

Die Erhöhung von  $k_7$  im polaren DMF ist bemerkenswert. Da die geringe Löslichkeit von **1** in DMF die Messung der Transientenspektren verhinderte, untersuchten wir die Dynamik der photoangeregten Zustände von **2** und **4** in DMF. Die Energieniveaus der Ionenpaare wurden zu 1.41 eV für  $\text{Dp}^+ \cdot \text{Hp}^-$  und 1.19 eV für  $\text{Dp}^+ \cdot \text{Im}^-$  berechnet. Die Analyse der Transienten-Absorptionsspektren von **2** und **4** ergab, daß sich  $\text{Dp}^+ \cdot \text{Hp}^- \cdot \text{Im}^-$  innerhalb von 30 ps bildet. Die Werte von  $k_7$  und  $k_8$  wurden zu  $1.0 \times 10^{10}$  bzw.  $1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Wiederum ist der Anstieg von  $k_7$  in DMF groß, während  $k_8$  etwas kleiner wird. Als Folge davon geht die Quantenausbeute auf ca. 0.1 zurück. Die polare Umgebung ist natürlich für die Erniedrigung der Energieniveaus von Zuständen mit Ladungstrennung und damit für ET-Prozesse vorteilhaft. Sie beschleunigt aber oft auch die energieaufwendige CR-Reaktion, die – wie hier beobachtet – von einer Abnahme der Gesamtquantenausbeute der Ladungstrennung begleitet wird. Dieser kinetische Aspekt könnte sehr allgemeingültig sein und sollte künftig beim Design ausgefeilterer Modellsysteme für die Photosynthese berücksichtigt werden.

Zusammenfassend wurde hier gezeigt, daß die Dp-Hp-Im-Triaden **1** und **2** mit einer dem RC sehr ähnlichen molekularen Zusammensetzung auch einen RC-ähnlichen, sequentiellen Elektronentransfer realisieren, der schließlich zu langlebigen Zuständen mit Ladungstrennung führt. Die Polarität des Lösungsmittels ist für die erreichbare CS-Quantenausbeute wesentlich.

Eingegangen am 26. Juni 1995 [Z 8133]

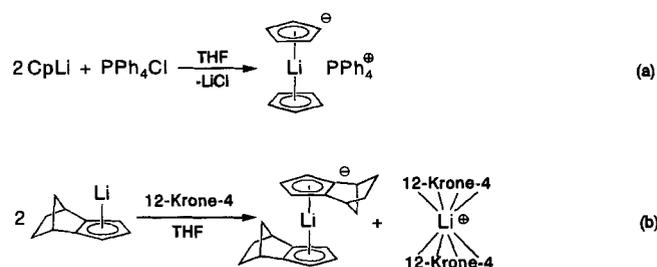
**Stichworte:** Elektronentransfer · Photosynthese · Porphyrinoide

