Der kürzeste Weg zu C₁-symmetrischen, chiralen tripod-Liganden mit Neopentan-Grundgerüst

The Shortest Way to C₁-Symmetrical, Chiral Tripod Ligands with Neopentane Backbone

Thomas Seitz, Andreas Muth, Gottfried Huttner*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Herrn Prof. P. Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **50b**, 1045–1049 (1995); eingegangen am 24. November 1994

Tripod Ligand Synthesis, Chiral Neopentyl System, Enantioselective Synthesis

Chiral tripod-ligands of the type **5** are easily accessible in four steps starting from the dibromide **1**. The cleavage of the oxetane **4b** by LiPPh₂ yielding the tripod-ligand **5** can be modified enantioselectively by the addition of (–)-sparteine.

Einleitung

„Maximale Chiralität korreliert mit minimaler Symmetrie“ [1]. Letztlich sollten es also C₁-symmetrische Verbindungen sein, die in asymmetrischen Synthesen die höchsten Enantiomeren- und Diastereomerenüberschüsse bewirken.

Chirale tripod-Liganden vom Typ **A** (Abb. 1) erfüllen dieses Konzept in idealer Weise: Bei facia-ler Koordination an ein Metallzentrum würde die Chiralität im Komplexfragment tripod-M* vom quartären, asymmetrischen Kohlenstoffatom des Neopentangerüsts über die kurzen Methylenbrücken auf die Phosphan-Donatorgruppen übertragen, und je nach Raumerfüllung der Reste R^a, R^b, R^c würde so eine mehr oder weniger chirale Umgebung um das Zentralmetall erzeugt werden. Die achirale Stammverbindung triphos [2] (R^a = R^b = R^c = Ph) hat sich in Übergangsmetall-komplexierter Form bereits als katalytisch aktiv erwiesen [3].

Die Synthese enantiomerenreiner Liganden vom Typ **A** erfordert angesichts der bekannten Syntheseschwierigkeiten am Neopentangerüst [4] 12 Reaktionsschritte [5]. Ein anderes Konzept wäre die – möglichst einfache – racemische Synthese des Ligand-Systems mit anschließender Enantiomerentrennung. Wir haben deshalb vor

kurz über zwei unabhängige Synthesewege zu tripod-Liganden vom Typ **A** (Abb. 1, mit R^a, R^b, R^c = Aryl) berichtet [6,7] und faciales Koordinationsverhalten gegenüber Molybdän(0) [8] und Eisen(II) [9] nachgewiesen. Beide Wege gehen von käuflichem Pentaglycerin aus, und man gelangt in sieben bzw. acht Stufen zum Zielmolekül.

Wir fanden nun eine wesentlich kürzere Route zu einem analogen Ligand-System: Ausgehend von käuflichem Pentaerythryldibromid (**1**) erhält man chirale-racemische „Hydroxy-tripod-Liganden“ (Typ **B**, Abb. 1) in nur vier Stufen.

Ergebnisse und Diskussion

Gemäß Schema 1 setzt sich **1** mit NaOEt in Ethanol zu 3-Brommethyl-3-hydroxymethyl-oxetan (**2**) [10] um, welches sich mit MsCl/NEt₃ in Toluol an der Hydroxyfunktion mesylieren lässt (**3**). Stöchiometrisch kontrollierte, nucleophile Substitution an **3** durch unterschiedliche Lithiumdiarylphosphide in THF liefert in einer Eintopfsynthese die prochiralen Diphosphanylmethyloxe-

Abb. 1. Chirale tripod-Liganden (Typ **A**), chirale „Hydroxytripod-Liganden“ (Typ **B**).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Huttner.

Schema 1. Darstellung der chiralen „Hydroxy-tripod-Liganden“ **5a** und **5b**.

tane **4a** und **4b** in 44% bzw. 51% Ausbeute (nach Umkristallisieren bzw. Blitzchromatographie).

Die Einführung der dritten Phosphangruppe erfolgt durch Spaltung des Oxetanringes in **4a** bzw. **4b** mit jeweils 1.3 Äquiv. Lithiumdiphenylphosphid in siedendem THF [11]. Saure Hydrolyse und Aufarbeitung ergibt nach blitzchromatographischer Reinigung die chiral-racemischen „Hydroxy-tripod-Liganden“ **5a** (55% Ausbeute) und **5b** (78% Ausbeute).

