

Partikeln überein. Wie erwartet, werden durch den Einbau von Au lokale Pt-Pt-Koordinationen aufgebrochen; dies beeinträchtigt die strukturempfindliche Hydrogenolyse^[14]. Die strukturempfindliche Dehydrierung dagegen, die durch sehr kleine Einheiten aufrecht erhalten wird, wird erleichtert. Es ist sehr ermutigend, daß diese kolloidalen Bimetallpartikel katalytische Eigenschaften zeigen, die denen der Metall-Legierungen gleichen, und dabei zugleich breiten Raum für eine Feinabstimmung ihrer Eigenschaften bieten. Es ist denkbar, daß Legierungen, die den zur Spaltung von Wasser in H₂ und O₂ geeigneten kolloidalen Metall-/Metalloxid-Katalysatoren^[15] entsprechen, ebenfalls auf dem hier beschriebenen Weg herstellbar sind.

Eingegangen am 2. Juni 1987 [Z 2278]

- [1] F. Selmi, *Nuovi Ann. Sci. Naturale Bologna* 2, 4 (1845) 146; M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* 147 (1857) 145; T. H. Graham, *ibid.* 151 (1861) 183.
- [2] D. N. Furlong, A. Launikonis, W. H. F. Sausse, J. V. Sanders, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1984) 571; J. Turkevich, R. S. Miner, L. Babenkova, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4765, zit. Lit.
- [3] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55.
- [4] E. K. Rideal, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 748.
- [5] a) D. A. Jefferson, J. M. Thomas, G. R. Millward, K. Tsuno, A. Harriman, R. D. Brydson, *Nature (London)* 323 (1986) 428; b) J.-L. Tirado, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, G. R. Millward, S. W. Charles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 365.
- [6] S. Naito, M. Tanimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 363.
- [7] R. C. Yates, G. A. Somorjai, *J. Catal.* 103 (1987) 208; J. K. A. Clark, I. Manninger, T. Baird, *ibid.* 5 (1978) 230; A. O. Cinneide, F. G. Gault, *ibid.* 38 (1975) 311; J. R. H. van Schaik, R. P. Dessing, V. Ponc, *ibid.* 38 (1975) 272; V. Ponc in B. Delmon, P. A. Jacobs, G. Pocelet (Hrsg.): *Preparation of Catalysts 1. Scientific Bases of the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Elsevier, Amsterdam 1976; J. W. A. Sachler, M. A. van Hove, J. P. Biberian, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1601; W. M. H. Sachler, G. A. Somorjai, *J. Catal.* 89 (1984) 35.
- [8] B. V. Enustun, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3317.
- [9] J. M. Thomas, *Ultramicroscopy* 8 (1982) 11; J. M. Cowley, *Prog. Surf. Sci.* 21 (1986) 209.
- [10] G. C. Bond, Zu. Yide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1984) 969.
- [11] M. Boutonnet, J. Kizling, V. Minsä-Eya, A. Choplin, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *J. Catal.* 103 (1987) 95.
- [12] E. Rideal, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 9.
- [13] J. H. Sinfelt, J. L. Carter, D. J. C. Yates, *J. Catal.* 24 (1972) 283; J. H. Sinfelt, *Adv. Catal.* 147 (1974).
- [14] J. H. Sinfelt: *Bimetallic Catalysts*, Wiley, New York 1985.
- [15] A. Harriman, G. R. Millward, J. M. Thomas, *Nouv. J. Chim.*, im Druck.

Trifluormethylisocyanid als Synthesebaustein – Reaktion mit Trifluoressigsäure und mit Hexafluoracetone**

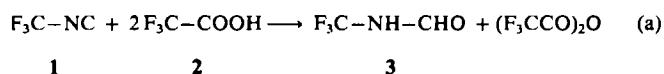
Von Dieter Lentz*, Irene Brüdgam und Hans Hartl

Die Chemie des Trifluormethylisocyanids **1**^[1] interessierte zunächst vor allem im Hinblick auf dessen Ligandeneigenschaften^[2]. Doch zeigte sich schon bei der Synthese von *N*-Halogenmethyltrifluormethylaminen (*N*-(Trifluormethyl)halogenmethaniminen)^[3] aus **1** und Halogenwasserstoffen, daß sich **1** auch als Synthesebaustein verwenden läßt. Dies veranlaßte uns, **1** in zwei weiteren typischen Isocyanidreaktionen einzusetzen.

