

- [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** debenzylisiert (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.

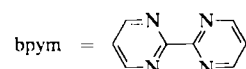
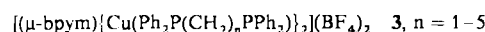
Die Verbindungen **1–3** gehören zu den homodinuclearen Komplexen des Brückenliganden 2,2'-Bipyrimidin (bpym)<sup>[2]</sup>



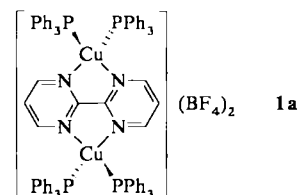
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  (**a**),  $\text{C}_6\text{D}_5$  (**b**),  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**c**),  $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**d**),  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**e**),  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**f**),  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (**g**),  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$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

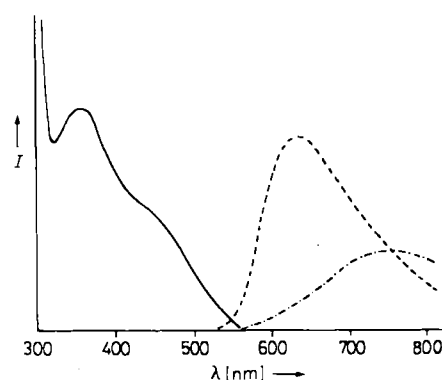


Abb. 1. **1a**: Absorptionsspektrum in  $\text{CHCl}_3$  (—;  $\lambda_{\text{max}} = 357, 438 \text{ nm}$  (sh)) sowie Emissionsspektren im Festkörper (---;  $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$ ) und ca.  $10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{CHCl}_3$  (-.-.-;  $\lambda_{\text{max}} = 758 \text{ nm}$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

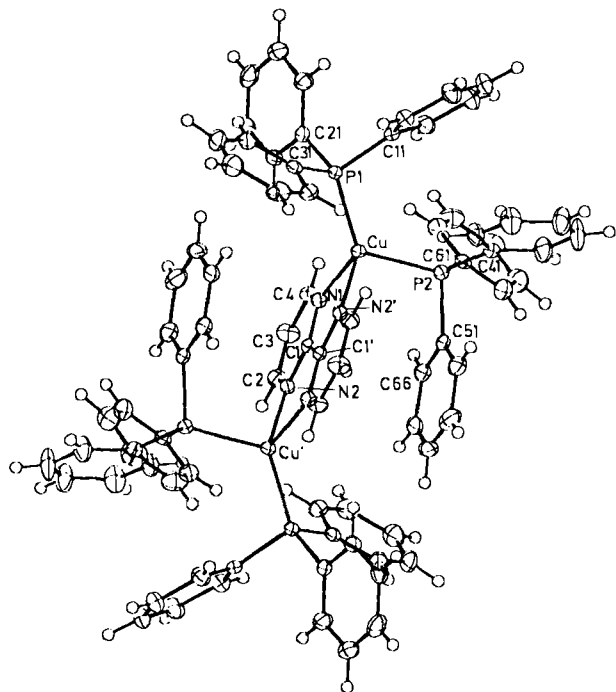


Abb. 2. Struktur des Dikations von **1a** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Cu-Cu' 562.2(1), Cu-N1 208.7(2), Cu-N2' 211.9(2), Cu-P1 223.1(1), Cu-P2 229.5(1), N1-C1 134.0(3), C1-N2 134.2(3), C1-C1' 146.1(4), N2-C2 133.5(4), C2-C3 137.1(4), C3-C4 137.9(4), C4-N1 133.1(4), P-C 181.7(4)-183.1(3); N1-Cu-N2' 79.1(1), P1-Cu-P2 122.7(<1), N1-Cu-P1 125.5(1), N1-Cu-P2 99.8(1), N2'-Cu-P1 119.9(1), N2'-Cu-P2 99.7(1), Cu-P1-C11 109.7(1), Cu-P1-C21 118.8(1), Cu-P1-C31 115.2(1), Cu-P2-C41 117.0(1), Cu-P2-C51 104.7(1), Cu-P2-C61 118.1(1), C-P-C 102.5(1)-108.1(1).

315.0 pm für C1-C56 gefunden. Dieser Wert ist deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien.

Andere Arylsubstituenten sind wegen transanularer Abstoßung zwischen den Phenylringen 5 (5') und 2' (2) sowie 3' (3) (*para*-Substituenten, **1e, f, g, h**) oder wegen erheblicher Veränderung des Kegelwinkels<sup>[9]</sup> (*ortho*-Substituenten, **1c, 2**) offensichtlich nicht mehr in der Lage, die in Abbildung 2 gezeigte Anordnung für eine  $\pi$ -Koordination mit bpy einzugehen; entsprechend wird keine Lumineszenz beobachtet. Substituenten in *meta*-Position wie in **1d** oder die Verwendung eines Bis(diphenylphosphino)alkan-Chelatliganden mit ausreichend großem „Biß“-Winkel (**3**,  $n = 5$ , P-Cu-P  $\approx 120^\circ$ ) dagegen verhindern eine  $\pi$ -„Sandwich“-Wechselwirkung nicht; diese Komplexe lumineszieren wieder, und zwar vor allem im Festkörper.

Anders als bei anderen Cu<sup>I</sup>-Komplexsalzen mit BF<sub>4</sub><sup>-</sup> als Gegenion<sup>[10]</sup> ist das Anion im Kristall von **1a**·CH<sub>3</sub>OH·H<sub>2</sub>O nicht fehlgeordnet; längere Abstände (300–305 pm) zu den O-Atomen der Lösungsmittelmoleküle lassen auf nur schwache Wasserstoffbrücken-Bindungen schließen. Bei Ersatz von BF<sub>4</sub><sup>-</sup> durch die größeren, noch weniger basischen Anionen PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> zeigt das System **1a** keine oder eine um Größenordnungen (<1%) geringere Lumineszenz im Festkörper.

