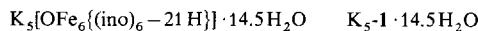


- [1] S. P. J. Albracht, *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, *1188*, 167–204.
[2] a) A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580–587; b) R. Cammack, *ibid.* **1995**, *373*, 556–557; c) M. A. Halcrow, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1307–1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1193–1195.
[3] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789–805.
[4] C. Zirngibl, R. Hedderich, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1990**, *261*, 112–116.
[5] B. Schwörer, R. K. Thauer, *Arch. Microbiol.* **1991**, *155*, 459–465.
[6] K. Ma, C. Zirngibl, D. Linder, K. O. Stetter, R. K. Thauer, *Arch. Microbiol.* **1991**, *156*, 43–48.
[7] R. von Bünaau, C. Zirngibl, R. K. Thauer, A. Klein, *Eur. J. Biochem.* **1991**, *202*, 1205–1208.
[8] C. Zirngibl, W. van Dongen, B. Schwörer, R. von Bünaau, M. Richter, A. Klein, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *208*, 511–520.
[9] R. S. Wolfe, *Annu. Rev. Microbiol.* **1991**, *45*, 1–35.
[10] D. S. Weiss, R. K. Thauer, *Cell* **1993**, *72*, 819–822.
[11] J. Schleucher, B. Schwörer, C. Zirngibl, U. Koch, W. Weber, E. Egert, R. K. Thauer, C. Griesinger, *FEBS Lett.* **1992**, *314*, 440–444.
[12] J. Schleucher, C. Griesinger, B. Schwörer, R. K. Thauer, *Biochemistry* **1994**, *33*, 3986–3993.
[13] J. Schleucher, B. Schwörer, R. K. Thauer, C. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2941–2942.
[14] B. Schwörer, V. M. Fernandez, C. Zirngibl, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *212*, 255–261.
[15] A. Klein, M. Fernandez, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1995**, im Druck.
[16] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**.
[17] P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
[18] G. A. Olah in *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes* (Hrsg.: S. A. Patai), Wiley, New York, **1992**, S. 609–652.
[19] a) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805–827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–788; b) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393–1405.
[20] J. M. Erhardt, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6363–6364.
[21] T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6364–6365.
[22] J. M. Erhardt, E. R. Grover, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6365–6369.
[23] F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 641–642.
[24] G. A. Olah, N. Hartz, G. Rasul, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1336–1343.
[25] G. A. Olah, G. Klopman, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3261–3268.
[26] H. Hogeweijn, C. J. Gaasbeek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 319–320.
[27] G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4960–4970.
[28] A. F. Bickel, C. J. Gaasbeek, H. Hogeweijn, J. M. Oelderik, J. C. Platteeuw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 634–635.
[29] a) C. Walling, L. Bollyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3750–3752; b) A. Klein, G. Hartmann, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1995**, eingereicht.
[30] W. O. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1375–1394.
[31] J. Kaspi, D. D. Montgomery, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3147–3150.
[32] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 146–153.
[33] J. T. Keltjens, G. D. Vogels in *Methanogenesis: Ecology, Physiology, Biochemistry and Genetics* (Hrsg.: J. G. Ferry), Chapman & Hall, New York, **1993**, S. 253–303.
[34] R. V. Banerjee, V. Frasca, D. P. Ballou, R. G. Matthews, *Biochemistry* **1990**, *29*, 11101–11109.
[35] G. A. Olah, A.-H. Wu, *Synlett* **1990**, 599–600.

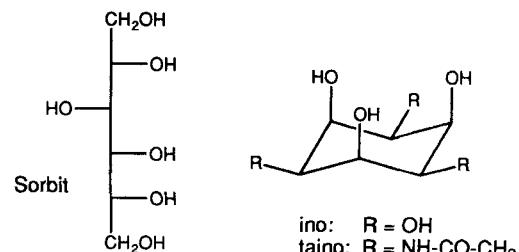
Ein neuartiger sechskeiniger Fe^{III}-cis-Inositolato-Komplex als Modell für Fe^{III}-Polyol-Wechselwirkungen in wässriger Lösung**

Kaspar Hegetschweiler*, Lorenza Hausherr-Primo, Willem H. Koppenol, Volker Gramlich, Léon Odier, Wolfram Meyer, Heiner Winkler und Alfred X. Trautwein

