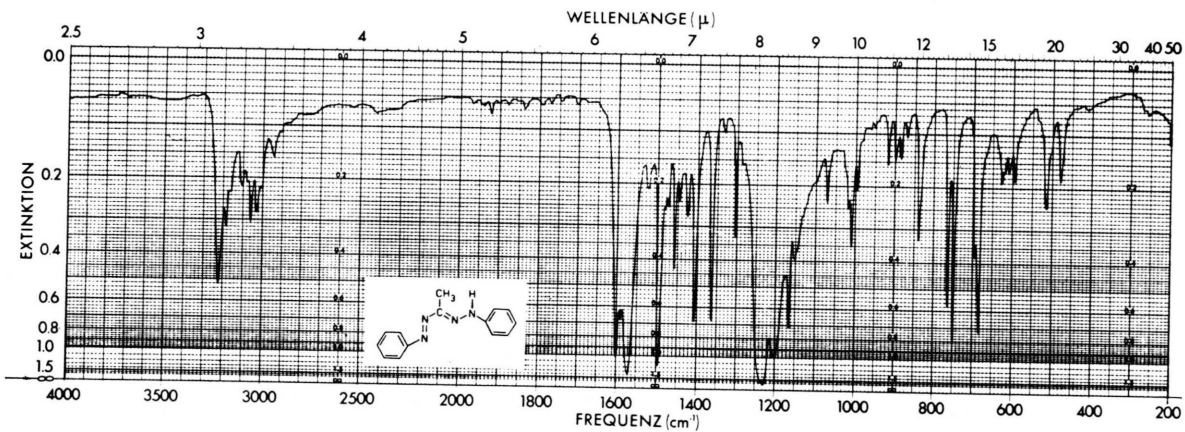
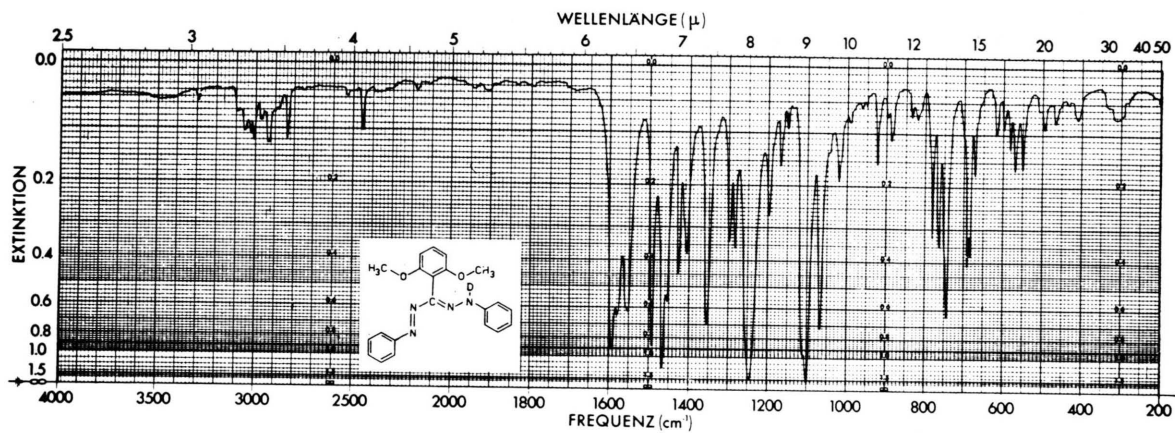
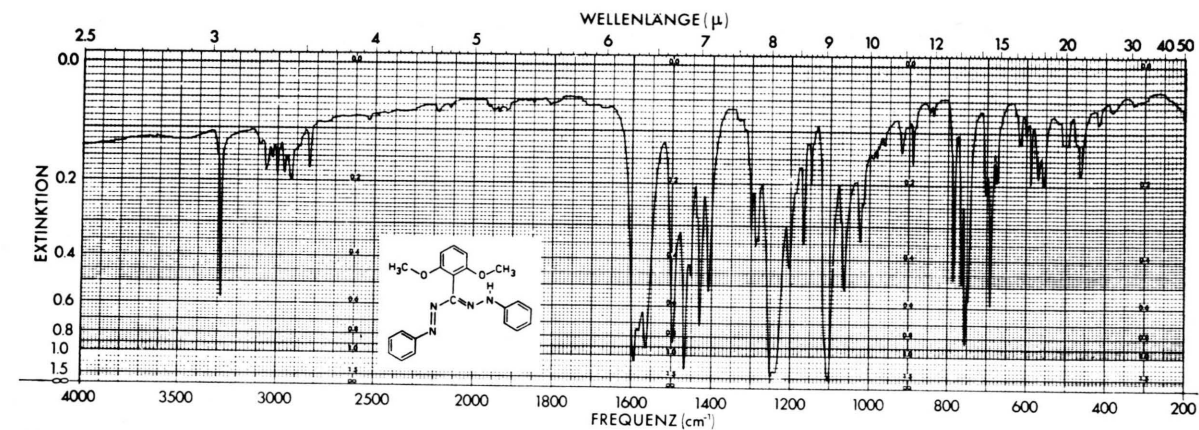


¹ R. KUHN u. H. M. WEITZ, Chem. Ber. **86**, 1199 [1953]; I. HAUSSER, D. JERHEL u. R. KUHN, Chem. Ber. **82**, 515 [1949].