- [1] D. Holten, C. Kirmaier, *Photosynth. Res.* **1987**, *13*, 225.
- [2] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [3] H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849.
- [4] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198; K. Maruyama, A. Osuka, N. Mataga, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 867.
- [5] S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, A. Karen, T. Okada, N. Mataga, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7771; J. Rodriguez, C. Kirmaier, M. R. Johnson, R. A. Friesner, D. Holten, J. L. Sessler, *ibid.* **1991**, *113*, 1652; A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J. P. Sauvage, *ibid.* **1991**, *113*, 8657; D. Heiler, G. McLendon, P. Rogalskyj, *ibid.* **1987**, *109*, 604; J. L. Sessler, V. L. Capuano, A. Harriman, *ibid.* **1993**, *115*, 4618; J. Zaleski, W. Wu, C. K. Chang, G. E. Leroi, R. I. Cukier, D. G. Nocera, *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 483; F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, C. Anders, M. Futscher, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 645; J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1641; S. I. van Dijk, P. G. Wiering, R. van Staveren, H. J. van Ramesdonk, A. M. Brouwer, J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 502.
- [6] Für einen effizienten, einstufigen Elektronentransfer in einer Chlorin-Porphyrin-Chinon-Triade siehe M. R. Wasielewski, G. L. Gaines III, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10442.
- [7] A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4577; D. Gosztola, H. Yamada, M. R. Wasielewski, *ibid.* **1995**, *117*, 2041.
- [8] A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* **1982**, *93*, 5983.  $E(\text{IP}) = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} + \Delta G_s$ ,  $\Delta G_s = (e^2/2)(1/r_D - 1/r_A)(1/4\pi\epsilon_0\epsilon - 1/4\pi\epsilon_0\epsilon_s) - e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon R_{DA}$ , wobei  $E_{\text{ox}}$  und  $E_{\text{red}}$  die in DMS gemessenen Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale des Donors bzw. Acceptor sind.  $r_D$  und  $r_A$  sind die effektiven Radien des Donor-Kations bzw. Acceptor-Anions,  $\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante von DMF und  $\epsilon_s$  die von  $\text{C}_6\text{H}_6$  oder THF. Die Einelektronenoxidationspotentiale von Dp und Hp betragen  $-0.05$  bzw.  $0.61$  V gegen Ferrocen/Ferrocenium in DMF und die Einelektronenreduktionspotentiale von Hp und Im  $-1.61$  bzw.  $-1.24$  V. Die Radien von  $\text{Dp}^+$ ,  $\text{Hp}^+$ ,  $\text{Hp}^-$  und  $\text{Im}^-$  wurden als 5, 5, 5 bzw. 3.5 Å und der Abstand  $R_{DA}$  der Ladungen als 17.9, 29.8 oder 13.5 Å für  $\text{Dp}^+ \cdot \text{Hp}^-$ ,  $\text{Dp}^+ \cdot \text{Im}^-$  bzw.  $\text{Hp}^+ \cdot \text{Im}^-$  angenommen. Für die Ionenpaare aus **2** ergeben sich  $R_{DA}$ -Werte von 17.9 Å für  $\text{Dp}^+ \cdot \text{Hp}^-$  und 29.8 Å für  $\text{Dp}^+ \cdot \text{Im}^-$  sowie Energien von 1.62 bzw. 1.49 eV.
- [9] T. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3005.
- [10] T. Chong, P. S. Clezy, A. J. Liepa, A. W. Nichol, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 229.
- [11] S. G. DiMaggio, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983.
- [12] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3451; P. Neta, A. Scherz, H. Levanon, *ibid.* **1989**, *101*, 3624.
- [13] Y. Hirata, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1640.

## Das schwerste Alkalimetalocen: Struktur eines anionischen Caesocen-Tripeldeckers\*\*

Sjoerd Harder\* und Marc Heinrich Proscenc

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese und Struktur des einfachsten Metalloccen-Sandwichkomplexes, eines Lithocen-Anions. Dieses wurde aus der Reaktion von zwei Äquivalenten CpLi mit  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  erhalten [Gl. (a)]<sup>[1]</sup>. Die Struktur des gestaffelten Lithocen-Anions (annähernd  $D_{3d}$ -Symmetrie) ist der durch Schrägbeziehung analogen, Erdalkalimetalloccen  $\text{Cp}_2\text{Mg}$ <sup>[2]</sup> auffallend ähnlich. Paquette et al. berichteten gleichzeitig über die Struktur eines substituierten Lithocen-Anions mit einem Bis([12]Krone-4)-komplexierten  $\text{Li}^+$ -Ions als Gegenion [Gl. (b)]<sup>[3]</sup>. Weil diese neue Klasse von anionischen Alkalimetalloccenen auch von theoretischem Interesse ist, richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die schwereren Alkalimetalloccen-Analoga.



Cyclopentadienylcaesium wurde aus der Reaktion von Cyclopentadien mit metallischem Caesium hergestellt und anschließend in THF mit einem halben Äquivalent  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  versetzt<sup>[4]</sup>. Es bildete sich sofort eine rote Lösung, aus der sich schnell kleine orangefarbene Nadeln abschieden. Das Umkristallisieren aus warmem Pyridin ergab größere Kristalle gleicher Farbe und nadelartigem Habitus, die für die Röntgenbeugung gut geeignet waren.

