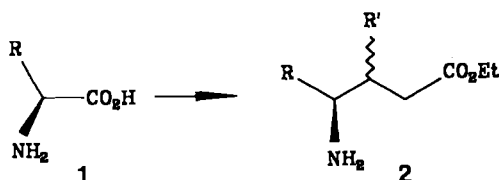


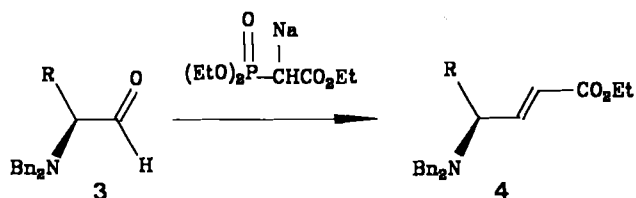
# **Stereoselektive Synthese von $\gamma$ -Aminocarbonsäureestern\*\***

Von *Manfred T. Reetz\** und *Dirk Röhrig*

Die stereoselektive Synthese von nicht-proteinogenen Aminosäuren ist wegen ihrer dokumentierten und ihrer potentiellen biologischen und pharmakologischen Aktivität von großer Bedeutung<sup>[1]</sup>. Wir berichten über eine Methode, wonach  $\alpha$ -Aminosäuren **1** in  $\gamma$ -Aminosäureester des Typs **2** mit einem neuen Stereozentrum überführt werden können. Dabei kann die selektive Entstehung der beiden möglichen Diastereomere **2** wahlweise gesteuert werden, und es tritt keine Racemisierung am ursprünglichen Stereozentrum der Aminosäuren **1** ein.



Im Mittelpunkt unserer Bemühungen stand die Vorstellung, daß optisch aktive  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester **4** stereoselektive Michael-Additionen mit geeigneten Organokupferagentien eingehen könnten, sofern sie prochiral einheitlich erhältlich sind. Diese Voraussetzung ließ sich erfüllen, denn die Wittig-Horner-Olefinierung der aus den Aminosäuren **1** leicht zugänglichen *N,N*-dibenzylgeschützten Aldehyde **3**<sup>[2]</sup> führte in guten Ausbeuten ausschließlich zu den *E*-konfigurierten Produkten **4**.



a: R = CH<sub>3</sub> (Ausbeute 73 %), b: R = PhCH<sub>2</sub> (79 %), c: R = Me<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> (82 %)

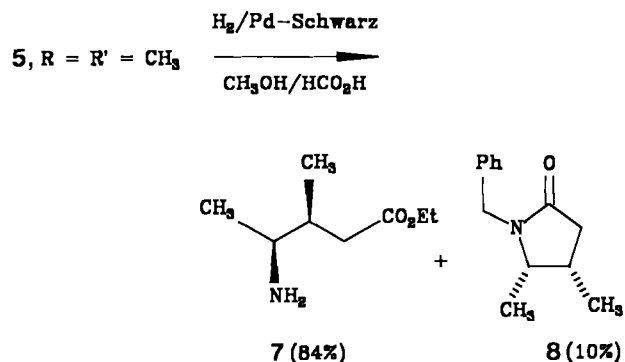
Die entscheidende Cuprataddition schlug zwar mit den Gilman-Agentien R'<sub>2</sub>CuLi fehl, in Gegenwart von Trimethylchlorsilan<sup>[3]</sup> oder BF<sub>3</sub><sup>[3]</sup> gelang jedoch die gewünschte 1,4-Addition mit guter Ausbeute<sup>[4]</sup> und hoher Diastereoselektivität unter Bildung der *syn*-konfigurierten Addukte **5** (Tabelle 1). Neben den Kupferagenzien ließ sich auch die Zinnverbindung (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnLi glatt addieren. Entscheidend für die hohe Stereoselektivität sind die Natur und die

Zahl der Schutzgruppen am Stickstoff: Das mono-geschützte *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-Analogon von **4b** reagierte mit Cupraten unter Bildung von 3:1- bis 4:1-Diastereomerengemischen<sup>[5]</sup>.

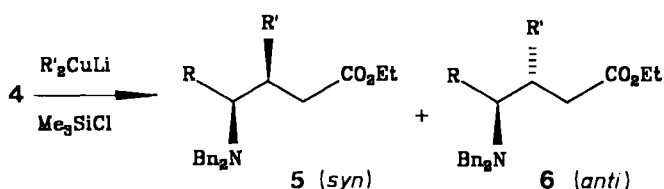
Tabelle 1. Diastereoselektive Michael-Additionen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester **4**.