² A. FOFFANI, C. PECILE u. S. GHERSETTI, Tetrahedron Letters [London] **11**, 16 [1959]; Proc. int. Meeting Mol. Spectr., 4th, Bologna, **2**, 769 [1959] (Publ. 1962) (C. A. **59**, 4679d [1963]).

³ D. SCHULTE-FROHLINDE, R. KUHN, W. MÜNZING u. W. OTTING, Liebigs Ann. Chem. **622**, 43 [1959].

⁴ a: C. SCHIELE u. G. ARNOLD, Tetrahedron Letters [London] **34**, 4103 [1966]; b: C. SCHIELE, Z. Naturforschg. **21 b**, 290 [1966]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 308 [1965].

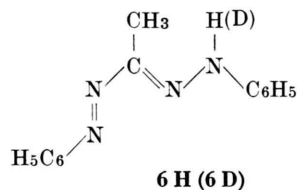


Abn. 1–4. IR-Spektren von
 1. *N,N'*-Diphenyl-*C*-(2,6-dimethoxy-phenyl)-formazan [5 H].

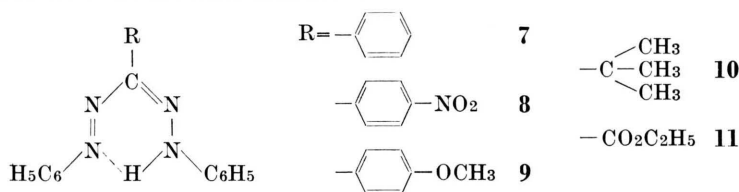
2. *N*-Deutero-*N,N'*-diphenyl-*C*-(2,6-dimethoxy-phenyl)-formazan [5 D].
3. *C*-Methyl-*N,N'*-diphenyl-formazan [6 H].
4. *N*-Deutero-*C*-methyl-*N,N'*-diphenyl-formazan [6 D].

Das im Festzustand in der gelben Form **1** vorliegende *N,N'*-Diphenyl-C-methyl-formazan **6** besitzt *intermolekulare* Wasserstoffbrücken. Die $\nu(\text{NH})$ -Bande im IR-Spektrum von **6H** (Abb. 3) erscheint als starke Bande bei 3220/cm, begleitet von 2 schwächeren bei 3182 und 3160/cm. Dementsprechend erhält man im IR-Spektrum von **6D** (Abb. 4) $\nu(\text{ND})$ -Banden bei 2435, 2365 und 2340/cm und wie bei **5D** zusätzliche Banden bei 1358, 852 und 555/cm. Alle übrigen Banden der IR-Spektren sind wieder bis auf 10/cm lagekonstant. Die relativen Intensitäten

zeigen etwas größere Abweichungen verglichen mit **5**.



Die Formazane **7**, **8**, **9**, **10** und **11** liegen im Festzustand und in unbelichteter Lösung in der roten Form **2** vor.



Beim Vergleich der IR-Spektren dieser NH- bzw. ND-Formazane (Abbn. 5 – 8) lassen sich im normalen Bereich der $\nu(\text{NH})$ - bzw. $\nu(\text{ND})$ -Banden keine Absorptionen auffinden, die der $\nu(\text{NH})$ bzw. der $\nu(\text{ND})$ zugeordnet werden könnten. Die NH- und ND-IR-Spektren sind bis etwa 1600/cm völlig identisch. Die der $\nu(\text{NH})$ zugeordnete Bande⁴ im Bereich von 3030/cm ist als aromatische CH-Valenzschwingung zu deuten.