Die neuen Verbindungen (**3** bis **5**) wurden durch korrekte analytische und spektroskopische Daten (siehe Experimenteller Teil) charakterisiert. Darüber hinaus konnten von den Oxetanen **3** und **4a** Einkristallröntgenstrukturanalysen erhalten werden [12a, 12b].

Die Umsetzung des tripod-Liganden **5b** mit [Fe(NCCH₃)₆](BF₄)₂ in Acetonitril [9] führt zum ebenfalls röntgenstrukturanalytisch vermeßbaren Komplexsalz [(**5b**)Fe(NCCH₃)₃](BF₄)₂ [12c], in dem die Phosphangruppen des „Hydroxy-tripod-Liganden“ jeweils drei faciale Koordinationsstellen einnehmen, wohingegen die Hydroxyfunktion unkoordiniert vorliegt.

Wir konnten allgemein zeigen, daß der Aufbau eines Neopentangerüsts mit drei unterschiedlichen Phosphangruppen ausgehend vom leicht darstellbaren Oxetan **3** letztendlich in zwei Stufen mit akzeptablen Ausbeuten möglich ist.

In Analogie zur asymmetrischen Spaltung von Dihydropyranen mit Kohlenstoff-Nucleophilen [13] läßt sich diese einfache, racemische Synthese durch den Einsatz von (–)-Sparteïn als chirales Auxiliar bei der Spaltung des prochiralen Oxetans **4b** mit Lithiumdiphenylphosphid (siehe Schema 1)

auch enantioselektiv modifizieren. Dadurch wird außerdem die Oxetanspaltung schon bei 0 °C möglich, wohingegen ohne den Diamin-Zusatz eine Temperatur von 78 °C (siedendes THF) nötig ist (s. v.).

Mit dem so erhaltenen, optisch aktiven „Hydroxy-tripod-Liganden“ (–)-**5b** als Endprodukt stehen nun die Bestimmung der Enantiomerenreinheit, die Optimierung der Enantioselektivität der Oxetanspaltung und die Ausarbeitung stereoselektiver Synthesen mit Hilfe dieses Ligand-Systems erst am Anfang.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff oder Argon als Schutzgas in frisch absolutierten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Blitzchromatographische Reinigungen erfolgten an entgastem Kieselgel der Fa. ICN Biomedicals (Korngröße: 32–63 mm), die Säulen wurden trocken gepackt [14]. – Schmelzpunkte: Apparat MFB 595010 der Fa. Gallenkamp; die Werte sind nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytisches Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

Die *Diarylphosphane* wurden gemäß Lit. dargestellt (Diphenylphosphan [15], 5-H-Dibenzophosphol (HDBP) [16], Di-1-naphthylphosphan [17], Di-*m*-xylylphosphan [18, 15]). Die Darstellung der Phosphidlösungen erfolgte durch Deprotonieren der Phosphane in THF bzw. Toluol mit äquimolaren Mengen an titriertem [19] *n*BuLi in Hexan (Aldrich) bei 0 °C. Mesylchlorid (Aldrich) wurde käuflich erworben und frisch destilliert verwendet.

Darstellung von 3-Brommethyl-3-(methylsulfonyloxymethyl)-oxetan (**3**)

Eine Lösung von 62,4 g (0,38 mol) **2** [10] in 700 ml Toluol versetzt man mit 53,6 ml (0,39 mol) NEt₃. Bei 0 °C tropft man 30,2 ml (0,39 mol) MsCl innerhalb von 10 min zu. Man rührt noch 1 h bei 0 °C und läßt 20 h bei 23 °C rühren. Nach dem Abfiltrieren vom Ammoniumsalz wird das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingedunstet. Der rote, ölige Rückstand wird in 200 ml eines Gemisches aus Diethylether/Methylenchlorid (4:1) aufgenommen, 10 min mit Aktivkohle aufgekocht, heiß filtriert und bei –78 °C kristallisiert. Das so erhaltene Rohprodukt wird heiß in 45 ml desselben Lösungsmittelgemisches gelöst und zunächst bei 23 °C, anschließend bei –78 °C kristallisiert. Man erhält 66,6 g (68%) **3** (große, farblose, trikline Kristalle [12a], Schmp. 46–47 °C).

