

Wasserstoff wurde die Reaktionsmischung 18 h lang heftig gerührt (Kontrolle durch DC). Danach wurde der Wasserstoff entfernt und der Katalysator über Celite abfiltriert. Säulenchromatographie (Kieselgel, 10 % Petrolether in Ether) der eingegengten Lösung führte zu **54**, einem weißen, wachartigen Feststoff (19.8 mg, 80 %). — **4**: $R_f = 0.47$ (Kieselgel, Ether); $[\alpha]_D^{20} + 0.55^\circ$ ($c = 0.55$, CHCl_3); MS berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$: 358.131, gefunden: 376.343 ($M + \text{NH}_4$); IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 3420, 3020, 2930, 2858, 1730, 1467, 1440, 1218, 755, 670 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 3.65$ (s, 3H, COOCH_3), 3.57 (m, 2H, CH-OH), 2.35 (t, $J = 7.36 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 1.84 (s, 1H, OH), 1.58 (s, 1H, OH), 1.47–1.42 (m, 5H, CH_2), 1.23 (s, 25H, CH_2), 0.86 (t, $J = 6.77 \text{ Hz}$, 3H, CH_3).

Eingegangen am 8. Dezember 1988,
veränderte Fassung am 6. Februar 1989 [Z 3081]

- [1] Isolierung: a) J. Haeggstrom, J. Meijer, D. Radmark, *J. Biol. Chem.* **261** (1986) 6332; b) Borgeat, B. Samuelsson, *ibid.* **254** (1979) 7865; c) J. Haeggstrom, A. Wetterholm, M. Hamberg, J. Meijer, R. Zipkin, O. Radmark, *Biochim. Biophys. Acta* **958** (1988) 469. — Synthese: d) J. Adams, B. J. Fitzsimmons, Y. Girard, J. F. Evans, J. Rokach, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 464.
[2] C. N. Serhan, M. Hamberg, B. Samuelsson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **81** (1984) 5335.
[3] J. Uenishi, J.-M. Beau, R. W. Armstrong, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4756, zit. Lit.
[4] Weitere Beispiele zur Vinylboran-Vinylidiod-Kupplung siehe a) W. R. Roush, R. Riva, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 710; b) F. Haviv, J. D. Ratajczyk, R. W. DeNet, Y. C. Martin, R. D. Dyer, G. W. Carter, *J. Med. Chem.* **30** (1987) 254; c) G. Cassani, P. Massardo, P. Piccardi, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2513; d) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) 653.
[5] K. C. Nicolaou, C. A. Veale, S. E. Webber, H. Katerinopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7515, zit. Lit.
[6] M. Miyaura, H. Sugimoto, A. Suzuki, *Tetrahedron* **39** (1983) 3271.
[7] T. Kazuhiko, K. Nitta, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7408.
[8] Bei dieser Reaktion entstand ein kleiner Anteil an δ -Lacton, das mit Et_3N in Methanol leicht in **4** umgewandelt werden konnte.
[9] Alle neuen Verbindungen ergaben passende spektroskopische und analytische Daten und/oder exakte Elementaranalysen. Die Ausbeuten beziehen sich auf chromatographisch und spektroskopisch homogene Substanzen.

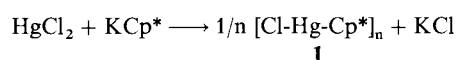
Pentamethylcyclopentadienyl-quecksilberchlorid: Eine Organoquecksilberverbindung mit neuartiger Zinnenstruktur