Typische Unterschiede treten im längerwelligen Teil der Spektren auf, die in der Tab. 1 zusammengefaßt sind. Die sehr starke Bandengruppe der NH-Formazane um 1500/cm wird bei den ND-Formazanen längerwellig gefunden (vgl. Abbn. 5, 6). Bei manchen Vertretern, z. B. **11** (Abbn. 7, 8) erkennt man diese Verschiebung allerdings nur am Intensitätswechsel: Die relative Intensität der längerwelligen Bande ist bei den ND-Formazanen größer als die der kürzerwelligen. Im Bereich 1400 – 1000/cm erscheint bei nahezu allen ND-Formazanen eine neue starke Bande um 1370/cm. Die starken Banden um 1230/cm der NH-Formazane treten bei den ND-Verbindungen nur noch relativ schwach auf. Bei diesen Banden dürfte es sich um die $\nu(\text{CN})$ handeln, die in den Wasserstoff-Verbindungen durch Kopplung mit der NH-Deformationsschwingung langwellig verschoben auftritt⁵. Im Bereich unter 1000/cm sind mehrere schwache Banden der NH-Formazane bei den deuterierten Vertretern langwel-

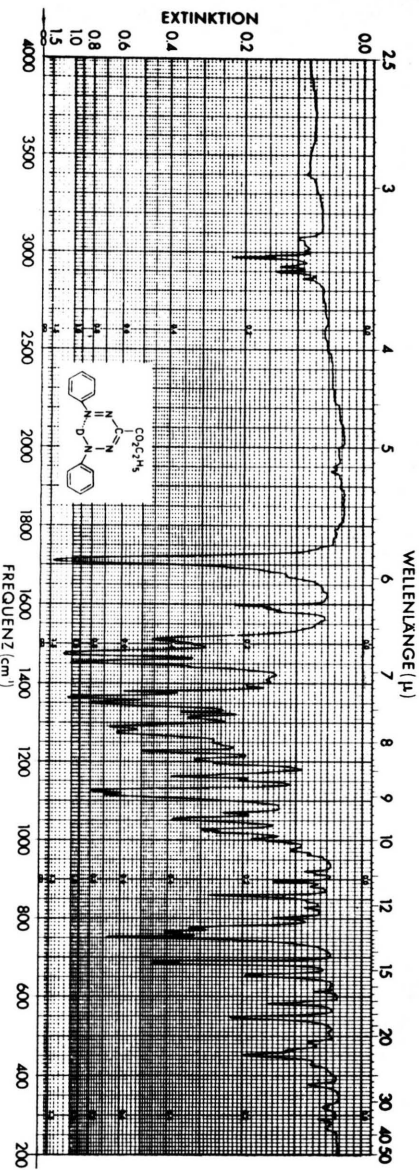
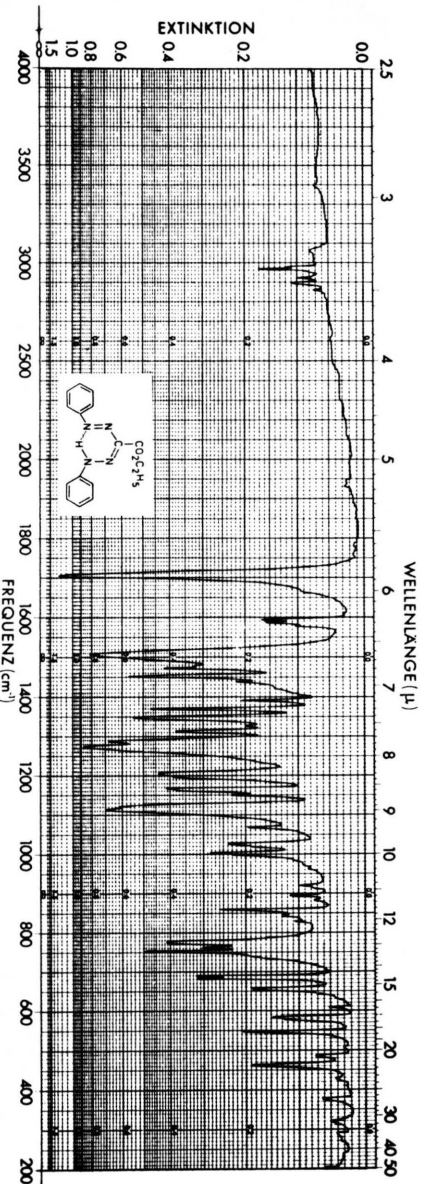
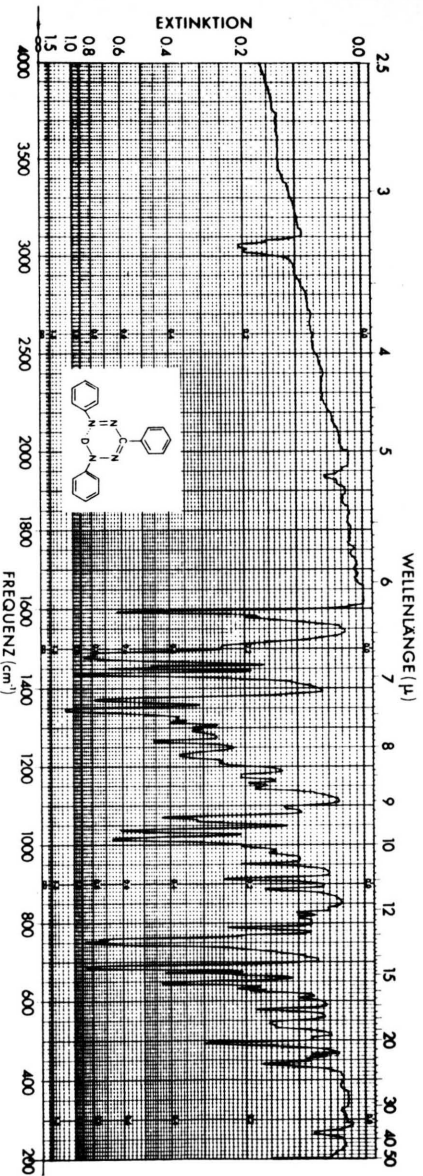
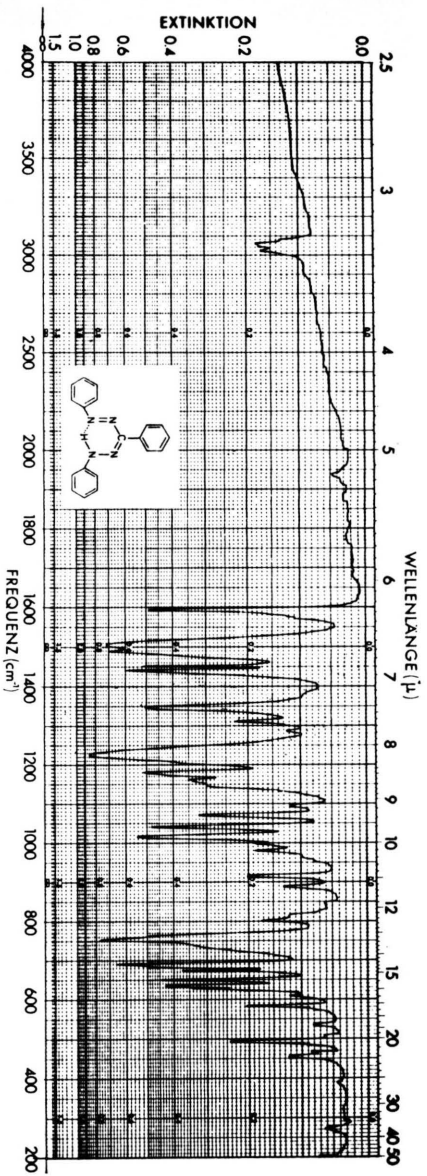
lig verschoben. Einige Banden werden nur bei den ND-Formazanen beobachtet. Umgekehrt lassen sich manche Banden nicht eindeutig nur den NH-Formazanen zuordnen, da der Deuterierungsgrad der ND-Formazane bei 80 – 90% liegt.