N-Methylformamid wurde bereits 1869 von Gautier durch Reaktion von Methylisocyanid mit Essigsäure erhal-

ten^[4]. Sein fluoriertes Analogon F₃C–NH–CHO **3** hingegen war bisher noch unbekannt.

Uns gelang nun die Synthese von **3** aus **1**^[1] und Trifluoressigsäure **2** [Gl. (a)]. Da für **3** wegen der Fluorsubstitu-



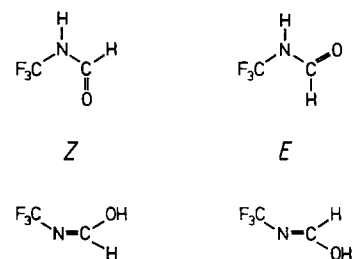
tion ein niedrigerer Siedepunkt als der von *N*-Methylformamid erwartet wurde, verwendeten wir Trifluoressigsäure **2** als Carbonsäure, um eine Abtrennung von **3** zu erleichtern. Überraschenderweise ist **3**, im Gegensatz zu Trifluormethylamin, das sich bereits bei seinem Schmelzpunkt (–21°C) unter HF-Abspaltung zu Fluorcyan FCN zersetzt^[5], erstaunlich stabil und kann bei 116°C unzersetzt destilliert werden (spektroskopische Daten siehe Tabellen 1 und 2).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der neuen Verbindungen **3** und **7**.

3: IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 3456 (m), 3244 (m), 3164 (m), 3051 (w), 2995 (m), 2928 (m), 2768 (w), 1762 (vs), 1744 (vs), 1502 (s), 1476 (s), 1470 (s), 1389 (s), 1302 (vs), 1253 (vs), 1200 (vs), 1176 (vs), 920 (s), 811 (w), 720 (m) cm^{–1}. – Raman (Flüssigkeit): 3268 (w, br, p), 3127 (vw, p), 2934.5 (m, p), 2789 (vw, p), 1775 (w, p), 1727 (m, p), 1703 (vs, p), 1505.5 (w, p), 1408.0 (s, p), 1310 (w, p), 1255 (vw), 1159.5 (w, dp), 1031 (vw, dp), 924.5 (vs, p), 900 (vs, p), 812.5 (vs, p), 722 (vs, p), 589 (w), 552.5 (vw, dp), 474.5 (w, p), 427.5 (m, p), 375.5 (w, p), 254 (m, br), 195 (m, br) cm^{–1}. – MS (80 eV): m/z 113 (M⁺), 85 (CF₃NH⁺), 69 (CF₃⁺), 66 (CF₂NH⁺), 65 (CF₂NH⁺), 46 (CFNH⁺), 44 (CH₂NO⁺); Hochauflösung des Molekülpeaks: ber. 113.0088, gef. 113.0086.

7: ¹⁹F-NMR ([D₆]Aceton, 84.25 MHz): δ = –50.5 (sept, J = 11.0 Hz), –51.9 (sept, J = 11.0 Hz), –54.6 (q, J = 12.8 Hz), –56.6 (q, J = 12.8 Hz), –72.3 (sept, J = 11 Hz). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 67.925 MHz): δ = 94.9 (sept, $^2J(\text{CF})$ = 37.4 Hz), 118.0 (q, $^1J(\text{CF})$ = 267.0 Hz), 118.62 (q, $^1J(\text{CF})$ = 267.0 Hz), 118.65 (q, $^1J(\text{CF})$ = 266.3 Hz), 120.18 (q, $^1J(\text{CF})$ = 290.72 Hz), 121.38 (q, $^1J(\text{CF})$ = 258.1 Hz), 128.79 (s), 136.24 (s), 139.38 (q, $^1J(\text{CF})$ = 8.8 Hz), 152.1 (s). – MS (80 eV): m/z 546 (M⁺, 6%), 527 ([M – F]⁺, 8), 477 ([M – CF₃]⁺, 19) und kleinere Fragmentionen; Hochauflösung des Molekülpeaks: ber. 545.9785, gef. 545.9746.

