

6*t*Bu), 3.55 (s, 2 OCH₃); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, TMS intern): δ = 25.4/25.6 (6 CMe₃/6 CMe₃), 33.1/33.3 (6 CMe₃/6 CMe₃), 54.9 (2 OCH₃); ²⁹Si-NMR (C₆D₆, INEPT, TMS extern): δ = 29.9/44.0 (2 SiBu₃/2 SiBu₃);

9⁺Bi₄⁻: 0.031 g (0.027 mmol) **3** (X = I) und 0.011 g (0.028 mmol) Bi₃ werden in 0.6 mL CD₂Cl₂ gelöst. Dabei entsteht ausschließlich eine neue Verbindung, bei welcher es sich NMR-Spektren und anderer Ergebnisse zufolge um **9⁺Bi₄⁻** handelt. Sie kristallisierte in der Kälte bisher nur unter Bildung winziger, für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeigneter, farbloser Nadeln; ¹H-NMR (CD₂Cl₂, TMS intern): δ = 1.34/1.36 (breit/s; 6*t*Bu/6*t*Bu); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, TMS intern): δ = 25.5 (12 CMe₃), 32.4/32.7 (6 CMe₃/6 CMe₃); ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, TMS extern): δ = 50.8/51.6 (2 SiBu₃/2 SiBu₃), -129.7 (2 zentrale Si-Atome des Si₄-Schmetterlings; typische Signalhochfeldlage für Si₃-Ringe), -29.9 (2 äußere Si-Atome des Si₄-Schmetterlings; wegen benachbarter positiver Ladung des I-Atoms hinsichtlich typischer Lage für Si-Atome in Si₃-Ringen tiefeldverschoben; Si-Verschiebungen für Si-Kationen oder Si-Atome von Si=Si-Gruppen werden bei δ -Werten oberhalb +100^[10, 14] erwartet); ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, BF₃ intern): δ = -127 (Bi₄⁻; entspricht Literaturwert für Bi₄⁻^[15]).

Eingegangen am 15. Juni 1998 [Z11991]

Stichwörter: Cyclotetrasilien • Iod • Kationen • Silicium

- [1] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923.
- [2] S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5552; R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 173.
- [3] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217.
- [4] M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303; T. Iwamoto, M. Kira, *Chem. Lett.* **1997**, 277.
- [5] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503.
- [6] A. Sekiguchi, H. Yamazaki, C. Kabuto, H. Sakurai, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8025.
- [7] Kristallstrukturanalyse von R₄*Si₄I₂·C₆H₆: Siemens-P4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristallabmessungen 0.45 × 0.35 × 0.12 mm³, der Kristall wurde in Perfluoretheröl montiert, T = 183(3) K, C₅₄H₁₁₄I₂Si₈, M_r = 1241.97, orangefarbenes Plättchen, monoklin, a = 17.9758(1), b = 13.9928(1), c = 26.7119(1) Å, β = 96.709(1)[°], V = 6672.88(7) Å³, Z = 4, Raumgruppe P2₁/c, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.1236 Mg m⁻³, μ = 1.117 mm⁻¹, $F(000)$ = 2624. Datensammlung: 2θ von 2.28 bis 58.08[°], -24 ≤ h ≤ 20, -17 ≤ k ≤ 17, -33 ≤ l ≤ 32, 36314 Reflexe, davon 10560 unabhängige und 8668 beobachtete ($F > 4\sigma(F)$), semiempirische Absorptionskorrektur (max./min. Transmission 0.8754/0.6736), R_1 = 0.0594, wR_2 = 0.1342 ($F > 4(F)$), GOF(F^2) = 1.138; max. Restelektronendichte 2.883 e Å⁻³. Der Wichtungsfaktor ist $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 (0.0487 P)^2 + 30.7084 P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.^[16] Die Zelldimensionen von R₄*Si₄(OMe)₂·C₆D₆ im Kristall (monoklin) betragen: a = 15.9308(1), b = 12.8660(2), c = 17.0268(1) Å, β = 90.018(1)[°], Z = 2, Raumgruppe P2₁.^[16]
- [8] M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1489.
- [9] Holloman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., deGruyter, Berlin, 1995.
- [10] Vgl.: G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 1015; T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 275; R. Okazaki, R. West in *Multiply Bonded Main Group Metals and Metalloids* (Hrsg.: R. West, F. G. A. Stone), Academic Press, San Diego, 1996, S. 232.
- [11] N. Wiberg, H. Auer, K. Polborn, M. Veith, V. Huch in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg. N. Auner, J. Weis), WILEY-VCH, Weinheim, 1999, im Druck.
- [12] A. R. Bassindale, P. G. Taylor in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 839.
- [13] Kristallstrukturanalyse von R₄*Si₄O·0.75 C₆D₆: Siemens-P4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kritallabmessungen 0.3 × 0.3 × 0.2 mm³, ein Kristall wurde im

