

Ein neues Konzept für das Design von chiralen Liganden für die asymmetrische Alkylierung von Allylverbindungen**

Barry M. Trost*, Bernhard Breit, Stefan Peukert, Jorge Zambrano und Joseph W. Ziller

Das Design von Liganden für die asymmetrische Induktion in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen hatte bislang die größten Erfolge bei Reduktions- und Oxidationsprozessen. Entsprechende Ergebnisse bei metallkatalysierten Alkylierungen von Allylverbindungen mit stabilisierten Nucleophilen konnten nur vergleichsweise langsam erzielt werden. Dies liegt vermutlich daran, daß die Bindungsbildung oder der Bindungsbruch, durch die das Chiralitätszentrum aufgebaut wird, außerhalb der Koordinationssphäre des Metallatoms und damit distal zu den chiralen Liganden ablaufen^[1–5]. Nur in Grenzen erfolgreich waren chirale Phosphinoaryloxazolin-Liganden bei Substraten, die π -Allylpalladium-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten wie Phenyl oder Isopropyl in der 1- und der 3-Position der Allyleinheit bilden^[1]. Aus chiralen Diaminen hergestellte Liganden mit Carboxamidgruppen sind hier vielseitiger einsetzbar^[2]. So wurden bei cyclischen Allylestern exzellente Ergebnisse mit vielen Nucleophilen erhalten^[2b, c]. Die asymmetrische Umsetzung von *meso*-1,4-Endolestern ist abhängig von der Estergruppe, wobei mit Benzoaten zufriedenstellende Ergebnisse erzielt wurden^[2a]. Lediglich bei der Cyclisierung von Biscarbamaten unter Bildung von Oxazolidinonen waren die Resultate weniger gut. Dies kann auf die Abhängigkeit des enantiodiskriminierenden Schrittes von der Abgangsgruppe im Substrat zurückgeführt werden^[1a]. Um eine asymmetrische Reaktion zu optimieren, gilt es, die Fälle herauszugreifen, bei denen bislang keine guten Enantiomerenüberschüsse mit bekannten Liganden erreicht werden konnten. Beim Entwurf neuer chiraler Liganden ist zu beachten, daß sie möglichst einfach synthetisiert werden können. Ausgehend von dem in Abbildung 1 gezeigten Modell,

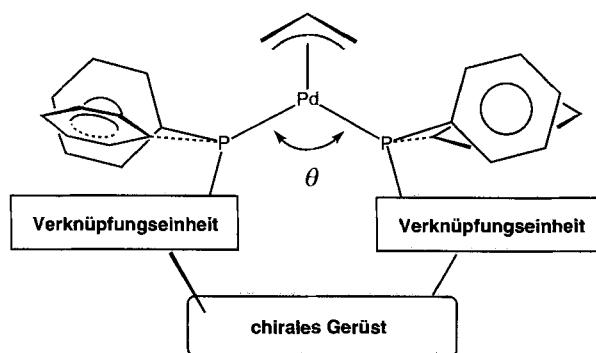


Abb. 1. Modell zum Liganden-Design.

[*] Prof. Dr. B. M. Trost, Dr. B. Breit, S. Peukert, J. Zambrano

Department of Chemistry, Stanford University

Stanford, CA 94305-5080 (USA)