Formazane in Lösung

Um das auffallende Fehlen der $\nu(\text{NH})$ -Banden bei den roten Formazanen näher zu untersuchen, wurden IR-Spektren von CCl_4 -Lösungen dieser Formazane in so großer Schichtdicke aufgenommen, daß die Ober- und Kombinations-Schwingungen im Bereich von 2800 – 1600/cm als mittelstarke bzw. starke Banden auftraten.


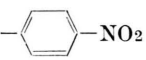
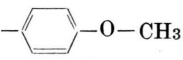
Die IR-Spektren der roten NH- und ND-Formazane zeigen nun im Bereich von 4000 – 2000/cm auffallende Unterschiede, während sie im Bereich der „Benzolfinger“ von 2000 – 1600/cm einander gleichen. Das kommt am deutlichsten zum Ausdruck, wenn man die Lösungen der NH-Form mit denen der ND-Form bei der Aufnahme kompensiert. Bei **7** beobachtet man eine scharfe Bande bei 3320/cm mit einer molaren Extinktion von $\epsilon = 1,7$, die der $\nu(\text{NH})$ zugeordnet werden kann. Um 3200 – 2800/cm erscheint ein breites, sehr flaches Maximum, bei 2445/cm eine Bande, die zur Oberschwingung der $\nu(\text{CN})$ bei 1230/cm gehören dürfte. Die entsprechenden Banden für $\nu(\text{ND})$ und $2\nu(\text{CN})$ der deuterierten Verbindung werden von den stärkeren Ober- und Kombinations-Schwingungen in diesem Bereich überlagert (Abbn. 9 und 10).

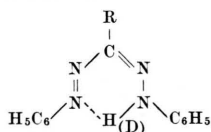
⁵ D. HADŽI U. M. ŠKRBLJAK, J. chem. Soc. [London] **158**, 843 [1957].



Abbn. 5–8. IR-Spektren von
 5. *N,N'*-*C*-1-Triphenyl-formazan [7H].
 6. *N,N'*-Deutero-*N,N'*-*C*-1-triphenyl-formazan [7D].

