

Tabelle 1. Cyclopropane aus  $\pi$ -Allylpalladium-Komplexen.

Nr.	Nucleophil	$\pi$ -Allyl-palladium-Komplex	T [°C]	Ligand	Produkt	Ausb. [%]
1		<b>1a</b>	-60	TMEDA, CO		72
2		<b>1b</b>	-60	TMEDA, CO		70
3		<b>1a</b>	-60	TMEDA, CO		60
4			-78	HMPA/ [a]		5
5		<b>1a</b>	-60	HMPA/ Et <sub>3</sub> N		41
6			-60	TMEDA, CO		84 [b]

[a] HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid. [b] Ohne CO war die Ausbeute niedriger.

möglich. Eine adäquate theoretische Behandlung dieser Cyclopropanierung steht noch aus.

Unter den von uns gewählten Bedingungen ergaben Lithiumenolate von Ketonen und weniger substituierten Estern, z.B. Cyclohexanon, Isobutyrophenon, Phenylessigsäuremethylester und 3,3-Dimethylbuttersäuremethylester, keine Cyclopropanierungsprodukte. Anwendungen und Beschränkungen dieser Synthesemethode werden weiter untersucht.

#### Arbeitsvorschriften

Darstellung der Esterenolate: In einem ausgeheizten Zweihalskolben wurde Diisopropylamin (0.15 mL, 1.1 mmol) in wasserfreiem THF (5 mL) unter N<sub>2</sub> gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde nBuLi (0.7 mL, 1.1 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) zugegeben. Nach 5 min Röhren wurde die Lösung auf -78 °C abgekühlt und der Ester (1.1 mmol) hinzugefügt. Es wurde 10 min bei -78 °C, dann 10 min bei 0 °C und schließlich wieder bei -78 °C gerüttelt. Jetzt wurde TMEDA (0.17 mL, 1.1 mmol) zugegeben und bis zum Gebrauch bei -78 °C weitergerüttelt (ca. 30 min).

Cyclopropanierung: In einem ausgeheizten Zweihalskolben wurden die dimeren  $\pi$ -Allylpalladiumchlorid-Komplexe (0.275 mmol) in wasserfreiem THF (5 mL) unter N<sub>2</sub> gelöst. Es wurde auf -78 °C gekühlt und TMEDA (0.17 mL, 1.1 mmol) zugegeben. Nach Erwärmung auf -60 °C wurde die Carbanionlösung über eine doppelt angespitzte, mit Trockeneis gekühlte Nadel zugetropft. Nach Anbringen eines CO-Ballons wurde die Reaktionslösung schwarz, und Palladium fiel aus. Die Temperatur wurde langsam auf 25 °C erhöht und nach 1 h das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde mit Et<sub>2</sub>O (100 mL) aufgenommen, das Palladium abfiltriert und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit Et<sub>2</sub>O (50 mL) rückextrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingekocht. Das zurückbleibende Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Cyclohexan/Ether, 10:1), wodurch das Produkt als farbloses Öl erhalten wurde.

Eingegangen am 20. September 1991 [Z 4914]

#### CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 12012-95-2; **1b**, 12081-22-0; **2**, 138052-84-3; **3**, 138052-81-0; **4**, 138052-82-1; **5**, 138052-83-2; **6**, 75266-48-7; Methylcyclopentancarboxylat, 4630-80-2; Benzylisobutyrat, 103-28-6; *tert*-Butylisobutyrat, 16889-72-8; Methylcyclohexancarboxylat, 4630-82-4.

- [1] a) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1173; b) B. M. Trost, T. R. Verhoeven in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 799; c) J. Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin, **1980**, S. 45–51; J. Tsuji, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4361.

- [2] Palladium in Organic Synthesis, Sigtuna, Schweden, 20.–24. August **1990**.
- [3] L. S. Hegedus, W. H. Darlington, C. E. Russell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5193.