Markröhrchen montiert, T = 173(3) K, C_{52.50}H_{112.50}OSi₈, M_r = 984.65, hellgelbes Prisma, monoklin, a = 13.3772(1), b = 16.5350(2), c = 30.1050(3) Å, β = 91.202(1)[°], V = 6657.59(9) Å³, Z = 4, Raumgruppe P2₁/c, $\rho_{\text{ber.}}$ = 0.982 Mg m⁻³, μ = 0.191 mm⁻¹, $F(000)$ = 2190. Datensammlung: 2θ von 2.70 bis 58.36[°], -17 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 21, -38 ≤ l ≤ 38, 37866 Reflexe, davon 12890 unabhängige und 9598 beobachtete ($F > 4\sigma(F)$), Absorptionskorrektur mit SADABS, Sheldrick 1997 (max./min. Transmission 0.9627 und 0.9448), R_1 = 0.0753, wR_2 = 0.2134 ($F > 4\sigma(F)$), GOF(F^2) = 1.128, größte Restelektronendichte: 1.146 e Å⁻³. Der Wichtungsfaktor ist $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.1119 P)^2 + 9.8371 P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.^[16] Die Abmessungen der Elementarzelle von 2R₄*Si₄O·R₄*Si₄O₂·4.5 C₆D₆ im Kristall (monoklin) ähneln denen von R₄*Si₄O·0.75 C₆D₆ (a = 13.434(2), b = 16.692(4), c = 30.452(6) Å, β = 91.17(2)[°], V = 6827(2) Å³, Z = 4, Raumgruppe = P2₁/c).^[16]

[14] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400.

[15] H. Nöth, B. Wrackmeyer in *Basic Principles and Progress, Vol. 14* (Hrsg.: P. Diehl, F. Fluck, P. Kosfeld), Springer, Heidelberg, **1978**, S. 389.

[16] Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97, **1990**; bei R₄*Si₄O_{1.31} wurde SHELXS-86 verwendet). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome wurden auf berechneten Positionen eingeführt und nach einem Reitermodell und fixierten isotropen U_i -Werten in die Verfeinerung einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101877, -101800 und -101969“ (3·C₆H₆, **6**·0.75 C₆D₆ bzw. **6**·0.5 R₄*Si₄O₂·2.25 C₆D₆) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Herstellung optisch aktiver α -Aminophosphinsäuren durch asymmetrische katalytische Hydrierung in organischen Lösungsmitteln und wäßrig-micellarem Medium**

Torsten Dwars, Ute Schmidt, Christine Fischer, Ingrid Grassert, Rhett Kempe, Roland Fröhlich, Karlheinz Drauz* und Günther Oehme*

Professor Hanswalter Krause zum 70. Geburtstag gewidmet

α -Aminophosphinsäuren können als Strukturanaloga der α -Aminocarbonsäuren interessante biologische Eigenschaften aufweisen und Wirkstoffe in Herbiziden, Bakteriziden

[*] Prof. Dr. K. Drauz

Degussa AG, C+D Fine Chemicals
Rodenerbacher Chaussee 4, D-63403 Hanau
Fax: (+49) 6181-59-4318
E-mail: Prof.Karlheinz.Drauz@degussa.de

Prof. Dr. G. Oehme, T. Dwars, U. Schmidt, Dr. C. Fischer,

Dr. I. Grassert, Dr. R. Kempe

Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V.