7. *N,N'*-Diphenyl-*C*-äthoxycarbonyl-formazan [11H].
 8. *N,N'*-Deutero-*N,N'*-diphenyl-*C*-äthoxycarbonyl-formazan [11D].

Nr.	R	Starke Bandengruppe um 1500/cm		Banden von 1400–1000/cm		Banden unter 1000/cm	
		H	D	H	D	H	D
7		1504 (s)	—	—	1371 (s)	802 (w)	788 (w)
		1489 (s)	1489 (s)	—	1265 (m)	—	544 (w)
		—	1479 (s)	1225 (ss)	[1229 (m–w)]	—	—
8		1498 (s)	—	—	1371 (m)	979 (w)	952 (w)
		1481 (s)	1483 (s)	1200 (w)	1212 (w)	802 (w)	825 (w)
		—	1476 (s)	1240 (s)	[1240 (w)]	—	785 (w)
9		—	—	—	1062 (m)	—	760 (w)
		1491 (s)	1490 (m, sh)	—	1370 (s)	981 (w)	952 (w)
		1478 (m, sh)	1479 (s)	—	1269 (m)	—	795 (w)
10	—C(CH ₃) ₃	—	—	1221 (s)	[1220 (w, sh)]	731 (m)	—
		—	—	—	—	713 (m)	—
		—	—	—	—	471 (w)	460 (w)
10	—C(CH ₃) ₃	1512 (s)	1508 (m, sh)	1352 (w, sh)	1356 (m)	720 (s, br)	[720 (w)]
		1498 (s)	1498 (m, sh)	1340 (s)	1331 (s)	—	—
		1485 (m, sh)	1488 (s)	1308 (w)	1314 (m)	—	693 (s)
10	—C(CH ₃) ₃	—	1480 (s, sh)	1298 (vw)	1298 (m)	—	520 (w)
		1473 (w, sh)	1470 (m, sh)	1241 (m)	1238 (w)	410 (w)	397 (w)
		—	—	1221 (m)	1219 (w)	—	—
10	—C(CH ₃) ₃	—	—	1202 (s)	1201 (w)	—	—
		—	—	1100 (w, sh)	1109 (m)	—	—
		—	—	1080 (ss)	1079 (m)	—	—
10	—C(CH ₃) ₃	—	—	—	1039 (m)	—	—
		1510 (s)	1510 (m)	1372 (m)	1380 (m)	—	801 (w)
		1477 (m)	1474 (s)	—	1363 (s)	462 (m)	452 (m)
11	—CO—O—C ₂ H ₅	—	—	1277 (s)	1277 (m)	—	—
		—	—	—	1228 (m)	—	—
		—	—	—	1053 (m)	—	—
11	—CO—O—C ₂ H ₅ in Benzol	—	—	1369 (m)	1372 (m, sh)	—	—
		—	—	—	1362 (s)	—	—
		—	—	—	1242 (w)	—	—
11	—CO—O—C ₂ H ₅ in Benzol	—	—	—	1220 (w)	—	—
		—	—	—	—	—	—

