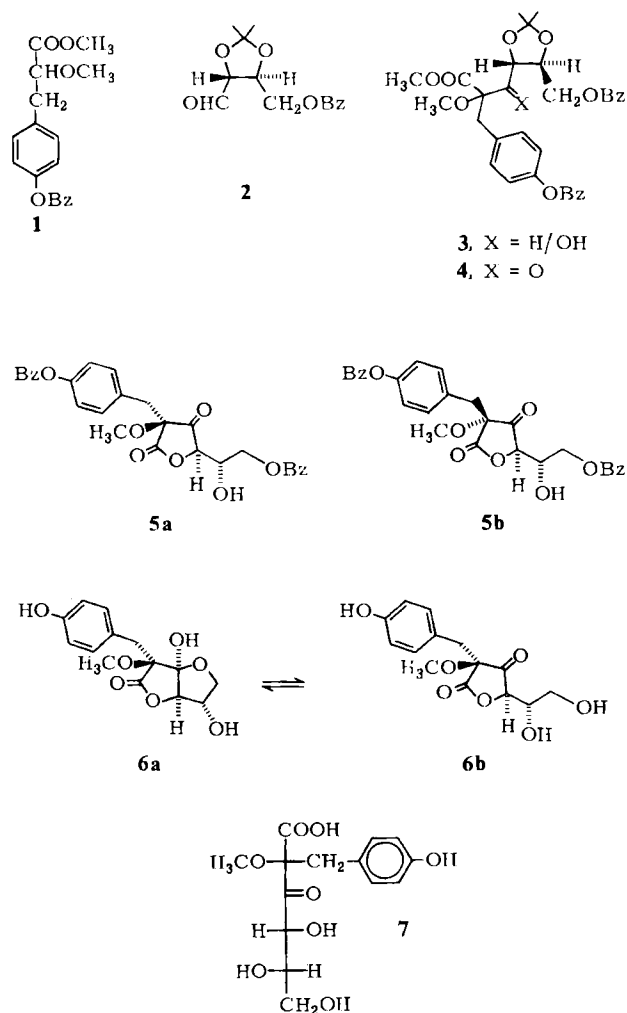


Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)-Delesserin, einem Inhaltsstoff der roten Meeresalge *Delesseria sanguinea* (Lamouroux)

Von Dieter Seebach*, Matthias Dust, Reto Naef und Markus Bänziger

Delesserin **6** ist ein γ -Lacton, das aus der Meeresalge *Delesseria sanguinea* (Lamouroux) isoliert und dessen relative Konfiguration durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen wurde^[1]. Wäßrige Extrakte der an der europäischen Atlantikküste vorkommenden Alge wirken stark anticoagulierend auf menschliches Blut^[2]. Wir beschreiben hier eine kurze Synthese (Schema 1) von enantiomerenreinem, natürlichem Delesserin **6** aus (*R,R*)-(+)-Weinsäure



Schema 1. Bz = Benzyl. 1: Aus Methoxy-essigsäuremethylester und 4-Benzyl-oxy-benzylbromid (Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF), -75°C), Ausbeute 86%. – 2: In vier Stufen aus (+)-Weinsäurediethylester [4], 40%. – 3: Aus 1 (LDA in THF, -75°C , 2). – 4: Durch Swern-Oxidation [8] aus 3 (Dimethylsulfoxid, $(\text{COCl})_2$, Et_3N , in CH_2Cl_2), 62% bezogen auf 2. – 5: Durch Spaltung der Acetonid-Schutzgruppe (TsOH, MeOH), 91%. Trennung der beiden Diastereomere durch Kristallisation aus Ether/Pentan; 5a (35% des Gemisches) kristallisiert ($\text{Fp} = 144^{\circ}\text{C}$), 5b (65% des Gemisches) bleibt in der Mutterlauge und wird als Öl isoliert. – 6: Aus 5a durch Debenzylierung (H_2 /Pd/C in MeOH) 90%, farbloses, nicht kristallines Pulver, $\text{Fp} \approx 105^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} +44$ ($c = 0.72$, MeOH) [6] (Naturstoff: $+36$ [1]); Verhältnis 6a/6b (5 mg/mL CD_3OD): 63/37 ($^1\text{H-NMR}$); ^{13}C - und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 6a und 6b stimmen mit den in [1] angegebenen überein.

