

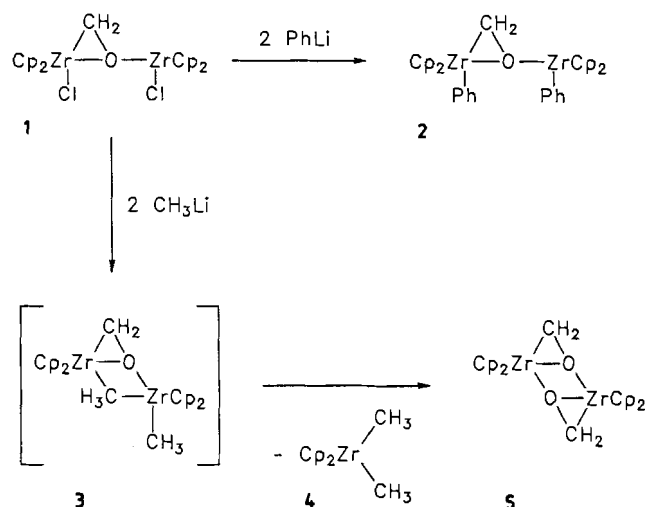
- [9] Die diastereomeren Katalysatoren aus *meso*- und *rac*-1 sind unterschiedlich reaktiv. Unter den Reaktionsbedingungen ( $T < -30^\circ\text{C}$ ) fällt der auf das weniger aktive *rac*-1/(AlMeO)<sub>3</sub> zurückzuführende Polypropylenanteil stereochemisch offenbar nicht mehr ins Gewicht.
- [10] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189.
- [11] R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) 149; G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Bann, A. Růžířská, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 321; G. Erker, R. Nolte, C. Krüger, R. Schlund, R. Bann, H. Grondey, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

## Dimeres [Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>2</sub>O)], ein neuer (η<sup>2</sup>-Formaldehyd)metall-Komplex aus Kohlenmonoxid\*\*

Von Gerhard Erker\*, Ursula Hoffmann, Roland Zwettler,  
Peter Betz und Carl Krüger

Die Bildung von Formaldehyd aus H<sub>2</sub> und CO ist in dem für metallkatalysierte Reaktionen in kondensierter Phase interessanten Temperaturbereich endotherm<sup>[1]</sup>, die von η<sup>2</sup>-Formaldehyd-Liganden in der Koordinationssphäre eines Metalls ist dagegen im allgemeinen exotherm. Trotzdem sind bisher nur wenige (η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>O)ML<sub>n</sub>-Komplexe bekannt, bei denen die Formaldehyd-Einheit über eine Carbonylierungsreaktion hergestellt wurde<sup>[2]</sup>. Wir stellen hier die sehr ergiebige Synthese eines reaktiven (η<sup>2</sup>-Formaldehyd)zirconocen-Komplexes vor und beschreiben einige grundlegende Reaktionsweisen der Metallaoxiran-Einheit.

Nach Floriani et al.<sup>[3]</sup> wird Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur und Normaldruck zum zweikernigen Komplex 1 hydrozirconiert. Mit 2 Moläquivalenten Phenyllithium kann daraus problemlos das stabile Substitutionsprodukt 2 hergestellt werden<sup>[4]</sup>. Nicht unerwartet nimmt die Umsetzung mit Methylolithium einen anderen Verlauf. Vermutlich entsteht hier die methylüberbrückte Verbindung 3 als ein Zwischenprodukt, das unter den Reaktionsbedingungen sehr leicht in seine einkernigen Organometallkomponenten zerfällt. Wir haben als stabile Reaktionsprodukte Dimethylzirconocen 4 (quantitative Ausbeute) und dimeres (η<sup>2</sup>-Formaldehyd)zirconocen 5 (67%) isoliert.



[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. U. Hoffmann, Dipl.-Chem. R. Zwettler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. P. Betz, Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> sind in 5 zwei (η<sup>2</sup>-Formaldehyd)zirconocen-Einheiten über ihre Sauerstoffatome unter Ausnutzung der noch verfügbaren lateralen Koordinationsstelle des gewinkelten Metallocens miteinander verbunden (Abb. 1). Dabei sind die Zr—O-Bin-