Die Einkristallstrukturanalyse ergab die Produktformel  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^- [\text{PPh}_4]^+$ <sup>[5]</sup>. Das  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$ -Anion (Abb. 1) ist ein stark gewinkelter Tripeldeckler ( $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-Cs-Cp}'_{\text{Zentroid}}$   $115.6(2)^\circ$ ) und gleicht dem kürzlich berichteten  $[\text{Cp}_3\text{Ti}_3]^-$ -Anion<sup>[6]</sup> strukturell, dem ersten Tripeldeckler eines Hauptgruppenmetalls mit einem  $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-Ti-Cp}'_{\text{Zentroid}}$ -Winkel von  $134.2^\circ$ . Der verbrückende Cp-Ring liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum; dadurch erhält man eine Fehlordnung mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50. Die Mittelpunkte der beiden fehlgeordneten Cp-Gruppen sind nur  $0.01(1)$  Å vom

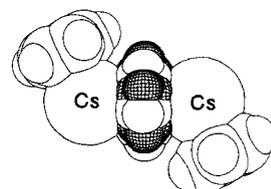


Abb. 1. Das Kalottenmodell des stark gewinkelten  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$ -Tripeldecklers. Der verbrückende Cp-Ring liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist daher über zwei Lagen zu 50% fehlgeordnet.

[\*] Dr. S. Harder, Dipl.-Chem. M. H. Proscenc  
Universität Konstanz  
Postfach 5560-M738, D-78434 Konstanz  
Telefax: Int. + 7531/88-3137

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. Dr. H.-H. Brintzinger und Prof. Dr. G. Müller für ihre freundliche Unterstützung, Prof. Dr. L. Brandsma und der Chemetall GmbH, Reuterweg 14, D-60271 Frankfurt, für ihre großzügige Caesium-Spende und ihr Interesse an unserer Arbeit.

kristallographischen Inversionszentrum entfernt. Damit ergibt sich eine ideale ringförmige Elektronendichteverteilung zwischen den Caesium-Kationen. Die Cs-C-Bindungslängen der terminalen Cp-Liganden variieren von 3.313(6) bis 3.385(5) Å (im Mittel 3.350(5) Å,  $d(\text{Cs-Cp}_{\text{Zentroid}})$  3.134(5) Å) und sind mit den zwei Sätzen der verbrückenden, fehlgeordneten Cp-Ringe vergleichbar. Die Cs-C-Abstände der zwei fehlgeordneten Ringe betragen zwischen 3.30(2) und 3.36(2) Å (Mittelwert 3.33(2) Å,  $d(\text{Cs-Cp}_{\text{Zentroid}})$  3.10(2) Å) sowie 3.31(2) und 3.38(2) Å (Mittelwert 3.35(2) Å,  $d(\text{Cs-Cp}_{\text{Zentroid}})$  3.13(2) Å). Dieser enge Bereich, in dem die Cs-C-Abstände liegen, führt zu einer nahezu perfekten  $\eta^5$ -Cp-Cs-Bindungsgeometrie (die größte Abweichung des mittleren Cs-C-Abstandes beträgt nur 1.2%). Die Cp-Cs-Bindungen sind extrem lang und möglicherweise die längsten Cp-Metall-Abstände, die man auffinden kann (bis auf die Cp-Metall-Abstände im hypothetischen Franconen). Die Cp-Cs-Bindungen im  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$ -Anion sind als rein ionisch anzunehmen, d.h. diese sehr langen elektrostatischen  $\text{Cp}^- \cdots \text{Cs}^+$ -Bindungen sind schwach<sup>[7]</sup>. Es ist daher um so bemerkenswerter, daß die locker gebundenen Cp-Liganden ein solch perfektes  $\eta^5$ -Bindungsverhalten zeigen. Ebenfalls bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Bindungslängen der verbrückenden und der terminal gebundenen Cp-Ringe. Der intramolekulare  $\text{Cs}^+ \cdots \text{Cs}^+$ -Abstand von 6.236(3) Å ist anscheinend zu lang für eine signifikante Abstoßung zwischen den Caesium-Kationen und beeinflusst daher kaum die inneren Cp-Cs<sup>+</sup>-Abstände.