Es ist seit langem bekannt, daß Zucker, Zuckeralkohole und Zucksäuren in wässriger Lösung die Fällung von schwerlöslichen Metallhydroxiden effektiv unterbinden können^[1]. Wird eine Lösung eines Metallsalzes in Gegenwart eines Polyols mit Lauge versetzt, so können je nach den gewählten Bedingungen lösliche Polyolatometallate oder feste Metallpolyolate erhalten werden^[2]. Als Konkurrenzreaktion beobachtet man oft die hydrolytische Vernetzung der Metall-Kationen, wobei auch die Kombination beider Reaktionen, d.h. die Bildung oxo- oder hydroxoverbrückter, mehrkerniger Polyolato-Komplexe, erfolgen kann^[3]. Solche Verbindungen sind insbesondere für die Synthese neuer Materialien (Sol-Gel-Technik) von Interesse^[4]. Die Struktur vieler Metallpolyolate ist nicht bekannt, da diese Verbindungen oft schlecht kristallisieren und amorph anfallen. Es gelang uns nun, den wasserbeständigen Polyolato(oxo)eisen-Komplex **1** als Kaliumsalz der Zusammensetzung



(ino = cis-Inositol, Schema 1) zu kristallisieren und mit einer Röntgenstrukturanalyse^[5] sowie durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität^[6] zu charakterisieren. Das Komplexanion **1** fügt sich in eine ständig wachsende Reihe mehrkerniger Fe^{III}-Komplexe ein, die als Modellverbindungen für eisenhaltige Proteine wie Ferritin von Interesse sind^[7].



Schema 1. Formeln der hier verwendeten Liganden.

- [*] Dr. K. Hegetschweiler, Dipl.-Chem. L. Hausherr-Primo, Prof. Dr. W. H. Koppenol
Laboratorium für Anorganische Chemie
ETH Zentrum, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +41/632-1090
Dr. V. Gramlich
Institut für Kristallographie
ETH Zentrum, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Dr. L. Odier
CEA DRFMC/SESAM/MV, CENG
F-38054 Grenoble Cedex 9 (Frankreich)
Dipl.-Phys. W. Meyer, Dr. H. Winkler, Prof. Dr. A. X. Trautwein
Institut für Physik der Medizinischen Universität
Ratzeburger Allee 160, D-23538 Lübeck
- [**] Metallkomplexe von Polyalkoholen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Firma Vifor (International), St. Gallen, Schweiz, und durch das BMFT (Projekt 05 SFLAXI4) gefördert. Wir danken Prof. S. J. Angyal, Sydney, Australien, für wertvolle Anregungen und Dr. H.-F. Nolting von der EMBL-Außestelle Hamburg für hilfreiche Unterstützung. – 2. Mitteilung: L. Hausherr-Primo, K. Hegetschweiler, H. Rüegger, L. Odier, R. D. Hancock, H. W. Schmalle, V. Gramlich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1689–1701.

Wird eine wässrige Lösung von FeCl_3 mit 2 Äquivalenten *cis*-Inositol versetzt und anschließend mit KOH neutralisiert, so erhält man bei pH 7 zuerst einen blaßgelben, schwerlöslichen Feststoff, der sich im alkalischen Milieu wieder auflöst, wobei eine tiefbraune Lösung entsteht. Wir vermuten, daß es sich bei der gelben Verbindung um einen einkernigen, ungeladenen Dipolyolato-Komplex handelt^[18], der anschließend langsam zum hier beschriebenen Hydrolyseprodukt **1** weiterreagiert. Komplex **1** ist in Wasser im Bereich $8 < \text{pH} < 10$ stabil.

Die Struktur von **1** weist keine Punktsymmetrie auf, und der Fe_6O_{22} -Kern kann als willkürlich vernetztes Aggregat von FeO_x -Polyedern ($x = 5, 6$) betrachtet werden. Kantenverknüpfte Oktaeder dominieren zwar in der Struktur, aber auch Polyeder mit gemeinsamer Fläche oder gemeinsamer Spitze kommen vor (Abb. 1). Das fünffach koordinierte Fe(1)-Atom befindet sich im Zentrum einer verzerrten tetragonalen Pyramide^[19], die anderen Fe-Atome sind verzerrt oktaedrisch umgeben. Die zentrale μ_3 -Oxoligand verbrückt drei der sechs Fe-Zentren. Die weitere Verbrückung erfolgt ausschließlich über die elf μ_2 -Alkanolatogruppen der peripher angeordneten *cis*-Inositol-Liganden, die zehn zusätzliche Sauerstoffatome für eine endständige Koordination bereitstellen. Die Koordination der Hydroxygruppen erfolgt in jedem Fall unter Deprotonierung.