- [4] C. Carfagna, L. Mariani, A. Musco, G. Salles, R. Santi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3924.

- [5] Wir stellten fest, daß die von Hegedus angegebene Vorschrift zum gewünschten Produkt führt, vorausgesetzt, die Reaktionstemperatur beträgt -60 °C anstelle von -78 °C, wie von Hegedus angegeben. Die Ausbeuten liegen trotzdem deutlich unter unseren Ergebnissen mit TMEDA (siehe Tabelle 1, Nr. 4–6).

- [6] Die Bildung von Metallacyclobutan-Komplexen von anderen Metallen durch nucleophilen Angriff auf das zentrale Kohlenstoffatom des Allyl-Liganden wurde in einigen anderen Fällen beobachtet: E. B. Tjaden, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6420 zit. Lit.

- [7] N. A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1302.

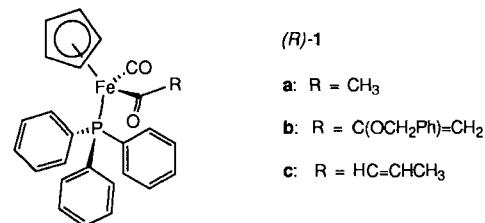
- [8] Ausgewählte NMR-Daten: **2**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.67 (s, 3H), 2.1–1.25 (m, 8H), 1.02 (d, 3H), 0.78 (m, 1H), 0.64 (m, 1H), 0.40 (m, 1H), 0.13 (m, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 178.4, 53.8, 51.7, 33.9, 33.7, 26.5, 24.8, 24.8, 18.8, 9.8, 9.5; **5**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.44 (s, 9H), 1.01 (s, 6H), 0.94–1.08 (m, 1H), 0.23–0.40 (m, 4H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 177.2, 77.7, 41.6, 28.1, 23.0, 19.6, 0.7.

- [9] M. D. Curtis, O. Eisenstein, *Organometallics* **1984**, *3*, 887. Siehe auch Davies-Green-Mingos(DGM)-Regeln: S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047; S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**, S. 897.

#### Neuer chiraler $\alpha$ -Benzylxyacryl-Eisen(II)-Komplex zur asymmetrischen Synthese von $\alpha,\alpha$ -Dialkyl- $\alpha$ -hydroxycarbonylverbindungen \*\*

Von Felix Stoltz, Peter Strazewski, Christoph Tamm\*, Markus Neuburger und Margareta Zehnder

Davies et al. haben gezeigt<sup>[11]</sup>, daß eine Reihe diastereoselektiver Alkylierungen von Carbonylverbindungen mit hoher Selektivität durchgeführt werden kann, wenn man einen Eisen(II)-Komplex des Typs **1** als chirale Steuergruppe verwendet. Die unseres Wissens einzige zugängliche enantiomerenreine Ausgangsstoff zur Herstellung von Derivaten, war bisher der Acetyl-Eisenkomplex  $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{CO}(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{COCH}_3)]$  **1a**. Sowohl die (*S*)-(+) als auch die (*R*)-(−)-Form sind kommerziell erhältlich; sie sind aber aufgrund des hohen Molekulargewichts und dadurch, daß der Komplex präparativ nur schwer in der optisch aktiven Form wiedereinsetzbar ist, recht teuer. Die beiden Formen können



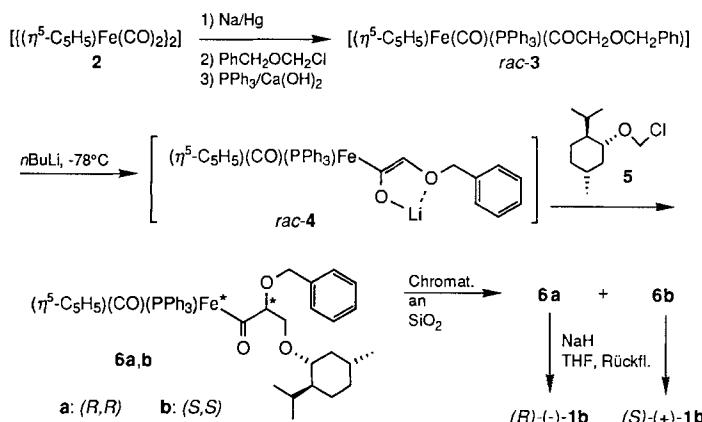
[\*] Prof. Dr. C. Tamm, F. Stoltz, Dr. P. Strazewski  
Institut für Organische Chemie der Universität  
St. Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