¹H-NMR: 4,56 (s, 2 H, CH₂OMs); 4,49, 4,50 (2 d, ²J_{H,H} = 7 Hz, 4 H, Oxetan-CH₂); 3,78 (s, 2 H, CH₂Br), 3,09 (s, 3 H, SO₂CH₃). – ¹³C-NMR: 76,2 (s, Oxetan-CH₂); 70,1 (s, CH₂OMs); 43,2 (s, C_q), 37,4 (s, CH₂Br); 35,0 (s, SO₂CH₃).

C₆H₁₁BrO₄S (259,1)

Ber. C 27,81 H 4,28 Br 30,84 S 12,37%,
Gef. C 28,01 H 4,31 Br 30,85 S 12,65%.

Darstellung von 3-(5-Dibenzophospholylmethyl)-3-(di-1-naphthylphosphanylmethyl)-oxetan (4a)

Bei 0 °C tropft man eine dunkelbraune Lösung von Lithiumdibenzophospholid (aus 3,00 g (16,30 mmol) HDBP in 100 ml THF) innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 4,22 g (16,30 mmol) **3** in 70 ml THF. Nach 2 h Rühren bei 23 °C hat die Reaktionsmischung eine gelbe Farbe angenommen, woraufhin man die tiefviolette Lösung von Lithiumdinaphthylphosphid (aus 4,66 g (16,30 mmol) HP(Naph)₂) bei 23 °C innerhalb von 2 h zutropft und die nun grün-braune Reaktionsmischung 14 h bei dieser Temperatur rührt. Die hellbraune Mischung wird im Ölpumpenvakuum bei 40 °C vollständig eingengt, und der Rückstand wird in 80 ml Methylenchlorid aufgenommen. Das Produkt-Salz-Gemisch filtriert man über Kieselgel (Fritte mit 4 cm Durchmesser, 8 cm Kieselgelhöhe) und spült mit ca. 400 ml Methylenchlorid nach. Einengen im Ölpumpenvakuum bei 40 °C ergibt einen gelben, klebrigen Feststoff, der in 70 ml Essigester gelöst, unter Rühren mit ca. 150 ml Pentan versetzt und bei –20 °C kristallisiert wird. Dies ergibt 3,9 g (43%) **4a** (farbloser, feinkristalliner Feststoff [12b], Schmp. 166–167 °C).

¹H-NMR: 8,71–7,21 (22 H, arom. H); 4,43, 4,32 (2 d, ²J_{H,H} = 6,0 Hz, 4 H, Oxetan-CH₂); 3,01 (br., 2 H, CH₂P(Naph)₂); 2,48 (d, ²J_{H,P} = 2,8 Hz, 2 H, CH₂DBP). – ¹³C-NMR: 143,6–121,5 (aromat. C); 82,4 (dd, ³J_{C,P} = 10 Hz, ³J_{C,P} = 7 Hz, Oxetan-CH₂); 43,1 (dd, ²J_{C,P} = 11 Hz, ²J_{C,P} = 16 Hz, C_q); 40,8 (dd, ¹J_{C,P} = 23 Hz, ³J_{C,P} = 9 Hz, CH₂P(Naph)₂); 36,8 (dd, ¹J_{C,P} = 14 Hz, ³J_{C,P} = 11 Hz, CH₂DBP). – ³¹P-NMR: –23,5 (d, CH₂DBP), –54,4 (d, CH₂P(Naph)₂) (⁴J_{DBP, P(Naph)} = 7,0 Hz). – MS (EI) *m/z* (%) [Frag.]: 552 (M⁺, 38); 522 (M⁺–CH₂O, 6); 425 (M⁺–Naph, 61); 395 (M⁺–Naph–CH₂O, 34); 369 (M⁺–DBP, 20); 339 (M⁺–CH₂DBP, 32); 283 (P(Naph)₂⁺–2H, 52); 183 (DBP⁺, 100).

C₃₇H₃₀OP₂ (552,6)

Ber. C 80,42 H 5,47%,
Gef. C 79,32 H 5,53%.

Darstellung von 3-(5-Dibenzophospholylmethyl)-3-(di-m-xylylphosphanylmethyl)-oxetan (4b)

Phosphidlösungen: aus 2,79 g (15,12 mmol) HDBP bzw. aus 3,66 g (15,12 mmol) HP(m-Xylyl)₂, in jeweils 100 ml THF.