Buchbinderstraße 5-6, D-18055 Rostock

Fax: (+49) 381-46693-24

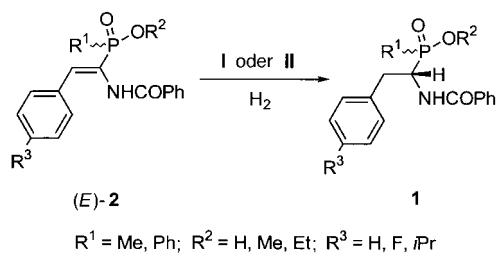
E-mail: goehme@chemie1.uni-rostock.de

Dr. R. Fröhlich

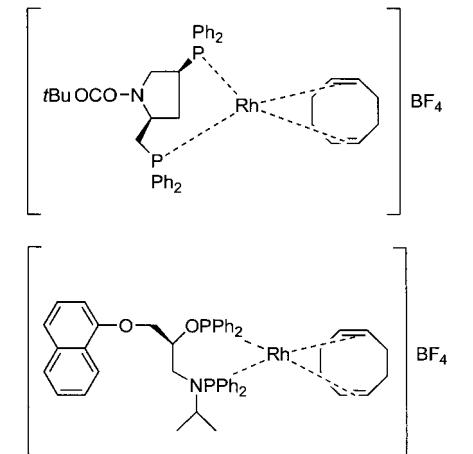
Institut für Organische Chemie der Universität Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Degussa AG und vom BMBF gefördert. Wir danken Herrn Dr. Michalik für die Aufnahme der NMR-Spektren.

und Antibiotika sein.^[1] Die Herstellung von optisch aktiven α -Aminophosphinsäuren und deren Derivaten durch asymmetrische katalytische Reaktionen ist bisher nicht bekannt. Lediglich die diastereoselektive Addition von Phosphoniten an Imine unter Bildung von chiralen α -Aminophosphinsäureestern wurde von Afarinkia et al.^[2] beschrieben. Martin et al.^[3] haben durch Spaltung von racemischer 1-N-Carbo-benzoxyamino-2-phenylethylphosphonigsäure mit α -Phenylethylamin nach Baylis et al.^[4] und anschließende Alkylierung die optisch reine acyierte α -Aminophosphinsäure hergestellt. Wir konnten nun erstmals optisch aktive α -Aminophosphinsäurederivate **1** aus den ungesättigten Vorstufen **2** mit hohen Enantioselektivitäten durch asymmetrische katalytische Hydrierungen mit den Rhodium(I)-Komplexen **I**^[5] und **II**^[6] herstellen (Schema 1). Die Reaktanten **2** können in zwei Stufen nach der Methode von Brovarets et al.^[7] aus den Dehydroaminoäuren **3** erhalten werden (Schema 2).



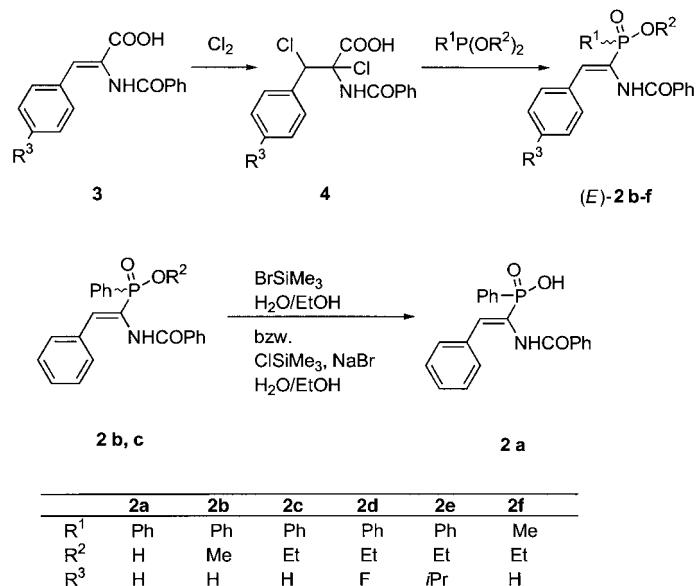
$\text{R}^1 = \text{Me, Ph}; \text{R}^2 = \text{H, Me, Et}; \text{R}^3 = \text{H, F, iPr}$