Telefax: Int. + 415/725-0259

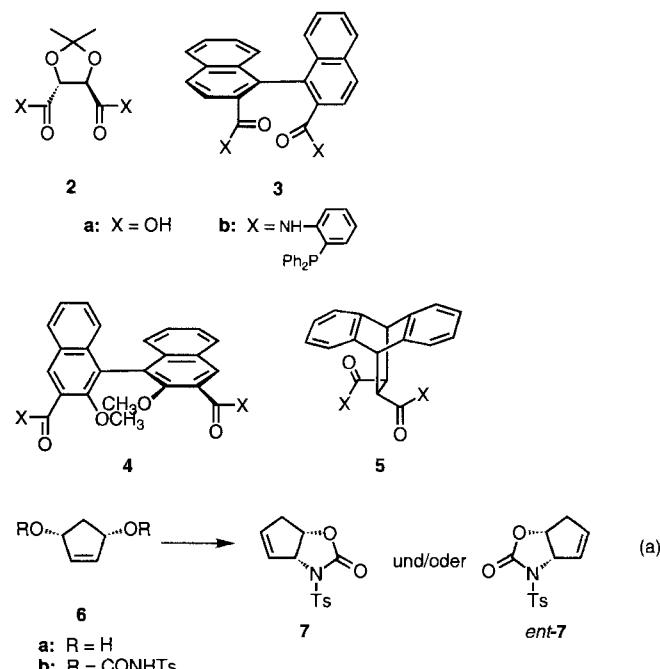
J. W. Ziller

Department of Chemistry, University of California
Irvine, CA 92717-2025 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und den National Institutes of Health, General Medical Sciences, unterstützt. B. B. dankt der BASF für ein Postdoktorandenstipendium, S. P. der Studienstiftung des Deutschen Volkes und J. Z. dem INTEVEP (Venezuela). Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir der University of California, San Francisco (Mass Spectrometry Facility), unterstützt durch die NIH, Division of Research Resources, sowie für Spenden an Palladium-Salzen der Firma Johnson Matthey Alfa Aesar.

haben wir eine neue Klasse chiraler Liganden zur Lösung einiger der zuvor genannten Problemfälle bei der allylischen Alkylierung entwickelt. Dabei haben wir eine bemerkenswerte Abhängigkeit der absoluten Konfiguration des Produktes von der Art der Verbrückung im Liganden festgestellt.

Der leichte Zugang zu enantiomerenreinen Dicarbonsäuren führte zur Überlegung, eine Verknüpfungseinheit zu konstruieren, die sich möglichst einfach anbinden läßt. Der Erfolg von Carboxamiden bei unseren ersten Liganden führte zur Wahl des aus 2-Chloranilin und Triphenylphosphan in zwei Stufen leicht zugänglichen 2-Diphenylphosphinoanilins 1 als neuartige Verknüpfungseinheit^[6]. Die Acylierung von 1 mit den Säurechloriden der Dicarbonsäuren 2a–5a^[7] liefert die neuartigen Diamide 2b–5b^[8] (siehe Tabelle 2). Als erste Testreaktion für diese Liganden wählten wir die Cyclisierung der Glycosidase-Inhibitor-Vorstufe 6 [Gl. (a)]^[2a]. Dazu wird das Diol 6a mit *p*-Toluol-



sulfonylisocyanat (*p*TsNCO) in THF bei Raumtemperatur versetzt und die Mischung auf 60 °C erwärmt. Die resultierende Lösung gibt man bei 0 °C zur Katalysatorlösung aus 2.5 Mol-% [Pd₂(dba)₃] · CHCl₃ 8 (dba = Dibenzylidenaceton) und 5–10 Mol-% des Liganden. Die Reaktion ist üblicherweise nach 2–3.5 h vollständig abgelaufen. Die Ergebnisse dieser Experimente mit 2b, 3b und 5b im Vergleich zu denen mit 9^[2a] sowie 10^[2a] sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bemerkenswert ist, daß von den Liganden 2b, 3b und 5b ausschließlich 5b einen akzeptablen Enantiomerenüberschuß gab^[9]. Eine mögliche Erklärung hierfür besteht in dem von uns kürzlich vorgeschlagenen Zusammenhang zwischen dem Bißwinkel θ im Pd-Komplex (siehe Abb. 1) und den erhaltenen Enantiomerenüberschüssen. So sollte dieser Bißwinkel, dessen Größe vermutlich direkt von der Größe des Diederwinkels zwischen den beiden Verknüpfungseinheiten an den stereogenen Zentren des chiralen Gerüstes abhängt^[2a], möglichst groß sein, um hohe *ee*-Werte zu erreichen. Lediglich in 5b ist dieser Diederwinkel (zwischen den beiden Carboxylatgruppen) gezwungenermaßen sehr groß. Völlig überraschend ist die absolute Konfiguration des Produktes. Beim Vergleich der Experimente 3 und 5 (Tabelle 1) fällt auf, daß bei Ligandengerüsten mit gleicher ab-