M. Neuburger, Priv.-Doz. Dr. M. Zehnder  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Wir danken Frau Gisela Umbricht und Herrn Dr. Carsten Bolm, Institut für Organische Chemie der Universität Basel, für die Durchführung der GC- und HPLC-Trennungen.

auch nach Brunner und Schmidt hergestellt werden<sup>[2]</sup>, ein effizientes Syntheseverfahren ist jedoch noch nicht bekannt.

Wir waren am enantiomerenreinen  $\alpha$ -Benzylxyacryl-Eisen(II)-Komplex **1b** interessiert, denn durch Michael-Addition und anschließende Alkylierung des intermediiär entstandenen Enolats gelangt man zu sonst in optisch aktiver Form relativ schwer zugänglichen  $\alpha,\alpha$ -Dialkyl- $\alpha$ -hydroxycarbonylverbindungen. Deshalb entwickelten wir ein Verfahren, das in guter Ausbeute aus günstigen Ausgangsverbindungen die beiden optischen Antipoden (*R*)-**1b** und (*S*)-**1b** in Gramm-Mengen liefert (Schema 1).



Schema 1. Synthese der  $\alpha$ -Benzylxyacryl-Eisen(II)-Komplexe (*R*)-**1b** und (*S*)-**1b**.

Die Verbindung *rac*-3 wurde nach bekannter Methode aus  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2$  2 mit 42 % Gesamtausbeute hergestellt<sup>[1b, 3]</sup>. Deprotonierung mit *n*-Butyllithium zum Enolat *rac*-4 und hochstereoselektive Alkylierung mit Chlormethyl(-)-menthylester 5 liefert die Produkte **6a** (unpolarer) und **6b** (polarer). Die relative Konfiguration bezüglich der Zentren Fe\* und  $\alpha$ -C\* wurde aufgrund der vermuteten Konfiguration des (*E*)-Lithiumenolats 4 (vgl.<sup>[1b-c]</sup>) als (*R\**,*R\**) oder *l* (like) angenommen. Die prinzipiell möglichen *u*-Diastereoisomere [*R\**,*S\**] oder *u*-like konnten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches nicht beobachtet werden. Durch eine einmal durchgeführte Flash-Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ether/Pentan 90:5:5) erhält man die getrennten, nahezu enantiomerenreinen Produkte in 43 % (**6a**) und 42 % (**6b**) Ausbeute. Die Abspaltung von (-)-Menthol aus **6a** und **6b** gelingt mit Natriumhydrid, wobei die Konfiguration am Eisenatom erhalten bleibt. Nach dem Filtrieren an einer kurzen Säule (neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und dem Fällen des

einzig entstandenen Eisenkomplexes mit *n*-Pantan erhält man (*R*)-(-)-**1b** oder (*S*)-(+)1b in präparativen Mengen als amorphe, luft- und feuchtigkeitsstabile Feststoffe mit 87–92 % Ausbeute (Abb. 1)<sup>[4]</sup>.