Analog der Darstellung von **4a** werden diese Lösungen zu 3,92 g (15,12 mmol) **3** in 70 ml THF getropft (zuerst LiDBP, danach LiP(m-Xylyl)₂). Nach 14 h bei 23 °C engt man die hellgelbe Mischung im Ölpumpenvakuum bei 40 °C vollständig ein. Blitzchromatographie an Kieselgel (Säule mit 4,5 cm Durchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe; Eluens: Petrolether (40/60)/Diethylether im Verhältnis 80:20; R_f = 0,24) ergibt 3,92 g (51%) **4b** (farbloser, feinkristalliner Feststoff, Schmp. 114–115 °C).

¹H-NMR: 7,97–7,00 (14 H, arom. H); 4,44 (pseudo-t, ²J_{H,H} = 6,6 Hz, 4 H, Oxetan-CH₂); 2,94 (d, ²J_{H,P} = 2 Hz, 2 H, CH₂DBP); 2,42 (d, ²J_{H,P} = 4 Hz, 2 H, CH₂P(m-Xylyl)₂); 2,33 (s, 12 H, Xylyl-CH₃). – ¹³C-NMR: 143,7–121,5 (aromat. C); 82,7 (dd, ³J_{C,P} = 10 Hz, ³J_{C,P} = 9 Hz, Oxetan-CH₂); 43,0 (dd, ²J_{C,P} = 13 Hz, ²J_{C,P} = 12 Hz, C_q); 40,4 (dd, ¹J_{C,P} = 23 Hz, ³J_{C,P} = 11 Hz, CH₂DBP); 37,4 (dd, ¹J_{C,P} = 15 Hz, ³J_{C,P} = 10 Hz, CH₂P(m-Xylyl)₂); 21,4 (s, Xylyl-CH₃). – ³¹P-NMR: –24,1 (d, CH₂DBP); –27,7 (d, CH₂P(m-Xylyl)₂) (⁴J_{DBP, P(m-Xylyl)} = 8 Hz). – MS (EI) *m/z* (%) [Frag.]: 509 (M⁺, 22); 479 (M⁺–H₂O, 30); 296 (M⁺–DBP–CH₂O, 100); 242 (P(m-Xylyl)₂⁺, 20); 183 (DBP⁺, 36).

C₃₃H₃₄OP₂ (508,6)

Ber. C 77,93 H 6,47 P 12,18%,
Gef. C 77,93 H 6,76 P 12,08%.

Darstellung von rac. 2-(5-Dibenzophospholylmethyl)-2-(di-1-naphthylphosphanylmethyl)-3-diphenylphosphanyl-1-propanol (5a)

Zu einer Lösung von Lithiumdiphenylphosphid (aus 1,23 ml (7,05 mmol) HPPH₂ in 75 ml THF) tropft man bei 23 °C 3,00 g (5,43 mmol) **4a** in 50 ml THF innerhalb von 2 min zu. Es wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird im Ölpumpenvakuum bei 40 °C vollständig eingengt, und der Rückstand wird in ca. 30 ml Toluol aufgenommen. Zur Hydrolyse gibt man 20 ml entgastes Wasser und 3 ml konz. HCl zu und rührt 10 min. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase extrahiert man dreimal mit je ca. 20 ml Toluol. Die vereinigten Toluolphasen wäscht man mit entgaster NaCl-Lösung bis zur pH-Neutralität und trocknet über Na₂SO₄. Blitzchromatographie an Kieselgel (Säule mit 4,5 cm Durchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe; Eluens: Petrolether

(40/60)/Toluol/Essigester im Verhältnis 60:30:10; $R_f = 0,31$) ergibt 2,17 g (54%) **5a** (farbloser Feststoff, Schmp. 91 °C).

¹H-NMR: 8,80–7,21 (32 H, arom. H); 3,61 (s, 2 H, CH₂OH); 2,75 (br., 2 H, CH₂P(Naph)₂); 2,70 (pseudo-t, ²J_{H,P} = 4 Hz, 2 H, CH₂DBP); 2,41 (d, ²J_{H,P} = 5 Hz, 2 H, CH₂PPh₂). – ¹³C-NMR: 144,4–121,2 (aromat. C); 70,0 (dd, ³J_{C,P} = 16 Hz, ³J_{C,P} = 7 Hz, CH₂OH); 43,6 (dd, ³J_{C,P} = 23 Hz, ³J_{C,P} = 12 Hz, CH₂DBP); 40,6 (q, ²J_{C,P} = 11 Hz, C_q); 37,9 (m, CH₂PPh₂, CH₂(Naph)₂). – ³¹P-NMR: –60,4 (dd, P(Naph)₂), –29,3 (dd, PPh₂), –25,1 (dd, DBP) (⁴J_{DBP, PPh} = 8,6 Hz, ⁴J_{DBP, P(Naph)} = 8 Hz, ⁴J_{PPh₂, P(Naph)} = 7 Hz). – MS (EI) *m/z* (%) [Frag.]: 738 (M⁺, 1,8); 661 (M⁺–Ph, 18); 611 (M⁺–Naph, 78); 556 (M⁺–DBP, 34); 428 (M⁺–Naph–DBP, 100); 183 (DBP⁺, 36).