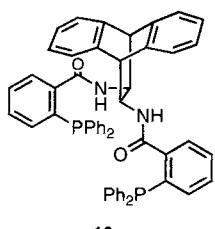
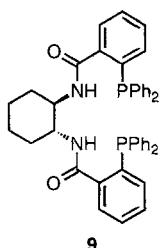


Tabelle 1. Asymmetrische Induktion bei der Pd-katalysierten Bildung der Oxazolin-2-one 7 und *ent*-7.

Nr.	Ligand	Ausb. [%]	7: <i>ent</i> -7 [a] (ee)
1	2b	29	56.44 (12)
2	3b	81	65.35 (30)
3	5b	99	6.94 (88)
4	9	97	11.89 (78)
5	10	94	94.6 (88)

[a] Wie in Lit. [2a] beschrieben bestimmt.

soliter Konfiguration einfach durch Umorientierung der Amidfunktion die absolute Konfiguration des Produkts invertiert wird. Ausgehend vom gleichen Enantiomer der Dicarbonsäure **5a**, der Vorstufe sowohl für **5b** als auch für **10**, können somit beide enantiomeren Produkte mit hohen Enantiomerenüberschüssen erhalten werden.

Die Effizienz dieser neuen Ligandenklasse für die Differenzierung enantiotoper Urethan-Abgangsgruppen wird auch bei der Reaktion der entsprechenden Sechs- und Siebenringe deutlich [Gl. (b)]. So werden die Bisurethane **11b**^[2a] und **12b**^[8], die aus den Diolen **11a** bzw. **12a** hergestellt werden, unter den beschriebenen Katalysebedingungen zu *ent*-**13**^[8] und *ent*-**14**^[8] mit 97% (82% Ausbeute) bzw. 95% ee (82% Ausbeute) umgesetzt^[9] (Tabelle 2). Mit dem Liganden **10** werden **13** und **14** mit lediglich 81 bzw. 35% ee gebildet.

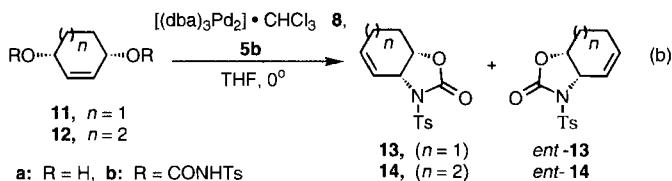


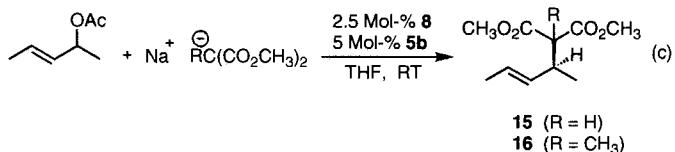
Tabelle 2. Spektroskopische Daten von **5b**, *ent*-**13** und *ent*-**14**.

