

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 Si*t*Bu₃/2 Si*t*Bu₃);

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 Si*t*Bu₃/2 Si*t*Bu₃), -129.7 (2 zentrale Si-Atome des Si₄-Schmetterlings; typische Signalfeldlage 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 tieffeldverschoben; 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]

Schlagwörter: Cyclotetrasilen • 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 R₄Si₄I₂·C₆H₆: Siemens-P4-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristallabmessungen 0.45 × 0.35 × 0.12 mm³, der Kristall wurde in Perfluoretheröl montiert, *T* = 183(3) K, C₃₄H₁₁₄I₂Si₈, *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 *P*₂₁/*c*, ρ_{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* > 4σ(*F*)), semiempirische Absorptionskorrektur (max./min. Transmission 0.8754/0.6736), *R*₁ = 0.0594, *wR*₂ = 0.1342 (*F* > 4σ(*F*)), GOF(*F*²) = 1.138; max. Restelektronendichte 2.883 e Å⁻³. Der Wichtungsfaktor ist *w*⁻¹ = σ²*F*_o²/(0.0487 *P*)² + 30.7084 *P* mit *P* = (*F*_o² + 2*F*_c²)/3.^[16] Die Zelldimensionen von R₄Si₄(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 *P*₂.^[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] Holleman-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 R₄Si₄O·0.75 C₆D₆: Siemens-P4-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristallabmessungen 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 *P*₂₁/*c*, ρ_{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* > 4σ(*F*)), Absorptionskorrektur mit SADABS, Sheldrick 1997 (max./min. Transmission 0.9627 und 0.9448), *R*₁ = 0.0753, *wR*₂ = 0.2134 (*F* > 4σ(*F*)), GOF(*F*²) = 1.128, größte Restelektronendichte: 1.146 e Å⁻³. Der Wichtungsfaktor ist *w*⁻¹ = σ²*F*_o² + (0.1119 *P*)² + 9.8371 *P* mit *P* = (*F*_o² + 2*F*_c²)/3.^[16] Die Abmessungen der Elementarzelle von 2R₄Si₄O·R₄Si₄O₂·4.5 C₆D₆ im Kristall (monoklin) ähneln denen von R₄Si₄O·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 = *P*₂₁/*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 R₄Si₄O_{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 Strukturaktoren) 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 R₄Si₄O₂·2.25 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**

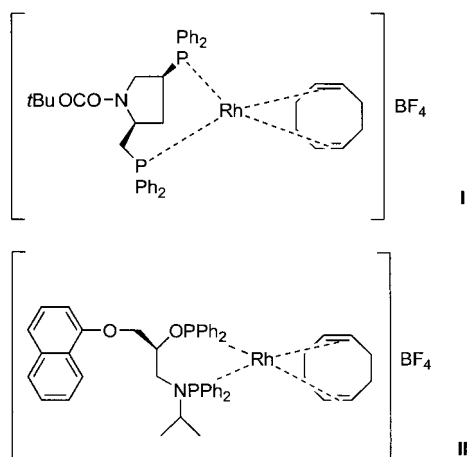
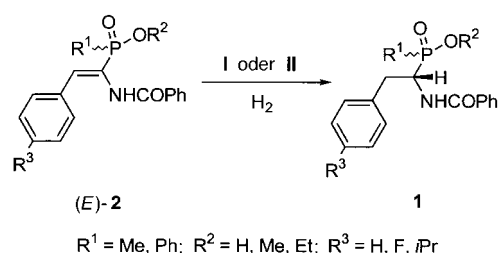
Torsten Dwargs, Ute Schmidt, Christine Fischer, Ingrid Grassert, Rhett Kempe, Roland Fröhlich, Karlheinz Drauz* und Günther Oehme*

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
Rodenbacher Chaussee 4, D-63403 Hanau
Fax: (+49)6181-59-4318
E-mail: Prof.Karlheinz.Drauz@degussa.de
- Prof. Dr. G. Oehme, T. Dwargs, U. Schmidt, Dr. C. Fischer,
Dr. I. Grassert, Dr. R. Kempe
Institut für Organische Katalysforschung 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.