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. M. Dust, Dr. R. Naef, Dipl.-Chem. M. Bänziger, Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

re^[3], wodurch auch die bisher nur in Analogie angenommene^[1] Zugehörigkeit des Delesserins zur (L)-Reihe der C_6 -Kohlenhydrate bewiesen wird (siehe 7).

Schlüsselschritt der Synthese ist die Addition des Lithiumenolates vom Milchsäurederivat **1** an den aus Weinsäurediethylester in vier Stufen erhältlichen^[3–5] Aldehyd **2** (acetonid- und benzyl-geschützte (L)-Threose). Bei dieser, das komplette Kohlenstoffgerüst des Delesserins aufbauenden C,C-Verknüpfung entsteht der Alkohol **3** (vier Diastereomere); dieser wird direkt zum β -Ketoester **4** oxidiert, der in zwei, am α -C-Atom epimeren Formen vorliegt. Hydrolyse des Acetonids ergibt ein 1:2-Gemisch der Lactone **5a** und **5b**, von denen das Isomer **5a** kristallin analysenrein isoliert wird und nach hydrogenolytischer Debenzylierung Delesserin **6** liefert. Dieses liegt in Lösung als Gleichgewichtsgemisch von bicyclischer und monocyclischer Form **6a** bzw. **6b** vor und wurde durch Vergleich von Drehwert, Drehsinn und NMR-Daten mit den entsprechenden Werten aus der Literatur^[1,6] identifiziert. Delesserin wirkt in einem Quick-Test nicht blutgerinnungshemmend^[7].

Eingegangen am 12. März 1984 [Z 756]

- [1] J. C. Yvin, A.-M. Chevolot-Magueur, L. Chevolot, J.-Y. Lallemand, P. Potier, J. Guilhem, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4497.
- [2] H. Elsner, A. Liedmann, K. Oppers, *Naunyn-Schmiedeberg Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 190 (1938) 510.
- [3] D. Seebach, E. Hungerbühler in R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods 1980*, Vol. 2, Salle + Sauerländer, Frankfurt am Main + Aarau 1980.
- [4] E. Hungerbühler, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 687.
- [5] T. Mukaiyama, K. Suzuki, T. Yamada, *Chem. Lett.* 1982, 929.
- [6] Das Debenzylierungsprodukt von **5b**, das *epi*-Delesserin, hat unter gleichen Bedingungen folgenden Drehwert: $[\alpha]_D^{20} -2.7$.
- [7] Wir danken Dr. D. Hauser (Sandoz AG, Basel) für diesen Test.
- [8] A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2480.

Chemie des neuartigen Oxo-Halbsandwichkomplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$: Funktionalisierung und Aggregation**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Ricardo Serrano, Ulrich Küsthardt, Manfred L. Ziegler, Ernst Guggolz und Thomas Zahn

