

diglich die *N*-gebundenen CF<sub>3</sub>-Gruppen befinden sich geringfügig außerhalb der Ebenen.

Wenige und nur durch mehrstufige Synthesen zugängliche Pyrrolo[3,4-*d*]imidazole sind bekannt<sup>[10]</sup>. 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  $\alpha$ -Polymers [F<sub>3</sub>C–N=C<sub>3</sub>]<sub>n</sub><sup>[11]</sup>. 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<sub>p</sub> = 116–118°C, F<sub>p</sub> = –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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird im Vakuum (10<sup>–2</sup> mbar) an einen auf –20°C gekühlten Finger sublimiert. Ausbeute: 3.6 g **7** (95%); gelbe Kristalle, F<sub>p</sub> = 102°C.

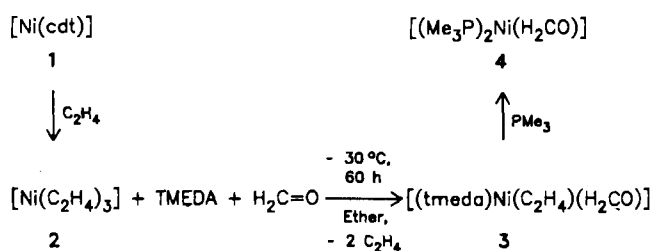
Eingegangen am 6. April,  
veränderte Fassung am 18. Mai 1987 [Z 2182/2183]

## Synthese und Struktur des Formaldehydkomplexes [(tmeda)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>CO)]\*\*

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

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

Das aus (*trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien)nickel(0) [Ni(cdt)] **1**<sup>[7a]</sup> und Ethen herstellbare [Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] **2**<sup>[7b]</sup> reagiert mit TMEDA<sup>[1]</sup> 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<sup>[8]</sup>. Am [(tmeda)Ni]<sup>0</sup>-Rumpf werden zwei  $\pi$ -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)<sub>4</sub>, mit 1,5-Cyclooctadien (cod) bei –20°C zu Ni(cod)<sub>2</sub>. Bis zur Zersetzungstemperatur in Lösung (–20°C) ließ sich keine Reaktion mit Wasserstoff, Ethen, Butadien oder Butyllithium nachweisen; mit LiAlH<sub>4</sub> tritt Zersetzung unter Nickelabscheidung ein. Die Verdrängung des tmeda-Liganden mit der stöchiometrischen Menge Trimethylphosphan bei –20°C führt zu [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni(H<sub>2</sub>CO)] **4** (gelbe Kristalle, 25%)<sup>[9]</sup>; demgegenüber bildet sich aus [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] mit Paraformaldehyd (20°C) unter Freisetzung von Wasserstoff der Carbonylkomplex [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>2</sub>]<sup>[3b,6]</sup>. Eine Verknüpfung von Ethen- und Formaldehydligand unter Bildung eines Oxametallacyclopentans<sup>[3d]</sup> konnten wir nicht feststellen.

Spektroskopisch ist **3** durch IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren charakterisiert<sup>[10]</sup>. Die C=O-Valenzschwingung von **3** ist mit  $\tilde{\nu}$  = 1605 cm<sup>–1</sup> gegenüber der von freiem Formaldehyd ( $\tilde{\nu}$  = 1746 cm<sup>–1</sup>)<sup>[11a]</sup> relativ wenig zu kleineren Wellenzahlen verschoben, so daß eine „Metallaoxi-ran“-Struktur<sup>[3c]</sup> auszuschließen ist. Im 400MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (–110°C) liefern die Protonen des H<sub>2</sub>CO-Liganden Dubletts bei  $\delta$  = 4.58 und 4.23 (<sup>2</sup>J(HH) = 21 Hz); im 75.5MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (–120°C) erhält man für das C1-Atom ein Signal bei  $\delta$  = 82.3 (t, J(CH) = 163 Hz)<sup>[12]</sup>. 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. Nault, 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<sup>–3</sup>,  $\rho_{\text{gef.}}$  = 1.92 g cm<sup>–3</sup>, *R* = 0.073 [Cu<sub>K $\alpha$</sub>  = 154.18 pm, 1949 Reflexe, davon 1052 mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*), Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 23.3 cm<sup>–1</sup>), 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.