5b: Schmp. 118–121 °C; $[\alpha]_D^{25} = +117.9$ ($c = 1.25$, CH_2Cl_2); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3300$, 1694, 1575, 1504, 1435 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.54$ (d, $J = 6.72$ Hz, 2H), 8.02 (m, 2H), 7.41–6.92 (m, 30H), 6.82 (m, 2H), 4.19 (s, 2H), 2.82 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 170.37$, 142.21, 140.52 (d, $J_{\text{PC}} = 18.3$ Hz), 139.75, 134.57 (d, $J_{\text{PC}} = 19.3$ Hz), 134.50 (d, $J_{\text{PC}} = 19.2$ Hz), 134.06, 133.80 (d, $J_{\text{PC}} = 13.9$ Hz), 133.51 (d, $J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz), 129.96, 129.34 (d, $J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz), 128.93 (d, $J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz), 128.75 (d, $J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz), 126.03 (d, $J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz), 125.38, 124.86, 123.0, 122.75, 49.65, 46.65; $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 161 MHz): $\delta = -19.3$; Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$: C 79.79, H 5.21, N 3.45; gef. C 79.84, H 5.28, N 3.19

ent-**13:** Schmp. 122 °C; $[\alpha]_D^{25} = +87.5$ ($c = 2.27$, CH_2Cl_2); IR (Film): $\tilde{\nu} = 1778$, 1597, 1367, 1348 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.95$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 6.08 (m, 1H), 5.95 (m, 1H), 4.85 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 2.3–2.0 (m, 3H), 1.8 (m, 1H); HR-MS: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{S}$ ($M^+ + \text{H}$): 294.0800; gef. 294.0791

ent-**14:** Schmp. (Racemat) 158 °C; $[\alpha]_D^{25} = +70.2$ ($c = 2.68$, CH_2Cl_2); IR (Film): $\tilde{\nu} = 1767$, 1597, 1364, 1311 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.97$ (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 5.97 (dd, $J = 11.1, 6.6, 5.7, 2.0$ Hz, 1H), 5.67 (ddd, $J = 11.1, 3.4, 1.7$ Hz, 1H), 5.21 (br.d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 4.66 (ddd, $J = 9.9, 8.5, 4.4$ Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.18–1.83 (m, 4H), 1.70–1.53 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 151.7$, 145.4, 135.3, 130.6, 129.7, 128.4, 125.8, 76.6, 58.7, 27.2, 26.6, 21.7, 17.6; Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$: C 58.62, H 5.57, N 4.56; gef. C 58.53, H 5.71, N 4.53

Wir untersuchten ebenfalls 4-Acetoxy-2-penten als Substrat, da hier anders als beim 1,3-Diphenylallylacetat der bislang höchste festgestellte *ee*-Wert nur 71% beträgt^[1e]. Die Umsetzung mit dem Natriumsalz von Malonsäuredimethylester in THF führt bei Raumtemperatur (RT) zum Alkylierungsprodukt **15**^[1] mit 74% *ee* (90% Ausbeute; der Enantiomerenüberschuss wurde NMR-spektroskopisch mit dem Shiftreagens $[\text{Eu}(\text{hfa})_3]$ (Hhfa = Hexafluoracetyleton) bestimmt) [Gl. (c)].



Mit dem Natriumsalz von Methylmalonsäuredimethylester steigt der *ee*-Wert auf 87% (93% Ausbeute)^[4]. Damit konnten mit diesem neuen Ligand die bislang besten Ergebnisse für die asymmetrische Alkylierung von Dimethylallylverbindungen erzielt werden.

Um Informationen über den Ursprung der unterschiedlichen Erkennung der Konfiguration durch den Carboxamid-Liganden **10** und dessen Carboxamid-„Invertomer“ **5b** zu erhalten, untersuchten wir die Koordinationseigenschaften von **5b** durch die Kristallstrukturanalyse eines π -Allylpalladium-Komplexes. Durch Reaktion von dimerem π -Allylpalladiumchlorid mit **5b** und Anionenaustausch mit Perchloraat erhält man den entsprechenden π -Allylpalladium-Komplex in kristalliner Form. Die an einem geeigneten Einkristall durchgeführte Kristallstrukturanalyse^[11] bringt einige bemerkenswerte Strukturdetails zum Vorschein (Abb. 2). So ist die Ligandeneinheit im Komplex nicht mehr C_2 -symmetrisch, obwohl dies grundsätzlich möglich ist. Die in Lösung gemessenen NMR-Spektren deuten darauf hin, daß auch hier der Ligand, wenn er an die π -Allylpalladium-Einheit koordiniert ist, nicht C_2 -symmetrisch ist^[10]. Dies wirft die Frage auf, ob die C_2 -Symmetrie beim Liganden-Design für Pd-katalysierte Allyl-Alkylierungen überhaupt eine Rolle spielt.