Von Jörg Lorberth*, Theo F. Berlitz und Werner Massa

Professor Michael Frederick Lappert zum 50. Geburtstag
gewidmet

Die Chemie der Pentamethylcyclopentadienyl-Hauptgruppenmetall-Verbindungen steckt voller Überraschungen^[1]: So wird z. B. Cp^* ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) als η^1 -gebundener Ligand in den Zinnverbindungen $[\text{Cp}^*\text{SnX}_2]$ auf mechanistisch unbekannte Weise eliminiert und bildet durch C-C-Verknüpfung $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$, Decamethyldicyclopentadien (dimeres Cp^*)^[2], über dessen Gasphasen^[3] und Festkörperstruktur^[4] berichtet wurde. Wir haben beim Versuch, SbCp_3^* und SbCp_2^* durch Umsetzung von SbCl_3 bzw. SbCl_5 mit KCp^* zu synthetisieren, $[\eta^1\text{-Cp}^*\text{Sb}]_4$ neben Decamethyldicyclopentadien erhalten^[5,6]. In einer anderen Cp^* -Hauptgruppenmetallverbindung, $[\text{Cp}_2^*\text{BiCl}]$, ist der Ligand η^5 -gebunden: Er wird oberhalb -30°C unter Bildung von $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$ eliminiert^[6,7], daneben entsteht $[\text{Cp}^*\text{BiCl}_2]$ ^[8].

Wir haben nun die Reaktion von Kaliumpentamethylcyclopentadienid mit HgCl_2 bei Raumtemperatur in Ether untersucht und in 74 % Ausbeute die Titelverbindung **1** erhalten.



[*] Prof. Dr. J. Lorberth, Dr. T. F. Berlitz, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Durch Zersetzung, vermutlich von HgCp_2^* , das in geringem Ausmaß gebildet wird, entstehen noch Quecksilber und $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$. Wahrscheinlich ist die reduktive Eliminierung des Kohlenwasserstoffs bei derartigen Verbindungen eine allgemeine Reaktion und nur schwierig zu unterdrücken.

Die Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{-Hg-Cl}]_\infty$ **1** wurde röntgenographisch aufgeklärt^[9]. Grundelemente des neuen Strukturtyps sind nahezu lineare $[\text{Cl-Hg-Cp}^*]$ -Gruppen (Winkel Cl-Hg-C : 174 und 177°). Diese Einheiten treten über schwächere $\text{Hg} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (310 – 324 pm) zu einer Doppelkettenstruktur zusammen (siehe Abb. 1 und 2).

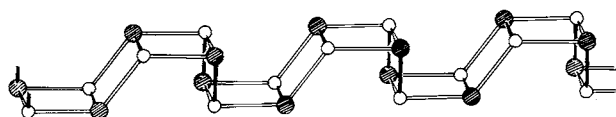


Abb. 1. Doppelketten- oder Zinnenstruktur von **1**. Schraffiert: Hg, weiß: Cl; C nicht abgebildet. Einzelheiten siehe Text.