Die riesige Koordinationssphäre des Cs<sup>+</sup>-Ions kann nicht allein durch zwei Cp-Liganden abgedeckt werden und wird deshalb durch weitere intermolekulare Wechselwirkungen ergänzt. Ein Kalottenmodell der gemessenen Struktur zeigt alternierende Schichten von  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$  und  $\text{PPh}_4^+$  (Abb. 2a). Die kürzeste

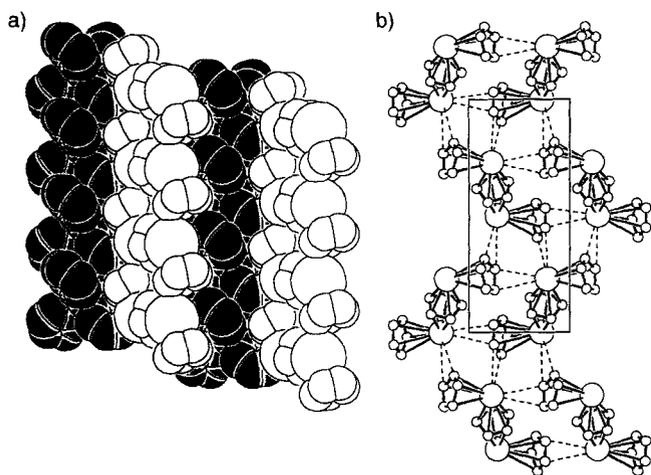


Abb. 2. a) Packungsbild der alternierenden Schichten aus  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$ -Anionen (weiß) und  $[\text{PPh}_4]^+$ -Kationen (schwarz) entlang der *c*-Achse. b) Die Schicht der  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$ -Anionen (gezeigt ist die Ansicht entlang der *a*-Achse). Die intermolekularen Cs $\cdots$ C-Wechselwirkungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Wechselwirkung zwischen diesen Schichten entspricht einem Phenyl-C $\cdots$ Cs-Abstand von 3.760(5) Å. Von größerer Bedeutung sind die kurzen intermolekularen Cp $\cdots$ Cs-Kontakte innerhalb der  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$ -Schichten. Diese Schichten formen zweidimensionale Koordinationspolymere, in denen die intermolekularen Cp $\cdots$ Cs-Abstände von 3.699(5) bis 3.810(5) Å variieren (durch gestrichelte Linien in Abb. 2b dargestellt). Die vollständige Koordinationssphäre des Caesium-Kations ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Einer der Cp-Ringe ist „side-on“ an das Caesium-Kation gebunden und zeigt kurze C-H $\cdots$ Metall-

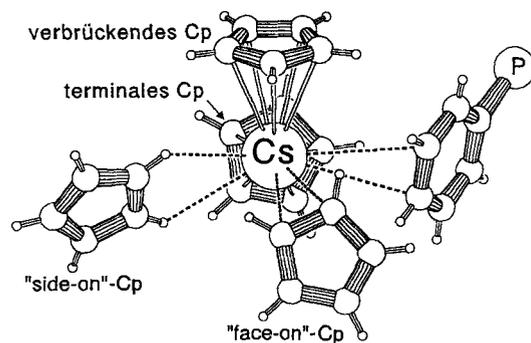


Abb. 3. Vollständige Koordinationssphäre des Caesium-Kations (Teilstruktur). Kurze intermolekulare Wechselwirkungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt. (Phenyl)C $\cdots$ Cs-Abstände betragen 3.760(5) und 3.881(5) Å; („face-on“-Cp)C $\cdots$ Cs-Abstände 3.699(5) und 3.719(5) Å; („side-on“-Cp)C $\cdots$ Cs-Abstände 3.754(5) und 3.810(5) Å (kurze H $\cdots$ Cs-Abstände haben eine Länge von 3.139 und 3.263 Å).

Wechselwirkungen von der Art, wie sie auch in der polymeren Kettenstruktur von  $(\text{Me}_3\text{SiCpK})_\infty$ <sup>[8]</sup> beobachtet worden sind. Der andere Cp-Ring zeigt  $\pi\text{-Cp}^- \cdots \text{Cs}^+$ -Wechselwirkungen und ist damit „face-on“ koordiniert. Die intermolekularen Cp $\cdots$ Cs-Kontakte sind nur um 10% länger als die intramolekularen Bindungen und daher als signifikant bindende Wechselwirkungen aufzufassen.

