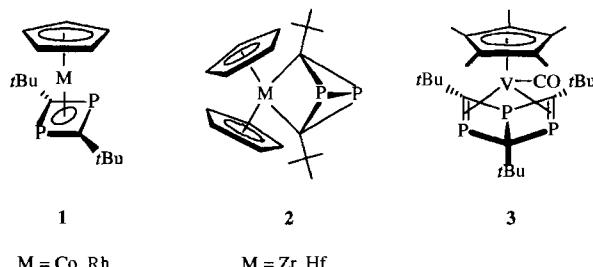


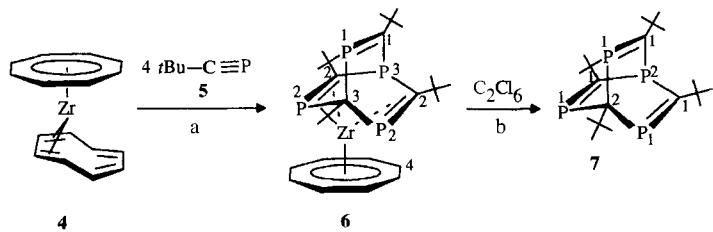
1,3,5,7-Tetraphosphabarrenen, ein neues cyclisches Tetramer der Phosphaalkine**

Paul Binger*, Gerald Glaser, Barbara Gabor und
Richard Mynott

Die Chemie der Phosphaalkine ($\text{RC}\equiv\text{P}$) hat wesentliche Impulse durch die Verwendung von Übergangsmetalltemplaten in Cyclooligomerisierungen erhalten^[1]. Wichtige Stationen auf diesem sich noch immer stürmisch entwickelnden Gebiet ist die Cyclodimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen **5** zu den η^4 -1,3-Diphosphacylobutadienkomplexen von Cobalt^[2] und Rhodium, **1**^[3], die unerwartete Bildung der tricyclischen Zirconium- und Hafniumkomplexe **2** aus **5**^[4] sowie die Cyclotrimerisierung von **5** zum 1,3,5-Triphospha-Dewar-Benzolkomplex **3** mit Vanadium als Zentralatom^[5].



Von diesen Metallkomplexen mit heterocyclischen Liganden haben sich bisher nur die Zirconium- und Hafniumverbindungen **2** als ergiebige Quellen zur Synthese neuartiger Phosphahterrocyclen erwiesen^[4b, 6], wobei besonders die Synthese des symmetrischen Tetraphosphacubans aus **2** bemerkenswert ist^[7]. Wir berichten hier erstmals über die erfolgreiche Cyclotetramerisierung des Phosphaalkins **5** am Bis(cyclooctatetraen)-Zirconiumkomplex **4** zum η^4 -1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen-Zirconiumkomplex **6**, aus dem mit Hilfe von Hexachlorethan das 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelenderivat **7** als neues, cyclisches Tetramer des Phosphaalkins **5** freigesetzt werden kann (Schemma 1).



Schema 1. a: Toluol, 2 d, 70 °C, –cot; b: Pentan, 12 h, –78 → 20 °C, –C₂Cl₄, –[(cot)ZrCl₂].

Der Zirconiumkomplex **6** wird nach längerem Erhitzen von **4**^[8] und *tert*-Butylphosphaacetylen **5** im Überschuß auf 70 °C in 81 % Ausbeute erhalten. Er fällt als dunkelgrüner, mikrokristal-

liner Feststoff an. Das Züchten geeigneter Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse steht noch aus, jedoch kann die Struktur von **6** durch spektroskopische Methoden (Massenspektrometrie, ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie) zweifelsfrei ermittelt werden.

Das Massenspektrum von **6** zeigt das Molekülion bei m/z 594 an; als Basision wird ein Peak bei m/z 400, ein Tetramer von **5**, gefunden (Tabelle 1). Dies ist als erster Hinweis zu werten, daß

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **6** und **7** [a, b].