In memoriam Earl L. Muetterties

Durch erschöpfende oxidative Decarbonylierung von Metallcarbonyl-Komplexen haben wir jüngst einen Zugang zu der neuen Verbindungsklasse der Trioxo-Halbsandwichkomplexe eröffnet^[1]. Der aus dem isostrukturellen Tricarbonylkomplex durch Licht- und Sauerstoffeinwirkung überraschend einfach zugängliche $\text{d}^0\text{-Re}^{\text{VII}}$ -Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ **1** ist vielfältig modifizierbar. Wir berichten hier über typische Funktionalisierungs- und Aggregationsreaktionen; sowohl Lewis-Säuren als auch Lewis-Basen induzieren partielle Desoxygenierungsprozesse, wobei unter Reduktion des Metallzentrums reaktive Re^{V} -Derivate entstehen.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. Serrano, U. Küsthardt, Institut für Anorganische Chemie der Universität Niederrurseler Hang, 6000 Frankfurt am Main 50 Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. E. Guggolz, T. Zahn, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Degussa AG und der Varta Batterie AG unterstützt. – 7. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Trimethylaluminium reagiert im Überschuß mit **1** bereits bei tiefen Temperaturen schlagartig (-80°C , Toluol/*n*-Hexan) und ergibt dabei in $>55\%$ Reinausbeute den dunkelroten, kristallinen, in Lösung oxidationsempfindlichen Re^{V} -Komplex **2**, der zwei metallgebundene Methylgruppen enthält (Schema 1)^[2]. Vermutlich bildet sich intermediär ein Komplexaddukt der oxophilen Lewis-Säure $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$; durch Methylgruppen-Transfer an das Übergangsmetall entsteht dann **2**. Die Lewis-Base Triphenylphosphan hingegen beschränkt sich in ihrer Wirkung gegenüber **1** auf eine 1:1-Abstraktion von Oxo-Liganden: Bei Raumtemperatur bildet sich in Tetrahydrofuran (THF) langsam quantitativ das braune, kristalline, überaus oxidationsempfindliche zweikernige Re^{V} -Derivat **3**, dessen Brückenstruktur bei Zutritt von Sauerstoff unter vollständiger Rückumwandlung in den Stammkomplex **1** aufgebrochen wird^[2]; auf diese Weise haben wir die isotonenmarkierten Derivate $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2(*\text{O})$ **1**- $*\text{O}$ synthetisiert ($*\text{O} = {}^{17}\text{O}$, ${}^{18}\text{O}$)^[2]. Läßt man auf **1** Triphenylphosphan und wenig Luftsauerstoff gleichzeitig einwirken (THF, Raumtemperatur), so erhält man nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether in 40–50% Reinausbeute den hellbraunen, kristallinen, luftbeständigen, diamagnetischen Vierkernkomplex **4** als CH_2Cl_2 -Addukt. Gegenüber **3** ist in **4** einer der beiden ursprünglich terminalen Oxo-Liganden durch zwei Perrhenat-Baugruppen ersetzt (Abb. 1)^[2].

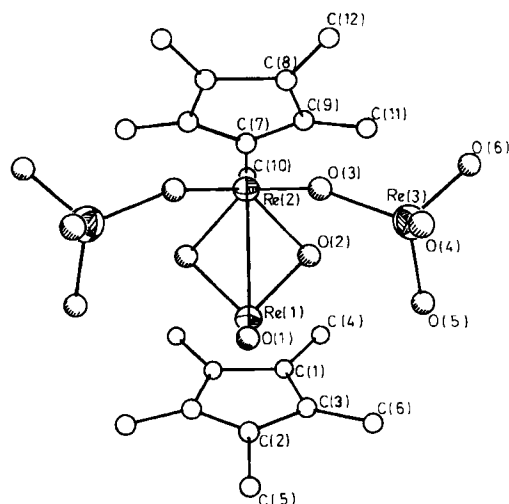
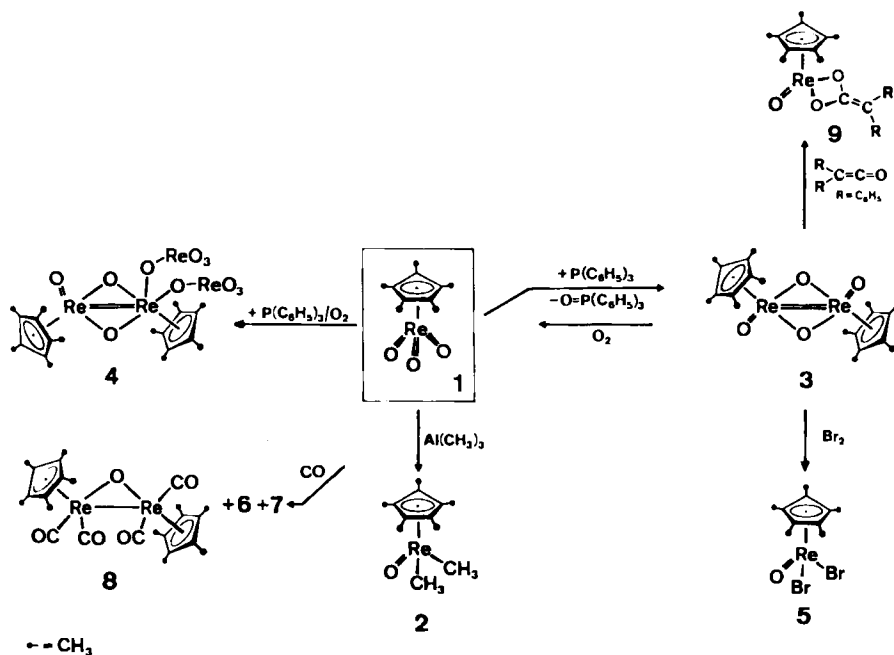