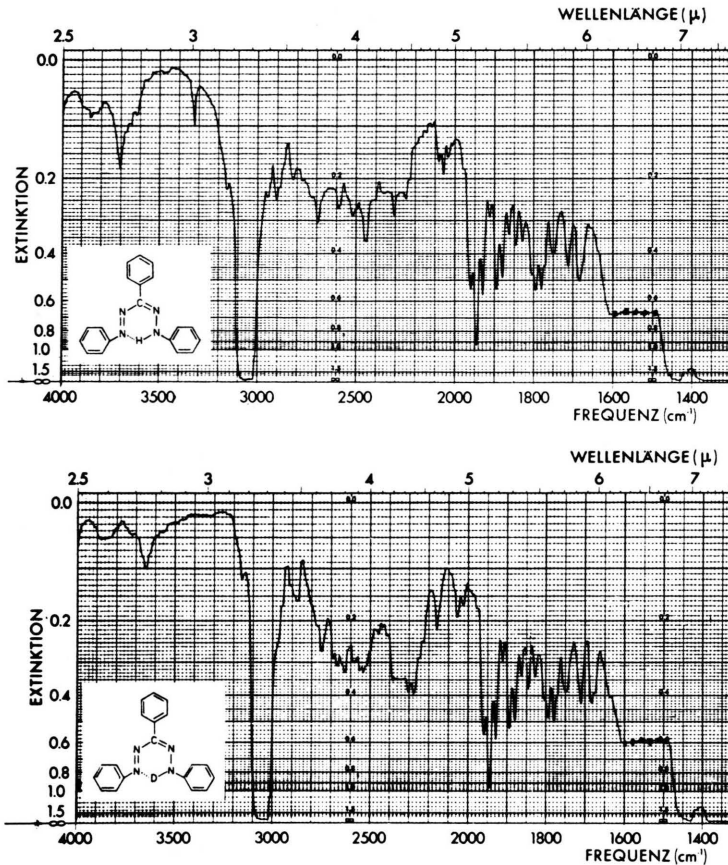


Tab. 1. Charakteristische Unterschiede zwischen den roten (2) NH- und ND-Formazanen 7, 8, 9, 10 und 11 im Festzustand. Intensitätsangaben: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, br = breit, sh = Schulter. In [] gesetzte Angaben bei den ND-Formazanen können Banden von beigemengten NH-Formazanen sein.

9 H zeigt in CCl₄-Lösung eine sehr schwache Bande bei 3320/cm mit einer molaren Extinktion von 1,2. Bei **11 H** beobachtet man eine sehr schwache verbreiterte Bande bei 3220/cm. Diese Banden fehlen in den Spektren der deuterierten Verbindungen **9 D** bzw. **11 D** und können der $\nu(\text{NH})$ zugeordnet werden.

Im Gegensatz zu diesen überaus schwachen $\nu(\text{NH})$ -Banden der roten Formazane zeigt das gelbe Formazan **5 H** in CCl₄ eine mittelstarke und scharfe $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3315/cm mit einer molaren Extinktion von $\epsilon = 65$. Beim deuterierten Produkt findet man die $\nu(\text{ND})$ ebenfalls als mittelstarke Bande bei 2465/cm. Die Werte liegen 30/cm bzw. 15/cm höher als die bei ungelöstem **5** gefundenen Frequenzen. Während die $\nu(\text{NH})$ -Bande dieser Sub-

stanz in CCl₄-Lösung mit etwa gleicher Intensität erscheint wie die $\nu(\text{CH})$ -Banden zwischen 3100 und 2800/cm, ist ihre relative Intensität im Preßlingspektrum etwa 6-mal so groß. Diese starke Intensitätszunahme ist auf die Assoziation durch *intermolekulare* Wasserstoffbrücken im Kristallgitter zurückzuführen. Die *intramolekulare* Wasserstoffbrücke der roten Formazane (2) liegt in Festsubstanz und in Lösung sehr wahrscheinlich in derselben Form vor, so daß bei diesen Formazanen ein so starker Intensitätswechsel wie bei den gelben Formazanen nicht zu erwarten ist. Da man wegen der Lichtstreuung die Schichtdicke oder Konzentration bei Preßlingen nicht beliebig erhöhen kann, ist es verständlich, daß bei Preßlingsspektren die $\nu(\text{NH})$ -Bande der roten Formazane nicht beobachtet wird.



Abbn. 9–10

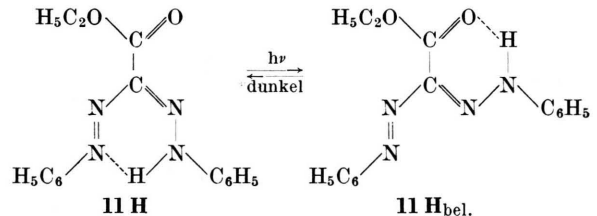
9. IR-Spektrum einer Triphenyl-formazanlösung in CCl_4 (33,3 mg/ml, Schichtdicke 4,4 mm).

10. IR-Spektrum einer deuterierten Triphenyl-formazanlösung in CCl_4 (33,3 ml/ml, Schichtdicke 4,4 mm).

Umwandlung durch Belichtung

Eine Reihe von roten (2) Formazanen läßt sich in Lösung durch Belichten über 4 und 3 in die gelbe Form 1 überführen¹. Die Benzollösungen dieser gelben Formazane zeigen im IR-Spektrum neue scharfe und starke $\nu(\text{NH})$ - bzw. $\nu(\text{ND})$ -Banden, die beim gelben Triphenylformazan (**7 H_{bel.}**) bei 3315/cm und beim deuterierten gelben Triphenylformazan (**7 D_{bel.}**) bei 2465/cm beobachtet werden. Diese Banden entsprechen der $\nu(\text{NH})$ - bzw. der $\nu(\text{ND})$ -Absorption des nur in der gelben Form (1) vorliegenden Formazans 5. Auch das rote C-Äthoxy-carbonyl-formazan **11 H** läßt sich durch Belichten in die gelbe Form 1 überführen. Dabei wird eine *neue intramolekulare* Wasserstoffbrücke zum Carbonylsauerstoff ausgebildet.