Offenbar genügt auch die in Lösung vorhandene Beweglichkeit, um die Lumineszenz von **1a** nur noch untergeordnet auftreten zu lassen (siehe Abb. 1). NMR- und Emissionsmessungen bei tiefen Temperaturen in Lösung sollen helfen, diesen Befund zu verstehen. Ursache der intensiven Festkörper-Lumineszenz könnte sein, daß die nicht-kovalenten Wechselwirkungen im Festkörper von **1a** in der Summe eine so effektive Verringerung der molekularen Beweglichkeit bewirken, daß – entgegen den sonst eher negativen Erfahrungen bei Zweikernkomplexen<sup>[2]</sup> – die Geschwindigkeit der internen Konversion stark erniedrigt, die strahlungslose

Desaktivierung zurückgedrängt und damit die Lumineszenz-Intensität deutlich erhöht wird<sup>[11]</sup>.

Das System **1a** ist somit ein weiteres Beispiel<sup>[12]</sup> für die hervorragende Eignung von strukturell flexiblem Cu<sup>I</sup> als „Templat“-Zentrum für schwache Wechselwirkungen zwischen koordinierten Liganden.

### Arbeitsvorschrift

Zweikernige Cu<sup>I</sup>-Komplexe mit bpy: 1 mmol (158 mg) 2,2'-Bipyrimidin werden mit 1.5 mmol (95 mg) Kupfer-Pulver, 1 mmol (237 mg) Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und 4 mmol PR<sub>3</sub> oder AsPh<sub>3</sub> oder 2 mmol Ph<sub>2</sub>P-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-PPh<sub>2</sub> in 50 mL Methanol suspendiert und ca. 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert, bei –15 °C kristallisiert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeuten 60–85%, korrekte Elementaranalysen. Die Hexafluorophosphate und Perchlorate werden mit [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>) bzw. Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> statt Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hergestellt.

Eingegangen am 18. Mai 1989 [Z 3345]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89.
- [2] a) Mo<sup>0</sup>-Komplexe: W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 68; W. Kaim, S. Kohlmann, A. J. Lees, D. J. Stufkens, M. M. Zulu, unveröffentlicht; b) Re<sup>I</sup>-Komplexe: A. Vogler, J. Kisslinger, *Inorg. Chim. Acta* 115 (1986) 193; c) Ru<sup>II</sup>-Komplexe: M. Hunziker, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7370.
- [3] a) A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4290; b) W. Kaim, S. Kohlmann, *ibid.* 26 (1987) 1469.
- [4] a) P. S. Braterman, J.-I. Song, W. Kaim, C. Vogler, unveröffentlicht; b) **1a**<sup>2+</sup>: ESR-Kopplungskonstanten  $a$  [mT] bei 300 K in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $a(^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}) = 0.655$ ,  $a(^{31}\text{P}) = 0.655$ ,  $a(^{14}\text{N}) = 0.218$ ,  $a(\text{H}_{5,5'}) = 0.437$ ;  $g = 2.0017$ .
- [5] W. Kaim, P. Hänel, H. Bock, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 1382.
- [6] Einkristalle durch langsames Abkühlen (65 °C → 50 °C) einer gesättigten Lösung in Methanol (1% H<sub>2</sub>O). Kristalldaten von **1a**·CH<sub>3</sub>OH·H<sub>2</sub>O: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 1192.4(2)$ ,  $b = 1253.7(3)$ ,  $c = 1457.3(3)$  pm,  $\alpha = 65.57(2)$ ,  $\beta = 71.76(2)$ ,  $\gamma = 74.88(2)^\circ$ ,  $V = 1861.8(6) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu = 7.5$  cm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.39$  g cm<sup>-3</sup>; C<sub>84</sub>H<sub>72</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>,  $M = 1558.08$ . 6536 Reflexe wurden auf einem Synthes-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator für  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$  gemessen; keine Absorptionskorrektur. Strukturlösung durch Patterson-Verfahren. Wasserstoffatome wurden mit isotropen, alle anderen Atome mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert (volle Matrix);  $R = 0.039$  für 5395 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_w = 0.035$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53880, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7]  $d(\text{CuCu}) \approx 554$  pm in Cu<sup>I</sup>-Dimeren von bpy: M. Julve, G. DeMunno, G. Bruno, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3160.
- [8] J. Strähle, W. Hiller, D. Oelkrug, E. Eitel, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 1247; vgl. auch A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7211.
- [9] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- [10] D. Fenske, S. Kohlmann, J. Jordanov, W. Kaim, unveröffentlicht.
- [11] T. Förster: *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 110 ff.
- [12] a) J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *ibid.* 101 (1989) 192 bzw. 28 (1989) 189.

### Bicycloprop-2-enyl (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)\*\*

Von W. Edward Billups\* und Michael M. Haley

Die Valenzisomere von Benzol sind seit langem Gegenstand intensiver theoretischer und synthetischer Untersuchungen. 1963 gelang es *van Tamelen* und *Pappas*, Dewar-

[\*] Prof. Dr. W. E. Billups, M. M. Haley  
Department of Chemistry, Rice University  
P. O. Box 1892, Houston, TX 77251 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert. M.M.H. bedankt sich für ein Stipendium der Dow Chemical Company.