Schema 1. Asymmetrische katalytische Hydrierung der α -Benzamidodehydrophosphinsäuren **2** zu **1** mit den Katalysatoren **I** und **II**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($^3\text{J}(\text{P},\text{CH}) \approx 20$ Hz) zeigt, daß die hergestellten Substrate in der (*E*)-Konfiguration vorliegen. HPLC-Analysen der α -Benzamidodehydrophosphinsäureester **2** zufolge liegen zwei Enantiomere vor, wobei die Phosphoratome die Chiralitätszentren sind. Die Säure **2a** hingegen ist wegen der Tautomerie der POOH-Struktur ein Racemat.

Wie in Tabelle 1 dargestellt ist, sind optisch aktive acyierte α -Aminophosphinsäurederivate durch katalytische Hydrierungen mit kationischen optisch aktiven Siebenringchelat-Rhodiumkomplexen wie **I** und **II** aus geeigneten Vorstufen unter unterschiedlichen Bedingungen zugänglich. Die Aktivitäten von **I** und **II** (hier in Form der Halbwertszeit $t_{1/2}$ angegeben) sind im Vergleich zu denen der Hydrierung von



Schema 2. Synthesen der Substrate **2**.

Tabelle 1. Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung der Substrate **2a-f**.

Nr.	Substrat			Katalysator ^[a]		Bemerkungen	
	R^1	R^2	R^3	$t_{1/2}^{[b]}$ [min]	$ee^{[c]}$ [%]		
1	Ph	H	H	2a	16	81	14 56
2	Ph	Me	H	2b	8	86	38 76
3	Ph	Et	H	2c	15	87	70 75
4	Ph	Et	H	2c	95	86	131 71
5	Ph	Et	F	2d	20	87	60 64
6	Ph	Et	iPr	2e	20	87	141 60
7	Ph	Et	H	2c	30	91	40 31
8	Ph	Et	H	2c	16	79	40 79
9	Ph	Et	H	2c	13	96	— —
10	Me	Et	H	2f	8	93	20 77
11	Me	Et	H	2f	6	98	— —

[a] Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol Substrat, 0.01 mmol Katalysator, 7.5 mL Methanol, 25 °C, 0.1 MPa Wasserstoff. [b] Halbwertszeit. [c] Katalysator:Substrat:SDS = 1:50:100. [d] K = Katalysator, S = Substrat.

Aminosäure-^[8] und Aminophosphonsäurevorstufen^[9] gerin- ger und nehmen erwartungsgemäß bei Erhöhung des Substrat-Katalysator-Verhältnisses ab (Tabelle 1, Nr. 3 und 4). Mit **I** werden größere Enantiomerenüberschüsse erhalten (79–98 % *ee*) als mit **II** (31–79 % *ee*). Die Hydrierung von **2a** in Methanol ist weniger enantioselektiv als die der Ester **2b** und **2c**. Der Methylester **2b** läßt sich mit höherer Geschwindigkeit als der Ethylester **2c** hydrieren, aber die Enantioselektivitäten sind etwa gleich groß. Im Unterschied zu **I** sind Hydrierungen mit **II**, das den Liganden Proraphos (Struktur siehe Schema 1) enthält, stärker von Veränderungen der Reaktionsbedingungen abhängig. Ein Einfluß der Substituenten am β -ständigen Phenylring (**2d**, **2e**) auf die Geschwindigkeit der Hydrierung ($t_{1/2} = 60, 70, 141$ min für Nr. 5, 3, 6) sowie eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Enantioselektivitäten (MeOH: 75 % *ee*, C_6H_6 : 31 % *ee*, CH_2Cl_2 : 79 % *ee* für Nr. 3, 7, 8) sind zu erkennen. In Wasser konnte unter Zusatz von Natriumdodecylsulfat (SDS; Tabelle 1, Nr. 9, 11) mit 96 sowie 98 % *ee* die höchste Enantioselektivität erreicht werden.