Ester	Agens	T [°C]/t [h]	Ausb. <b>5</b> [%]	<i>syn/anti</i> -Verhältnis <b>5:6</b>
<b>4a</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-78/20	80	94:6
<b>4a</b>	( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-78/12	82	>95: <5
<b>4a</b>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-78/16	80	95:5
<b>4b</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-65/24	84	92:8
<b>4b</b>	( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-78/16	80	>95: <5
<b>4b</b>	(CH <sub>2</sub> =CH) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-78/18	46	94:6
<b>4b</b>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-78/16	78	95:5
<b>4c</b>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-78/16	78	92:8
<b>4c</b>	( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> SnLi	-78/1	74	93:7
<b>4c</b>	( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-78/12	81	>95: <5
<b>4c</b>	(CH <sub>2</sub> =CH) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-78/24	41	94:6
<b>4c</b>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/Me <sub>3</sub> SiCl	-78/16	80	>95: <5
<b>4c</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	-78/12	71	>95: <5
<b>4c</b>	( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> CuLi/BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	-78/12	70	93:7

Zur Zuordnung der relativen Konfiguration sowie zur Überprüfung der Enantiomerenreinheit wurden zunächst die Schutzgruppen der reinen Diastereomere **5** mit H<sub>2</sub>/Pd-Schwarz<sup>[2]</sup> entfernt. So ließ sich z. B. aus dem Addukt **5**, R = R' = CH<sub>3</sub>, das freie Amin **7** neben dem mono-debenzylierten und cyclisierten Produkt **8** gewinnen. Anhand von NOE-Differenzspektren konnte eine *cis*-Anordnung der Reste im Lactam **8** bewiesen und so auf die *syn*-Konfiguration der Addukte **5** geschlossen werden. Das freie Amin wurde nach der Methode von Mosher et al.<sup>[6]</sup> mit (+)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropionylchlorid in das entsprechende Amid überführt. Es zeigte im <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum einen einzigen Signalsatz – ein Beweis dafür, daß die Synthese und Reaktionen der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **4** racemisierungsfrei ablaufen<sup>[7]</sup>.

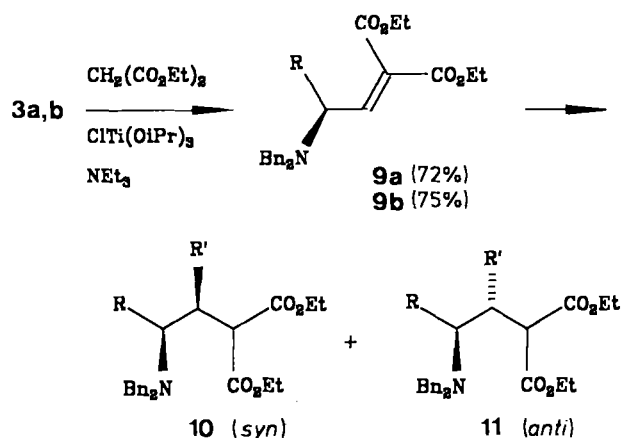


In der Hoffnung, die Richtung der Diastereoselektivität umkehren zu können<sup>[8]</sup>, wurden die Diester **9a,b** im Zuge einer titanvermittelten Knoevenagel-Kondensation<sup>[9]</sup> aus den Aldehyden **3a, b** hergestellt<sup>[10]</sup> und mit metallorganischen Agentien umgesetzt. Tatsächlich entstanden bei den Reaktionen mit R<sub>2</sub>CuLi ungewöhnlich selektiv die *anti*-Addukte **11**<sup>[11]</sup> (Tabelle 2). Da die Diester **9** deutlich bessere Michael-Acceptoren sind als die Monoester **4**, war Trimethylchlorsilan als Additiv nicht erforderlich. Sogar Grignard-Agentien gingen die 1,4-Addition ein, wenngleich mit etwas geringerer Diastereoselektivität (Tabelle 2).