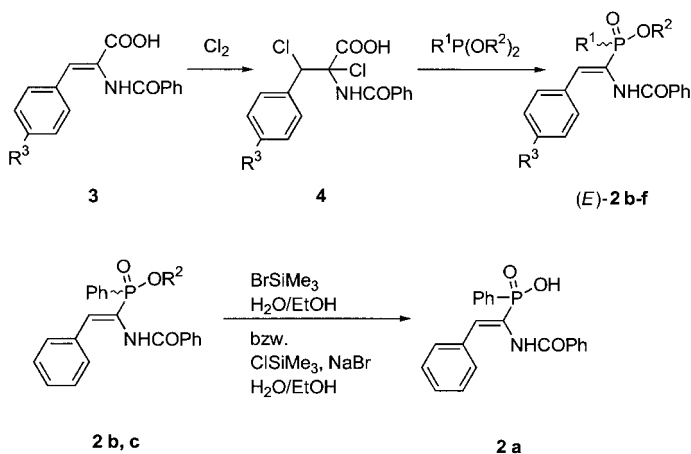
und Antibiotika sein.^[1] Die Herstellung von optisch aktiven α -Aminophosphinsäuren und deren Derivaten durch asymmetrische katalytische Reaktionen ist bisher nicht bekannt. Lediglich die diastereoselektive Addition von Phosphoniten an Imine unter Bildung von chiralen α -Aminophosphinsäureestern wurde von Afarinkia et al.^[2] beschrieben. Martin et al.^[3] haben durch Spaltung von racemischer 1-*N*-Carboxybenzoxymino-2-phenylethylphosphonigsäure mit α -Phenylethylamin nach Baylis et al.^[4] und anschließende Alkylierung die optisch reine acylierte 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 Dehydroaminosäuren **3** erhalten werden (Schema 2).



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

Das ^1H -NMR-Spektrum ($^3J(\text{P},\text{CH}) \approx 20 \text{ Hz}$) zeigt, daß die hergestellten Substrate in der (*E*)-Konfiguration vorliegen. HPLC-Analysen der α -Benzamidodehydrophosphinsäureester **2** zufolge liegen zwei Enantiomere vor, wobei die Phosphor-Atome 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 acylierte α -Aminophosphinsäurederivate durch katalytische Hydrierungen mit kationischen optisch aktiven Siebenringchelate-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		I		II		
					<i>t</i> _{1/2} ^[b] [min]	<i>ee</i> _C [%]	<i>t</i> _{1/2} ^[b] [min]	<i>ee</i> _C [%]	
1	Ph	H	H	2a	16	81	14	56	K:S = 1:100 ^[d]
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	in Benzol in CH ₂ Cl ₂ in Wasser ^[c]
6	Ph	Et	<i>i</i> Pr	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	–	–	in Wasser ^[c]
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] geringer 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 Propaphos (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 , C₆H₆: 31 % ee , CH₂Cl₂: 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** ($R^1 = \text{Ph}$): 15 bzw. 70 min; **2f** ($R^1 = \text{Me}$): 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 -phenylethylphenylphosphinsäure **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

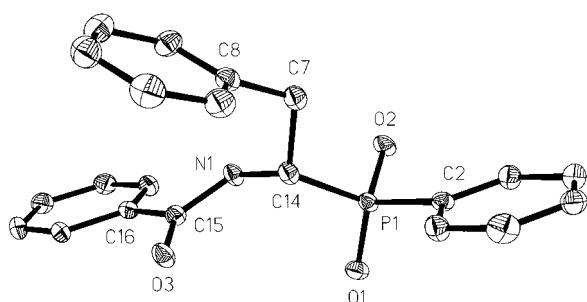


Abb. 1. Ansicht der Struktur von **1a** im Kristall.

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** (jeweils 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 eingengt, mit EtOH/Wasser versetzt und 5 min gerührt. Beim Einengen fällt die Säure in Form farbloser Kristalle aus (74 % Ausbeute).

(*S*_C)- 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 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (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: Chiralpak-AD (Säule: 250 \times 4.6 mm², DAICEL), Eluent: Hexan/Ethanol (9/1), Liquid Chromatograph 1090, Hewlett-Packard) und für (*S*_C)- α -N-Benzoylamino- β -phenylethylphosphinsäure kapillarelektrophoretisch (Borsäurepuffer, 10 mM β -Cyclodextrin, 0.05 % Polyvinylalkohol, pH 9.6, *U* = 15 kV, Kapillare: 30 cm \times 50 μm , 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. 1* **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. Obshch. 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 Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-97: G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht), Strukturdarstellung: XP (Siemens); Kristallabmessungen 1.10 \times 0.25 \times 0.20 mm³, farblose Prismen, Raumgruppe *P*2₁, monoklin, *a* = 12.850(5), *b* = 5.293(1), *c* = 13.741(3) Å, β = 108.69(4)°, *V* = 885.3(5) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.371 g cm^{–3}, 4036 gemessene, 2022 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1858 beobachtet (*I* = 2 σ (*I*)), *R* = 0.046, *wR*² (alle Daten) = 0.096, 239 Parameter, Flackparameter 0.01(3). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) 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 CB21EZ (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.