Die Kristallstruktur von racemischem **1b** wurde gelöst (Abb. 2). **1b** weist wie der entsprechende (*E*)-Crotyl-Eisen-

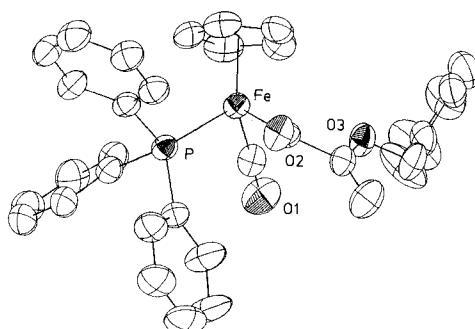
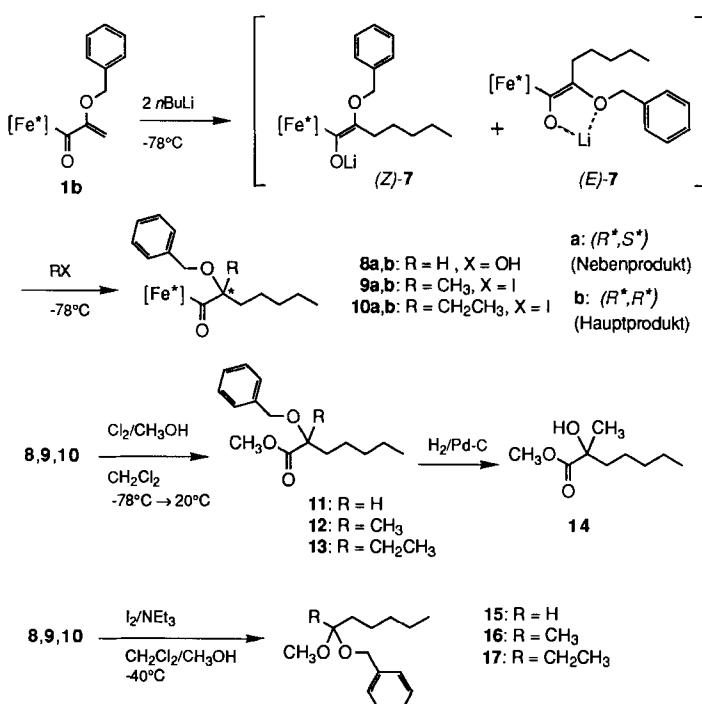


Abb. 2. Struktur von (*R*)-**1b** im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit. Kohlenstoffatome: gefüllte Ellipsoide; Heteroatome: angeschnittene Ellipsoide.

komplex **1c**<sup>[1d]</sup> eine cisoide Konformation bezüglich des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms zum Carbonylsauerstoffatom desselben Liganden auf. Die *anti*-Anordnung der beiden Carbonylsauerstoffatome ist aus sterischen Gründen die einzige erlaubte<sup>[1d-e]</sup>.

Verbindung **1b** wurde mit zwei Äquivalenten *n*BuLi (für eine vollständige Umsetzung erforderlich, vgl.<sup>[1f]</sup>) in  $\beta$ -Stellung butyliert und das entstehende Lithiumenolat 7 in situ mit Wasser, Methyliodid oder Ethyliodid abgefangen (Schema 2). Die Ausbeuten der Alkylierungsreaktion wurden nach dem Filtrieren an einer kurzen Säule (neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Fällen der Produkte mit *n*-Pantan bestimmt; sie liegen zwischen 76 (**10a, b**) und 88 % (**8a, b**). Die Diastereoselektivität der Reaktionen wurde mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie



Schema 2. Alkylierung von (*R*)- und (*S*)-**1b**. Abspaltung des Acylliganden vom Eisen.  $[(\text{Fe}^*)] = \{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}(\text{PPh}_3)\text{Fe}\}$ .