Abgesehen von der Möglichkeit von *E*- und *Z*-Isomeren bei gehinderter Rotation um die C–N-Bindung, die bei Formamiden gut untersucht ist^[6], ist mit dem Auftreten der *N*-Hydroxymethylidentrifluormethylamin-Isomere zu rechnen (Schema 1).



Schema 1. Mögliche Strukturisomere von **3**.

Ein Vergleich der NMR-Daten in Tabelle 2 mit denen von *N*-Methylformamid^[6] und *N*-Methyltrifluormethylaminen (*N*-(Trifluormethyl)methaniminen)^[3] zeigt, daß **3** weitgehend in der Formamid-Form vorliegt. So weisen alle *N*-Methylidentrifluormethylamine F₃C–N=C(H)X (X = F, Cl, Br) unabhängig von der relativen Orientierung des Protons zur CF₃-Gruppe eine Kopplung ⁴J_{HF} von 1–1.5 Hz auf, die bei den Hauptisomeren von **3** nicht beobachtet wird. Während in *N*-Methylformamid das *Z*-Isomer überwiegt^[6] und nur der Zusatz des Shift-Reagens Eu(fod)₃ zu einer nennenswerten Verschiebung des Gleichgewichts

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, I. Brüdgam, Prof. Dr. H. Hartl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 2. NMR-Daten von *Z*- und *E*-3 in [D₆]Aceton (89.55 MHz-¹H-, 84.25 MHz-¹⁹F-, 22.49 MHz-¹³C-NMR-Spektren).

	<i>Z</i> -3	<i>E</i> -3
	δ	δ
¹ H-NMR (–50°C)	9.29 (CH, q) 10.0 (NH, br)	9.71 (CH, d) 10.0 (NH, br)
¹⁹ F-NMR (–50°C)	–57.1 (dd)	–55.0 (d)
¹³ C-NMR (–90°C)	160.7 (CO) 119.0 (CF ₃)	161.5 (CO) 120.3 (CF ₃)
	<i>J</i> [Hz]	<i>J</i> [Hz]
	³ <i>J</i> (HF) = 3.7	³ <i>J</i> (HH) _{trans} = 8.5
	⁴ <i>J</i> (HF) _{trans} = 3.9	³ <i>J</i> (HF) = 3.2
	¹ <i>J</i> (CH) = 207.5	¹ <i>J</i> (CH) = 209.0
	² <i>J</i> (CH) = 2.4	³ <i>J</i> (CF) = 3.7
	¹ <i>J</i> (CF) = 259	¹ <i>J</i> (CF) = 258
	² <i>J</i> (CH) = 2.4	² <i>J</i> (CH) = 2.4
	³ <i>J</i> (CH) = 11.0	

führt^[7], zeigt die relative Stabilität der Isomere von *N*-Trifluormethylformamid eine ausgeprägte Lösungsmittelab-