Auch die Wechselwirkungen zwischen den Metall-Ionen und den Liganden lassen kein einheitliches Koordinationsprinzip erkennen. Die Bindung der Eisen-Ionen an die *syn*-triaxiale Koordinationsstelle des Inositol-Liganden dominiert, doch kann eine Reihe weiterer Strukturelemente beobachtet werden. Auffallend ist, daß alle Liganden mehrere Eisen-Ionen binden. So werden zwei, drei, ja sogar vier Eisen-Ionen an einen einzigen Liganden koordiniert. Umgekehrt wirkt *cis*-Inositol sowohl als ein-, zwei- und dreizähniger Ligand. In einem Fall vermag ein Ligand zwei Eisen-Ionen gleichzeitig dreizählig zu koordinieren, indem die beiden Eisenzentren sowohl die *syn*-triaxiale als auch eine axial-äquatorial-axiale Bindungsstelle besetzen.

Die sechs *cis*-Inositol-Liganden schirmen offensichtlich die Peripherie des Komplexes effizient ab, so daß es zu keiner weiteren

Aggregation kommt. Der offenkettige Zuckeralkohol Sorbit (Schema 1) bildet mit Fe^{III} -Ionen nur in stark alkalischer Lösung niedrig-nukleare Komplexe. Wird der pH-Wert auf etwa 8 abgesenkt, so erfolgt hingegen eine kontinuierliche Aggregation, die schließlich zur Bildung von braunen Gelen führt^[10]. Eine EXAFS-Messung^[11] an einem Sorbitkomplex, $\text{Na}_x[\text{Fe}_x\text{O}_{2x}(\text{sor})_x]$ ($\text{sor} = \text{Sorbit}$, $5 \leq x \leq 8$), **2**^[10] der einen vergleichbaren hydrodynamischen Radius wie **1** aufweist, zeigt jedoch, daß beide lokal analog aufgebaut sind (Tabelle 1). Auch die magnetischen Eigenschaften von **1** und **2** stimmen im Temperaturbereich 10–250 K überein^[16].

Tabelle 1. Gemittelte Koordinationszahlen der Fe-Atome (N), mittlere Fe-O- und Fe-Fe-Abstände (R) und mittlere statische und dynamische Auslenkungsparameter (σ) aus der Röntgenstrukturanalyse von **1** und den EXAFS-Messungen [11, 13] von **2**. Die durchschnittlichen Standardabweichungen betragen 1 pm für die Fe-O- und 0.2 pm für die Fe-Fe-Abstände von **1** (Röntgenbeugung) und 2 pm bzw. 3 pm für die entsprechenden Abstände von **2** (EXAFS-Messung).

Probe	1			2	
Fe-O					
N	2.0	3.83 [a]		2	4
R (pm)	192	206		194	202
σ (pm)	3	8		6	11
Fe-Fe					
N	0.67	1.0	1.0	1	1
R (pm)	290	316	356	285	312
σ (pm)	8	6	8	8	8

[a] Dieser Wert ergibt sich als Mittel aus fünf sechsfach und einem fünffach koordinierten Fe-Zentrum.

1,3,5-Triacetamido-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inositol (taino, Schema 1) ergibt mit Fe^{III} -Ionen in wässriger Lösung ausschließlich einen einkernigen Komplex, der bei pH = 7 als wasserunlösliches **3** isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert