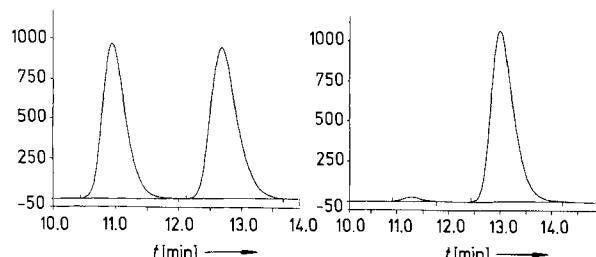


Abb. 1. HPLC-Auf trennung von *rac*-**1b** und (*S*)-(+)1b an chiraler Festphase. Auf der Ordinate ist die UV-Absorption (Detektion bei  $\lambda = 277 \text{ nm}$ ) aufgetragen in Einheiten von mV. Mobile Phase: 2-Propanol/*n*-Hexan 1.5: 98.5. Festphasenrivalisierung: Cellulosecarbamid (Chiralcel OD\* von Daicel). Enantiomerenüberschuß von (*S*)-(+)1b: 96.1 % ee. Enantiomerenüberschuß des verwendeten (-)-Menthols (Fluka) für die Synthese von (*R*)-(-)-1b und (*S*)-(+)-1b: 98.75 % ee (gaschromatographisch ermittelt mit Essigsäure-(−)-menthylester an permethyliertem  $\beta$ -Cyclodextrin).

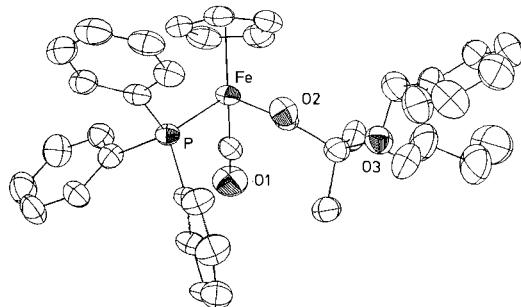


Abb. 3. Struktur von (R)-9b im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Kohlenstoffatome: gefüllte Ellipsoide, Heteroatome: angeschnittene Ellipsoide.

und der präparativen Auftrennung des Produktgemisches abgeschätzt. Die enolisierbaren Acylderivate **8** sind – wie auch **6a, b** – auf Kieselgel stabil, während **9** und **10** an neutralem Aluminiumoxid getrennt werden müssen. Die Selektivität liegt zwischen 80 und 95 % *ds*. Im Falle von **9a, b**, das aus (R)-(–)-**1b** hergestellt wurde, konnte das genaue Verhältnis durch eine gaschromatographische Analyse des nach Entfernen der chiralen Steuergruppe und der Benzylfunktion erhaltenen Produktes **14** an permethyliertem β-Cyclodextrin auf 17:83 bestimmt werden. Das Verhältnis von **8a:8b** (7:93) konnte auch mit HPLC ermittelt werden (Si-60, 0.3 % Ether in Hexan).

Das racemische Hauptprodukt **9b** ließ sich ebenfalls kristallisieren (Abb. 3). Die Kristallstruktur zeigt, daß bevorzugt das *l*-Diastereoisomer gebildet worden ist, was auch aufgrund der Struktur von **1b** zu erwarten war. Der Acylligand hat sich nach der Methylierung so gedreht (ca. 180° um (OC)-(α-C)), daß der kleinste α-Substituent, die Methylgruppe, in Richtung des Triphenylphosphanliganden liegt. Ferner fallen im alkylierten Produkt der auf Kosten des O≡C-Fe-PPh<sub>3</sub>-Winkels aufgeweitete O≡C-Fe-COR-Winkel sowie die außergewöhnliche Steifheit der Pentylkette im Kristall auf<sup>[15]</sup>. Die Händigkeit der Propelleranordnung im Triphenylphosphanliganden entspricht in beiden Kristallstrukturen der Regel<sup>[16]</sup>: im (R)-Komplex mit, im (S)-Komplex entgegen dem Uhrzeigersinn.