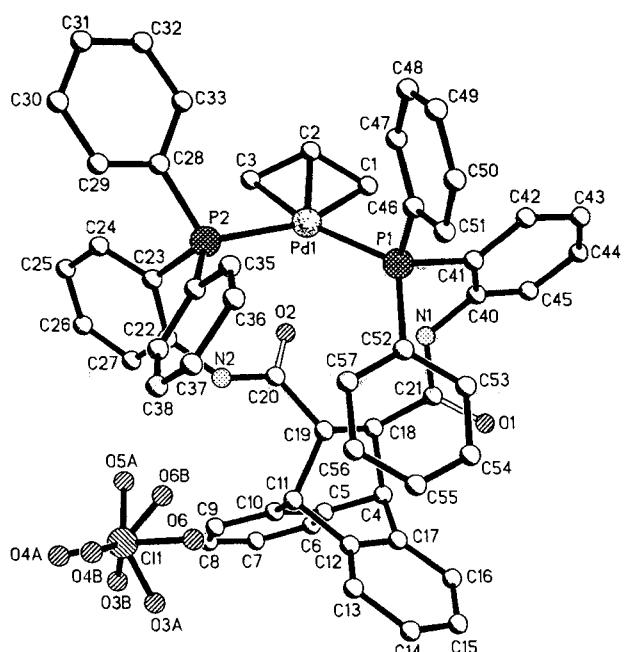


Abb. 2. Struktur des Invertomer-Liganden-Komplexes im Kristall.

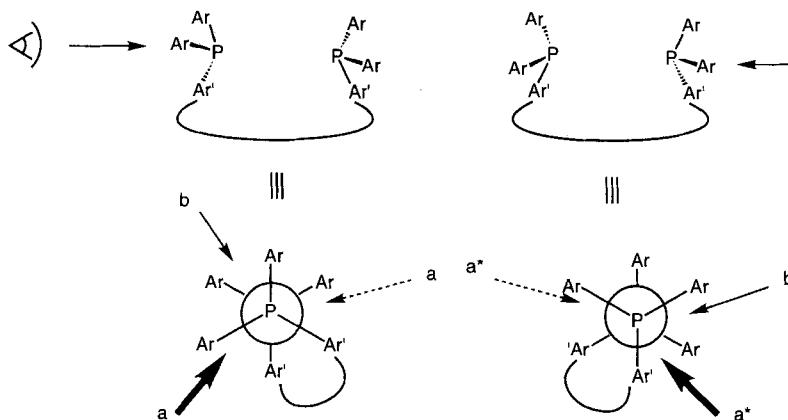


Abb. 3. Die unterschiedlichen chiralen Taschen der Liganden.