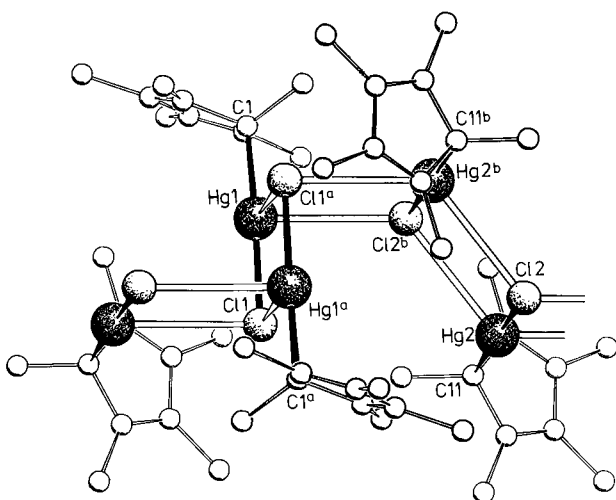


Abb. 2. Ausschnitt aus der Polymerstruktur von **1**, gesehen etwa aus Richtung der c -Achse. Kettenverlauf entlang der a -Achse (SCHAKAL-Zeichnung) [15]. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Hg1-Cl1 236.1 (5), Hg1-C1 208 (2), Hg1-Cl1^a 309.8 (5), Hg1-Cl2^b 323.8 (7), Hg2-Cl2 235.0 (6), Hg2-C11 210 (2), $\text{Hg2}^b\text{-Cl1}^a$ 323.2 (6), Hg2-Cl2^b 317.7 (6), Cl1-Hg1-C1 173.9 (5), Cl1-Hg1-Cl1^a 87.2 (2), Hg1-Cl1-Hg1^a 92.8 (2), $\text{Cl1}^a\text{-Hg1-Cl2}^b$ 75.2 (2), $\text{Hg1-Cl1}^a\text{-Hg2}^b$ 91.3 (2), $\text{Cl1}^a\text{-Hg2}^b\text{-Cl2}^b$ 86.1 (2), $\text{Hg1-Cl2}^b\text{-Hg2}^b$ 107.1 (2), Cl2-Hg2-C11 176.8 (7), Cl2-Hg2-Cl2^b 85.4 (2), Hg2-Cl2-Hg2^b 94.6 (2), Cl1-Hg1-Cl2^b 86.2 (2), $\text{Hg1}^a\text{-Cl1}^a\text{-Hg2}^b$ 90.4 (2), $\text{Cl1}^a\text{-Hg2}^b\text{-Cl2}$ 126.8 (2), $\text{Hg1-Cl2}^b\text{-Hg2}$ 128.2 (2).

Anders als bei $[\text{HgCl}_2(\text{PMe}_3)]$, dessen Cl-Hg-P -, „Hanteln“ alle senkrecht zu einer ebenen, leiterartigen Doppelkette stehen^[10], sind bei **1** die kovalenten Hg-Cl -Bindungen am Aufbau der Doppelkette beteiligt: Paare parallel ausgerichteter Hanteln bilden abwechselnd zwei „Sprossen“ und zwei „Holm“-Abschnitte einer Leiter. Wegen der sperrigen Cp^* -Enden sind die Hanteln in solchen Paaren – durch Symmetriezentren verknüpft – antiparallel angeordnet. Der Einbau dieser Hantelpaare als „Holm“-Abschnitte ist nur möglich bei starker Faltung der Doppelkette; an den „Sprossen“ mit kurzer Hg-Cl -Bindung (Hg2-Cl2) beträgt der Faltungswinkel 129° , an denen mit langen Kontakten ($\text{Hg1} \cdots \text{Cl1}$) 88° . Dieser Faltungstyp einer Doppelkette erinnert an die Zinnen einer Burg.

Die Pentamethylcyclopentadienylringe weichen nicht signifikant von der Planarität ab (an Hg1 maximal 1.3 (15), an Hg2 maximal 3.5 (11) pm). Sie sind von der Hg-C -Bindungsachse um 113 bzw. 108° abgewinkelt und bilden um die „ $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]_\infty$ -Zinnenstruktur“ eine organische Schutzhülle (Abb. 3).

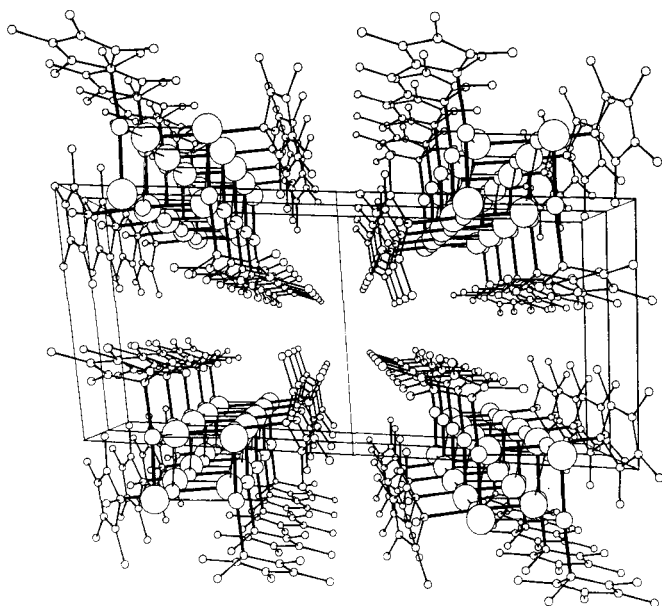


Abb. 3. Perspektivische ORTEP-Darstellung [16] des Verlaufs und der Packung der Doppelketten von 1 (Projektion aus Richtung der *a*-Achse).