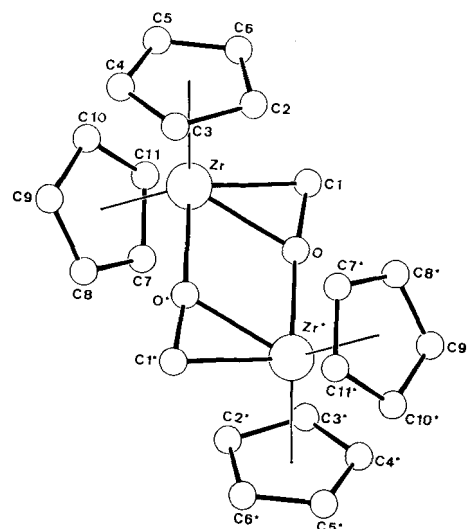


Abb. 1. Molekülstruktur von 5 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr—O 2.103 (2), Zr—C1 2.243 (3), C1—O 1.395 (4), Zr\*—O 2.200 (2); O—C1—Zr 65.9 (2), C1—O—Zr 76.8 (2), C1—Zr—O 37.3 (1), Zr\*—O—Zr 109.5 (1), Zr\*—O—C1 173.5 (2), O\*—Zr—O 70.5 (1).

dungen im dreigliedrigen Ring etwas kürzer als diejenigen zwischen den monomeren (η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>O)ZrCp<sub>2</sub>-Einheiten. Die C—O-Bindungen sind lang; der Zr—C-Abstand im dreigliedrigen Ring ist typisch für eine ZrC<sub>sp</sub>-Einfachbindung. Die (CH<sub>2</sub>—O)[Zr]-Einheiten in 5 haben Metallaoxiran-Charakter<sup>[6, 7a]</sup>.

Thermolyse (170 °C, 3 h) des Dimers 5 liefert die bekannte cyclotrimere Verbindung [(CH<sub>2</sub>—O)ZrCp<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>[8a]</sup>. 5 addiert sich an CO-Liganden vieler Carbonylmetall-Komplexe unter Öffnung der reaktiven Zr—C-Bindung einer Metallaoxiran-Einheit. Bei Raumtemperatur reagiert 5 mit CpCo(CO)<sub>2</sub> selektiv zum Addukt 6<sup>[7b, 8b]</sup>. Darüber hinaus setzt sich 5 mit Alkyl- und Hydridoaluminium-Komplexen um; mit Diisobutylaluminiumhydrid entsteht bei Raumtemperatur das metallacyclische Addukt 7<sup>[7c]</sup> (Abb. 2). Nach dem Ergebnis

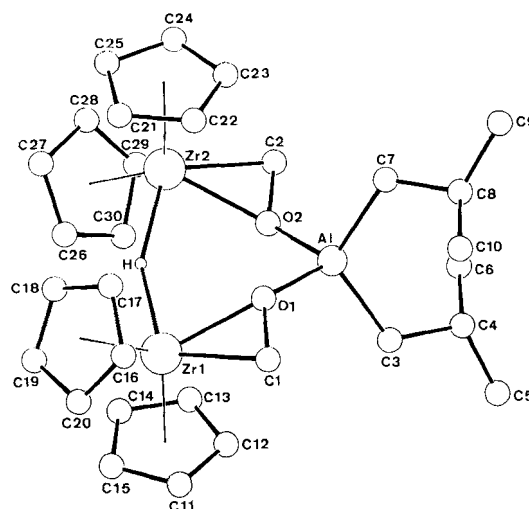
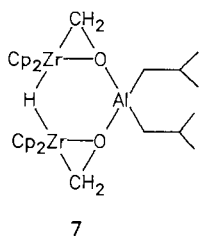
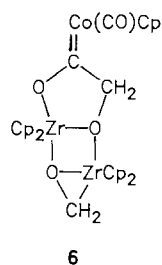


Abb. 2. Molekülstruktur von 7 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr1—O1 2.153 (3), Zr1—C1 2.248 (5), C1—O1 1.430 (6), Zr2—O2 2.156 (3), Zr2—C2 2.230 (5), C2—O2 1.430 (6), Al—O1 1.815 (3), Al—O2 1.811 (3); Zr1—O1—Al 138.6 (2), Zr2—O2—Al 137.9 (2).

der Röntgenstrukturanalyse haben die ( $\eta^2$ -Formaldehyd)-zirconocen-Einheiten in **7** ebenfalls ausgeprägten Metallaioxiran-Charakter<sup>[9]</sup>.



Die hier vorgestellten Reaktionen von **5** bestätigen und ergänzen das sich abzeichnende konsistente Bild des besonderen Reaktionsverhaltens von Metallaioxiranverbindungen „früher“ Übergangsmetalle<sup>[6, 8a, 10]</sup>.