[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. D. Röhrig  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

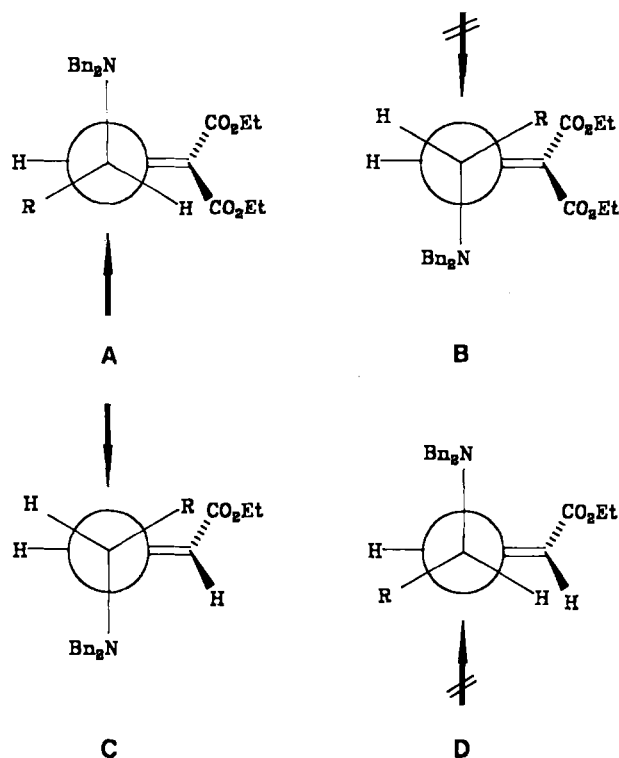


Was ist der Ursprung der Diastereoselektivität in den obigen Reaktionen? Bei den Diestern **9** spielt möglicherweise eine 1,3-Allylspannung<sup>[12]</sup> die entscheidende Rolle. Danach

Tabelle 2. Diastereoselektive Michael-Additionen an die Diester **9**.

Ester	Agens	$T$ [°C]/ $t$ [h]	Ausb. <b>11</b> [%]	syn/anti-Verhältnis <b>10:11</b>
<b>9a</b>	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnLi}$	-78/15	71	5:95
<b>9a</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$	-78/24	68	21:79
<b>9b</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$	-78/24	77	<5: >95
<b>9b</b>	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{CuLi}$	-78/12	81	<5: >95
<b>9b</b>	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CuLi}$	-78/12	82	<5: >95
<b>9b</b>	$\text{CH}_3\text{MgBr}$	0/6	76	10:90
<b>9b</b>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	-35/12	71	6:94
<b>9b</b>	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnLi}$	-78/1	79	<5: >95

wäre die Konformation **A** bevorzugt gegenüber **B**, denn die sterische Wechselwirkung zwischen dem Rest **R** und der cis-ständigen Estergruppe würde zu einer energetisch ungünstigen 1,3-Allylspannung führen. Die stereoselektive Bildung der *anti*-Addukte steht somit im Einklang mit einem antipe-



riplanaren Angriff<sup>[13]</sup>, wie in Konformation **A** angedeutet. Bei den Monoestern **4** fällt die 1,3-Allylspannung weniger ins Gewicht (geringere Wechselwirkung zwischen **R** und **H** in Konformation **C**), während die 1,2-Allylspannung<sup>[14]</sup> in Konformation **D** (Wechselwirkung zwischen **R** und **H**) an Bedeutung gewinnt und dominiert. Im Rahmen dieser Vorstellungen sollten die *Z*-konfigurierten Analoga der Ester **4** zu den *anti*-Addukten führen. Die Tatsache, daß nur 40:60-Diastereomerenmische beobachtet wurden, deutet auf eine mögliche *Z/E*-Isomerisierung während der Cuprataddition hin.

Wie auch immer die theoretische Basis sein mag<sup>[15]</sup>, homochirale Michael-Acceptoren des Typs **4** und **9** mit *N,N*-Dibenzylaminoresten am Chiralitätszentrum eröffnen neue Methoden für die stereoselektive Synthese von Aminoverbindungen mit zusätzlichen funktionellen Gruppen. Erste Versuche zeigen, daß die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone und Sulfone ebenfalls leicht zugänglich sind. Somit erweitert sich die Nutzung des „chiral pool“ der  $\alpha$ -Aminosäuren.