In Übereinstimmung mit unserem Modell zur Abhängigkeit des Produkt-Enantiomerenüberschusses vom Bißwinkel θ ist dieser im Komplex mit **5b** mit 110.5° im Vergleich zu den typischen Bißwinkeln von 90° in quadratisch-planaren Palladium-Komplexen in der Tat aufgeweitet. Wie in Abbildung 3 gezeigt, liegen bei diesen Liganden zwei Sorten von chiralen Taschen vor, in denen die Substrat-Palladium-Einheit koordiniert werden kann. Die chirale Umgebung in diesen Taschen wird dabei jeweils durch die entsprechenden propellerartig angeordneten Arylreste der Bis(triarylphosphan)-Einheiten definiert. Die beiden chiralen Taschen zwischen den Arylgruppen unterscheiden sich dadurch, daß die Substrat-Palladium-Einheit entweder von Ar' und Ar (Taschen a und a^* in Abb. 3) oder von zwei Ar -Gruppen (Taschen b und b^*) flankiert wird. Die Kristallstrukturanalyse des Komplexes mit **5b** ergab, daß sich die π -Allyleinheit in einer der erstgenannten Taschen befindet. Im Unterschied hierzu haben wir auf der Basis von Molecular-Modeling-Rechnungen vorgeschlagen, daß bei unseren ersten Liganden wie **10** die Substrate in einer Tasche des letzteren Typs gebunden werden. Zwar fehlt für eine endgültige Deutung noch die Kristallstruktur eines π -Allylpalladium-Komplexes von **10**, doch kann die unterschiedliche Koordination des π -Allylpalladium-Fragmentes in den Taschen als Ursache für die unterschiedliche Erkennung der absoluten Konfiguration angesehen und auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der verbrückenden Arylgruppen zurückgeführt werden. So sollte durch die elektronenreiche verbrückende Arylgruppe in **5b** im Unterschied zur elektronenarmen in **10** eine Anordnung stabilisiert werden, in der sich die kationische π -Allylpalladium-Einheit näher an den elektronenreichen Arylgruppen des Propellers befindet. Diese neuartige Ligandenfamilie ist damit eine ausgezeichnete Ergänzung zu unserer vorausgegangenen Serie und bietet gleichzeitig eine neue Grundlage für weitere Entwicklungen.

Eingegangen am 16. Mai 1995 [Z 7996]

Stichworte: Alkylierungen · Asymmetrische Synthesen · Chirale Hilfsstoffe · Palladiumverbindungen

- [1] a) G. J. Dawson, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 461; b) P. von Matt, O. Loiseleur, G. Koch, A. Pfaltz, C. Lefèvre, T. Feucht, G. Helmchen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 573; c) P. Sennhenn, B. Gabler, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8595; d) J. Späth, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggolin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *ibid.* **1994**, 35, 1523; e) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 566; f) G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3149; g) J. Späth, G. Helmchen, *ibid.* **1993**, 34, 1769; h) U. Luetenegger, G. Uhlmann, C. Fahtni, P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, 48, 2143.

- [2] a) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, C. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9327; b) B. M. Trost, R. C. Bunt, *ibid.* **1994**, 116, 4089; c) B. M. Trost, M. G. Organ, *ibid.* **1994**, 116, 10320; d) B. M. Trost, B. Breit, M. G. Organ, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5817.

- [3] H. Kubota, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6689; T. Hayashi, A. Ohno, S. Lu, Y. Matsumoto, E. Fukuyo, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4221; A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijina, *ibid.* **1994**, 116, 4062; M. Massacret, C. Goux, P. Lhoste, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6093; J. Y. Legros, J. C. Fraud, *Tetrahedron* **1994**, 50, 465; J. V. Allen, S. J. Coote, G. J. Dawson, C. G. Frost, C. J. Martin, J. M. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2065; C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Synlett* **1994**, 551; J. M. Brown, D. I. Hulmes, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4493; J. Kang, W. O. Cho, H. G. Cho, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 1347; D. Tanner, P. G. Andersson, A. Harden, P. Somfai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4631; P. Gamez, B. Dunjic, F. Fache, M.

Lemaire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1417; G. Brenchley, E. Merfield, M. Wills, M. Fedouloff, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2791; M. Yamaguchi, T. Shima, T. Yamagishi, M. Hida, *ibid.* **1990**, 31, 5049; T. Hayashi, A. Yamamoto, Y. Ito, *ibid.* **1988**, 29, 99; T. Hayashi, A. Yamamoto, T. Hagiwara, Y. Ito, *ibid.* **1986**, 27, 191; B. M. Trost, D. J. Murphy, *Organometallics* **1985**, 4, 1143.