Protonen sowie die beiden C-Atome inäquivalent; es wurden jedoch nur zwei der vier erwarteten  $^1\text{H}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 2.07$  und  $1.81$  beobachtet; die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen treten bei  $\delta = 46.2$  und  $35.8$  auf. Der tmeda-Ligand liefert in den Tieftemperatur-NMR-Spektren jeweils vier  $^1\text{H}$ -NCH<sub>3</sub>- und -NCH<sub>2</sub>-Resonanzen sowie unterschiedliche Resonanzen für alle sechs C-Atome<sup>[10]</sup>. Oberhalb  $-110^\circ\text{C}$  koaleszieren die  $^1\text{H}$ -Resonanzen des H<sub>2</sub>CO-Liganden, die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Liganden sowie die der tmeda-NCH<sub>3</sub>- und -NCH<sub>2</sub>-Gruppen, so daß bei  $-80^\circ\text{C}$  für die betreffenden  $^1\text{H}$ - (200 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -Kerne jeweils ein Signal erhalten wird; das Signal der NCH<sub>3</sub>-C-Atome ist dabei noch breit. Demnach rotieren bei Temperaturerhöhung die H<sub>2</sub>CO- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Liganden um die Achsen zwischen dem Ni-Zentrum und den Mittelpunkten der C=O- bzw. C=C-Bindungen; bei der NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-Brücke tritt ein rascher Konformationswechsel ein. Die Tieftemperatur-NMR-Spektren von **3** sind mit der Struktur vereinbar, die für den Kristall nachgewiesen wurde (Abb. 1).

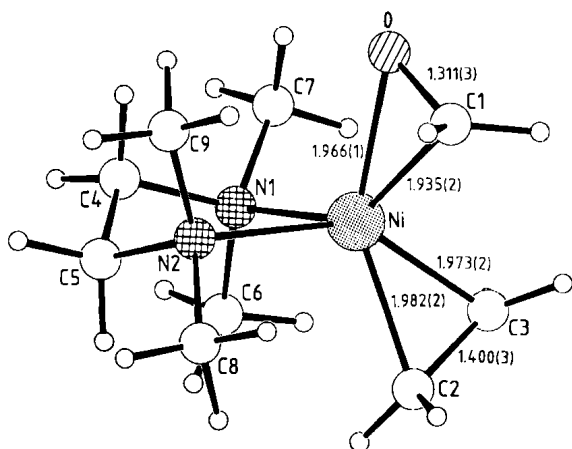


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall [13]. Bindungslängen in Å. Bindungslänge N1-Ni 2.144(1), N2-Ni 2.167(2) Å.

Die Kristallstrukturanalyse von **3**<sup>[13]</sup> ergab eine pseudo-tetraedrische Koordination des Nickelatoms, wobei die Komplexgeometrie durch die Mittelpunkte (D1, D2) der Formaldehyd-C=O- und Ethen-C=C-Bindungen (D1-Ni-D2 121.2°) sowie die beiden tmeda-N-Atome definiert ist. Die Interplanarwinkel betragen für die Ebenen Ni,N1,N2/Ni,C1,O 84.2°, für Ni,N1,N2/Ni,C2,C3 77.9° und für Ni,C1,O/Ni,C2,C3 82.8°. Die Ni-N-Abstände (2.144(1), 2.167(2) Å), die Ni-C-Abstände zum Ethenliganden (1.973(2), 1.982(2) Å) und dessen C-C-Bindungslänge (1.400(3) Å) sind nicht ungewöhnlich<sup>[14]</sup>. Die C=O-Bindung von **3** ist mit 1.311(3) Å gegenüber der im unkomplexierten Formaldehyd (1.209(3) Å)<sup>[11e]</sup> aufgeweitet; ihre Länge entspricht der in anderen Formaldehyd-Übergangsmetallkomplexen mit kurzer C=O-Bindung<sup>[3b,η]</sup>. Im Unterschied zu den H<sub>2</sub>CO-Komplexen der stärker oxophilen Metalle<sup>[3a-c, e-g]</sup> liegen im d<sup>10</sup>-Ni-Komplex **3** erstmals eine kurze Metall-Kohlenstoff-Bindung (1.935(2) Å) und eine deutlich längere Metall-Sauerstoff-Bindung (1.966(1) Å) vor. Als Ursache der schwachen Ni-O-Bindung sind auch intermolekulare Wasserstoffbrücken durch Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit einigen Methyl-H-Atomen benachbarter tmeda-Liganden (O...H 2.65–2.8 Å) in Betracht zu ziehen.

Eingegangen am 15. April 1987 [Z 2206]