¹H-NMR [c]: $\delta = 1.08$ (s, 18 H, *tBu* an C-2), 1.23 (s, 9 H, *tBu* an C-3) 1.29 (s, 9 H, *tBu* an C-1), 6.89 (s, 8 H, cot); ¹³C-NMR: $\delta = 37.72$ ($J_{(C_1, P_1)} = 84.0$, $J_{(C_1, P_2)} = 69.6$, $J_{(C_1, P_3)} = 2.6$ Hz, C-3), 37.70 ($J_{(C_1, P_1)} = 21.0$, $J_{(C_1, P_2)} = 12.4$, $J_{(C_1, P_3)} = 2.8$ Hz, $C(CH_3)_3$ an C-3), 31.3 ($J_{(C_1, H)} = 125$, $J_{(C_1, P_1)} = 12.0$, $J_{(C_1, P_2)} = 6.9$ Hz, $C(CH_3)_3$ an C-3), 76.7 (X-Teil eines ABMX-Spinsystems [d]; $J_{(P_1, A, C)} = 97.0$, $J(P_1B, C) = 3.7$, $J_{(C_1, P_2)} = 42.8$ Hz, C-2), 38.0 ($J_{(C_1, P_2A)} + J_{(C_1, P_2B)} = 22.4$, $J_{(C_1, P_3)} = 14.3$ Hz, $C(CH_3)_3$ an C-2), 35.9 ($J_{(C_1, H)} = 125$, $J_{(C_1, P_2A)} + J_{(C_1, P_2B)} = 10.0$, $J_{(C_1, P_3)} = 10.1$ Hz, $C(CH_3)_3$ an C-2), 219.8 ($J_{(C_1, P_1)} = 97.6$, $J_{(C_1, P_2)} = 5.6$, $J_{(C_1, P_3)} = 58.6$ Hz, C-1), 43.6 ($J_{(C_1, P_1)} = 25.2$, $J_{(C_1, P_3)} = 22.7$ Hz, $C(CH_3)_3$ an C-1), 35.7 ($J_{(C_1, H)} = 125$, $J_{(C_1, P_1)} = 14.8$, $J_{(C_1, P_3)} = 9.1$ Hz, $C(CH_3)_3$ an C-1), 97.2 ($J_{(C_1, H)} = 168$ Hz, C-4); ³¹P-NMR: $\delta = 285.3$ ($J_{(P_1, P_2)} = 8.8$, $J_{(P_1, P_3)} = 7.8$ Hz, P-1), -113.4 ($J_{(P_1, P_2)} = 8.8$, $J_{(P_2, P_3)} = 16.0$ Hz, P-2), -137.6 ($J_{(P_1, P_3)} = 7.8$, $J_{(P_2, P_3)} = 16.0$ Hz, P-3); MS (70 eV): m/z [%]: 594 (M^+) [16], 537 ($M^+ - tBu$) [19], 463 ($M^+ - tBuC\equiv P - P$) [16], 425 ($M^+ - tBuC\equiv P - tBuC$) [21], 400 ($M^+ - cotZr$) [100], 300 ($(tBuP\equiv C)_3$) [10], 262 ($(tBuC\equiv P)_4^+ - tBu_2C_2$) [92], 169 [83].

7: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.01$ (s, 9 H, *tBu*), 1.52 (s, 27 H, *tBu*); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 229.6$ (X-Teil eines AB_2MX -Spinsystems [d]; $^1\text{J}(\text{C},\text{P}1\text{A}) = \pm 55.9$, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}1\text{B}) = \pm 4.9$, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}2) = 46.2$ Hz, C-1), 43.7 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ an C-1), 32.7 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ an C-1), 102.7 (dq, $\text{J}_{\text{C},\text{P}1} = 70.8$, $\text{J}_{\text{C},\text{P}2} = 7.5$ Hz, C-2), 38.0 (q, $\text{J}_{\text{C},\text{P}1} = 16.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ an C-2), 32.7 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ an C-2); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 304.1$ (d, $\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 13.0$ Hz), -87.0 (q, $\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 13.0$ Hz); MS (70 eV): m/z (%): 400 ($\text{M}^+ + [\text{41}]$), 300 (M - $\text{P} \equiv \text{C}(\text{tBu})_2$) [6], 262 (M - $\text{C}_2(\text{tBu})_2$) $^+$ [100], 200 ($\text{P}_2\text{C}_2(\text{tBu})_2$) $^+$ [14], 169 [73]