Sowohl die extrem hohe Diastereoselektivität der Alkylierung von *rac*-**3** als auch die üblicherweise absolut selektiven Alkylierungen und Protonierungen vergleichbarer Substrate<sup>[1d, g]</sup> zeigen, daß die chirale Steuergruppe in den Komplexen **1** auch sterisch anspruchslosen Agentien einen elektrophilen Angriff von der Triphenylphosphanseite her nicht erlaubt. Die erniedrigte Stereoselektivität der Alkylierung von **1b** verlangt deshalb eine zusätzliche Erklärung. Aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **1b** darf man annehmen, daß schon bei Raumtemperatur in Lösung – wie im Kristall – praktisch ausschließlich die cisoide Konformation vorliegt. Diese zwingt bei der Zugabe von *n*BuLi das Enolat **7** in die (Z)-Konfiguration (Schema 2). (Z)-**7**, wiederum, wird spezifisch zum *l*-Diastereoisomer alkyliert. Eine Chelatisierung der beiden Sauerstoffatome durch das Lithium-Ion im (*E*)-Enolat **7** würde bevorzugt zum *u*-Diastereoisomer führen. Daß zwei Äquivalente *n*BuLi nötig sind, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, läßt vermuten, daß das erste Äquivalent *n*BuLi an **1b** lediglich koordiniert wird. Die nur zaghaft eintretende Rotfärbung der Lösung, die typisch für die Enolatbildung ist, deutet darauf hin. Diese Form der Aktivierung scheint eine Voraussetzung für die *n*-Butyllierung in β-Stellung von **1b** zu sein. Es ist denkbar, daß die Anwesenheit von Lithium-Ionen gleichzeitig aber auch eine partielle Isomerisierung zum transoiden Konformer von **1b** führt, das mit dem zweiten Äquivalent *n*BuLi zu (*E*)-**7** abreagiert. Eine stark erhöhte Reaktivität des nur in Spuren vor-

kommenden transoiden Konformers von **1b** gegenüber *n*BuLi wäre eine andere, eher unwahrscheinliche Erklärung.

Die Diastereoselektivität der Reaktion ist präparativ unproblematisch, da die unpolareren Nebenprodukte **8a–10a** sich chromatographisch unter minimalem Verlust abtrennen lassen. So lassen sich absolut diastereoisomerenreine Produkte und, nach der Abspaltung der Acylliganden, enantiomerenreine α-Benzyloxy-α,α-dialkylcarbonylverbindungen gewinnen.

Die oxidative Abspaltung der α-Benzyloxyacylliganden vom Eisenkomplex mit Brom und Methanol erwies sich als zunächst problematisch. Schon Davies et al.<sup>[1c]</sup> berichteten, daß diese Liganden dazu neigen, die Bindung zwischen C(Acyl) und α-C, statt der Fe-C(Acyl)-Bindung, zu spalten. Man erhält nicht die gewünschten Methylester **11–13**, sondern ein um ein Kohlenstoffatom verkürztes Benzylmethylacetal **15** oder die Ketale **16, 17**. Die Abspaltungsbedingungen zugunsten der jeweiligen Verbindungstypen wurden untersucht. Das meistens eingesetzte Brom führt, je nach zugegebenen Moläquivalenten und Reaktionszeit, zu Gemischen aus Ester und Acetal oder Ketal mit variabler Zusammensetzung. *N*-Bromsuccinimid führt praktisch ausschließlich zum Acetal oder Ketal, aber in schlechter Ausbeute. Iod oder Brom mit Triethylamin als Zusatz liefern in guter Ausbeute ausschließlich das Acetal oder Ketal (82 % für **16**), Chlorgas in Dichlormethan hingegen ausschließlich die Ester (54 % für **12**)<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 23. September 1991 [Z 4926]

#### CAS-Registry-Nummern:

(R)-**1b**, 138061-03-7; (S)-**1b**, 138230-57-6; *rac*-**1b**, 138230-58-7; *rac*-**3**, 111618-46-3; **5**, 26127-08-2; (*R,R*)-**6a**, 138061-04-8; (*S,S*)-**6b**, 138230-59-8; (*R\*,S\**)-**8a**, 138061-05-9; (*R\*,R\**)-**8b**, 138230-60-1; *rac*-**9a** (*R\*,S\**), 138061-06-0; (*R,S*)-**9a**, 138230-61-2; *rac*-**9b** (*R\*,R\**), 138230-62-3; (*R,R*)-**9b**, 138230-63-4; (*R\*,S\**)-**10a**, 138061-07-1; (*R\*,S\**)-**10b**, 138230-64-5; **12**, 138061-00-4; **14**, 138061-01-5; **1b**, 138061-02-6.