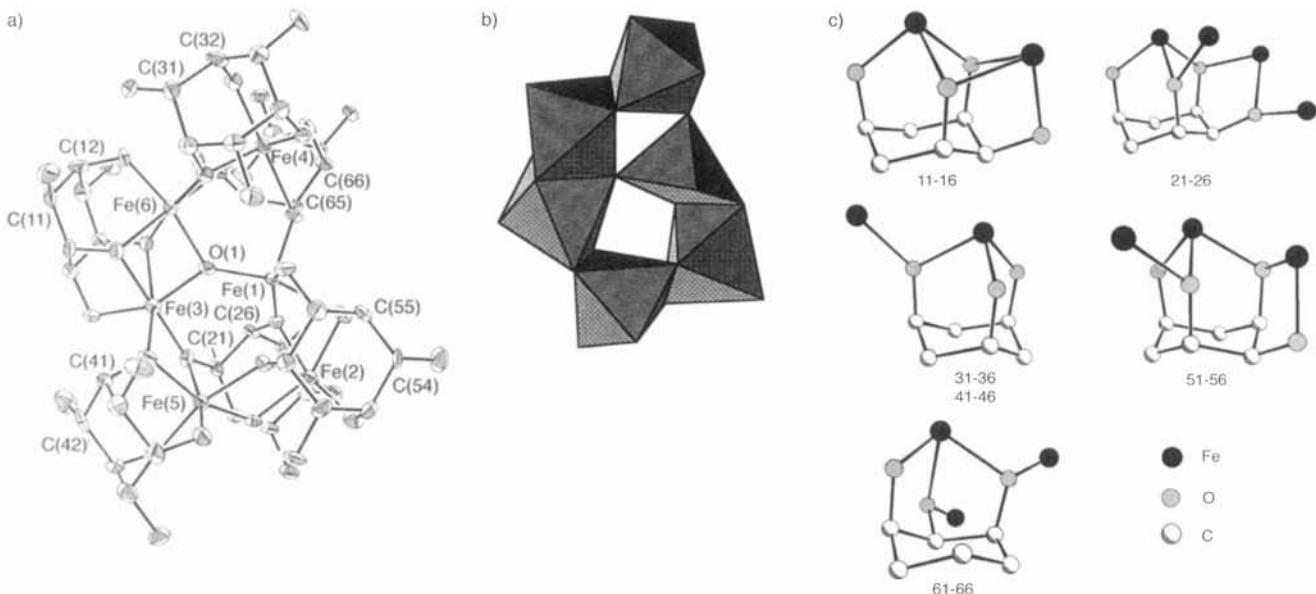
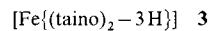


Abb. 1. Struktur von $[\text{OFe}_6(\text{ino})_6 - 21\text{H}]^{5-}$ **1**. a) ORTEP-Darstellung des Komplexanions mit Numerierungsschema. Die Sauerstoffatome der Inositol-Liganden werden entsprechend den C-Atomen der Cyclohexanringe, an die sie gebunden sind, als O(11)-O(66) bezeichnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. b) Darstellung des cyclischen Fe_6O_{22} -Kerns. c) Einzelne Fe-Inositol-Wechselwirkungen (nicht koordinierende Hydroxygruppen sind weggelassen). Die Numerierung der Liganden folgt dem in a) angegebenen Schema. Der mittlere Fe-O-Abstand ist am fünffach koordinierten Fe(1) mit 197 pm deutlich kürzer als bei den sechsfach koordinierten Eisenzentren (202 pm). Fe-Fe-Abstände [pm]: Fe(1)-Fe(2) 298.3(2), Fe(1)-Fe(3) 350.5(2), Fe(1)-Fe(4) 367.0(2), Fe(1)-Fe(6) 350.4(2), Fe(2)-Fe(5) 324.2(2), Fe(3)-Fe(5) 310.8(2), Fe(3)-Fe(6) 280.4(2), Fe(4)-Fe(6) 313.8(2). Mittlere Fe-O-Bindungslängen [pm]: Fe-O_{oxo} 192.4, Fe-O_{term} 192.9, Fe-O_{br} 206.6.

wurde^[8]. Im alkalischen Milieu löst sich der Komplex **3** glatt; die blaßgelben Lösungen sind beständig. Die Bildung mehrkerniger Hydrolyseprodukte wurde nie beobachtet. In der Reihe **3** → **1** → **2** steigt die Anzahl der möglichen Metall-Ligand-Wechselwirkungen drastisch an. Offensichtlich ist *cis*-Inosit gerade noch genügend starr, um einen definierten, stabilen, sechs-kernigen Komplex bilden zu können. Bei Polyolliganden mit einer größeren Anzahl an Freiheitsgraden ist jedoch mit einer Vielzahl nahezu energiegleicher Strukturen zu rechnen, was die Kristallisation erschwert.