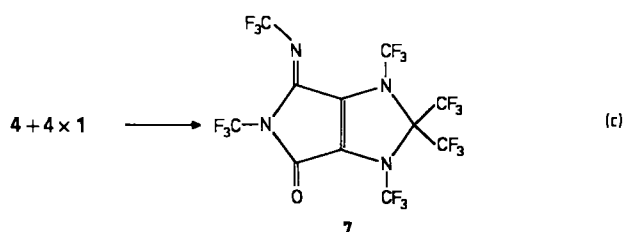
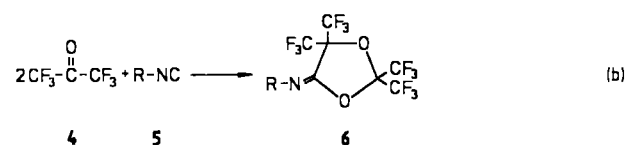
hängigkeit (Tabelle 3). In relativ unpolaren Lösungsmitteln wie CDCl₃ oder CD₂Cl₂ überwiegt im Gegensatz zur nicht-fluorierten Verbindung das *E*-Isomer. Beim Übergang zum stärker polaren [D₆]Aceton, das im übrigen bei tiefen Temperaturen ein wesentlich besseres Solvens für **3** ist als die anderen Solventien, findet man eine starke Zunahme des *Z*-Isomer-Anteils. Aus den temperaturabhängigen NMR-Spektren läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie für die Umwandlung der Konformere *Z/E*-3 zu $\Delta G^\ddagger = 62 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermitteln. Die Hydroxymethylenamin-Form spielt nur eine untergeordnete Rolle. Sie läßt sich allerdings in einer Triethylamin/[D₆]Aceton-Lösung NMR-spektroskopisch noch nachweisen.

Tabelle 3. Verhältnis der Isomere von **3** in verschiedenen Lösungsmitteln.

	% <i>Z</i>	% <i>E</i>
3	43.5	56.5
CDCl ₃	26.3	73.7
CD ₂ Cl ₂	26.3	73.7
[D ₆]Aceton	55.6	44.4

hängigkeit (Tabelle 3). In relativ unpolaren Lösungsmitteln wie CDCl₃ oder CD₂Cl₂ überwiegt im Gegensatz zur nicht-fluorierten Verbindung das *E*-Isomer. Beim Übergang zum stärker polaren [D₆]Aceton, das im übrigen bei tiefen Temperaturen ein wesentlich besseres Solvens für **3** ist als die anderen Solventien, findet man eine starke Zunahme des *Z*-Isomer-Anteils. Aus den temperaturabhängigen NMR-Spektren läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie für die Umwandlung der Konformere *Z/E*-3 zu $\Delta G^\ddagger = 62 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermitteln. Die Hydroxymethylenamin-Form spielt nur eine untergeordnete Rolle. Sie läßt sich allerdings in einer Triethylamin/[D₆]Aceton-Lösung NMR-spektroskopisch noch nachweisen.

Die Bildung von Iminodioxolanen **6** aus Hexafluoraceton **4** und Isocyaniden **5** [Gl. (b)]^[8] kann als eine typische Isocyanidreaktion betrachtet werden. Um so überraschter



waren wir, als wir bei der Reaktion von **4** mit **1** [Gl. (c)] als einziges Produkt in hoher Ausbeute gelbe Kristalle von **7** isolierten, dem aufgrund seiner spektroskopischen Daten (Tabelle 1) und der Elementaranalyse die Zusammensetzung (CF₃NC)₄(CF₃)₂CO zugeordnet wird. Trotz der zahlreichen spektroskopischen Daten konnte die Struktur von **7** nicht geklärt werden. Die daraufhin durchgeführte Kristallstrukturanalyse^[9] brachte ein überraschendes Ergebnis: Bei **7** handelt es sich um 4-Oxo-1,2,2,3,5-pentakis(tri-