- [1] a) G. J. Baird, J. A. Bandy, S. G. Davies, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1202–1203; b) S. G. Davies, M. Wills, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, C29–C33; c) S. G. Davies, D. Middlemiss, A. Naylor, M. Wills, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 797–799; d) S. G. Davies, I. M. Dorador-Hedgecock, K. H. Sutton, J. C. Walker, R. H. Jones, K. Prout, *Tetrahedron* **1986**, 42, 5123–5137; e) S. G. Davies, A. E. Derome, J. P. McNally, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2854–2861; f) S. G. Davies, O. Ichihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1554–1555; g) S. G. Davies, J. C. Walker, *ibid.* **1986**, 495–496.
- [2] H. Brunner, E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 36, C18–C22.
- [3] E. J. Crawford, C. Lambert, K. P. Menard, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3130–3139.
- [4] Die Zuordnung der absoluten Konfiguration wurde von **1a** übernommen. Sie beruht auf der Annahme, daß der α-Benzyloxyacylligand den optischen Drehwert nicht umzukehren vermag. (*R*)(–)-**1b**:  $[\alpha]_{D}^{20} = -294$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = -191$  (*c* = 0.4, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). (*S*)(+)-**1b**:  $[\alpha]_{D}^{20} = +300$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = +192$  (*c* = 0.4, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).
- [5] *rac*-**1b** wurde aus Pentan bei –20 °C kristallisiert. C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>FeO<sub>3</sub>P, triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), *Z* = 4 (2 unabhängige Moleküle/asymmetrische Einheit), *a* = 10.713(3), *b* = 15.395(8), *c* = 18.200(7) Å, *α* = 83.17(6), *β* = 92.06(4), *γ* = 103.95(4)<sup>°</sup>, *V* = 2895.5(3) Å<sup>3</sup>, *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.315 g cm<sup>−3</sup>, *F*(000) = 1192. Datensammlung bei Raumtemperatur, CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator Mo<sub>Kα</sub> (*λ* = 0.71069 Å, *ω*–*2θ* scan, *θ*<sub>max</sub> = 28<sup>°</sup>, 11 973 unabhängige Reflexe, davon 9235 mit *F* > 2σ(*F*). Lösung durch Patterson-Methode mit nachfolgenden gewichteten Differenz-Fourier-Synthesen. Verfeinerung: Blockmatrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX-76) mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome. *R* = 0.0590, *R*<sub>w</sub> = 0.0596 für 704 Parameter. *rac*-**9b** wurde aus Diethylether unter leichtem Stickstoffstrom bei Raumtemperatur im Dunkeln kristallisiert. C<sub>39</sub>H<sub>41</sub>FeO<sub>3</sub>P, triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), *Z* = 2, *a* = 8.126(4), *b* = 12.234(5), *c* = 16.465(9) Å, *α* = 96.11(4), *β* = 93.48(5), *γ* = 92.85(3)<sup>°</sup>, *V* = 1622.0(3) Å<sup>3</sup>, *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.320 g cm<sup>−3</sup>, *F*(000) = 680. Datensammlung und Strukturbestimmung wie oben, 5807 unabhängige Reflexe, davon 3733 mit *F* > 2σ(*F*). *R* = 0.0749, *R*<sub>w</sub> = 0.0631 für 403 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB3 0EW, Cambridge, England, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] Die Synthesevorschriften für alle genannten Verbindungen und ihre physikalische und spektroskopische Charakterisierung werden später veröffentlicht. Sie sind Bestandteil der geplanten Dissertation von F. S.