

fen. So kann durch Änderung des Polyelektrolyten (Ladungsabstand, Molvolumen, Hydrophobie, Glaspunkt) oder des Seifenmoleküls (Länge, Zahl der Schwänze, Funktionalität, platten- oder scheibchenartiger Aufbau) wahrscheinlich eine weite Fülle möglicher Morphologien realisiert werden. In Anbetracht der preiswerten und großtechnisch erhältlichen Ausgangskomponenten und des einfachen Zugangs zu diesem System der Selbstorganisation darf man auf die weitere Entwicklung dieser Materialklasse sehr gespannt sein.

### Experimentelles

5.0 g Polyacrylsäure (Aldrich,  $M_w \geq 250.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) werden in 200 mL Wasser gelöst und mit NaOH in das Natriumsalz überführt. Unter Rühren werden 24 g Dodecyltrimethylammoniumchlorid (Aldrich) in 200 mL Wasser zugetropft.

Der ausgefallene rohe Komplex enthält noch größere Mengen überschüssiges Tensid, Salz und Wasser. Zur Reinigung wird der Komplex in 2-Butanol gelöst und zu dieser Lösung vorsichtig Wasser gegeben, bis es zur Phasensparation in eine komplexe Gelphase und eine Wasserphase kommt. Die Wasserphase ist reich an Salz und nicht umgesetztem Tensid. Nach deren Entfernen wird die Sol-Gel-Separation wiederholt, bis in der Wasserphase mit Silbernitrat kein Chlorid mehr nachgewiesen werden kann. Die Gelphase kann direkt im Vakuum in Dünnsschicht eingedampft werden.

Die Elementaranalyse des Komplexes zeigt minimale Restgehalte an Natrium- und Chlorid-Ionen an ( $< 0,01\%$ ). Aus diesem Grund kann sowohl die Anwesenheit von Salz und freiem Tensid (durch die Cl-Bestimmung) als auch die von nicht umgesetzten Acrylsäureeinheiten (durch die Na-Bestimmung) ausgeschlossen werden; der reine 1:1-Komplex wird erhalten. Nach Vakuumtrocknen (24 h, 60°C) sind durch hochauflöste Festkörper-NMR-Spektroskopie auch Butanol und Wasser als Filmbestandteile auszuschließen; letzteres wird zwar unter Umgebungsbedingungen in geringen Mengen wieder in den Film aufgenommen, dies beeinflußt jedoch die beschriebenen Effekte nicht.

Eingegangen am 11. März,  
veränderte Fassung am 4. Mai 1994 [Z 6749]

- [1] E. D. Goddard, *Colloids Surf.* **1986**, *19*, 301.
- [2] K. Hayagawa, J. P. Santerre, J. C. T. Kwak, *Macromolecules* **1983**, *16*, 1642.
- [3] K. Hayagawa, J. C. T. Kwak, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3866; *ibid.* **1983**, *87*, 506.
- [4] M. Antonietti, J. Conrad, A. Thünemann, *Macromolecules*, eingereicht.
- [5] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1989.
- [6] J. M. Seddon, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1031*.
- [7] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- [8] K. Almdal, K. A. Koppi, F. S. Bates, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1743.
- [9] P. G. de Gennes, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, 1.
- [10] E. Sackmann, *Macromol. Chem. (Oxford)* **1994**, *195*, 7.

## $[(C_6H_5)_4P]^{1/2}[Cu_3I_4]$ – die erste Verbindung mit einer Tetraederhelix als Bauelement\*\*

Hans Hartl\* und Farbod Mahdjour-Hassan-Abadi

Die große Strukturvielfalt bei Iodocupraten(I)  $[Cu_xI_y]^{(y-x)}$  ist zum einen darauf zurückzuführen, daß Cu<sup>I</sup> in diesen Verbindungen sowohl trigonal-planar als auch tetraedrisch koordiniert sein kann, zum anderen darauf, daß neben Ecken- und Kantenverknüpfung von CuI<sub>4</sub>-Tetraedern auch die ungewöhnliche Tetraederflächenverknüpfung möglich ist. Die Flächenverknüpf-