Die Ähnlichkeit zwischen den Strukturen des Lithocen-Anions und des isovalenten, durch die Schrägbeziehung verbundenen Magnesocens ist verblüffend. Gibt es auch eine strukturelle Übereinstimmung von höheren anionischen Alkalimetallocenen und Erdalkalimetallocenen? Typisch für höhere Erdalkalimetallocen-Komplexe ist ihre gewinkelte Struktur, die den VSEPR-Regeln und einfachen elektrostatischen Bindungsmodellen<sup>[9]</sup> widerspricht. Es wird angenommen, daß Packungseffekte in den Festkörperstrukturen von  $\text{Cp}_2^*\text{Ca}$  und  $\text{Cp}_2^*\text{Ba}$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) unbedeutend und daher nicht die Ursache für die Abwinkelung am Metallatom sind ( $\text{Cp}^*-\text{Ca}-\text{Cp}^*$  146.3,  $\text{Cp}^*-\text{Ba}-\text{Cp}^*$  131.0°)<sup>[10]</sup>. Die Strukturanalyse dieser Komplexe in der Gasphase ergibt ähnliche, gewinkelte Strukturen und bekräftigt die obige Annahme<sup>[11]</sup>. Argumente zur Erklärung der gewinkelten Strukturen (anziehende van-der-Waals-Kräfte zwischen den Cp-Ringen, induzierte Polarisierung des Metallzentrums durch die Liganden und Einfluß der d-Orbitale) können bis zu einem gewissen Punkt auch auf die höheren Alkalimetallocene angewendet werden.

Tatsächlich zeigen qualitativ hohe ab-initio-Berechnungen, daß gewinkelte Strukturen in der Koordinationschemie des Caesium-Kations eine Rolle spielen: In der energieärmsten Struktur von  $\text{Cs}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  beträgt der O-Cs-O-Winkel 113.3° (zum Vergleich beträgt der Winkel in  $\text{Ba}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$  109.6°)<sup>[12]</sup>. Die extrem kleine Linearisierungsenergie von 0.26 kcal mol<sup>-1</sup> deutet allerdings auf eine sehr flache Potentialebene hin (die Linearisierungsenergie von  $\text{Ba}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$  beträgt 1.03 kcal mol<sup>-1</sup>). Die intermolekularen Bindungsenergien in der Festkörperstruktur von  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-[\text{PPh}_4]^+$  sind wahrscheinlich viel größer. Eine gewinkelte Struktur des Caesocen-Sandwich- oder Tripeldecker-Komplexes als ein typisches Energieminimum wird durch unsere experimentellen Ergebnisse deshalb nicht bestätigt. Anionische Caesocen-Sandwichkomplexe, in denen die intermolekularen Cp $\cdots$ Cs<sup>+</sup>-Wechselwirkungen vernachlässigbar wären, könnte man durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen, substituierten Cp-Liganden erhalten. Die Aufklärung der Struktur solcher Verbindungen müßte mehr Aufschluß über ihre Ähnlichkeit mit den gewinkelten Strukturen der schweren Erdalkalimetallocene geben.

Unser Ziel war es, einen  $[\text{Cp}_2\text{Cs}]^-$ -Sandwichkomplex aus der  $\text{Cp}^-/\text{CpCs}$ -Lösung zu isolieren. Statt dessen erhielten wir einen anionischen Tripeldecker-Komplex. Dies läßt vermuten, daß in der zurückbleibenden Mutterlauge Spezies mit ebenfalls interessanter Zusammensetzung enthalten sein könnten, beispielsweise  $[\text{Cp}_3\text{Cs}]^{2-}$  oder  $[\text{Cp}_2\text{CsCpCsCp}_2]^{3-}$ . Wir erwarten, daß der  $[\text{Cp}_2\text{Cs}]^-$ -Sandwichkomplex und diese Di- und Trianionen durch Variation der Reaktionsbedingungen in Zukunft isoliert werden können.