Das IR-Spektrum von **11 H_{bel.}** in Benzol (Abb. 11) zeigt bei 3225/cm und 3175/cm verbreiterte



$\nu(\text{NH})$ -Absorptionen, gleichzeitig wird die $\nu(\text{C}=\text{O})$ von 1725/cm längerwellig nach 1675/cm verschoben. Dasselbe beobachtet man bei dem deuterierten C-Äthoxy-carbonyl-formazan **11 D_{bel.}**: eine verbreiterte $\nu(\text{ND})$ bei 2365/cm und eine von 1725/cm nach 1670/cm verschobene $\nu(\text{C}=\text{O})$. Darüber hinaus treten natürlich auch in anderen Teilen der Spektren deutliche Unterschiede zwischen den belichteten und unbelichteten Lösungen von **11** auf. Im Dunkeln lagern sich die durch Belichtung gebildeten gelben Formazane wieder in die roten Forma-

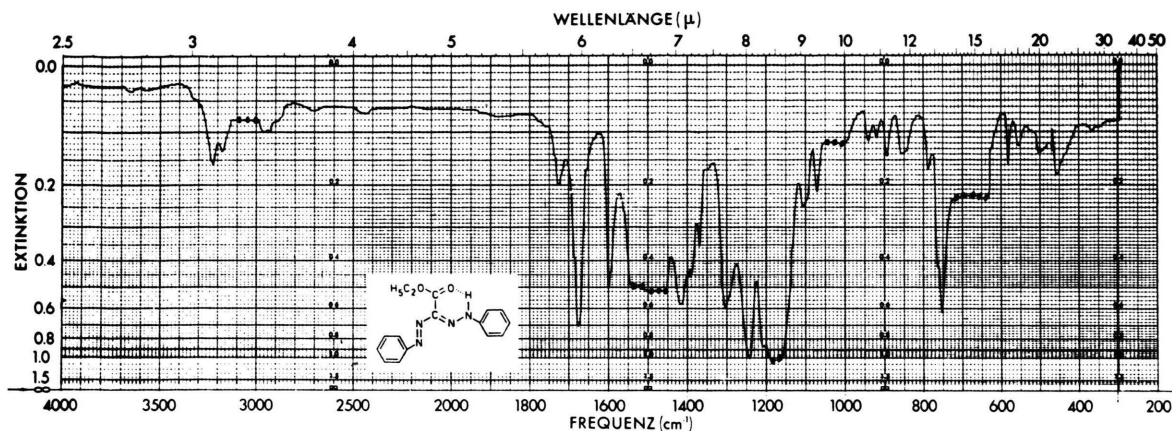


Abb. 11. IR-Spektrum einer belichteten Lösung von *N,N'*-Diphenyl-*C*-äthoxycarbonyl-formazan in Benzol [II $H_{bel.}$] (Schichtdicke = 0,48 mm).

zane um. Das ursprüngliche Spektrum der unbelichteten Substanz wird z. B. bei 7 $H_{bel.}$ innerhalb von 10 Min. zurückerhalten. Dabei werden für die gelben ND-Formazane (7 $D_{bel.}$, II $D_{bel.}$) längere Halbwertszeiten als für die gelben NH-Formazane beobachtet.

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren aller untersuchten in $(CD_3)_2SO$ gelösten Formazane, mit Ausnahme des zu schwer löslichen 8, ergeben erheblich zu niederen Feldstärken verschobene, scharfe NH-Protonensignale. Die NH-Protonenresonanz der in der gelben Form 1 vorliegenden Formazane 5 und 6 liegt bei 10 p.p.m., die der roten Formazane bei 14 p.p.m. bezogen auf Tetramethylsilan.

Nr.	R	p.p.m.
5	2,6-Dimethoxy-phenyl	9,68
6	Methyl	10,22
7	Phenyl	14,54
9	4-Methoxy-phenyl	14,00
10	tert.-Butyl	13,69
11	Äthoxycarbonyl	14,67

Tab. 2. NH-Protonenresonanz der Formazane 5–11.

Die starke Verschiebung der NH-Resonanz der roten Formazane 7–11 ist Ausdruck der sehr starken *intramolekularen* Wasserstoffbrücke dieser Formazane. Bei unsymmetrischer Substitution der *N*-Phenylreste von roten Formazanen, z. B. *N,C*-Diphenyl-*N'*-(4-methoxy-phenyl)-formazan oder *N*-Phenyl-*N',C*-bis(4-methoxy-phenyl)-formazan haben wir auch bei $-80^\circ C$ nur ein scharfes NH-Signal beobachtet.

Experimentelles

Deuterierung der Formazane

200 mg Formazan wurden in trockenem Dimethylsulfoxid in der Wärme gelöst und durch Zusatz von D_2O langsam gefällt und abgesaugt. Diese Austauschoperation wurde 3-mal wiederholt.