Abb. 1. Molekülstruktur des vierkernigen $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{V}}$ -Komplexes **4** im Kristall. Rhombisch, Raumgruppe $D_{2h}^h - \text{Pcnm}$, $R_{\text{iso}} = 0.074$, $R_w = 0.036$. Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: $\text{Re}(1)\text{-Re}(2)$ 265.1(1), $\text{Re}(1)\text{-O}(1)$ 172(1), $\text{Re}(1)\text{-O}(2)$ 189(1), $\text{Re}(2)\text{-O}(2)$ 199(1), $\text{Re}(2)\text{-O}(3)$ 209.6(9), $\text{Re}(3)\text{-O}(3)$ 177(1), $\text{Re}(3)\text{-O}(4,5,6)$ 171(1); $\text{Re}(2)\text{-Re}(1)\text{-O}(1)$ 95.5(5), $\text{Re}(1)\text{-Re}(2)\text{-O}(3)$ 91.5(3), $\text{Re}(1)\text{-O}(2)\text{-Re}(2)$ 86.2(4), $\text{Re}(2)\text{-O}(3)\text{-Re}(3)$ 143.1(5).

durch die Atome $\text{Re}(1)$, $\text{Re}(2)$ und $\text{O}(1)$ definierte Spiegelebene.



Schema 1.

Die Perrhenatgruppen sind über jeweils ein Sauerstoffatom unsymmetrisch und gewinkelt an das stark verzerrt tetragonal-pyramidal konfigurierte Metallzentrum $\text{Re}(2)$ gebunden. Auffällig erscheint der mit 265.1(1) pm vergleichsweise kurze $\text{Re}(1)\text{-Re}(2)$ -Abstand, der einer $d^2\text{-d}^2$ -Metall-Metall-Doppelbindung, wie sie nach dem Edelgasformalismus anzunehmen ist, nicht widerspricht, ihr Vorliegen aber auch nicht streng beweist^[3]. Unbestritten dagegen ist der terminale Oxo-Ligand $\text{O}(1)$ über eine Doppelbindung an das pseudotetraedrisch konfigurierte Re^{V} -Zentrum gebunden^[4]. Die zentrale Re_2O_2 -Struktur ist entlang des $\text{Re}(1)\text{-Re}(2)$ -Vektors gefaltet (122°). **4** besitzt eine

Auch Halogenierungs- und Carbonylierungsreaktionen ist **3** zugänglich: Elementares Brom (-80°C , CH_2Cl_2) reagiert mit **3** glatt zu dem grünen, einkernigen Re^{V} -Komplex **5**^[2]. Kohlenmonoxid bewirkt unter Druck (15 bar, THF, Raumtemperatur) eine reduzierende Desoxygenierung zu den Re^{I} -Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ **6** und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$ **7**^[5] in $>90\%$ Gesamtausbeute; dabei tritt spurenweise auch der anderweitig besser darstellbare neue μ -Oxo-Komplex **8** auf^[2,6], dessen angenäherte C_2 -symmetrische Struktur sich um ein gleichschenkliges Re_2O -Dreiecksgerüst mit $\text{Re}\text{-Re}$ -Einfachbindung (281.7(1) pm) aufbaut (Abb. 2).