[a] 300 MHz-¹H-(TMS), 75.5 MHz-¹³C-(TMS), 121.5 MHz-³¹P-NMR-Spektren (85proz. H₃PO₄), 6 in [D₆]THF, 7 in C₆D₆ gemessen; MS: Varian-CH5. [b] Zur Numerierung der C- und P-Atome siehe Strukturformeln von 6 und 7. [c] Zuordnung durch ³¹P-¹H- und ¹³C-¹H-Korrelation. [d] Aus Simulation der Multipletts. Die chemischen Verschiebungen von A, B sind aufgrund des ¹³C-Isotopeneffekts unterschiedlich.

in Komplex **6** ein Tetramer von **5** gebunden ist, das als stabile Verbindung aus **6** abgespalten werden kann. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** findet man für die vier Phosphoratome drei Signalgruppen bei $\delta = 285.3, -113.4$ und -137.6 im Verhältnis 1:2:1, die den Phosphoratomen 1, 2 und 3 zugeordnet werden (Atomnumerierung siehe Strukturbild von **6**). Aufgrund sehr ähnlicher Kopplungskonstanten ($J_{(\text{P}1, \text{P}2)} = 8.8, J_{(\text{P}1, \text{P}3)} = 7.8$ Hz) erscheint das Signal für das P1-Atom als Pseudoquartett, während für den P2-Kern ein Doppeldublett ($J_{(\text{P}2, \text{P}3)} = 16$ Hz) und für das P3-Atom ein Triplet von Doublets gefunden wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **6** weist, wie erwartet, drei Singulets im erwarteten Bereich im Verhältnis 2:1:1 für die vier *tert*-Butylgruppen auf; die Protonen des η^8 -gebundenen Cyclooctatetraenliganden (cot) sind dem Singulett bei $\delta = 6.89$ zuzuordnen. Vervollständigt wird die Strukturbestimmung des η^4 -gebundenen 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelens in Komplex **6** durch dessen ^{13}C -NMR-Spektrum. Die vier Kohlenstoffatome des Bicyclus C1–C3 ergeben drei Signalgruppen. Das sp^3 -C-Atom C3 tritt mit $\delta = 37.72$ bei höchstem Feld in Resonanz. Die Kopplungskonstanten zu den vier P-Atomen betragen: $J_{(\text{C}3, \text{P}1)} = 84$ Hz (d), $J_{(\text{C}3, \text{P}2)} = 69.6$ Hz (t) und $J_{(\text{C}3, \text{P}3)} = 2.6$ Hz (d). Die größte Tieffeldverschiebung zu $\delta = 219.8$ wird erwartungsgemäß für C1 der unkomplexierten P=C-Bindung gefunden; das Signal wird zu einem Dublett von Dubletts von Triplets aufgespalten (siehe Tabelle 1). Die C-Atome C2 der beiden π -koordinierten P=C-Bindungen ergeben ein Multiplett bei $\delta = 76.7$, das dem X-Teil eines ABMX-Spektrums ($\text{A}, \text{B}, \text{M} = ^{31}\text{P}; \text{X} = ^{13}\text{C}$; $J_{(\text{P}1, \text{C}2)}$ nicht nachweisbar) entspricht. Eine Spektrensimulation

[*] Prof. Dr. P. Binger, Dr. G. Glaser, B. Gabor, Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/3062980

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg: Phosphor als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen) gefördert.

des Multipletts liefert für $J_{(P_2, P_2')}$ einen Wert von 56.8 Hz ($J_{(C, P)}$ siehe Tabelle 1). Die große Hochfeldverschiebung gegenüber den P=C-Signalen im freien Tetraphosphabarrelen spricht für eine starke Wechselwirkung mit dem Zirconiumatom.