[\*] Prof. Dr. H. Hartl, Dr. F. Mahdjour-Hassan-Abadi  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34/36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424

[\*\*] Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I), 16. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem  
Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. Dr. Roald Hoffmann danken  
wir für einen wertvollen Hinweis, Herrn Dipl.-Chem. F. Schröder für die  
Durchführung der DSC-Messungen. – 15. Mitteilung: M. Hoyer, H. Hartl, Z.  
*Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 45–50.

fung von MX<sub>4</sub>-Tetraedern wurde lange Zeit für unwahrscheinlich gehalten, weil sich dabei die Tetraederzentren sehr nahe kommen<sup>[1]</sup>. Bei unverzerrten CuI<sub>4</sub>-Tetraedern mit einer mittleren Kantenlänge von 4.40 Å wären das Cu-Cu-Abstände von nur 1.81 Å. In den bisher gefundenen Iodocupraten(I) mit Flächenverknüpfung weichen die Cu-Atome so weit aus den Tetraederzentren aus, daß Cu-Cu-Abstände von 2.45–2.53 Å erreicht werden (Cu-Cu-Abstand in metallischem Kupfer: 2.56 Å). Wurden die ersten Iodocuprate(I) mit Tetraederflächenverknüpfung noch als exotische Ausnahmen betrachtet<sup>[2]</sup>, so kann man heute feststellen, daß diese Art der Polyederverknüpfung zwar eine Besonderheit der Strukturchemie von Iodocupraten(I) ist, es dort aber inzwischen zahlreiche Beispiele für sie gibt. Neben zwei, drei und fünf flächenverknüpften CuI<sub>4</sub>-Tetraedern<sup>[3]</sup> sind auch unendliche Tetraederketten mit Flächenverknüpfung bekannt. In  $[(C_2H_5)_4N]^{1/2}[Cu_2I_3]$  sind Einheiten von zwei und in  $[(C_3H_7)_4N]^{1/2}[Cu_3I_4]$  solche von drei flächenverknüpften CuI<sub>4</sub>-Tetraedern über gemeinsame Kanten zu Ketten verbunden<sup>[3, 4]</sup>. Abgesehen von den Beispielen bei Iodocupraten(I) sind bisher nur noch zwei Anionen mit flächenverknüpften MX<sub>4</sub>-Tetraedern bekannt: Heptabromopentacuprat(I)  $[Cu_5Br_7]^{2-}$ <sup>[5]</sup> und das zweikernige Pentathiolatocobaltat  $[Co_2(SC_3H_7)_5]^{16-}$ <sup>[6]</sup>.

Mit dem Problem, Tetraeder über gemeinsame Flächen zu verknüpfen, haben sich in der Vergangenheit wiederholt Wissenschaftler unterschiedlicher Fachrichtungen und auch Künstler befaßt. Ein Beispiel dafür ist die schon von A. H. Boerdijk<sup>[7]</sup> beschriebene und von Buckminster-Fuller<sup>[8]</sup> als „Tetrahelix“ bezeichnete Kette aus flächenverknüpften Tetraedern (siehe Abb. 1). Dieser Kette hat man in Anlehnung an quasiperiodi-

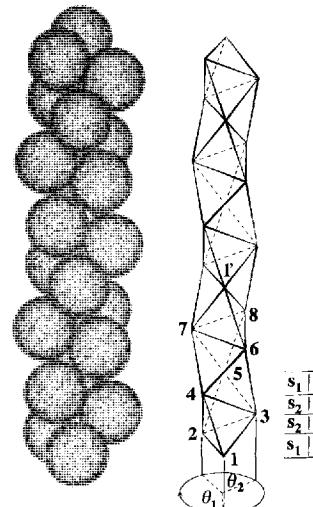


Abb. 1. Iod-Tetraederhelix in  $[(C_6H_5)_4P]^{1/2}[Cu_3I_4]$ . Links: Kugelmodell. Rechts: Polyederdarstellung; die Twistwinkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  betragen 138.2 bzw. 131.8°, die Steigungsparameter haben die Werte  $s_1 = 0.348$  und  $s_2 = 0.309$  (für Einzelheiten siehe Text).