Eingegangen am 12. Juli 1989 [Z 3432]

CAS-Registry-Nummern:

**5** ( $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ), 123725-89-3; **5** ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=n\text{-C}_4\text{H}_9$ ), 123725-90-6; **5** ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ), 123725-91-7; **5** ( $\text{R}=\text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ), 123725-92-8; **5** ( $\text{R}=\text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}'=n\text{-C}_4\text{H}_9$ ), 123725-93-9; **5** ( $\text{R}=\text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 123725-94-0; **5** ( $\text{R}=\text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ), 123725-95-1; **5** ( $\text{R}=\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ), 123725-96-2; **5** ( $\text{R}=\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ,  $\text{R}'=n\text{-C}_4\text{H}_9$ ), 123725-97-3; **5** ( $\text{R}=\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 123725-98-4; **5** ( $\text{R}=\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ,  $\text{R}'=\text{Ph}$ ), 123725-99-5; **10** ( $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ), 123726-09-0; **11** ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=n\text{-C}_4\text{H}_9$ ), 123726-03-4; **11** ( $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ), 123726-04-5; **11** ( $\text{R}=\text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ), 123726-05-6; **11** ( $\text{R}=\text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}'=n\text{-C}_4\text{H}_9$ ), 123726-06-7; **11** ( $\text{R}=\text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}'=\text{Ph}$ ), 123726-07-8; **11** ( $\text{R}=\text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ), 123726-08-9.

- [1] Siehe beispielsweise U. Schöllkopf, B. Hupfeld, S. Küper, E. Egert, M. Dyrbusch, *Angew. Chem.* **100** (1988) 438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 433; H. Kunz, W. Pfrengle, *Tetrahedron* **44** (1988) 5487; T. Bretschneider, W. Miltz, P. Münster, W. Steglich, *ibid.* **44** (1988) 5403; W. Oppolzer, R. Moretti, *ibid.* **44** (1988) 5525; D. A. Evans, T. C. Britton, R. L. Dorow, J. F. Dellaria, *ibid.* **44** (1988) 5525; F. Fitz, D. Seebach, *ibid.* **44** (1988) 5277; P. J. Sinclair, D. Zhai, J. Reibenspies, R. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1103; S. Ikegami, H. Uchiyama, T. Hayama, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron* **44** (1988) 5333.
- [2] M. T. Reetz, M. W. Drewes, A. Schmitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1141.
- [3]  $\text{Me}_2\text{SiCl}$ -beschleunigte Cupratadditionen: E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 6015; A. Alexakis, J. Berlan, Y. Besace, *ibid.* **27** (1986) 1047; Y. Horiguchi, S. Matsuzawa, E. Nakamura, I. Kuwajima, *ibid.* **27** (1986) 4029;  $\text{BF}_3$ -beschleunigte Additionen: Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **98** (1986) 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 947.
- [4] 5 mmol des jeweiligen Organocuprates in 20 mL THF werden bei den angegebenen Temperaturen mit 1.1 mmol Chlortrimethylsilan und unmittelbar danach mit 1 mmol des jeweiligen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esters in 2 mL THF versetzt. Die Mischung wird über den angegebenen Zeitraum gerührt und anschließend vorsichtig in konzentrierte Ammoniumchloridlösung gegossen. Nach 15 min kräftigem Rühren wird mit Ether extrahiert, die organische Phase abgetrennt und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen der Solventien werden ölige Produkte erhalten, die durch Flashchromatographie über Kieselgel gereinigt werden (Essigester/Petrolether). Erste Versuche mit nur 2.2 mmol des Cuprates lieferten die gleichen Ergebnisse. Zur Entfernung der Schutzgruppe von **5a** werden etwa 200 mg mit 50 mg Pd-Schwarz in 10 mL wasserfreiem Methanol und 2 mL Ameisensäure versetzt und unter 1 atm Wasserstoff hydriert. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird vom Katalysator dekantiert und filtriert. Der Rückstand wird mit Methanol gewaschen, und die vereinigten Filtrate werden eingeeengt. Die Mischung von **7** und **8** wird säulenchromatographisch über Kieselgel getrennt. Erste Versuche mit dem Pearlman-Katalysator  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  [vgl. K. Yoshida, S. Nakajima, T. Wakamatsu, Y. Ban, M. Shibasaki, *Heterocycles* **27** (1988) 1167] an den Addukten **5**, **6** und **10**, **11** weisen auf einen einheitlichen Reaktionsverlauf hin.
- [5] Da racemisches Phenylalanin als Ausgangsverbindung verwendet wurde, ist nicht klar, ob die Wittig-Olefinierung des entsprechenden Boc-geschützten Aldehyds racemisierungsfrei verläuft. Boc-geschützte  $\alpha$ -Aminoaldehyde sind konfiguratv deutlich instabiler als die von uns erstmals hergestellten *N,N*-Dibenzylanaloga [2].
- [6] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 2543.
- [7] Kontrollversuche mit racemischen Ausgangsverbindungen ergaben (racemische) Addukte, deren NMR-Spektren nach der Mosher-Acylierung [6] einen doppelten Satz von Signalen zeigten.

