

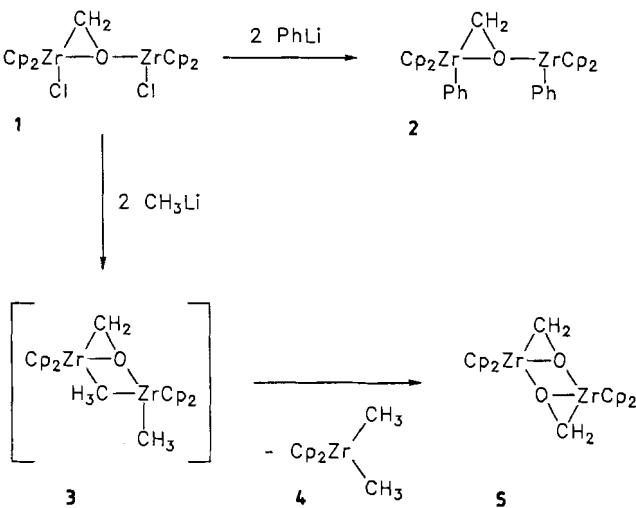
- [9] Die diastereomeren Katalysatoren aus *meso*- und *rac*-1 sind unterschiedlich reaktiv. Unter den Reaktionsbedingungen ($T < -30^\circ\text{C}$) fällt der auf das weniger aktive *rac*-1/(AlMeO)_n zurückzuführende Polypropylenanteil stereochemisch offenbar nicht mehr ins Gewicht.
- [10] P. Pino, 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. Mühlenerbernd, R. Benn, A. Rufińska, 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. Benn, H. Grondorf, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Dimeres $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{O})]$, ein neuer (η^2 -Formaldehyd)metall-Komplex aus Kohlenmonoxid**

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

Die Bildung von Formaldehyd aus H_2 und CO ist in dem für metallkatalysierte Reaktionen in kondensierter Phase interessanten Temperaturbereich endotherm^[11], die von η^2 -Formaldehyd-Liganden in der Koordinationssphäre eines Metalls ist dagegen im allgemeinen exotherm. Trotzdem sind bisher nur wenige ($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$)ML_n-Komplexe bekannt, bei denen die Formaldehyd-Einheit über eine Carbonylierungsreaktion hergestellt wurde^[21]. Wir stellen hier die sehr ergiebige Synthese eines reaktiven (η^2 -Formaldehyd)zirconocen-Komplexes vor und beschreiben einige grundlegende Reaktionsweisen der Metallaoxiran-Einheit.

Nach Floriani et al.^[3] wird Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur und Normaldruck zum zweikernigen Komplex **1** hydrozirconiert. Mit 2 Moläquivalenten Phenyllithium kann daraus problemlos das stabile Substitutionsprodukt **2** hergestellt werden^[4]. Nicht unerwartet nimmt die Umsetzung mit Methyllithium 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^2 -Formaldehyd)zirconocen **5** (67%) isoliert.



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 Alfried-Krupp-von-Bahlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[5] sind in **5** zwei (η^2 -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-Bindungen im dreigliedrigen Ring etwas kürzer als diejenigen zwischen den monomeren ($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$)ZrCp₂-Einheiten. Die C—O-Bindungen sind lang; der Zr—C-Abstand im dreigliedrigen Ring ist typisch für eine ZrC_{sp³}-Einfachbindung. Die ($\text{CH}_2\text{-O}$)[Zr]-Einheiten in **5** haben Metallaoxiran-Charakter^[6, 7a].