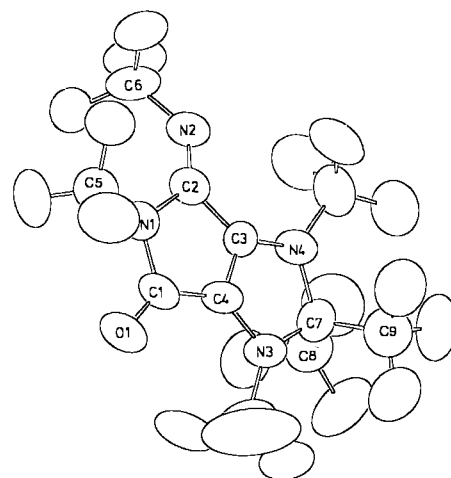
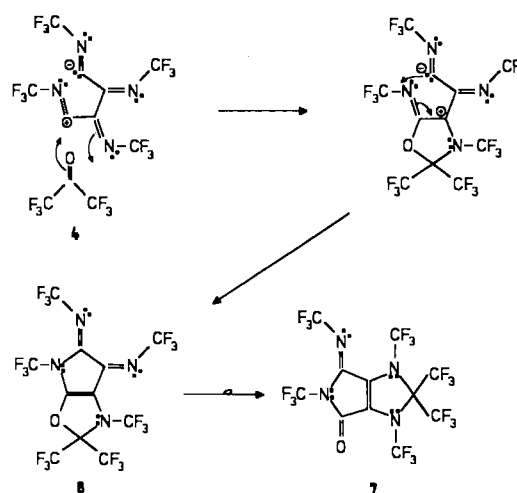


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1–N1 144(2), C1–O1 120(2), C1–C4 145(2), C2–N1 145(2), C2–N2 126(2), C2–C3 145(2), C3–N4 139(2), C3–C4 131(2), C4–N3 140(2), C7–N3 148(2), C7–N4 149(2), N1–C5 142(2), N2–C6 142(2), C–F 126–135(2); N1–C1–C4 103.9(9), C1–N1–C2 110.1(8), N1–C2–C3 102.9(9), C2–C3–C4 112.0(9), C1–C4–C3 111(1), N3–C4–C3 111(1), N4–C3–C4 110(1), C4–N3–C7 108.0(9), C3–N4–C7 108.3(9), N3–C7–N4 102.0(9), C8–C7–C9 112(1), C2–N2–C6 128(1), C2–N1–C5 127.3(9).

Die beiden nahezu planaren anellierten fünfgliedrigen Ringe (maximale Abweichung von der besten Ebene 4.1 pm) bilden miteinander einen Winkel von 8.2(1.5)°. Sowohl O1 als auch N2 liegen nahezu in der Ringebene. Le-



Schema 2. Mögliche Zwischenstufen der Bildung von **7** aus **1** und **4**.

diglich die *N*-gebundenen CF₃-Gruppen befinden sich geringfügig außerhalb der Ebenen.

Wenige und nur durch mehrstufige Synthesen zugängliche Pyrrolo[3,4-*d*]imidazole sind bekannt^[10]. Um so mehr verblüfft die nahezu quantitative Bildung von **7** aus den einfachen Bausteinen **1** und **4** unter Knüpfung mehrerer C–C-Bindungen und Wanderung des Sauerstoffatoms. Über den genauen Reaktionsablauf läßt sich bisher nur spekulieren (Schema 2). **1** neigt zur Bildung eines α -Polymers [F₃C–N=C₃]_n^[11]. Reaktion dieses Oligomers von **1** mit **n**=4 mit **4** könnte zur Bildung von **8** führen, das dann zum stabilen **7** isomerisieren könnte; sämtliche Reaktionen liefen dabei unter Bildung thermodynamisch begünstigter fünfgliedriger Ringe ab.

Arbeitsvorschriften

3: Zu 24 g (210 mmol) **2** in einem 250-mL-Kolben mit PTFE-Hahn werden 9.3 g (98 mmol) **1** in Portionen zu 14 mmol in Abständen von 3 h kondensiert; anschließend wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt. Die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte werden im Vakuum in einen 50-mL-Kolben kondensiert. Rektifikation über eine 30-cm-Drehbandkolonne ergibt 5.1 g **3** (46%); farblose Flüssigkeit, K_p = 116–118°C, F_p = –16°C. Die noch vorhandene geringfügige Verunreinigung an **2** läßt sich durch präparative Gaschromatographie (4 m SE-30, 15% an Chromosorb PAW, Ø = 10 mm, Temperaturprogramm: 12 min, 115°C, 40°/min, 1 min 135°C, 40°/min, 6 min 155°C). Man erhält auf diese Weise 3.1 g analysenreines **3**.