In bisher erschienenen Publikationen wurde jeweils das $\text{Fe}(\mu\text{-OH})_2\text{-Fe}$ -Komplexfragment als verbrückende Einheit für mehrkernige Polyolatoeisen-Komplexe postuliert^[12]. Der kurze Fe-Fe-Abstand von 285(3) pm^[13] in **2** ist jedoch nicht mit dieser Struktureinheit vereinbar^[14]. Er fällt hingegen in denselben Bereich wie der Fe(3)-Fe(6)-Abstand von 280.4(2) pm in **1** (Oktaeder mit gemeinsamer Fläche) und könnte somit auf eine mehrfache μ -Alkanolatoverbrückung hindeuten, in der die Fe-Atome an denselben Liganden gebunden sind. Die Strureigenschaften von **1** ermöglichen somit wertvolle Einblicke in den Aufbau solcher Polyolatoeisen-Verbindungen.

Eingegangen am 20. Februar,
veränderte Fassung am 1. August 1995 [Z 7727]

Stichworte: Chelatliganden · Eisenverbindungen · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Polyole

- [1] P. Goldschmidt, E. Weingardt, W. Bachmann, *Kolloid-Z.* **1929**, *47*, 49–55.
- [2] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1863.
- [3] K. Hegetschweiler, H. Schmalle, H. M. Streit, W. Schneider, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3625–3627.
- [4] a) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 663; b) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [5] Die dunkelbraunen, triklinen Kristalle wurden bei pH = 9 aus einer wäßrigen Lösung durch Überschichten mit Ethanol erhalten. Sie verloren an der Luft Kristallwasser und wurden deshalb in einer Glaskapillare gemessen: Raumgruppe $\bar{P}\bar{T}$ (Nr. 2), $a = 1273.0(3)$, $b = 1385.0(3)$, $c = 1974.3(4)$ pm, $\alpha = 90.65(3)$, $\beta = 93.29(3)$, $\gamma = 112.34(3)$, $Z = 2$, $V = 3212(1) \times 10^6$ pm³, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, Vierkreisdiffraktometer Picker-Stoe, 2θ -Bereich: 3–40°, Reflexe: 6019 gemessen, 5982 unabhängig, davon 4305 mit $I > 2\sigma(I)$ zur Verfeinerung von 901 Parametern verwendet, Strukturlösung durch Direkte Methoden, numerische Absorptionskorrektur. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix). Die H-(C)-Positionen wurden der Differenz-Fourier-Karte entnommen, jedoch nicht verfeinert. $R = 0.0471$, $R_w = 0.0520$, Restelektronendichte +0.68/−0.80 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.
- [6] Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität erfolgten auf einem SQUID-Magnetometer an einer polykristallinen Probe des Inosit-Komplexes **1** und einer gefrorenen Lösung des Sorbit-Komplexes **2**. Für **1** findet man $\mu_{\text{eff}} = 10.8 \mu_B$ (250 K) und $10.0 \mu_B$ (10 K). Dieses Resultat weist auf einen $S = 5$ -Grundzustand hin. Analog findet man für **2**: $\mu_{\text{eff}} = 11.8 \mu_B$ (250 K) und $10.0 \mu_B$ (10 K). Bei den angegebenen magnetischen Momenten wird jeweils auf ein Eisen-Hexamer Bezug genommen. Für **1** wird diese Annahme durch die Kristallstrukturbestimmung belegt, während sie für **2**, gestützt auf die Laser-Lichtstreumessungen^[10], versuchsweise erfolgte. Es ist sehr wohl möglich, daß die Sorbitlösung eine Vielzahl von Spezies enthält; die Übereinstimmung der beiden Ergebnisse deutet jedoch auf Analogie auch bezüglich der magnetischen Kopplungsstruktur hin.
- [7] S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344–361; J. K. McCusker, C. A. Christmas, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. F. Harvey, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6114–6124; S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191–192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 191–193; V. S. Nair, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4048; K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823–832; V. S. Nair, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 185–186.
- [8] K. Hegetschweiler, M. Ghisletta, L. Hausherr-Primo, T. Kradolfer, H. W. Schmalle, V. Gramlich, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1950.