sche Strukturen den Namen Bernal-Spirale gegeben, da sie einen irrationalen Twistwinkel (siehe unten) und damit eine unendliche Translationsperiode in Kettenrichtung besitzt. Vor wenigen Jahren sind Bandstrukturrechnungen für hypothetische Verbindungen mit dieser helicalen Struktur, unter anderem für CuI, durchgeführt worden<sup>[9]</sup>. Eine reale Verbindung mit einer Tetraederhelix als Strukturelement war aber bisher nicht bekannt. Um so größer war die Überraschung, als wir entdeckten, daß in  $[(C_6H_5)_4P]^{1/2}[Cu_3I_4]$  die CuI<sub>4</sub>-Tetraeder des Anions in Form dieser Tetraederspirale vorliegen.

Der Aufbau der Tetraederhelix kann folgendermaßen beschrieben werden (Abb. 1): Legt man eine Tetraederecke (im

vorliegenden Fall ein Iodatom) als helicale Einheit fest, so kommt man zu den anderen Ecken durch Drehungen um die Kettenachse jeweils um den Twistwinkel  $\theta$  und anschließende Translation in Richtung der Kettenachse um den Betrag  $s \times$  Tetraederkantenlänge. Für die ideale Tetraederhelix hat der Steigungsparameter  $s$  den Wert 0.3162. Der Twistwinkel  $\theta$  ist mit  $131.81\ldots^\circ$  irrational, d. h. die Helix wiederholt sich translatorisch in Kettenrichtung nicht<sup>[19]</sup>.

In der realen Kette des kristallinen  $[(C_6H_5)_4P]^{+}[Cu_3I_4]^{-}$  wird nach acht Windungen (=acht Iodtetraedern) wieder eine translatorisch identische Anordnung erreicht. Diese Periodizität wird durch zwei unterschiedliche Twistwinkel  $\theta_1 = 138.2^\circ$  und  $\theta_2 = 131.8^\circ$  (Mittelwert:  $135^\circ$ ) ermöglicht. Aus den zugehörigen Steighöhen von  $1.533$  bzw.  $1.359$  Å werden für eine mittlere I-I-Kantenlänge von  $4.40$  Å die Steigerungsparameter  $s_1 = 0.348$  bzw.  $s_2 = 0.309$  errechnet. Der Kettenaufbau erfolgt in der Reihenfolge  $\dots\theta_1,\theta_2,\theta_2,\theta_1\dots$  mit  $\dots s_1,s_2,s_2,s_1\dots$

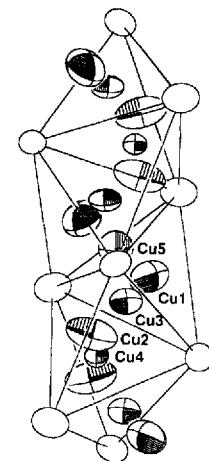
Die vollständige Besetzung aller Iod-Tetraederlücken mit Cu<sup>I</sup> würde zu unrealistisch kurzen Cu-Cu-Abständen führen. In den COOP-Berechnungen (COOP = Crystal Overlap Orbital Population) für die hypothetische CuI-Tetraederhelix wurden deshalb die Cu-I-Abstände willkürlich auf  $3.30$  Å und dadurch die Cu-Cu-Abstände auf immer noch kleine  $2.20$  Å vergrößert<sup>[19]</sup>. In der  $^{11}[Cu_3I_4]^{-}$ -Tetraederhelix ist dieses Abstandsproblem dadurch gelöst, daß in jeweils vier Iod-Tetraederlücken nur drei Cu<sup>I</sup>-Ionen untergebracht werden müssen. Diese drei sind so auf die vier Tetraederlücken und die Dreieckslücken der gemeinsamen Tetraederflächen verteilt, daß sie einander auf realistische Abstände von ca.  $2.30$  Å und mehr ausweichen können.