Von Komplex **6** kann man das η^4 -gebundene Tetraphosphabarrelen problemlos mit Hilfe von Hexachlorethan ablösen. Nach 12 Stunden Röhren bei 20 °C wird **7** als gelbe, mikrokristalline Verbindung in 88 % Ausbeute erhalten. **7** ist oxidationsempfindlich, jedoch thermisch überraschend stabil; z.B. sublimiert es im Vakuum oberhalb ca. 250 °C unzersetzt. Da sich keine geeigneten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse bildeten, wurde die Struktur von **7** spektrometrisch ermittelt. Sowohl die korrekte Elementaranalyse als auch die massenspektrometrisch bestimmte Molekulmasse $M = 400$ belegen, daß **7** ein Tetramer von **5** ist. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls weist das ^{31}P -NMR-Spektrum nur zwei Signalgruppen für die vier P-Atome im Intensitätsverhältnis 3:1 auf. Das Dublett bei $\delta = 324.1$ ($J_{(P, P)} = 13.0$ Hz) ist den drei äquivalenten Phosphoratomen der P=C-Bindungen zuzuordnen, während das Quartett bei $\delta = -87.0$ zum dreifach koordinierten P2-Atom gehört (siehe Tabelle 1). Beide Signale liegen in den erwarteten Bereichen. Einfach und linienarm ist auch das ^1H -NMR-Spektrum von **7**; es besteht aus zwei Singulets bei $\delta = 1.52$ und 2.01 im Verhältnis 3:1 für die zwei unterschiedlichen, an C1 und C2 gebundenen *tert*-Butylgruppen (Atomnumerierung siehe Strukturformel von **7**). In Übereinstimmung mit unserer Strukturvorstellung beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum von **7** nur

zwei Signale für die vier Kohlenstoffatome des Bicyclus. Sie befinden sich bei $\delta = 229.6$ als Multiplett für die drei sp^2 -Kohlenstoffatome C1 und bei $\delta = 102.7$ ($J_{(C, P_1)} = 70.8$, $J_{(C, P_2)} = 7.5$ Hz) als Quartett von Dubletts für das sp^3 -Kohlenstoffatom C2. Das Multiplett für C1 läßt sich als X-Teil eines AB₂MX = Spinsystems analysieren (A, B, M = ^{31}P ; X = ^{13}C), das ebenfalls simuliert wurde. Die chemischen Verschiebungen der *tert*-Butylgruppen (siehe Tabelle 1) bedürfen keiner weiteren Erklärung. Somit ist die Struktur von **7** mit der von 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen (1,3,5,7-Tetraphosphabicyclo[2.2.2]octatrien) identisch.

Mit der Synthese des Tetraphosphabarrelenkomplexes **6** ist es erstmals gelungen vier Phosphaalkineinheiten an einem Metallkomplex zu cyclotetramerisieren. Die bisher bekannten Cyclotetramere von Phosphaalkinen, z.B. Tetraphosphacuban^[7] oder Tetraphosphatricyclooctadien^[9], wurden durch Cycloadditionen von 1,3- bzw. 1,2-Diphospheten gewonnen, die ihrerseits aus den entsprechenden Metallkomplexen mit dimeren Phosphaalkinen, z.B. aus **2**, freigesetzt wurden. Es ist bemerkenswert, daß diese Cyclotetramerisierung von **5** so einheitlich verläuft. Vergleichbare Cyclotetramerisierungen von Alkinen an Übergangsmetallverbindungen zu Barrelen sind nicht bekannt, wohl aber die an bestimmten Metallkomplexen katalytisch verlaufenden Cyclotetramerisierungen von Alkinen zu Cyclooctatetraenen^[10].

Die Frage nach dem Verlauf dieser ungewöhnlichen Cyclotetramerisierung von **5** kann nicht endgültig beantwortet werden. Plausibel erscheint ein schrittweiser Verlauf mit einer oxidativen Kupplung zweier Phosphaalkine zum 2-Zircona-1,4-diphosphacyclopentadien **A** als Startreaktion, der sich eine 1,2-Addition von **5** zu **C** oder eine [4+2]-Cycloaddition von **5** an **A** zu **B** anschließt. **6** würde dann aus **B** nach 1,2-Addition des vierten Moleküls **5** über **D** durch reduktive Eliminierung entstehen oder über den 1,3,5-Triphosphabenzolkomplex **E** durch [4+2]-Cycloaddition mit **5** gebildet werden.