Doppelkettenstrukturen findet man außer beim bereits erwähnten $[\text{HgCl}_2(\text{PMe}_3)]$ z. B. auch bei $[\text{py-Cu-I}]_\infty$ [11], $[\text{CH}_3\text{CN-Cu-Br}]_\infty$ [12] und $[\text{F-Sn-NCS}]_\infty$ [13]; sie bestehen jedoch aus tetraedrischen Bauelementen und zeigen einfache Zick-Zack-Faltung. $[\text{Cp-Sn-Cl}]_\infty$, vom Formeltyp noch am ehesten mit der Titelverbindung vergleichbar, hat eine schwach gefaltete (10°) leiterartige Doppelkettenstruktur, bei der alle Cp-Sn-Cl-Hanteln „Sprossen“ bilden [14].

Arbeitsvorschrift

1: 3.83 g (14.1 mmol) HgCl_2 und 2.46 g (14.1 mmol) KCp^* werden in 100 mL wasserfreiem Diethylether 12 h refluxiert. Die Etherlösung wird vom grauen, feinkörnigen Niederschlag abfiltriert und eingeeengt. Aus dieser Lösung kristallisieren bei -37°C gelbe Nadeln vom $\text{Fp} = 43^\circ\text{C}$ (Zers. bei ca. 78°C); Ausbeute: 3.88 g (74%). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, int. TMS): $\delta = 0.98$ (s, $^3J(^{199}\text{Hg-C-C-H}) = 62.55$ Hz), 1.59 (s), 1.75 (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, int. TMS): $\delta = 10.78$, 12.42, 19.19 (alle s, CH_3), 59.60, 132.98, 141.55 (alle s, Ringatome). — EI-MS (70 eV), Hauptfragmente m/z rel. zum Basispeak: 370 (3.95%, M^+); 270 (13.13%, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$); 200 (1.84%, Hg); 135 (100%, C_5Me_5); 120 (15.17%, C_5Me_4); 105 (20.54%, C_5Me_3).

Eingegangen am 8. Dezember 1988,
veränderte Fassung am 17. Februar 1989 [Z 3079]

- [1] P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 123.
- [2] P. Jutzi, F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* 164 (1979) 141.
- [3] R. Blohm, *Acta Chem. Scand. A* 42 (1988) 445.
- [4] J. Lorberth, S.-H. Shin, G. Baum, W. Massa, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [5] T. F. Berlitz, H. Sinning, J. Lorberth, U. Müller, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 744.
- [6] J. Lorberth, T. F. Berlitz, S.-H. Shin, U. Müller, H. Sinning, *Abstr. XIIIth Int. Conf. Organomet. Chem.*, Torino 1988.
- [7] J. Lorberth, S.-H. Shin, G. Baum, W. Massa, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- [8] S.-H. Shin, *Dissertation*, Universität Marburg 1989.
- [9] Kristallstrukturbestimmung von 1: Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 4$, $a = 831.5$ (2), $b = 1185.9$ (2), $c = 1245.8$ (5) pm, $\alpha = 91.80$ (2), $\beta = 101.24$ (2), $\gamma = 109.34$ (2)°. 2015 beobachtete Reflexe mit $F_0 > 4\sigma F_0$ wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit MoK_α -Strahlung bei 190 K gemessen; empirische Absorptionskorrektur (Psi-Scan-Methode, $\mu = 138\text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst. Verfeinerung unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome außer den Wasserstoffatomen, die auf berechneten Lagen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren einbezogen wurden (218 Parameter), führte zu $R = 0.044$ und $wR = 0.038$ [$w = 1/\sigma^2(F_0)$] [17]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS-53710, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] N. A. Bell, M. Goldstein, T. Jones, I. W. Nowell, *Inorg. Chim. Acta* 48 (1981) 185.
- [11] E. Eitel, D. Oelkrug, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1247.
- [12] M. Massaux, M. J. Bernard, M.-T. Le Bihan, *Acta Crystallogr. Sect. B* 27 (1971) 2419.
- [13] S. Vilminot, W. Granier, Z. Al Oraibi, L. Cot, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 143.
- [14] K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 71.
- [15] E. Keller: *SCHAKAL-86B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1986.
- [16] C. K. Johnson: *ORTEP, Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 1965.
- [17] G. M. Sheldrick: *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