7: In einen 250-mL-Kolben mit PTFE-Hahn werden 1.5 g (9 mmol) **4** und 0.66 g (7 mmol) **1** kondensiert. Der Kolben wird bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 1–2 d beginnen sich an der Wand gelbe Kristalle abzuscheiden. Man kondensiert in Abständen von 2–3 d dreimal jeweils 7 mmol **1** zu. Nach weiteren 3 d Reaktionszeit kondensiert man die bei Raumtemperatur leichtflüchtigen Anteile (0.4 g), deren Gas-IR-Spektrum ausschließlich die Banden von unumgesetztem **1** und **4** zeigt, in einen 100-mL-Kolben mit Hahn. Der kristalline Rückstand wird in 100 mL CH₂Cl₂ gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird im Vakuum (10^{–2} mbar) an einen auf –20°C gekühlten Finger sublimiert. Ausbeute: 3.6 g **7** (95%); gelbe Kristalle, F_p = 102°C.

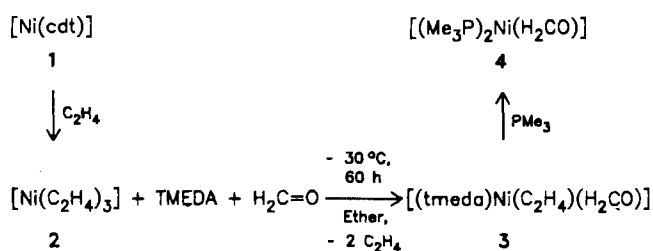
Eingegangen am 6. April,
veränderte Fassung am 18. Mai 1987 [Z 2182/2183]

Synthese und Struktur des Formaldehydkomplexes [(tmeda)Ni(C₂H₄)(H₂CO)]**

Von Wolfgang Schröder, Klaus R. Pörschke*,
Yi-Hung Tsay und Carl Krüger

Als denkbare Zwischenstufen der Fischer-Tropsch-Synthese^[2] finden Formaldehyd-Übergangsmetallkomplexe^[3] zunehmendes Interesse^[4], doch konnte ein entsprechender Nickelkomplex (MO-Berechnungen^[5a]) bislang nicht hergestellt werden^[3b,5b]. Wir berichten jetzt über einen Formaldehydkomplex von Nickel(0), der zusätzlich Ethen π -gebunden enthält^[6].

Das aus (*trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien)nickel(0) [Ni(cdt)] **1**^[7a] und Ethen herstellbare [Ni(C₂H₄)₃] **2**^[7b] reagiert mit TMEDA^[1] und Paraformaldehyd bei –30°C langsam (60 h) zu einer nach Filtration orangefarbenen Lösung, aus der sich bei –78°C orangefarbene Kristalle des Formaldehydkomplexes **3** in bis zu 35% Ausbeute abscheiden^[8]. Am [(tmeda)Ni]⁰-Rumpf werden zwei π -Liganden gebunden, wenn diese vergleichsweise schwache Acceptor-
[1]



Festes **3** ist sauerstoffempfindlich und nur unterhalb –15°C beständig. Der Komplex löst sich bei –78°C gut in THF und Toluol, weniger dagegen in Ether und Methanol. Unter Freisetzung aller Liganden reagiert **3** mit CO bei –78°C zu Ni(CO)₄, mit 1,5-Cyclooctadien (cod) bei –20°C zu Ni(cod)₂. Bis zur Zersetzungstemperatur in Lösung (–20°C) ließ sich keine Reaktion mit Wasserstoff, Ethen, Butadien oder Butyllithium nachweisen; mit LiAlH₄ tritt Zersetzung unter Nickelabscheidung ein. Die Verdrängung des tmeda-Liganden mit der stöchiometrischen Menge Trimethylphosphan bei –20°C führt zu [(Me₃P)₂Ni(H₂CO)] **4** (gelbe Kristalle, 25%)^[9]; demgegenüber bildet sich aus [(Ph₃P)₂Ni(C₂H₄)] mit Paraformaldehyd (20°C) unter Freisetzung von Wasserstoff der Carbonylkomplex [(Ph₃P)₂Ni(CO)₂]^[3b,6]. Eine Verknüpfung von Ethen- und Formaldehydligand unter Bildung eines Oxametallacyclopentans^[3d] konnten wir nicht feststellen.