- [8] Bei Cupratadditionen in der alkoxyanalogen Reihe  $[\text{OCH}_2\text{Ph}]$  anstelle von  $\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  in den Verbindungen **4** und **9** bewirkt der Übergang von den Mono- zu den Diestern eine Umkehrung der Diastereoselektivität, allerdings ist die Richtung der Stereoselektivität jeweils anders als bei unseren Versuchen: Y. Yamamoto, S. Nishii, T. Ikuba, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 464; siehe auch [15].
- [9] M. T. Reetz, R. Peter, M. von Itzstein, *Chem. Ber.* 120 (1987) 121.
- [10] Die Knoevenagel-Kondensation liefert die Isopropyldiester **9**, die mit  $\text{EtOH}/\text{NaOEt}$  umgeestert wurden.
- [11] Die Zuordnung wurde durch verseifende Decarboxylierung getroffen, die zu den Produkten **6** führte, ferner durch eine Röntgenstrukturanalyse (Dr. K. Harms) des Primäradduktes **11**,  $\text{R} = \text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ . Letzteres wurde mit  $\text{H}_2/\text{Pd}$ -Schwarz **2** debenzilyliert (85% Ausbeute) und das entsprechende primäre Amin mit dem „Mosher-Chlorid“ **6** in das Amid überführt. Die übliche Analyse ergab einen ee-Wert von  $>98\%$ .
- [12] F. Johnson, *Chem. Rev.* 68 (1968) 375; R. W. Hoffmann, *Synthesis*, im Druck.
- [13] K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, Y.-D. Wu, F. K. Brown, D. C. Spellmeyer, J. T. Metz, Y. Li, R. J. Loncharich, *Science (Washington DC)* 231 (1986) 1108.
- [14] 1,2-Allylspannung als steuerndes Element bei der stereoselektiven Epoxidierung von Allylalkoholen: A. Narula, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5579.
- [15] Im Falle von nucleophilen Additionen an aktivierte Olefine mit Alkoxyresten am allylischen Stereozentrum [8, 13] wurden sterische und elektronische Faktoren sowie gelegentlich Chelateffekte diskutiert, siehe beispielsweise M. Larchevigue, G. Tamagnan, Y. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 31; W. R. Roush, B. M. Lesur, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2231; J. Mulzer, M. Kappert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 63; M. Isobe, Y. Ichikawa, Y. Funabashi, S. Mio, T. Goto, *Tetrahedron* 42 (1986) 2863; M. Hiramata, T. Iwakuma, S. Ito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1523.

## Kupfer(I)-induzierte Bildung einer „organischen“ Sandwich-Struktur – strukturelle Voraussetzungen für eine Lumineszenz von Zweikernkomplexen $[(\mu\text{-Bipyrimidin})\{\text{Cu}(\text{PR}_3)_2\}_2](\text{X}_2)^{**}$

Von Conny Vogler, Hans-Dieter Hausen, Wolfgang Kaim\*, Stephan Kohlmann, Horst E. A. Kramer und Jochen Rieker

Schwache inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen können insbesondere bei geeigneter Molekül-„Architektur“ in der Summe zu supramolekularen Strukturen und damit zu Gebilden mit spezifischer Funktionalität führen<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über ein System, das offenbar aufgrund solcher Wechselwirkungen im Festkörper eine starke Lumineszenz aus einem MLCT (Metall-Ligand-Charge-Transfer)-angeregten Zustand aufweist.

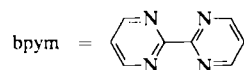
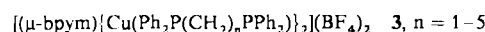
Die Verbindungen **1**–**3** gehören zu den homodinuclearen Komplexen des Brückenliganden 2,2'-Bipyrimidin (bpym)<sup>[2]</sup>



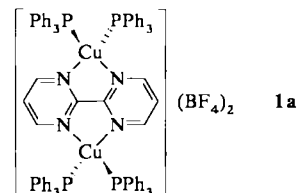
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  (**a**),  $\text{C}_6\text{D}_5$  (**b**),  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**c**),  $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**d**),  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**e**),  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**f**),  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (**g**),  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**h**)



$\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$



und lassen sich konventionell<sup>[3]</sup> synthetisieren. **1a** weist bei  $\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ nm}$  (sh,  $\lg \epsilon \approx 3.5$ ) eine langwellige MLCT-Ab-



sorption –  $d^{10}(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(\text{bpym})$  – auf (siehe Abb. 1);  $\pi^*(\text{bpym})$ , das LUMO von **1a**, läßt sich auch elektrochemisch populieren ( $E_{\text{red}} = -0.66 \text{ V}$  gegen SCE in Dichlormethan) und das gebildete Radikalanion absorptions-<sup>[4a]</sup> sowie ESR-spektroskopisch identifizieren<sup>[4b]</sup>.