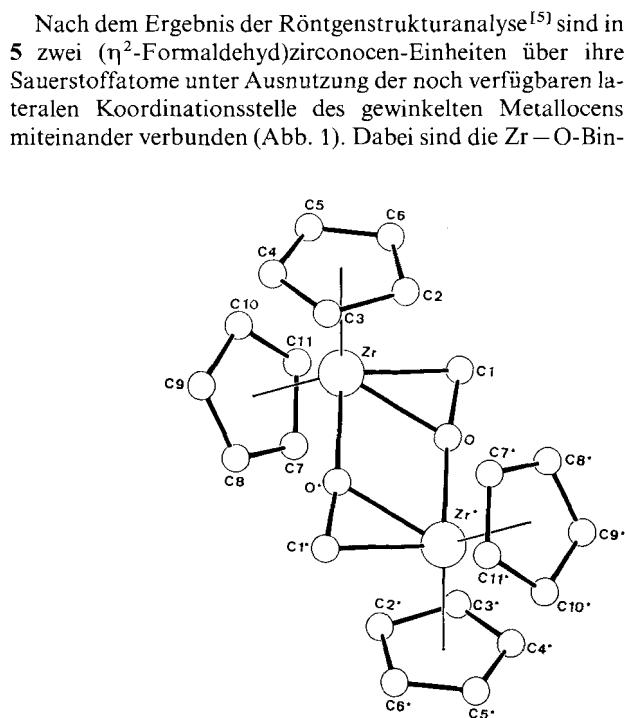


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Zr—O 2.103 (2), Zr—C1 2.243 (3), C1—O 1.395 (4), Zr^{*}—O 2.200 (2); O—C1—Zr 65.9 (2), C1—O—Zr 76.8 (2), C1—Zr—O 37.3 (1), Zr^{*}—O—Zr 109.5 (1), Zr^{*}—O—C1 173.5 (2), O^{*}—Zr—O 70.5 (1).

dungen im dreigliedrigen Ring etwas kürzer als diejenigen zwischen den monomeren ($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$)ZrCp₂-Einheiten. Die C—O-Bindungen sind lang; der Zr—C-Abstand im dreigliedrigen Ring ist typisch für eine ZrC_{sp³}-Einfachbindung. Die ($\text{CH}_2\text{-O}$)[Zr]-Einheiten in **5** haben Metallaoxiran-Charakter^[6, 7a].

Thermolyse (170°C , 3 h) des Dimers **5** liefert die bekannte cyclotrimere Verbindung $[(\text{CH}_2\text{-O})\text{ZrCp}_2]_3$ ^[8a]. **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)₂ selektiv zum Addukt **6**^[7b, 8b]. Darüber hinaus setzt sich **5** mit Alkyl- und Hydridoaluminium-Komplexen um; mit Diisobutylaluminiumhydrid entsteht bei Raumtemperatur das metallacyclische Addukt **7**^[7c] (Abb. 2). Nach dem Ergebnis

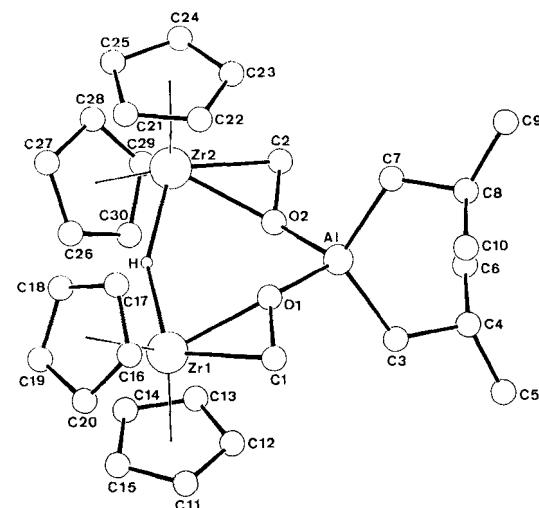
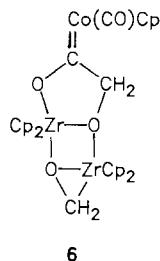
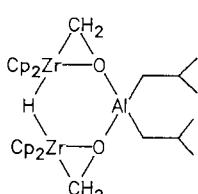


Abb. 2. Molekülstruktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Zr1—O1 2.153 (3), Zr1—C1 2.248 (5), C1—O1 1.430 (6), Zr2—O2 2.156 (3), Zr2—C2 2.230 (5), C2—O2 1.430 (6), Al—O1 1.815 (3), Al—O2 1.811 (3), Zr1—O1—Al 138.6 (2), Zr2—O2—Al 137.9 (2).

der Röntgenstrukturanalyse haben die (η^2 -Formaldehyd)-zirconocen-Einheiten in **7** ebenfalls ausgeprägten Metallaoxiran-Charakter^[19].