- [4] B. M. Trost, P. E. Strege, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1649; B. M. Trost, T. J. Dietsche, *ibid.* **1973**, 95, 8200.

- [5] Übersichtsartikel: G. Consiglio, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 257; S. A. Godleski in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, Kap. 3.3.; G. C. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, 1089; T. Hayashi in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 325–365.

- [6] M. K. Cooper, J. M. Downes, P. A. Duckworth, M. C. Kerby, R. J. Powell, M. D. Soucek, *Inorg. Synth.* **1988**, 129.

- [7] 3a: R. Kuhn, O. Albrecht, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 465, 282; D. M. Hall, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1242; 4a: W. M. Stanley, R. Adams, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **1928**, 48, 1035; K. Weil, W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **1944**, 27, 1648; H. J. Barber, K. Gaimster, *J. Appl. Chem.* **1952**, 2, 565; 5a: Lit. [2a].

- [8] Alle neuen Verbindungen sind spektroskopisch und elementaranalytisch oder durch hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert.

- [9] Die Enantiomerenüberschüsse und absoluten Konfigurationen wurden durch Hydrolyse zu den Hydroxyamiden und Derivatisierung mit (S)-O-Methylmandelsäure bestimmt: B. M. Trost, J. M. Belletire, S. A. Godleski, P. G. McDougal, J. M. Balkovec, J. J. Baldwin, M. E. Christy, G. S. Ponticello, S. L. Varga, J. P. Springer, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2370.

- [10] Unsymmetrische Vorzugskonformationen von π -Allylpalladium-Komplexen mit C_2 -symmetrischen Liganden in Lösung wurden kürzlich beschrieben: P. G. Andersson, D. Tanner, P.-D. Norrby, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 12.

- [11] Die Reflexe wurden bei 296 K gemessen, 0-20 Scan, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Alle 3578 Reflexe wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisationseffekten korrigiert und auf eine näherungsweise absolute Skala gesetzt. Die Symmetrie der Streuung ist *mmm* mit systematischer Abwesenheit von $h00$ für $h = 2n + 1$, $0k0$ für $k = 2n + 1$ und $00l$ für $l = 2n + 1$. Die nichtzentrosymmetrische orthorhomatische Raumgruppe $P2_12_12$, ist damit eindeutig definiert, $a = 12.267(2)$, $b = 17.735(5)$, $c = 23.861(9)$ Å, $V = 5191(3)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.356$ g cm $^{-3}$. Alle kristallographischen Berechnungen wurden mit einer modifizierten Version des UCLA Crystallographic Computing Package oder des SHELXTL-PLUS-Programmes durchgeführt. Analytische Streufaktoren für neutrale Atome wurden verwendet; sowohl Real- (Δf) als auch Imaginärteil ($i\Delta f$) der anomalen Dispersion wurden berücksichtigt. $\sum (F_o F_c)^2$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0009^2$ durch Kleinste-Fehlerquadrate-Analyse minimiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell mit $d(\text{C}-\text{H}) = 0.96$ Å, $d(\text{N}-\text{H}) = 0.90$ Å und $U(\text{iso}) = 0.08$ Å 2 einbezogen. Die Wasserstoffatome der Allyleinheit konnten nicht lokalisiert werden und wurden daher nicht berücksichtigt. Das Perchlorat-Ion ist fehlgeordnet. Verfeinerung mit Positions- und Temperaturfaktoren führt zur Konvergenz mit $R_F = 0.069$, $R_{\text{WF}} = 0.077$ und $\text{GOF} = 1.62$ für 325 verfeinerte Variable, 2575 Daten mit $F > 4.0\sigma(F)$. Die absolute Struktur wurde bestimmt durch Verfeinerung der Rogers- h -Parameter. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab eine maximale Restelektronendichte von 0.61 e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.