Röntgenstrukturuntersuchungen von  $[(C_6H_5)_4P]^{+}[Cu_3I_4]^{-}$  bei  $22$  und  $-145^\circ C$  (Kristall 1) sowie bei  $-140^\circ C$  (Kristall 2) zeigten<sup>[10]</sup>, daß die Besetzungsparameter für die einzelnen Split-atomlagen temperaturabhängig sind. Bei Raumtemperatur betrugen sie für die Cu-Atome Cu1 und Cu2 in den Tetraederlücken  $0.71(2)$  bzw.  $0.44(2)$  und für die Cu-Atome Cu3, Cu4 und Cu5 in den Dreiecksflächen  $0.17(2)$ ,  $0.19(2)$  bzw.  $0.06(1)$ . Bei langsamen Abkühlen dieses Kristalls auf  $-145^\circ C$  änderten sich die Besetzungsparameter von Cu1, Cu2 und Cu3 auf  $0.50(2)$ ,  $0.53(2)$  bzw.  $0.39(2)$ , und die Positionen Cu4 und Cu5 waren nicht mehr besetzt. Bei schnellem Abkühlen von Kristall 2 auf  $-140^\circ C$  wurden für Cu1, Cu2, Cu3 und Cu4 Besetzungsparameter von  $0.60(1)$ ,  $0.45(1)$ ,  $0.36(1)$  bzw.  $0.06(1)$  gefunden. In diesem Fall blieb die Position Cu5 unbesetzt. Diese Cu<sup>I</sup>-Verteilung im Kristall 2 kann man als eingefrorene Zwischenstufe auf dem Weg von der Hochtemperatur- zur Tieftemperaturstruktur des Kristalls 1 bezeichnen.

Die Anordnung der Cu<sup>I</sup>-Ionen (Abb. 2) und ihre Temperaturfaktoren bei Raumtemperatur sprechen für ihre große Beweglichkeit innerhalb der Kette. Dabei finden Platzwechsel statt, bei denen sie durch die gemeinsamen Tetraederflächen von einer Tetraederlücke in eine benachbarte wandern. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß die spezifische Leitfähigkeit in Kettenrichtung mit ca.  $10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  um den Faktor  $10^3$  größer ist als senkrecht dazu<sup>[11]</sup>. Beim Abkühlen nimmt die Leitfähigkeit zunächst kontinuierlich ab, bei  $-100^\circ C$  dann sprunghaft. Differentialthermoanalyse und Differentialkalorimetrie zeigen bei  $-100(\pm 2)^\circ C$  einen reversibel ablaufenden thermischen Prozeß, der sich mit dem Einfrieren/Auftauen der Cu<sup>I</sup>-Beweglichkeit interpretieren lässt ( $\Delta H = \pm 0.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; beim Abkühlen exotherm).

Die einzelnen  $^{11}[Cu_3I_4]^{-}$ -Ketten sind chiral. Im Kristall, in dem sie, getrennt durch die Tetraphenylphosphonium-Ionen, zu Stabpackungen in Richtung [100] angeordnet sind, liegt allerdings symmetribedingt (Raumgruppe *Ccca*) ein Racemat vor.

Abb. 2. Ausschnitt aus der  $^{11}[Cu_3I_4]^{-}$ -Tetraederhelix bei Raumtemperatur (ORTEP-Darstellung für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Cu-Atome: Schwingungsellipsoide mit Schraffur; I-Atome: Umrisse der Schwingungsellipsoide). Bei langsamem Abkühlen auf  $-145^\circ C$  (Kristall 1) sind nur noch die Positionen Cu1, Cu2 und Cu3 besetzt, bei schnellem Abkühlen auf  $-140^\circ C$  (Kristall 2) die Positionen Cu1, Cu2, Cu3 und Cu4. Die Cu-I-Abstände liegen zwischen  $2.417(2)$  und  $3.09(1)$  Å bei Raumtemperatur sowie  $2.525(6)$  und  $3.216(8)$  Å bei den tiefen Temperaturen.



Eine schlüssige Antwort auf die Frage, warum bestimmte Kationen zu ganz bestimmten Iodocuprat(I)-Typen führen, kann bisher nicht gegeben werden. So können wir auch nicht erklären, warum ausgerechnet Tetraphenylphosphonium-Ionen die Bildung der ungewöhnlichen Tetraederhelix ermöglichen, während Kationen wie das Methyltriphenylphosphonium-, Tetrapropylammonium- oder Bis(formamidinium)-Ion bei gleicher Anionenzusammensetzung  $[Cu_3I_4]^{-}$ -Ketten mit jeweils anderer Tetraederverknüpfung begünstigen<sup>[12]</sup>.