Eingegangen am 12. Oktober,  
veränderte Fassung am 27. Dezember 1988 [Z 3004]

CAS-Registry-Nummern:

**1**: 83385-36-8 / **4**: 12636-72-5 / **5**: 83385-20-0 / **6**: 119747-76-1 / **7**: 119747-77-2 /  $[(\text{CH}_2-\text{O})\text{ZrCp}_2]_3$ : 85442-82-6 /  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ : 12078-25-0.

- [1] E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* **79** (1979) 479; C. K. Rofer-De Poorter, *ibid.* **81** (1981) 447; siehe auch J. F. Knifton, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3959.
- [2] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 103, zit. Lit.; R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3535; P. T. Wolczanski, R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *ibid.* **101** (1979) 218; P. T. Barger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **3** (1984) 278; T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, H. Molinari, *ibid.* **6** (1987) 194.
- [3] G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli, S. Pucci, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 269; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1690.
- [4] G. Erker, K. Kropp, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2437.
- [5] **5**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Zr}_2$ ,  $M_r = 502.9$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 8.9177(6)$ ,  $b = 7.7670(6)$ ,  $c = 13.917(1)$  Å,  $\beta = 90.102(7)^\circ$ ,  $V = 964.0$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.73$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.76$  cm<sup>-1</sup>, Enraf-Nonius-Diffraktometer, 4340 gemessene Reflexe, davon 3352 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ), Schweratommethode, Wasserstoffpositionen berechnet und nicht verfeinert,  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.071$  für 118 Parameter [9b].
- [6] Vgl. G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *Organometallics* **5** (1986) 668; G. Erker, P. Czisch, R. Schlund, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 364; G. Erker, K. Kropp, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2447.
- [7] **a** **5**:  $\text{Fp} = 220^\circ\text{C}$  (Zers.); korrekte Elementaranalyse (C, H); MS (70 eV):  $m/z$  500 ( $M^+$ , 18%), 470 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{O}$ , 100), 390 (33), 220 (60); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.89$  (Cp), 2.42 (CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 107.8$  (<sup>1</sup>J(CH) = 171 Hz, Cp), 64.0 (<sup>1</sup>J(CH) = 153 Hz, CH<sub>2</sub>); **b** **6**: Ausbeute 81%,  $\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$  (Zers.); korrekte Elementaranalyse (C, H); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 5.81$ , 5.45 (je s, je 10H, ZrCp<sub>2</sub>), 5.08 (s, 5H, CoCp), 4.34 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.58 (s, 2H, ZrCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 290.0$  (Carben-C), Carbonyl-C nicht beobachtet, 113.0 (ZrCp<sub>2</sub>), 107.8 (ZrCp<sub>2</sub>), 95.4 (<sup>1</sup>J(CH) = 143 Hz, CH<sub>2</sub>), 84.5 (CoCp), 66.4 (<sup>1</sup>J(CH) = 154 Hz, ZrCH<sub>2</sub>); IR (KBr):  $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1905$  cm<sup>-1</sup>; **c** **7**: Ausbeute 41%,  $\text{Fp} = 170^\circ\text{C}$  (Zers.); MS (70 eV):  $m/z$  642 ( $M^+$ , 0.13%), 585 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{CHMe}_2$ , 28%), 220 (Cp<sub>2</sub>Zr<sup>+</sup>, 66%); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 5.57$  (s, 20H, Cp), 2.39 (s, 4H, ZrCH<sub>2</sub>), 2.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.32 (d, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.15 (d, 4H, AlCH<sub>2</sub>CH), -3.66 (s, 1H, ZrHZr); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 105.8$  (Cp), 53.0 (<sup>1</sup>J(CH) = 156 Hz, ZrCH<sub>2</sub>), 29.0 (<sup>1</sup>J(CH) = 123 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 26.8 (<sup>1</sup>J(CH) = 118 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 22.1 (breit, AlCH<sub>2</sub>CH).
- [8] **a** K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3353; **b** vgl. G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönemann, *Organometallics* **6** (1987) 1962.
- [9] **a** **7**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{AlO}_2\text{Zr}_2$ ,  $M_r = 645.1$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.217(1)$ ,  $b = 11.281(2)$ ,  $c = 13.844(2)$  Å,  $\alpha = 100.37(1)^\circ$ ,  $\beta = 90.12(1)^\circ$ ,  $\gamma = 106.36(1)^\circ$ ,  $V = 1503.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.42$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.33$  cm<sup>-1</sup>, Enraf-Nonius-Diffraktometer, 7145 gemessene Reflexe, davon 4601 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.041$  für 445 Parameter; **b** weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53731, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] R. M. Waymouth, B. D. Santarsiero, R. J. Coots, M. J. Bronikowski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1427.