6



7

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

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. Muettterties, 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] $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Zr}_2$, $M_r = 502.9$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 8.9177(6)$, $b = 7.7670(6)$, $c = 13.9171(1)$ Å, $\beta = 90.102(7)$ °, $V = 964.0$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.73$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.76$ cm⁻¹, 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. Angermann, 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**: $F_p = 220$ °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); ¹H-NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.89$ (Cp), 2.42 (CH_2), 64.0 ($^1J(\text{CH}) = 153$ Hz, CH_2); b) **6**: Ausbeute 81%, $F_p = 160$ °C (Zers.); korrekte Elementaranalyse (C, H); ¹H-NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.81$, 5.45 (je s, je 10H, ZrCp_2), 5.08 (s, 5H, CoCp), 4.34 (s, 2H, CH_2), 2.58 (s, 2H, ZrCH_2); ¹³C-NMR (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 290.0$ (Carben-C), Carbonyl-C nicht beobachtet, 113.0 (ZrCp_2), 107.8 (ZrCp_2), 95.4 ($^1J(\text{CH}) = 143$ Hz, CH_2), 84.5 (CoCp), 66.4 ($^1J(\text{CH}) = 154$ Hz, ZrCH_2); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1905$ cm⁻¹; c) **7**: Ausbeute 41%, $F_p = 170$ °C (Zers.); MS (70 eV): m/z 642 (M^+ , 0.13%), 585 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CHMe}_2$, 28%), 220 (Cp_2Zr^+ , 66%), ¹H-NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.57$ (s, 20H, Cp), 2.39 (s, 4H, ZrCH_2), 2.21 (m, 2H, $2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.32 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.15 (d, 4H, AlCH_2CH), -3.66 (s, 1H, ZrHzr); ¹³C-NMR (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 105.8$ (Cp), 53.0 ($^1J(\text{CH}) = 156$ Hz, ZrCH_2), 29.0 ($^1J(\text{CH}) = 123$ Hz, CHCH_3), 26.8 ($^1J(\text{CH}) = 118$ Hz, CHCH_3), 22.1 (breit, AlCH_2CH).
[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. Bönnemann, *Organometallics* **6** (1987) 1962.
[9] a) **7**: $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{AlO}_2\text{Zr}_2$, $M_r = 645.1$, triklin, $P\bar{I}$, $a = 10.217(1)$, $b = 11.281(2)$, $c = 13.844(2)$ Å, $\alpha = 100.37(1)$, $\beta = 90.12(1)$, $\gamma = 106.36(1)$ °, $V = 1503.7$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.42$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.33$ cm⁻¹, 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.

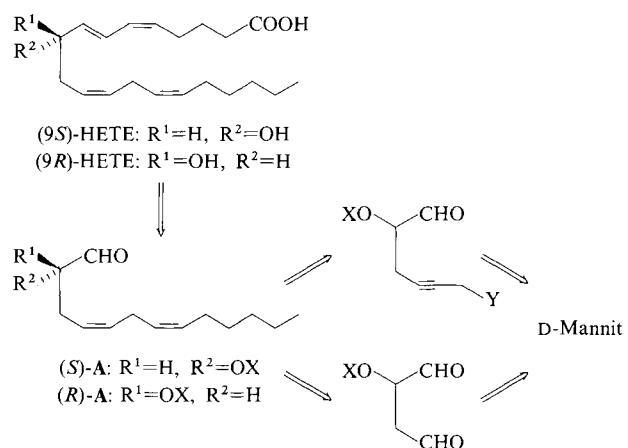
Enantiospezifische Synthesen von (9S)- und (9R)-9-Hydroxyicosatetraensäure-(9-HETE)-methylester

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

Kürzlich wurde nachgewiesen^[11], daß die Leukotriene LTC₄, LTD₄ und LTE₄ im Zentralnervensystem gebildet werden. Ferner wurde 9-Hydroxyicosatetraensäure (9-HETE) aus inkubiertem, zerkleinertem Hirngewebe von Ratten^[12] isoliert – ein Hinweis auf eine Lipoxygenase-Aktivität direkt im Hirn. Die Bildung von 9-HETE war bisher in Säugetiergewebe nicht beobachtet worden.

Zwei Synthesen für (\pm)-HETE und (9S)-HETE sind bereits bekannt^[13]. 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 stellen 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**^[4], dessen nucleophile Ringöffnung durch 2-Lithio-2-propyltetrahydropyranylether und in-situ-Benzoylierung zunächst **2** lieferten. Umwandlung in das Dibromid **3**^[15] und Kupplung mit einem Cuprat von 1-Heptin^[3] im Überschluß 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_2Cl_2).

Durch Reaktion von (*S*)-A mit Formylmethylen(triphenyl)-phosphoran entstand der ungesättigte Aldehyd (*S*)-**6** in 70% Ausbeute, $[\alpha]_D^{20} = +67$ ($c = 1.3$, CH_2Cl_2), 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)