### Experimentelles

1.16 g (2.5 mmol) Tetraphenylphosphoniumiodid, 1.27 g (2.5 mmol) Iod und 1.27 g (5 mmol) Cu-Pulver wurden in 50 mL wasserfreiem Aceton bis zu einer schwachen Gelbfärbung im N<sub>2</sub>-Strom erhitzt und heiß filtriert. Aus der Lösung fielen nach dem Abkühlen weiße, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[(C_6H_5)_4P][Cu_3I_4]$  aus. Schmp.  $254\text{--}256^\circ C$ .

Aus dem Filtrat kristallisierten nach längerem Stehen oder durch Zugabe von Petrolether weiße, blatt- oder säulenförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[(C_6H_5)_4P][Cu_3I_4]\text{-A}$  bzw. -B (A, B zur Unterscheidung der zwei Modifikationen) [13]. Schmp.  $210^\circ C$ .

Eingegangen am 24. März 1994 [Z 6793]

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, 1984, S. 191.
- [2] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* 1981, **93**, 804–805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, **20**, 772–773.
- [3] K. P. Bigalke, A. Hans, H. Hartl, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1988, **563**, 96–104; H. Hartl, *Angew. Chem.* 1987, **99**, 925–926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, **26**, 927–928; H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *ibid.* 1984, **96**, 359–360 bzw. 1984, **23**, 378–379.
- [4] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, Z. *Naturforsch. B* 1984, **39**, 149–156.
- [5] S. Andersson, S. Jagger, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1988, **18**, 591.
- [6] G. Henkel, S. Weißgräber, *Angew. Chem.* 1992, **104**, 1382–1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, **31**, 1382–1383.
- [7] A. H. Boerdijk, *Philips Res. Rep.* 1952, **7**, 303–313.
- [8] R. Buckminster-Fuller, *Synergetics*, 1. Aufl. (Paperback), MacMillan, New York, 1982, S. 520–522.
- [9] C. Zheng, R. Hoffmann, D. R. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 3784–3791, zit. Lit. zur Tetraederhelix.
- [10] Kristallstrukturdaten von  $[(C_6H_5)_4P]^{+}[Cu_3I_4]^{-}$ :  $M = 1037.6$ , orthorhombisch, *Ccca*. Kristall 1: Meßtemperaturen  $-145$  und  $20^\circ C$  (Angaben für  $20^\circ C$  in eckigen Klammern),  $a = 11.559(3)$  [ $11.567(6)$ ],  $b = 20.917(4)$  [ $21.112(7)$ ],  $c = 22.983(9)$  [ $23.319(6)$ ] Å,  $V = 5556.8$  [ $5694.6$ ] Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.48$  [ $2.42$ ] g cm<sup>-3</sup>; Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer,  $\omega/2\theta$ -Abtastung, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung/Graphitmonochromator,  $2\theta_{\text{max.}} = 40$  [ $45$ ] $^\circ$ , 1296 [ $1791$ ] symmetriuneabhängige Reflexe, davon 215 [ $454$ ] mit  $I < 2\sigma(I)$ ; 165 [ $173$ ] verfeinerte Parameter (Cu5 isotrop, alle anderen Atome anisotrop, keine H-Atome), isotrope Extinktionskorrektur, Absorptionskorrektur DIFABS [14],  $R = 0.048$  [ $0.054$ ] bei Einheitsgewichten. Kristall 2: Meßtemperatur  $-140^\circ C$ ,  $a = 11.567(2)$ .

$b = 20.930(3)$ ,  $c = 22.991(3)$  Å,  $V = 5566.0$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.48$  g cm $^{-3}$ ; Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer,  $\omega/2\theta$ -Abtastung, Mo $K\alpha$ -Strahlung/Graphitmonochromator,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , 1829 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 624 mit  $I < 3\sigma(I)$ ; 168 verfeinerte Parameter (Cu4 isotrop, alle anderen Atome anisotrop, keine H-Atome), isotrope Extinktionskorrektur, Absorptionskorrektur DIFABS [14],  $R = 0.058$  bei Einheitsgewichten. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58250 angefordert werden.