Eingegangen am 25. Juli 1995 [Z 8256]

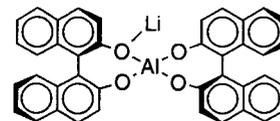
**Stichworte:** Caesiumverbindungen · Sandwichkomplexe · Strukturklärung

- [1] a) S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744; Übersichtsartikel: b) D. Stalke, *ibid.* **1994**, *106*, 2256 bzw. **1994**, *33*, 2168.
- [2] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1.
- [3] F. Zaegel, J. C. Gallucci, P. Meunier, B. Gautheron, M. R. Sivik, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6466.
- [4] Die Synthese wurde in Schlenk-Gefäßen mit wasserfreien Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Etwa 5 mL Cyclopentadien (ca. 75 mmol) wurde zu metallischem Caesium (5.90 g, 42.1 mmol) in 90 mL THF zugetropft. Die blaue Farbe der gelösten Elektronen verschwand und die Lösung erwärmte sich langsam bis auf Siedetemperatur. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die gelbe Lösung 30 min lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die kristallinen Nadeln 4 h bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet. Es wurde CpCs als ein weißes Pulver erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_5]$ Pyridin, 25 °C, TMS):  $\delta = 5.47$  (s, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 106.9$  (Cp). Eine Suspension von  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  (0.38 g, 1.01 mmol) in 6 mL THF wurde zu einer Lösung von CpCs (0.40 g, 2.0 mmol) in 10 mL THF gegeben, wobei sich die Lösung rot färbte und sich daraus rasch kleine orangefarbene Kristalle abschieden. Die Kristalle sind bei Raumtemperatur nur schwach löslich in Pyridin.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_5]$ Pyridin, 25 °C, TMS):  $\delta = 6.25$  (s, Cp); 7.56–7.67 (m,  $\text{PPh}_4^+$ ), 7.78–7.82 (m,  $\text{PPh}_4^+$ ). Das  $\text{C}_5\text{H}_5^-/\text{PPh}_4^+$ -Verhältnis kann daraus nicht genau bestimmt werden, da sich  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ , wahrscheinlich durch H/D-Austausch, teilweise zersetzt. Größere, für die Röntgenbeugung geeignete Nadeln mit identischem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten durch Umkristallisieren aus warmem Pyridin erhalten werden (0.29 g; 54 % bezogen auf CpCs). Elementaranalyse: Gef. C 58.89% und H 4.50%; ber. C 58.52% und H 4.41%.
- [5] Kristallstrukturdaten für  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ : monoklin,  $a = 29.513(15)$ ,  $b = 6.898(4)$ ,  $c = 18.166(8)$  Å,  $\beta = 116.94(4)^\circ$ ,  $V = 3297(3)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $C2/c$ , Summenformel  $\{(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cs}_2)(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\}$ ,  $M = 800.5$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.613$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.267$  mm<sup>-1</sup>; 5342 Reflexe wurden auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer gemessen ( $\text{MoK}\alpha$ , Graphitmonochromator,  $T = -35^\circ\text{C}$ ), 3237 unabhängige Reflexe nach Mittelung ( $R_{\text{int}} = 0.018$ ), 2541 beobachtete Reflexe mit  $F > 4.0 \sigma(F)$ . Strukturklärung mit Patterson-Methoden (SHELXTL), Verfeinerung über Minimierung von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  zu  $R(F) = 0.032$ ,  $wR(F) = 0.032$  (221 Parameter;  $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0001(F)^2)$ ). Die Nichtwasserstoffatome, außer denen der fehlgeordneten Cp-Ringe, wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome an  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$  wurden berechnet; die an  $[\text{PPh}_4]^+$  wurden gefunden. Abstands- und Winkelberechnungen, bzw. die Ausdrücke wurden mit dem EUCLID-Programm durchgeföhrt [13]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59137 angefordert werden.
- [6] D. R. Armstrong, A. J. Edwards, D. Moncrieff, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 927.
- [7] C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853.
- [8] P. Jutz, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 583.
- [9] Übersichten: a) P. Jutz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1; b) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023; c) D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 41; d) T. V. Timofeeva, J.-H. Lü, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7452.
- [10] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128.
- [11] a) R. A. Anderson, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C49; b) R. A. Anderson, R. Blom, C. J. Burns, H. V. Volden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 768.
- [12] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, M. Dolg, H. Stoll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8202.
- [13] A. L. Spek, The EUCLID package, *Computational Crystallography* (Hrsg.: D. Sayre), Clarendon Press, Oxford, **1982**.