Die chromatographische Abtrennung des überschüssigen Enantiomers unter achiralen Bedingungen**

Von Rudolf Matusch* und Carsten Coors

Bei der enantioselektiven Synthese wird ein Enantiomer bevorzugt gebildet. Dabei resultiert eine nichtracemische Mischung^[1]. Läßt sich das reine Enantiomer durch Kristallisation nicht isolieren, so muß auf die Racematspaltung zurückgegriffen werden. Die Suche nach einer effizienten Methode kann sehr zeitaufwendig sein, und der Erfolg ist noch nicht vorhersagbar. Damit bleibt aber der Vorteil, der durch die nichtracemische Mischung gegenüber dem Racemat gegeben ist, methodisch ungenutzt. Wir berichten hier über die chromatographische Abtrennung des überschüssigen Enantiomers unter achiralen Bedingungen.

Statt wie bei der Racematspaltung das unerwünschte Enantiomer zu entfernen, sahen auch wir einen generellen Weg in der Abtrennung des überschüssigen Enantiomers vom restlichen Racemat^[2,3]. Wählt man für eine polare nichtracemische Mischung das Lösungsmittel so unpolar, daß Selbstassoziation in Lösung möglich wird, können sich homochirale und heterochirale Assoziate bilden^[4]. Diese Assoziate sind diastereomer und lassen sich somit durch „achirale Methoden“ unterscheiden. Damit ist prinzipiell eine chromatographische Trennung auf achiraler stationärer Phase mit achiraler mobiler Phase möglich.

Um den Zerfall der Assoziate an der stationären Phase zu vermeiden und/oder um ihre Bildung zu unterstützen, muß die Phase über ausreichende Donoreigenschaften verfügen und räumlich anpassungsfähig sein. Deshalb wählten wir, im Gegensatz zu anderen Autoren^[3], Aminopropylkieselgel (Lichrosorb®-Amin) als stationäre Phase. Die Aminogruppe hat ausreichende Donoreigenschaften und kann Wasserstoffbrücken bilden. Weiterhin ist die Propylkette lang und beweglich genug, um eine Anpassung an die Assoziate zu gewährleisten (Tentakel-Effekt) und damit die bestehenden Wechselwirkungen nicht nachteilig zu beeinflussen.

Wie Abbildung 1 a zeigt, führt die Chromatographie von 1,1'-Bi-2-naphthol 1 mit lediglich 33% *ee* zu einer deutlichen Trennung in zwei Signale mit einer Differenz der Retentionszeiten von 2.9 min. Der synchron registrierte optische Drehwert steigt zunächst steil an und sinkt nach dem Maximum entsprechend der UV-Kurve. Im Minimum der UV-Kurve fällt er jedoch steil auf Null ab. Es wird also zuerst das

[*] Prof. Dr. R. Matusch, Dr. C. Coors
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Marbacher Weg 6,
D-3550 Marburg

[**] Vorgetragen bei der Jahrestagung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, am 9. Sept. 1988 in Erlangen.