- [11] Gleichstrommessung an Einkristallen, Kontaktierung mit Leitfähigkeitspaste (Hydrokollack), Cu-Elektroden.
- [12] R. Frydrych, T. Muschter, I. Brüdgam, H. Hartl, Z. Naturforsch. B 1989, 45, 679–688.
- [13] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, Z. Naturforsch. B 1985, 40, 1032–1039.
- [14] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. Sect. A 1982, 39, 158–166.

## Durch eine chirale Eisen-Lewis-Säure katalysierte asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen\*\*

Ernst Peter Kündig\*, Bernadette Bourdin und Gerald Bernardinelli

In letzter Zeit wurden sehr eindrucksvolle Ergebnisse enantioselektiver, durch chirale Lewis-Säuren katalysierter Diels-Alder-Reaktionen veröffentlicht<sup>[1, 2]</sup>. Bei diesen Reaktionen dominieren als Katalysatoren Hauptgruppenelemente, wobei sich bis jetzt auf chiralen Liganden basierende Aluminium- und Bor-Komplexe, als am besten erwiesen haben. Wir berichten nun über eine hoch enantioselektive Diels-Alder-Reaktion, die durch eine Lewis-Säure katalysiert wird, welche von einem leicht herstellbaren und gut charakterisierten Übergangsmetallkomplex abgeleitet ist.

Wenn man von Titan-<sup>[20]</sup> und Kupfer-Komplexen<sup>[21, 2]</sup> absieht, sind bislang nur drei Mitteilungen über asymmetrische Übergangsmetallkatalysatoren für die Diels-Alder-Reaktion erschienen. Eine *in situ* gebildete, auf Fe<sup>III</sup> basierende Lewis-Säure mit einem *C*<sub>2</sub>-chiralen Bis(dihydrooxazol)-Liganden katalysierte die Reaktion von Cyclopentadien mit 3-Acroyloyl-1,3-oxazolidin-2-on, wobei das Cycloaddukt mit 86 % ee und 99:1 *endo/exo*-Selektivität entstand<sup>[3]</sup>. Niedrigere Enantioselektivitäten (< 60 % ee) wurden für dieselbe Reaktion mit einem anderen *in situ* gebildeten Fe<sup>III</sup>-System mit Bis(sulfoxid)-Liganden erreicht<sup>[4]</sup>. Chirale Zirconium-Lewis-Säuren katalysierten die Reaktionen zwischen Cyclopentadien und Acrolein, Methacrolein oder Methylmethacrylat<sup>[5]</sup>, allerdings auch nur mit mäßigen Enantioselektivitäten.

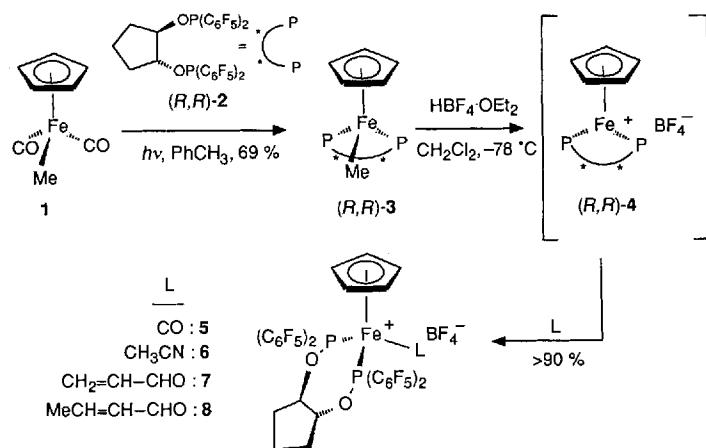
Achirale Übergangsmetallkatalysatoren für die Diels-Alder-Reaktion wurden von mehreren Arbeitsgruppen<sup>[6–8]</sup> untersucht. Der Komplex [CpFe(CO)<sub>2</sub>(thf)]BF<sub>4</sub> war einer aus einer Reihe von Katalysatoren, die von Hersh et al. studiert wurden. Sie fanden heraus, daß die Diels-Alder-Reaktion zwischen Acroleinen und Cyclopentadien durch den Fe<sup>II</sup>-Komplex beschleunigt wurde. Die katalytische Aktivität war jedoch merk-