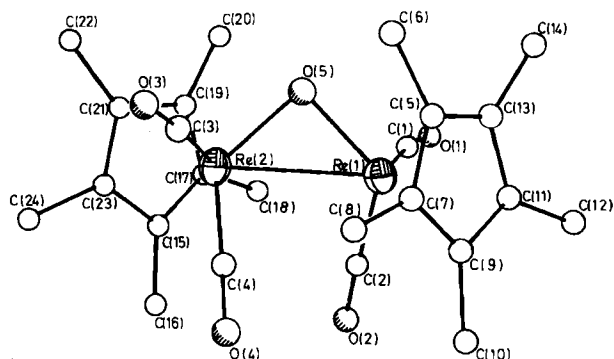


Abb. 2. Molekülstruktur des (μ -Oxo)carbonyl-Komplexes **8** im Kristall. Triklin, C_2^2-P1 ; $R_{\text{iso}} = 0.068$, $R_w = 0.031$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re(1)-Re(2) 281.7(1), Re(1)-O(5) 197.3(6), Re(2)-O(5) 197.2(8), Re-CO 186–189, C-O 115–121; Re(1)-O(5)-Re(2) 91.1(3), Re(1/2)-Re(2/1)-O(5) 44.4(2); Interplanarwinkel der ebenen C₃Me₃-Liganden: 2.0°.

Ein weiterer Beweis für die chemische Labilität der Brückenstruktur von **3** ist ihre glatte Spaltbarkeit durch Heterocumulene: Mit Diphenylketen (THF, Raumtemperatur) entsteht quantitativ der dunkelrote, einkernige Komplex **9**, dessen Dioxametallacyclobutan-Struktur (Abb. 3) auf die neuartige [2 + 2]-Cycloaddition des Heterocumulens an eine der beiden Re=O-Funktionen zurückzuführen ist^[2,7]. Obwohl die Reaktionsvielfalt des Trioxo-Komplexes **1** derzeit noch nicht eingrenzbar ist, weisen die hier mitgeteilten Musterreaktionen auf ein breitgefächertes Produktspektrum hin, das grundsätzlich durch Desoxygenierungs- und Redoxprozesse erschließbar sein sollte.

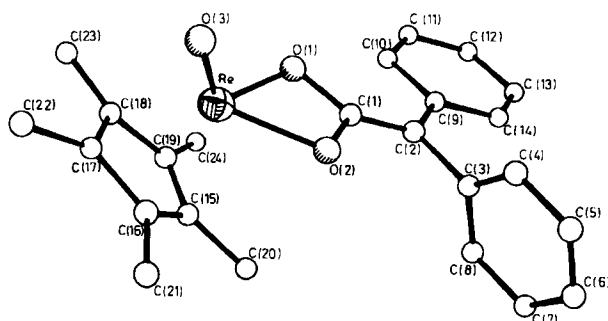


Abb. 3. Molekülstruktur des Dioxametalacyclobutans **9** im Kristall. Monoklin, $P2_1/c$; $R_{\text{min}} = 0.036$, $R_w = 0.029$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re-O(3) 167.4(5), Re-O(1) 199.0(4), Re-O(2) 198.0(4), C(1)-O(1) 135.0(8), C(1)-O(2) 135.7(6), C(1)-C(2) 135.4(9); Re-O(1)-C(1) 94.7(3), Re-O(2)-C(1) 94.9(3), O(1)-Re-O(2) 65.3(1), O(1)-C(1)-O(2) 104.5(5), O(1)-C(1)-C(2) 131.9(5), O(2)-C(1)-C(2) 123.5(5), O(1)-Re-O(3) 113.3(2), O(2)-Re-O(3) 109.4(2), C(1)-Re-O(3) 118.2(2)°. Der Metallacyclus ist entlang des O(1)-O(2)-Vektors gefaltet (172.7°).

Eingegangen am 23. März 1984 [Z 775]

⁷⁹Br, ¹⁸⁵Re); Molmasse 478 (osmotrisch in CHCl₃, - 8; IR [cm⁻¹] (KBr): ν(CO) = 1966 s, 1923 vs (br), 1865 vs (br); ¹H-NMR (CDCl₃, 28°C): δ(CH₃) = 1.98 (s); EI-MS (70 eV): m/z 768 (M⁺, ¹⁸⁵Re), - 9; IR [cm⁻¹] (KBr): ν(CO) = 1630 vs, 1625 vs, ν(Re=O) = 925 vs, 889 vs; ¹H-NMR (C₆D₆, 28°C): δ(CH₃) = 1.46 (s, 15H), δ(C₆H₅) = 7.67, 7.26, 7.03 [mc, 10H]; FD-MS (Toluol): m/z 546 (M⁺, ¹⁸⁵Re); Molmasse 550 (osmotrisch, C₆H₆). - Für 2-9 liegen korrekte Elementaranalysen vor. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reagentien und Komplexe müssen in einer leistungsfähigen Glove-Box gehandhabt werden, insbesondere bei der Bereitung zersetzungs- und spektroskopierbarer Proben.