- [1] W. Schröder, K. R. Pörschke, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 385.
- [2] H. Pichler, H. Schulz, *Chem.-Ing.-Tech.* 42 (1970) 1162.
- [3] Beispiele: a)  $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{CO}))_2]$ : K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3353; b)  $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{H}_2\text{CO})]$ : S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *ibid.* 104 (1982) 2019; *Organometallics* 5 (1986) 2425; c)  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H}_2\text{CO})]$ : G. E. Herberich, J. Okuda, *Angew. Chem.* 97 (1985) 400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 402; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2985; d)  $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{WH}_2(\text{H}_2\text{CO})]$ : M. L. H. Green, G. Parkin, K. J. Moynihan, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1540;  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{W}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{H}_2\text{CO})]$ : M. L. H. Green, G. Parkin, *ibid.* 1986, 90; e)  $[\text{Cp}(\text{NO})\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{CO})][\text{PF}_6]$ : W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1056; f)  $[(\text{MeO})_3\text{P}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{CO})]$ : H. Berke, G. Huttner, G. Weiler, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) 353; H. Berke, R. Birk, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1380; g)  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Os}(\text{H}_2\text{CO})]$ : K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 503; G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) 335; h)  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{CO})]$ : R. A. Head, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1637.
- [4] a) E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [5] a) S. Sakaki, K. Kitaura, K. Morokuma, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 104; b) C. Bianchini, A. Meli, *Organometallics* 4 (1985) 1537.
- [6] W. Schröder, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1986.
- [7] a) B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 699 (1966) 1; b) K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
- [8] *Arbeitsvorschrift* (unter Ausschluß von Sauerstoff): 3: Eine aus 1.165 g (5.0 mmol) 95proz. 1 [7a] und Ethen hergestellte Lösung von 2 [7b] in 20 mL Ether wird mit 2 mL TMEDA und 1 g Paraformaldehyd versetzt und 60 h bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Filtration über eine D4-Kühlmantelfritte scheiden sich bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam orangefarbene Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge mittels Kapillarheber zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Hochvakuum bei  $-30^\circ\text{C}$  trocknet. Ausbeute 360 mg (31%). Es liegen korrekte Elementaranalysenwerte vor.
- [9] 4: Ausbeute nicht optimiert; korrekte Elementaranalyse. - IR (KBr,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\bar{\nu} = 1595\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 400 MHz, relativ TMS,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3.64$  (t,  $\text{H}_2\text{CO}$ ), 1.14 (d,  $J(\text{PH}) = 7.2\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ ), 1.12 (d,  $J(\text{PH}) = 6.4\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 75.5 MHz,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 70.9$  ( $J(\text{CH}) = 165\text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PC}) = 17.8\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ), 18.4 ( $^1J(\text{PC}) = 24.0\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{PC}) = 4.0\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ ), 16.4 ( $J(\text{PC}) = 19.3\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 32.4 MHz, relativ 85proz. wäßrige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -6.6$  (d),  $-18.3$  (d,  $J(\text{PP}) = 57\text{ Hz}$ ).
- [10] 3: IR (KBr,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\bar{\nu} = 1605\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 400 MHz, relativ TMS,  $-110^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.58$  (d), 4.23 (d,  $^3J(\text{HH}) = 21\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ), 3.04, 2.85, 2.25, 2.17 ( $\text{NCH}_3$ , tmeda), 2.64, 2.54, 2.28, 2.07 ( $\text{NCH}_3$ , tmeda), 2.07, 1.81 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ); ( $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.45$  ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), 2.55 ( $\text{NCH}_2$ ), 2.38 ( $\text{NCH}_3$ ), 1.92 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 75.5 MHz, relativ TMS,  $-120^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 82.3$  (t,  $J(\text{CH}) = 163\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ), 46.2, 35.8 (breit,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ), 59.3, 58.8 ( $\text{NCH}_2$ , tmeda), 51.8, 49.6, 44.9, 44.3 ( $\text{NCH}_3$ , tmeda); ( $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 82.7$  ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), 59.15 ( $\text{NCH}_2$ ), 52 bis 44 ( $\text{NCH}_3$ ), 41.2 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ). Wir danken Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott für die NMR-Spektren.
- [11] a) H. H. Blau, Jr., H. H. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.* 1 (1957) 124; b) M. Hesse, H. Meier, B. Zech: *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1979, S. 158; c) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun:  $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$ , Thieme, Stuttgart 1984, S. 173; d) P. C. Lauterbur, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 217; e) C. Kato, S. Konaka, T. Iijima, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 2148.
- [12] Monomerer Formaldehyd:  $\delta(\text{H}) = 9.6$  [3c],  $^2J(\text{HH}) = 42.2\text{ Hz}$  [11b],  $\delta(\text{C}) = 197.0$  [11c],  $J(\text{CH}) = 172\text{ Hz}$  [11d].
- [13] Kristallstrukturanalyse von 3: 0.55 mm  $\times$  0.52 mm  $\times$  0.19 mm Kristallgröße, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.964(1)$ ,  $b = 11.571(1)$ ,  $c = 11.918(1)\text{ Å}$ ,  $\beta = 107.00(1)^\circ$ ,  $V = 1182.1\text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.31\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.18\text{ cm}^{-1}$ ; Meßtemperatur  $-72^\circ\text{C}$ ; 9899 Reflexe gemessen ( $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ), gemittelt zu 4752 unabhängigen Reflexen, davon 2721 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ); empirische Absorptionskorrektur, Schweratom-methode; H-Atome gefunden und isotrop verfeinert; 206 Parameter,  $R = 0.029$ ;  $R_w = 0.026$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52215, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [14] a) K. R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 991; b) K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* 118 (1985) 275.