C₄₉H₄₁OP₃ (738,8)

Ber. C 79,66 H 5,59 P 12,58%,

Gef. C 79,82 H 5,87 P 11,73%.

Darstellung von rac. 2-(5-Dibenzophospholyl-methyl)-2-(diphenylphosphanylmethyl)-3-(di-m-xylylphosphanyl)-1-propanol (5b)

Eine Lösung von Lithiumdiphenylphosphid (aus 1,23 ml (7,05 mmol) HPPH₂ in 50 ml THF) ergibt nach Umsetzung mit 3,00 g (5,43 mmol) **4b** in 75 ml THF (Durchführung, Aufarbeitung und Blitzzchromatographie analog zu **5a**) 2,24 g (78%) **5b** (glasartiger, pulverisierbarer Feststoff, Schmp. 78 °C, $R_f = 0,43$ (Petrolether (40/60)/Toluol/Essigester im Verhältnis 60:30:10)).

¹H-NMR: 7,93–6,90 (36 H, arom. H); 3,63 (s, 2 H, CH₂OH); 2,64 (m, 4 H, CH₂P(*m*-Xylyl)₂, CH₂DBP); 2,37 (pseudo-t, ²J_{H,P} = 5 Hz, 2 H, CH₂PPh₂); 2,29, 2,26 (2s, 12 H, Xylyl–CH₃). – ¹³C-NMR: 143,5–121,3 (aromat. C); 70,0 (s,

CH₂OH); 43,3 (d, ¹J_{C,P} = 12 Hz, CH₂DBP, CH₂P(*m*-Xylyl)₂); 40,4 (d, ²J_{C,P} = 13,0 Hz, C_q); 37,3 (m, CH₂PPh₂); 21,5 (s, *m*-Xylyl–CH₃). – ³¹P-NMR: –29,7 (dd, P(*m*-Xylyl)₂), –29,0 (dd, PPh₂), –25,3 (pseudo-t, DBP) (⁴J_{DBP, PPh} = ⁴J_{DBP, P(*m*-Xylyl)} = 9 Hz, ⁴J_{PPh₂, P(*m*-Xylyl)} = 3 Hz). – MS (EI) *m/z* (%) [Frag.]: 694 (M⁺–H, 6); 617 (M⁺–Ph–H, 28); 589 (M⁺–*m*-Xylyl–H, 14); 539 (M⁺–2 Ph–2 H, 15); 511 (M⁺–*m*-Xylyl–Ph–H, 62); 433 (M⁺–2 Ph–*m*-Xylyl–2 H, 59); 405 (M⁺–2 *m*-Xylyl–Ph–2 H, 37); 183 (DBP⁺, 100).

C₄₅H₄₅OP₃ (694,8)

Ber. C 77,80 H 6,53 P 13,37%,

Gef. C 77,81 H 6,73 P 12,92%.

Darstellung von (–)-2-(5-Dibenzophospholyl-methyl)-2-(diphenylphosphanylmethyl)-3-(di-m-xylylphosphanyl)-1-propanol ((–)-5b)

Eine Mischung aus 0,39 g (1,47 mmol) (–)-Sparteine und Lithiumdiphenylphosphid (aus 0,26 ml (1,47 mmol) HPPH₂) in 15 ml Toluol ergibt nach Umsetzung mit 0,50 g (0,98 mmol) **4b** in 15 ml Toluol (16 h bei 0 °C, Hydrolyse, Aufarbeitung und Blitzzchromatographie analog zu rac. **5b**) 0,44 g (64%) (–)-**5b** ($[\alpha]_D^{20} = -0,59$ (± 0,17) (*c* = 1,9, CHCl₃)).