- [9] Die Pyramide wird durch O(51) zu einem stark verzerrten Oktaeder ergänzt. Der Abstand Fe(1)-O(51) beträgt allerdings 2.47 Å und kann somit nicht mehr als bindende Wechselwirkung betrachtet werden.
- [10] H. W. Rich, K. Hegetschweiler, H. M. Streit, I. Erni, W. Schneider, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 9–15.
- [11] H. Winkler, W. Meyer, A. X. Trautwein, K. Hegetschweiler, H.-F. Nolting, *Physica B* **1995**, *208–209*, 733.
- [12] P. Saltman, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 682–687; W. Schneider, *Chimia* **1988**, *42*, 9–20; L. Nagy, H. Ohtaki, T. Yamaguchi, M. Nomura, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *159*, 201–207.
- [13] Eine Schwierigkeit bei der Bestimmung der Fe-Fe-Abstände besteht darin, daß sich im Abstandsbereich der Fe-Nachbarn ebenfalls zahlreiche C-Atome befinden. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Atomsorten wird jedoch dadurch ermöglicht, daß die Rückstreuamplitude als Funktion der Wellenzahl k im Falle von Fe ein Maximum bei etwa $k = 0.08 \text{ pm}^{-1}$ durchläuft, während sie für C monoton mit k abnimmt.
- [14] Eine Reihe von zweikernigen Fe^{III}-Komplexen mit einer μ -Oxo-Brücke (Fe-Fe: 339–356 pm) oder einer μ -Dihydroxobrücke (Fe-Fe: 308–316 pm) wurden strukturell charakterisiert. Siehe beispielweise: D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585.

Stereoselektive Synthese chiraler Zirconocene aus disubstituierten, donorfunktionalisierten Cyclopentadien-Derivaten über helicale Chelatkoplexe**

Jens Christoffers und Robert G. Bergman*

Metallocene mit zwei unterschiedlichen Substituenten in einem oder in beiden Cyclopentadienyl-Liganden weisen planare Chiralität auf^[11]. Einige dieser Komplexe, die sogenannten *ansa*-Metallocene, sind wichtige Katalysatoren für die stereospezifische Ziegler-Natta-Polymerisation^[12]. Ein chirales Metallocen kann auch auf einem zweiten, bisher aber weniger gebräuchlichen Weg synthetisiert werden, und zwar indem man beide Cyclopentadienyl-Liganden über eine Chelatbrücke zusätzlich an das Metallzentrum koordiniert, wodurch eine helicale Struktur resultiert^[13]. Jedoch hebt der Bruch der Metall-Chelat-Bindungen in den bisher bekannten Komplexen die Chiralität des Metallocens auf. Wir beschreiben hier eine einfache, stereospezifische Umsetzung eines donorschützten Cyclopentadiens^[14] zu dem doppelt verbrückten Metallocen **4a**, dessen Struktur sowohl planar chiral als auch helical ist. Anstatt die Chiralität des Metallocens aufzuheben, liefert die Spaltung der Metall-Chelat-Bindungen im planar chiralen und helicalen Edukt **4a** jeweils ein Diastereomer der weiterhin zweifach planar chiralen Komplexe **5** und **6**.

Die beiden neuen Cyclopentadien-Derivate **1** und **3** wurden aus lithiertem *tert*-Butylcyclopentadien^[15] und entweder *p*-MeC₆H₄SO₂OCH₂CH₂OMe^[16] (**1**, 67% Ausbeute) oder Oxiran-BF₃·OEt₂ (**3**, 87% Ausbeute) synthetisiert. Beide Verbindungen wurden dabei als Mischungen von 1,3-disubstituierten Isomeren isoliert (nur ein Isomer ist jeweils in Schema 1 darge-

[*] Prof. Dr. R. G. Bergman, Dr. J. Christoffers
Department of Chemistry
University of California at Berkeley
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Telefax: Int. + 510/642-7714
E-mail: rgberg@violet.berkeley.edu

[**] Wir danken der United States National Science Foundation (Grant-Nr. CHE-91134261) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium für J. C. und Dr. F. Hollander, dem Direktor der University of California at Berkeley, X-ray diffraction facility, für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse. Dank gebührt auch Prof. C. H. Heathcock für wertvolle Diskussionen zur Stereochemie von Komplex **4a** sowie Prof. J. Okuda für die Vorabmitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.