Arbeitsvorschriften

6: Eine Lösung von 0.92 g (3.1 mmol) **4** und 1.3 g (13 mmol) **5** in 60 mL Toluol wird 2 d auf 70 °C erhitzt, wobei sich die Farbe der Lösung von dunkelvioletten nach dunkelgrün verändert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 40 mL Ether aufgenommen, durch Filtration über D3-Fritte von geringen Mengen Feststoff abfiltriert und die klare Lösung bei -78 °C kaltgestellt. Nach 2 d kann **6** als mikrokristalliner, dunkelgrüner Feststoff abfiltriert werden. Ausbeute: 1.50 g (81 %); Schmp. 175 °C (Zers.).

7 aus **6**: Zu einer Suspension von 1.0 g (1.68 mmol) **6** in 50 mL Pentan wird bei -78 °C 0.47 g (2 mmol) Hexachlorethan gegeben. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und röhrt bei dieser Temperatur noch 12 h. Anschließend wird unlösliches [(cot) TiCl_2] und überschüssiges Cl_6C_2 abfiltriert und vom Filtrat Pentan bei 0.5 mbar abgezogen. Der zurückbleibende gelb-rotliche Feststoff wird in 5 mL Et_2O gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach 3 d filtriert man von mikrokristallinen, gelben Niederschlag ab und trocknet diesen bei 10^{-3} mbar; Ausbeute 538 mg (88 %); Schmp. 93 °C.

Eingegangen am 25. August 1994 [Z 7265]

Stichworte: Cyclisierungen · Oligomerisierungen · Phosphaalkine · Tetraphosphabarrelen · Zirconiumverbindungen

[1] Übersichtsartikel: a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508; c) P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1990, S. 90–111; d) M. Regitz in *Organic Synthesis via Organometallics* (OSM 4, Aachen) (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Wiesbaden, 1993, S. 93–113; e) aktuelle Veröffentlichung: V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2284–2286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2202–2204.

[2] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644–645; b) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 637–645.

- [3] a) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737–738; b) P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1219–1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1158–1160.
- [4] a) P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765; b) S. Barth, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1993**.
- [5] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908–909.
- [6] P. Binger, T. Wetling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträsser, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 208–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207–210.
- [7] T. Wetling, B. Geißler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 761–762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 758–759.
- [8] H.-J. Kablitz, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 241–271.
- [9] B. Geißler, S. Barth, U. Bergsträsser, M. Slany, J. Durkin, P. B. Hitchcock, M. Hofmann, P. Binger, J. F. Nixon, P. von R. Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [10] a) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 1–92; b) Übersichtsartikel: N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119.

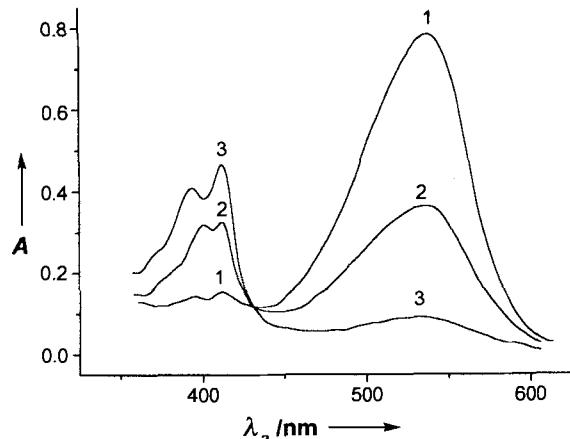


Abb. 1. Reaktionsspektren der Indigo-Isomerisierung in der Gasphase (1: 430 °C, Indigo vollständig verdampft; 2: 480 °C, ca. 5 min nach 1; 3: 500 °C, ca. 10 min nach 1).

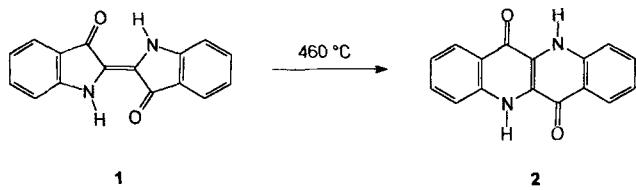
Die freie Reaktionsenthalpie bei 460 °C wurde zu $\Delta G_R = -62.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet.