C₄₅H₄₅OP₃ (694,8)

Ber. C 77,80 H 6,53 P 13,37%,

Gef. C 77,59 H 6,64 P 12,83%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung, dem BMFT und dem Graduiertenkolleg „Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse“ für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] A. B. Buda, Th. Auf der Heyde, K. Mislow, *Angew. Chem.* **104**, 1012 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **104**, 989 (1992).
- [2] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1490** (1962).
- [3] a) C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J. A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **27**, 4429 (1988);
b) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, A. Albinati, *Organometallics* **9**, 2283 (1990);
c) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, J. A. Ramirez, *Organometallics* **9**, 226 (1990);
d) E. G. Thaler, K. G. Caulton, *Organometallics* **9**, 1871 (1990);
e) E. G. Thaler, K. Folting, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2264 (1990);
f) V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* **453**, C23 (1993).
- [4] a) I. Dostrowsky, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 173 (1946);
b) D. Cook, A. J. Parker, *J. Chem. Soc. (B)*, 142 (1968);
c) M. H. Abraham, P. L. Grellier, M. J. Hoggarth, *J. Chem. Soc. Perkin (II)*, 1365 (1975).
- [5] H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel, G. Helmchen, *Chem. Ber.* **127**, 271 (1994).
- [6] H. Heidel, G. Huttner, G. Helmchen, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1681 (1993).
- [7] Th. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Chem. Ber.* **127**, 1837 (1994).
- [8] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, Ch. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **468**, 149 (1994).
- [9] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1707 (1993).
- [10] C. H. Issidorides, R. C. Gulen, N. S. Aprahamian, *J. Org. Chem.* **21**, 998 (1956).
- [11] Th. Seitz, A. Muth, G. Huttner, Th. Klein, O. Walter, M. Fritz, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **469**, 155 (1994).
- [12] a) Röntgenstrukturanalyse von **3** (A. Muth, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1990): Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6,276(1)$, $b = 8,270(2)$, $c = 10,047(3)$ Å, $\alpha = 74,29(2)^\circ$, $\beta = 86,67(2)^\circ$, $\gamma = 73,85(2)^\circ$, $V = 481$ Å³, $Z = 2$, 1336 beobachtete Reflexe, $R_1 = 0,075$, $R_2 = 0,060$ [20];
b) Röntgenstrukturanalyse von **4a** (Th. Seitz, Dissertation, Universität Heidelberg, 1994): Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11,656(5)$, $b = 11,920(3)$, $c = 20,849(7)$ Å, $\beta = 102,15(3)^\circ$, $V = 2831,9$ Å³, $Z = 4$, 2045 beobachtete Reflexe, $R = 0,038$, $R_w = 0,102$ [20];
c) Röntgenstrukturanalyse von $[(\mathbf{5b})\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_3](\text{BF}_4)_2$ (A. Asam, Dissertation, Universität Heidelberg, 1994): Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13,306(6)$, $b = 14,738(7)$, $c = 28,090(2)$ Å, $\beta = 93,11(6)^\circ$, $V = 5500$ Å³, $Z = 4$, 6248 beobachtete Reflexe, $R = 0,100$, $R_w = 0,287$; Bindungslängen [Å] (i: 1,2,3): Fe–P_i 2,229 bis 2,263, Fe–N_i 1,940 bis 1,962 [20].
- [13] a) M. Lautens, *Pure Appl. Chem.* **64**, 1873 (1992);
b) M. Lautens, Ch. Gaida, P. Chiu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1193 (1993).
- [14] W. C. Still, M. Kahn, A. M. Mitra, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).
- [15] R. E. Ireland, D. M. Walba, *Org. Synth.* **56**, 47 (1977).
- [16] H. Braye, I. Caplie, R. Saussez, *Tetrahedron* **27**, 5523 (1971).
- [17] C. F. Hobbs, W. S. Knowles, *J. Org. Chem.* **92**, 704 (1959).
- [18] M. Culcas, Y. Berchadsky, G. Gronchi, P. Tordo, *J. Org. Chem.* **56**, 3357 (1991).
- [19] M. F. Lipton, C. M. Sorensen, A. C. Sadler, *J. Organomet. Chem.* **186**, 155 (1980).
- [20] Analyse mit Vierkreisdiffraktometer, Mo–K α -Strahlung, ω -Scan, $I > 2\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 401672, 401673 und 401674 angefordert werden.