Überraschend ist die starke Lumineszenz von **1a** ·  $\text{CH}_3\text{OH}$  ·  $\text{H}_2\text{O}$  im Festkörper (Abb. 1), die so intensiv weder in Lösung (Abb. 1) noch nach Anionen-Austausch

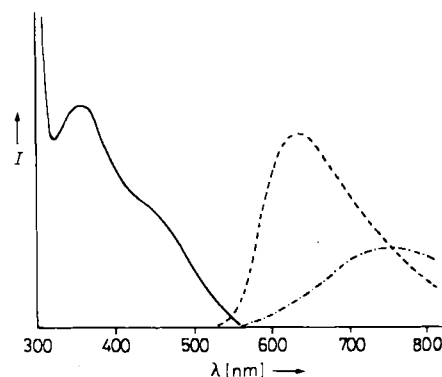


Abb. 1. **1a**: Absorptionsspektrum in  $\text{CHCl}_3$  (—;  $\lambda_{\text{max}} = 357, 438 \text{ nm}$  (sh)) sowie Emissionsspektren im Festkörper (---;  $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$ ) und ca.  $10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{CHCl}_3$  (····;  $\lambda_{\text{max}} = 758 \text{ nm}$ ), Anregung mit  $\lambda = 436 \text{ nm}$ . Intensitäten nicht maßstäblich.

( $\text{BF}_4^- \rightarrow \text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) oder bei Verwendung der meisten anderen einzähnigen Phosphanliganden  $\text{PR}_3$  (**1c**, **e–h**, **2**) auftritt. Lediglich die Komplexe **1b**<sup>[5]</sup> und **1d** sowie das Arsen-Analogon von **1a** zeigen ähnliche Lumineszenz; von den Komplexen **3** mit zweizähnigen Chelatliganden luminesziert nur der mit dem 1,5-Bis(diphenylphosphino)pentan-Liganden ( $n = 5$ ) im Festkörper.

Von einkernigen Komplexen  $[\text{LCu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ,  $\text{L} = 2,2'$ -Bipyridin-, 9,10-Phenanthrolin-Derivate und ähnliche Liganden, ist Lumineszenz bekannt<sup>[3]</sup>, während zweikernige bpym-Komplexe von  $d^6$ -konfigurierten Metallzentren nicht ( $\text{Re}^{\text{I}[2b]}$ ) oder nur sehr schwach emittieren ( $\text{Ru}^{\text{II}[2c]}$ ,  $\text{Mo}^{\text{0}[2a]}$ ).

Die Kristallstrukturanalyse von **1a** (Abb. 2)<sup>[6]</sup> läßt die speziellen Voraussetzungen für Festkörper-Lumineszenz erkennen. Zunächst fallen die intra- ( $562.2 \text{ pm}$ )<sup>[7]</sup> wie intermolekular ( $\geq 953.3 \text{ pm}$ ) wesentlich größeren Metall-Metall-Abstände als in lumineszierenden Kupfer(I)-halogenid-Clustern<sup>[8]</sup> auf. Der Raum über dem bpym-Brückenliganden von **1a** ist jedoch gerade so groß, daß jeweils ein (Donor)-Phenylring eines Triphenylphosphanliganden eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -Acceptor-Heterocyclus bpym eingehen kann. Dies bedingt allerdings eine erhebliche Änderung der Koordinationsgeometrie am Kupfer. Die Winkel zwischen der bpym-Ebene und den Cu-P-Bindungen betragen  $98.0^\circ$  für die der  $\pi$ -Koordination „zugewandte“ und  $139.4^\circ$  für die von ihr „abgewandte“ Seite. Die Winkel zwischen den besten Ebenen der „organischen“ Sandwich-Struktur, Phenyl/bpym/Phenyl, betragen ca.  $14^\circ$ ; der kürzeste Atom-Atom-Abstand zwischen den Sandwich-Ringen wird mit nur

\* Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. C. Vogler, Dr. H.-D. Hausen, Dr. S. Kohlmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. H. E. A. Kramer, Dr. J. Rieker  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung gefördert.