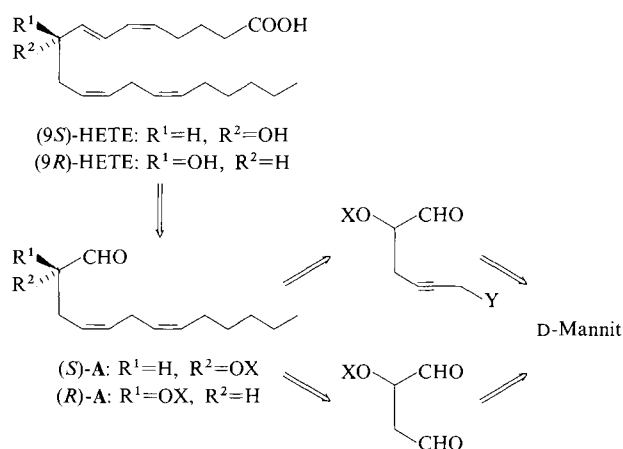
## Enantiospezifische Synthesen von (9S)- und (9R)-9-Hydroxyicosatetraensäure-(9-HETE)-methylester

Von Michèle Saniere, Yves Le Merrer, Brigitte Barbe, Thierry Koscielniak, Jacques Dumas, Dominique Micas-Languin und Jean-Claude Depeyaz\*

Kürzlich wurde nachgewiesen<sup>[1]</sup>, daß die Leukotriene LTC<sub>4</sub>, LTD<sub>4</sub> und LTE<sub>4</sub> im Zentralnervensystem gebildet werden. Ferner wurde 9-Hydroxyicosatetraensäure (9-HETE) aus inkubiertem, zerkleinertem Hirngewebe von Ratten<sup>[2]</sup> isoliert – ein Hinweis auf eine Lipxygenase-Aktivität direkt im Hirn. Die Bildung von 9-HETE war bisher in Säugtiergewebe nicht beobachtet worden.

Zwei Synthesen für (±)-HETE und (9S)-HETE sind bereits bekannt<sup>[3]</sup>. Um die biologischen Eigenschaften dieser Verbindungen eingehend untersuchen zu können, benötigten wir größere Mengen beider Enantiomere. Wir berichten hier über die Synthese der enantiomeren 9-HETE-methylester aus D-Mannit. Die chiralen, geschützten α-Hydroxyaldehyde (R)-A und (S)-A sind die Schlüsselverbindungen dieser Synthese.

Die Aldehyde A stellten wir aus D-Mannit nach zwei Methoden her, durch die beide Enantiomere selektiv zugänglich sind (Schema 1).



Schema 1. Retrosynthetische Analyse. X = Schutzgruppe (siehe Schema 2).

Schema 2 zeigt die Synthese von (9S)-HETE aus dem enantiomerenreinen Diepoxid **1a**<sup>[4]</sup>, dessen nucleophile Ringöffnung durch 2-Lithio-2-propinyltetrahydropyranylether und in-situ-Benzoylierung zunächst **2** lieferten. Umwandlung in das Dibromid **3**<sup>[5]</sup> und Kupplung mit einem Cuprat von 1-Heptin<sup>[3]</sup> im Überschuß führten zum Tetra-in **4** (50% Ausbeute bezogen auf **1a**). Die direkte nucleophile Öffnung des Diepoxids **1a** ergab mit mehreren Organometall-Verbindungen von Decadiin nur geringe Ausbeuten an Tetra-in **4** (ca. 15%). Selektive Hydrierung von **4** zum Tetraen **5a**, Ketalspaltung sowie oxidative Spaltung des resultierenden 3,4-Diols lieferten den geschützten chiralen α-Hydroxyaldehyd (S)-A,  $[\alpha]_D^{20} = -11$  ( $c = 1.2$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Durch Reaktion von (S)-A mit Formylmethyl(triphenyl)-phosphoran entstand der ungesättigte Aldehyd (S)-6 in 70% Ausbeute,  $[\alpha]_D^{20} = +67$  ( $c = 1.3$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), dessen se-

\* Prof. Dr. J.-C. Depeyaz, Dr. M. Saniere, Dr. Y. Le Merrer, B. Barbe, T. Koscielniak, J. Dumas, Dr. D. Micas-Languin  
Université René Descartes, Laboratoire de Chimie et Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques (UA 400 CNRS)  
45 rue des Saints Pères, F-75270 Paris Cedex 06 (Frankreich)