## Ein neuartiger multifunktionaler asymmetrischer Hetero-Dimetall-Katalysator für Michael-Additionen und Tandem-Michael-Aldol-Reaktionen\*\*

Takayoshi Arai, Hiroaki Sasai, Kei-ichi Aoe, Kimio Okamura, Tadamasu Date und Masakatsu Shibasaki\*

Zwar wurden zahlreiche asymmetrische Katalysatoren (Chemzyme) mit fast allen Elementen des Periodensystems entwickelt, doch sind diese Chemzyme im allgemeinen weniger leistungsfähig als Enzyme – wahrscheinlich weil sie nur auf eine Weise asymmetrische Reaktionen steuern können. Multifunktionelle asymmetrische Hetero-Dimetall-Katalysatoren können möglicherweise durch positive Kooperativität von zwei unterschiedlichen Metallatomen die Unzulänglichkeiten der Chemzyme aufwiegen. Wir stellten kürzlich eine neue Klasse von Hetero-Dimetall-Komplexen zur asymmetrischen C-C-Verknüpfung vor, die aus Seltenerd-Metallen, Alkalimetallen (Li, Na, K) und 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (BINOL) bestehen<sup>[1,2]</sup>. Beispielsweise katalysiert der La-Li-BINOL-Komplex asymmetrische Nitroaldol-Reaktionen sehr effizient, während der La-Na-BINOL-Komplex ein sehr leistungsfähiger Katalysator für asymmetrische Michael-Additionen ist. Untersuchungen zum Mechanismus von La-Na-BINOL-Komplex-katalysierten Michael-Additionen ergaben, daß der als Basen-Katalysator (ONa) wirkende La-Na-BINOL-Komplex gleichzeitig Lewis-Säure-Charakter (La) aufweist, weshalb diese Reaktionen auch bei Raumtemperatur hoch enantioselektiv durchgeföhrt werden können<sup>[2]</sup>. Eine Ausweitung des „Hetero-Dimetall-Konzepts“ auf Komplexe mit Nicht-Seltenerd-Metallatomen als Zentralionen sollte demnach zu neuartigen asymmetrischen Hetero-Dimetall-Katalysatoren mit neuen Eigenschaften führen. Hier wollen wir den neuen asymmetrischen Hetero-Dimetall-Katalysator **I** vorstellen, mit dem erstmalig katalytische asymmetrische Tandem-Michael-Aldol-Reaktionen möglich sind.



Wir begannen mit der Entwicklung eines amphoteren asymmetrischen Katalysators, der Aluminium und ein Alkalimetall enthält<sup>[3]</sup>. Zur Synthese des Al-Li-BINOL-Komplexes **I** wurde in einem ersten Versuch Diisobutylaluminiumhydrid (1.0 M in THF) bei 0 °C 0.5 h mit zwei Äquivalenten (*R*)-BINOL und die entstandene Lösung bei 0 °C 0.5 h mit einem Äquivalent BuLi (1.73 M in Hexan) umgesetzt. Erfreulicherweise katalysierte auch dieser neuartige asymmetrische Komplex (10 Mol-%<sup>[4]</sup>) die Michael-Addition von Malonsäuredibenzylester **4** an Cyclohexanon **6**: Bei Raumtemperatur (RT) entstand das Additionsprodukt **7** mit 98 % *ee*<sup>[5]</sup> und in 46 % Ausbeute. In weiteren Versuchen stellten wir fest, daß **I** effizienter aus  $\text{LiAlH}_4$  und zwei Äquivalenten (*R*)-BINOL (THF, 0 °C, 1 h) hergestellt werden kann. Der so erhaltene Katalysator (10 Mol-%<sup>[4]</sup>) lieferte **7** in hoher Ausbeute und mit 99 % *ee* sowie aus entsprechenden Ausgangsverbindungen analog die Michael-Addukte

\*] Prof. Dr. M. Shibasaki, T. Arai, Dr. H. Sasai  
Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)  
Telefax: Int + 3/5684-5206

K. Aoe, K. Okamura, T. Date  
Analytical Chemistry Research Laboratory  
Tanabe Seiyaku Co., Ltd., Osaka (Japan)

\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur geföhrt.