Zur Klärung des Mechanismus der Isomerisierung wurden Sattelpunkt-Berechnungen durchgeführt. Dabei wurde für den Übergangszustand eine Struktur gefunden, die in Abbildung 2

Thermische Isomerisierung von Indigo

Günter Haucke* und Gerhard Graneß

Indigo zeigt im Unterschied beispielsweise zu Thioindigo weder thermisch noch photochemisch eine *trans-cis*-Isomerisierung^[1]. Bei der trockenen Destillation von Indigo entsteht Anilin^[2] und bei Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff in Lösung Isatin^[3]. Erhitzt man Indigo **1** aber unter Vakuum in der Dampfphase auf ca. 450 °C, so isomerisiert es in einer überraschend glatten Reaktion zum Dibenzonaphthyridindion **2**.



Die UV/Vis-Reaktionsspektren dieser Isomerisierung zeigen Abbildung 1. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes demonstriert die weitgehende Einheitlichkeit dieser Reaktion (Ausbeute etwa 80%; neben einem Verkohlungsrückstand ist als weiteres Produkt nur Anilin nachzuweisen). **2** wurde erstmals 1934 in einer relativ komplizierten Mehrstufenreaktion synthetisiert^[4]. Es ist thermisch außerordentlich stabil und lässt sich ohne Zersetzung bei ca. 1000 °C sublimieren.

Zum besseren Verständnis der Struktur und der spektroskopischen Eigenschaften der beiden Isomere sowie des Reaktionsverlaufes wurden quantenchemische Rechnungen mit dem MNDO-PM3-Verfahren^[5] durchgeführt. Sowohl für **1** als auch für **2** wurde eine nichtplanare Struktur (Pyramidalisierung am N-Atom) berechnet. Die Energiedifferenz zu einer planaren Struktur beträgt nach den Rechnungen bei **1** 13.4 kJ mol^{-1} , bei **2** 2.3 kJ mol^{-1} . Im elektronisch angeregten S_1 -Zustand ergibt sich dagegen für beide Moleküle eine fast planare Struktur.

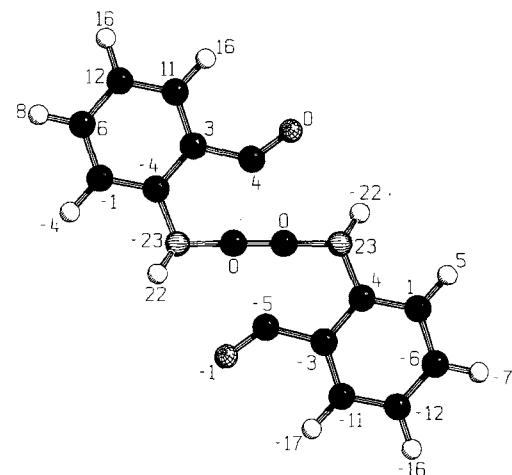
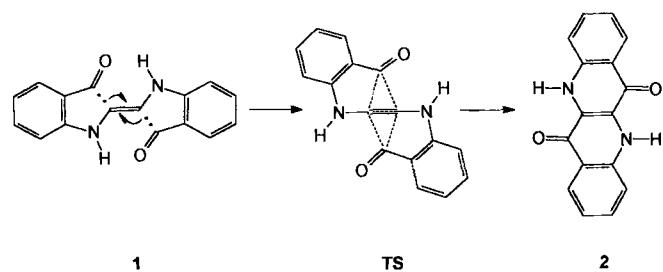


Abb. 2. Struktur des Sattelpunktes der Indigo-Isomerisierung (PM3-Rechnung); die zentrale C-C-Bindung liegt in der Papierebene; die Zahlen geben die Abweichungen senkrecht zur Papierebene in pm an.

wiedergegeben ist. Den Mechanismus der Isomerisierung kann man sich danach folgendermaßen vorstellen: Die Bindung zwischen dem C-Atom der Carbonylgruppe und der zentralen C=C-Einheit wird gespalten (schwächste Bindung in **1**). Unter Linearisierung der beiden N-C=C-Einheiten wird aus der zen-



[*] Doz. Dr. G. Haucke, Dr. G. Graneß

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Philosophenweg 14, D-07743 Jena
Telefax: Int. + 3641/632203