lich größer, als auf der Basis von stöchiometrisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten<sup>[6a]</sup> erwartet werden konnte. Dies deutete darauf hin, daß ein anderer Katalysator, eine Brønsted- oder Lewis-Säure, als Verunreinigung vorhanden war und warf einige Zweifel bezüglich der Rolle des Eisenkomplexes in diesem Prozeß auf. Der beste Beweis nach Meinung der Autoren für eine Beteiligung des Eisenzentrums wäre, wenn ein analoger chiraler Katalysator eine asymmetrische Induktion bei dieser Reaktion bewirken könnte. Wir erbringen nun diesen Beweis.

Die Lewis-Acidität des d<sup>6</sup>-Fe<sup>II</sup>-Zentrums in dem oben genannten Komplex kommt durch die positive Gesamtladung und die Gegenwart zweier CO-Acceptorliganden zustande. Durch den Donorliganden Cp ist sie jedoch vermindert, wodurch [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> zu einer schwachen Lewis-Säure wird. Der direkteste Weg, um diesen Komplex asymmetrisch zu gestalten, besteht darin, einen oder beide Carbonylliganden durch einen chiralen Liganden zu ersetzen. Es ist leicht einzuschätzen, daß die Lewis-Acidität nur dann erhalten bleibt, wenn der neue Ligand in seinen elektronischen Eigenschaften dem CO gleicht. Bei der Suche nach einem am Metallzentrum chiralen Katalysator fanden Hossain et al., daß bereits der Ersatz der beiden CO-Liganden durch PPh<sub>3</sub> zu einem vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität bei der Diels-Alder-Reaktion führte. Geringe Aktivität verblieb dagegen, wenn der weniger elektronenreiche Komplex [CpFe(CO){P(OMe)<sub>3</sub>}(thf)]BF<sub>4</sub> verwendet wurde<sup>[8b]</sup>.

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese mehrerer neuer C<sub>2</sub>-chiraler, phosphorhaltiger Liganden, die etwa die gleichen Bindungscharakteristika wie CO haben<sup>[9]</sup>. In allen Fällen sind beide Enantiomere zugänglich. Wir nahmen an, daß diese Liganden bei asymmetrischen Reaktionen mit Übergangsmetallkatalysatoren, in denen zwei *cis*-ständige CO-Liganden durch einen der neuen Liganden ersetzt sind, nützlich sein könnten. Durch Modifikation der Lewis-Säure [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> läßt sich diese Hypothese prüfen. Für die hier berichtete Untersuchung wählten wir den Fluorphenylliganden (*R,R*)-2.

Der Komplex [CpFe(L)Me] 3 konnte leicht aus 1 durch photolytischen Ligandaustausch hergestellt werden (Schema 1).



Schema 1. Synthese der chiralen Lewis-Säure 4 und ihrer Komplexe mit CO, Acetonitril, Acrolein und Crotonaldehyd.

Mit HBF<sub>4</sub> bei  $-78^\circ\text{C}$  entsteht aus ihm vermutlich die koordinativ ungesättigte, kationische Zwischenstufe 4. In-situ-Reaktion von 4 mit CO führt zum Carbonylkomplex 5 und die Zugabe von MeCN zum Komplex 6. Die Röntgenstrukturanalyse von 6 lieferte die räumliche Anordnung der vier sperrigen Pentafluorphenylgruppen im Komplex (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Die Farbe einer

[\*] Prof. Dr. E. P. Kündig, B. Bourdin

Département de Chimie Organique, Université de Genève  
30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève (Schweiz)  
Telefax: Int. + 22/329-6102

Dr. G. Bernardinelli  
Laboratoire de Crystallographie, Université de Genève

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (FNS-Fördernummer 20-32672.91).