Zusätzlich ist das wäßrig-micellare System wegen der hohen Aktivitäten äußerst effizient. Die Substituenten am Phosphoratom scheinen Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeiten mit den beiden Katalysatoren (**2c** ($R^1 = Ph$): 15 bzw. 70 min; **2f** ($R^1 = Me$): 8 bzw. 20 min), jedoch weniger auf die Selektivitäten (**2c**: 87 bzw. 75 % *ee*; **2f**: 93 bzw. 77 % *ee*) zu haben, was wir momentan auf sterische Einflüsse zurückführen. Aus den Enantiomerenüberschüssen der Diastereomerenpaare der Ester lassen sich die auf das α -C-Atom bezogenen *ee*-Werte (ee_C) ableiten.^[10]

Nach der Hydrierung (Tabelle 1, Nr. 9) wurde der diastereomere Ester **1c** mit Salzsäure hydrolysiert und die entstandene Phosphinsäure aus 50proz. Essigsäure umkristallisiert. Die optische Reinheit der α -N-Benzoylamino- β -phenylethyl-phenylphosphinsäure **1a** betrug einer kapillarelektrophoretischen Analyse zufolge 99 % *ee*. Röntgenstrukturanalytisch konnte für das neue Asymmetriezentrum die (*S*)-Konfiguration bestimmt werden^[11] (Abb. 1). Mit der hier beschriebenen

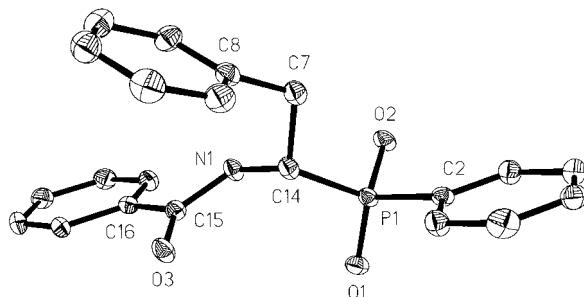


Abb. 1. Ansicht der Struktur von **1a** im Kristall.

katalytischen Syntheseroute können diese enantiomerenreinen α -Aminophosphinsäuren nun auf neue Weise hergestellt werden.

Experimentelles

Die (*E*)- α -N-Benzoylamino- β -phenylethenphosphinsäureester **2b**–**f** wurden nach Lit. [7] hergestellt.

(*E*)- α -N-Benzoylamino- β -phenylethenphosphinsäure **2a**: **2b** bzw. **2c** (je-weils 10 mmol) wurden mit 20 mmol Trimethylbromsilan bzw. 10 mmol Trimethylchlorsilan und 10 mmol NaBr in 20 mL $CHCl_3$ bzw. 20 mL Acetonitril 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird im Vakuum eingeengt, mit EtOH/Wasser versetzt und 5 min gerührt. Beim Einengen fällt die Säure in Form farbloser Kristalle aus (74 % Ausbeute).

(*S*)- α -N-Benzoylamino- β -phenylethylphosphinsäure/ester **1a**–**f**: Die Verbindungen **2** (0.5 mmol) werden in 7.5 mL Methanol (oder in Wasser mit 1 mmol SDS, siehe Tabelle 1) in Gegenwart von 0.01 mmol der Katalysatoren **I** oder **II** unter strengem Ausschluß von Sauerstoff bei 25 °C und einem Wasserstoffdruck von 0.1 MPa bis zur theoretischen Wasserstoffaufnahme hydriert.^[12] Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 /MeOH (29/1) gelöst und zum quantitativen Entfernen des Rhodiumkomplexes über Kieselgel (3 cm Schichtdicke) filtriert. Nach dem Einengen des Filtrats beträgt die Ausbeute 96 %. Der Enantiomerenüberschuß, bezogen auf das gebildete Chiralitätszentrum, wurde HPL-chromatographisch (chirale stationäre Phase: Chiralkap-AD (Säule: 250 × 4.6 mm², DAICEL), Eluent: Hexan/Ethanol (9/1), Liquid Chromatograph 1090, Hewlett-Packard) und für (*S*)- α -N-Benzoylamino- β -phenylethylphosphinsäure kapillarelektrophoretisch (Borsäurepuffer, 10 mM β -Cyclodextrin, 0.05 % Polyvinylalkohol, pH 9.6, $U = 15$ kV, Kapillare: 30 cm × 50 μ m, BioFocus-3000-Capillary-Elektrophoresis-System, BIO-RAD) bestimmt.