Spektroskopisch ist **3** durch IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert^[10]. Die C=O-Valenzschwingung von **3** ist mit $\tilde{\nu}$ = 1605 cm^{–1} gegenüber der von freiem Formaldehyd ($\tilde{\nu}$ = 1746 cm^{–1})^[11a] relativ wenig zu kleineren Wellenzahlen verschoben, so daß eine „Metallaoxi-ran“-Struktur^[3c] auszuschließen ist. Im 400MHz-¹H-NMR-Spektrum (–110°C) liefern die Protonen des H₂CO-Liganden Dubletts bei δ = 4.58 und 4.23 (²J(HH) = 21 Hz); im 75.5MHz-¹³C-NMR-Spektrum (–120°C) erhält man für das C1-Atom ein Signal bei δ = 82.3 (t, J(CH) = 163 Hz)^[12]. Im Ethenliganden sind bei tiefer Temperatur alle

[*] Dr. K. R. Pörschke, Dipl.-Chem. W. Schröder, Dr. Y.-H. Tsay [*], Prof. Dr. C. Krüger [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 10 13 53, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[*] Einkristall-Strukturanalyse.

[**] tmeda-Nickel-Komplexe, 2. Mitteilung. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin. – 1. Mitteilung: [1].

- [1] D. Lentz, *J. Fluorine Chem.* **24** (1984) 523.
- [2] D. Lentz, J. Kroll, C. Langner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 303; D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C38; D. Lentz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 560; I. Brüdgam, H. Hartl, D. Lentz, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 721; D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* **96** (1984) 511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 525; D. Lentz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 415.
- [3] D. Lentz, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4665.
- [4] A. Gautier, *Ann. Chem. Pharm.* **151** (1869) 239; *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Band IV* (1922), S. 58.
- [5] G. Klöter, W. Lutz, K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **89** (1977) 754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 707; G. Klöter, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 347.
- [6] J. Dorie, J. P. Gouemard, B. Mechin, N. Naulet, G. J. Martin, *Org. Magn. Res.* **13** (1980) 126, zit. Lit.; D. E. Dorman, F. A. Bovey, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1719.
- [7] M. Liler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 720.
- [8] W. J. Middleton, D. C. England, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 948; H. W. Roesky, *J. Fluorine Chem.* **30** (1985) 123; V. W. Pogatski, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **119** (1986) 771; H. W. Roesky, J. Lucas, K.-R. Weber, H. Djarrah, E. Egert, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *ibid.* **118** (1985) 2396; K. Burger, E. Huber, *Chem. Ztg.* **110** (1986) 211.
- [9] Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **7** wurden durch Vakuumsublimation in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 30–40°C erhalten. Tetragonal, *14*, *a*, *a* = 2321.4(5), *c* = 1308.7(4) pm, *Z* = 16, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.06 g cm^{–3}, $\rho_{\text{gef.}}$ = 1.92 g cm^{–3}, *R* = 0.073 [Cu_{K α} = 154.18 pm, 1949 Reflexe, davon 1052 mit *I* > 2 σ (*I*), Absorptionskorrektur (μ = 23.3 cm^{–1}), anisotrope Temperaturfaktoren, 307 verfeinerte Parameter]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52496, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] D. E. Casteel, N. J. Leonard, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2050, zit. Lit.
- [11] R. E. Banks, R. N. Haszeldine, J. Stevenson, B. G. Willoughby, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2119.