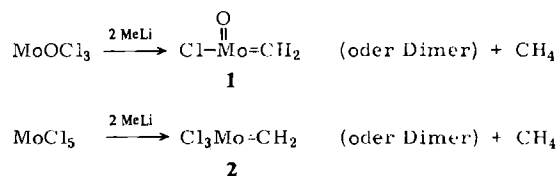
- [3] Nach demselben Formalismus ist auch für das einfachere Derivat 3 eine Re=Re-Bindung anzunehmen wie sie typischerweise im Komplex $\text{Re}_2(\mu\text{-CSiMe}_3)_2(\text{CH}_3\text{SiMe}_3)_4$ [$d(\text{Re}=\text{Re}) = 255.7(1) \text{ pm}$] vorliegt: M. Bochmann, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1979. – Es erscheint zwar grundsätzlich auch möglich, daß die beiden Oxo-Brücken die beobachtete Verkürzung des $\text{Re}(1)\cdots\text{Re}(2)$ -Abstandes erzwingen (Einfachbindungs-längen üblicherweise $> 280 \text{ pm}$), doch sind auch mehrfach sauerstoffverbrückte Re-Komplexe mit weit größeren, auch „nichtbindenden“ ReRe-Abständen bekannt (z. B. W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1105). Vgl. auch die für metallorganische Molybdän- und Wolfram-Komplexe sowie für Molybdät-Strukturen geführten Diskussionen: a) M. H. Chisholm, *ACS Symp. Ser.* 155 (1981) 17ff., American Chemical Society, Washington D.C. 1981; b) R. E. McCarley, T. R. Ryan, C. C. Torardi, *ibid.*, S. 41 ff.; c) F. A. Cotton, D. DeMarco, L. R. Falvello, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7375.
- [4] Referenzverbindungen: a) ReO_3Cl , $d(\text{Re}=\text{O}) = 176.1(3) \text{ pm}$: E. Ambler, S. L. Miller, A. L. Schawlow, C. H. Townes, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 192; b) $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$, $d(\text{Re}=\text{O}) = 173\text{--}177 \text{ pm}$: H. Beyer, O. Glemser, B. Krebs, G. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 376 (1970) 87.
- [5] Identitätsnachweis durch Spektrenvergleich (IR, MS, $^1\text{H-NMR}$) mit authentischen Proben; vgl. J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 27.
- [6] **8** bildet sich auch bei kurzzeitiger UV-Bestrahlung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_2\text{Re}(\text{CO})_2$ in Gegenwart von Sauerstoff (THF, 25°C ; Ausb. bis 30%) sowie bei Umsetzung von **1** mit ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ (Toluol, 48 h , 25°C ; Ausb. $> 80\%$): W. A. Herrmann, R. Serrano, unveröffentlicht.
- [7] O-Koordination von Ketenen tritt auch an den oxophilen Metallen in Titan-, Vanadium- und Zirkonium-Verbindungen auf; vgl. a) G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2995; b) S. Gamarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, *ibid.* 19 (1981) 1173; c) D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5499. – In Mn-Komplexen sind die Keten-Liganden dagegen $\eta^2(\text{C},\text{C})$ -koordiniert: vgl. d) A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 88 (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 615; e) W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3133.

Carbonylolefinierungen mit Methylmolybdän-Reagentien in wasser- oder ethanolhaltigem Medium**

Von *Thomas Kauffmann**, *Petra Fiegenbaum* und
Raphael Wieschollek

Unter den Übergangsmetall-Reagentien für Carbonylolefinierungen^[2,3] verdienen die erstmals von uns erhaltenen Molybdän-Komplexe^[2c,d] Interesse, da sie am leichtesten zugänglich und in ihrer Carbonylselektivität den titanhaltigen Alkylierungsreagentien^[4] vergleichbar sind.

Wir berichten hier, daß sich die nach Schema 1 zugänglichen Mo-Verbindungen **1** und **2** – anders als das titan-



Schema 1.

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 15. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und
dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 14. Mitteilung: [1].