Alle isolierten Verbindungen wurden elementaranalytisch, NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert.

Eingegangen am 29. Mai 1998 [Z11916]

Stichwörter: Aminophosphinsäuren • Asymmetrische Katalyse • Hydrierungen • Rhodium

- [1] L. Maier, P. J. Diel, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1994**, *90*, 259–279; „Aminophosphonates: Natural Occurrence, Biochemistry and Properties“: P. Kafarski, P. Mastalerz in *Beiträge zur Wirkstoffforschung, Akademie Industrie Komplex Arzneimittelforschung* (Hrsg.: P. Oehme, H. Löwe, E. Göres), Berlin, **1984**.
- [2] K. Afarinkia, J. I. G. Cadogan, C. W. Rees, *Synlett* **1992**, 124–125.
- [3] M. T. Martin, T. S. Angeles, R. Sugawara, N. I. Aman, A. D. Napper, M. J. Darsley, R. S. Sanchez, P. Booth, R. C. Titmas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6508–6512.
- [4] E. K. Baylis, C. D. Campbell, J. G. Dingwall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1984**, 2845–2853.
- [5] K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8265–8266.
- [6] H. W. Krause, H. Foken, H. Pracejus, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 615–620.
- [7] V. S. Brovarets, K. V. Zyuz, L. N. Budnik, V. A. Solodenko, B. S. Dratsch, *Zh. Obsh. Khim.* **1993**, *63*, 1259–1265.
- [8] H. J. Kreuzfeld, C. Döbler, H. W. Krause, C. Facklam, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2047–2051.
- [9] U. Schmidt, G. Oehme, H. W. Krause, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 777–781.
- [10] Aus HPLC-Analysen der Dehydroaminophosphinsäureester (Enantiomerenverhältnis 1:1) und der sich zueinander diastereomer verhaltenden Enantiomerenpaare (*ee*₁ und *ee*₂) gewinnt man ein Gleichungssystem für die Anteile der vier nach der Hydrierung entstandenen Isomere (A: (*S_C,S_P*); B: (*R_C,R_P*); C: (*S_C,R_P*); D: (*R_C,S_P*)): A+D = 50, B+C = 50, A/B = (100+*ee*₁)/(100-*ee*₁) und C/D = (100+*ee*₂)/(100-*ee*₂). Durch Lösen dieses Gleichungssystems und Zusammenfassen der errechneten Werte mit gleicher C-Konfiguration erhält man durch Differenzbildung den gewünschten *ee_C*-Wert.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **1a**: CAD4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Cu-K_α-Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-97: G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht), Strukturdarstellung: XP (Siemens); Kristallabmessungen 1.10 × 0.25 × 0.20 mm³, farblose Prismen, Raumgruppe *P2₁*, monoklin, $a = 12.850(5)$, $b = 5.293(1)$, $c = 13.741(3)$ Å, $\beta = 108.69(4)$ °, $V = 885.3(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.371$ g cm⁻³, 4036 gemessene, 2022 symmetriuneabhängige Reflexe, davon 1858 beobachtet ($I = 2\sigma(I)$), $R = 0.046$, wR^2 (alle Daten) = 0.096, 239 Parameter, Flackparameter 0.01(3). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101627“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] I. Grassert, V. Vill, G. Oehme, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 231–236.