N-Deutero-*N,N'*-diphenyl-*C*-(2,6-dimethoxy-phenyl)-formazan, Zersp. $165-166^\circ$

$C_{21}H_{19}DN_4O_2$ (361,4)

Ber. C 69,79 H+D 5,86 N 15,50 D⁶ 100,
Gef. C 69,90 H+D 6,21 N 15,32 D 88.

N-Deutero-*C*-methyl-*N,N'*-diphenyl-formazan, Zersp. $118-120^\circ$

$C_{14}H_{13}DN_4$ (239,3)

Ber. C 70,27 H+D 6,32 N 23,41 D 100,
Gef. C 70,02 H+D 6,16 N 23,31 D 71.

N-Deutero-*N,N',C*-triphenyl-formazan, Zersp. $172-173^\circ$

$C_{19}H_{15}DN_4$ (301,4)

Ber. C 75,72 H+D 5,69 N 18,59 D 100,
Gef. C 75,80 H+D 5,70 N 18,47 D 92.

N-Deutero-*N,N'*-diphenyl-*C*-(4-nitro-phenyl)-formazan, Zersp. $220-221^\circ$

$C_{19}H_{14}DN_5O_2$ (346,4)

Ber. C 65,89 H+D 4,66 N 20,22 D 100,
Gef. C 65,80 H+D 4,61 N 20,44 D 91.

N-Deutero-*N,N'*-diphenyl-*C*-(4-methoxy-phenyl)-formazan, Zersp. $154-155^\circ$

$C_{20}H_{17}DN_4O$ (331,4)

Ber. C 72,49 H+D 5,78 N 16,91 D 100,
Gef. C 72,32 H+D 5,90 N 17,24 D 82.

⁶ D = Deuterierungsgrad in %.

N-Deutero-C-tert.-butyl-N,N'-diphenyl-formazan,
Zersp. 66–67°

$C_{17}H_{19}DN_4$ (281,4)
Ber. C 72,57 H+D 7,52 N 19,91 D 100,
Gef. C 72,62 H+D 7,37 N 20,17 D 97.

N-Deutero-N,N'-diphenyl-C-carbäthoxy-formazan,
Zersp. 108–109°

$C_{16}H_{15}DN_4O_2$ (297,3)
Ber. C 64,63 H+D 5,76 N 18,84 D 100,
Gef. C 64,91 H+D 5,87 N 18,53 D 92.

N,N'-Diphenyl-C-(2.6-dimethoxy-phenyl)-formazan

12 g 2.6-Dimethoxybenzaldehyd + 7,8 g Phenylhydrazin in 50 cm³ Methanol wurden aufgeköcht, abgekühlt, 300 cm³ DMF + 100 cm³ Pyridin zugegeben. und bei 0° unter Rühren 11 g krist. Benzoldiazoniumchlorid portionsweise zugesetzt. Eine Stde. später fällten wir das Reaktionsprodukt mit Wasser, dekantierten die wäßrige Lösung ab und nahmen das Produkt in Benzol auf. Die Benzollösung wurde 3-mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. eingengt und über Al₂O₃ (Brockmann, durch Stehenlassen an der Luft inaktiviert) chromatographiert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 11,6 g (32%) orangegelbe Stäbchen, Zersp. 159–160°.

$C_{21}H_{20}N_4O_2$ (360,4)
Ber. C 69,98 H 5,59 N 15,55,
Gef. C 69,65 H 5,52 N 15,62.

Absorptionsmaxima in Dioxan, $m\mu(\epsilon)$: 401 (33 400),
278 sh (13 700), 252 (20 600).

Deuteriumbestimmungen

a) Durch Vergleich der Intensität des noch vorhandenen NH-Protonenresonanz-Signals mit den Intensitäten der anderen Protonenresonanz-Signale in den NMR-Spektren.

b) Die Substanzen wurden ohne PbO₂ im Rohr verbrannt und das entstehende Wasser durch Ausfrieren gesammelt. Das H/D-Verhältnis des Wassers wurde IR-spektroskopisch (CaF₂-Küvetten) bestimmt.

Belichtungsversuche

Die roten Formazane **7** und **11** wurden in Tetrachlorkohlenstoff oder in Benzol in einer KBr-Küvette mit einer Projektionslampe belichtet und das IR-Spektrum wegen der Rückumlagerung in die rote Form nur in kleinen Stücken registriert. Die Halbwertszeit der gelben Form war nicht nur von der Art der Substanz, sondern auch von der Innenfläche und Art der Küvetten abhängig.

Aufnahmegерäte

Die IR-Spektren wurden mit dem Gittergerät Perkin-Elmer Modell 621, die NMR-Spektren mit einem 100-MHz-Spektrometer HA-100 von Varian aufgenommen.

Herrn Prof. Dr. RICHARD KUHN danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dr. J. C. JOCHIMS für die Aufnahme der NMR-Spektren.