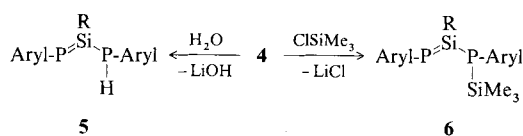


stem vor („eingefrorener Übergangszustand“ von **4a** \rightleftharpoons **4b**), wobei die Anordnung des Lithiums in der P1-Si1-P2-Ebene 4 als einen σ -Komplex ausweist. Die Li-P-Bindungen (264–267 pm) sind infolge der Koordination des Lithiums an zwei Phosphorzentren erwartungsgemäß länger als in den bislang untersuchten Lithiophosphanen^[7]. Die Bindungssituation im Anion-Fragment mit der beobachteten planaren Anordnung des Gerüsts C11-P1-Si1[-C1]-P2-C21 sowie den sehr kurzen P-Si-Abständen von 211 pm (Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung: 224 pm^[8]) ist in Einklang mit einer Beschreibung von **4** als 4-Elektronen-3-Zentren- $3p(\pi)$ -Bindungssystem, wobei der relativ kleine P1-Si1-P2-Winkel von 105° auf den chelatisierenden Effekt des Lithiumatoms zurückgeführt werden kann. Die Arylliganden sind beide orthogonal zum $p(\pi)$ -System angeordnet, wofür in erster Linie sterische Effekte („Raumerfüllung“ der *tert*-Butylgruppen) maßgeblich sind. Die Koordinationslücke am Lithium wird durch zwei Solvensmoleküle (Et₂O) geschlossen, die dem „Kation“ eine verzerrt tetraedrische Anordnung verleihen.



In Gegenwart von Spuren an Feuchtigkeit wird **4** augenblicklich in das Phosphinoderivat **5** überführt. Durch Reaktion von **4** mit Chlortrimethylsilan ist die Silylphosphinoverbindung **6** zugänglich. Wie aus den ³¹P-NMR-Spektren hervorgeht (**5**: $\delta = 142$, -125 ($J_{\text{PP}} = 6$ Hz); **6**: $\delta = 83.3$, -110.1 ($J_{\text{PP}} = 63$ Hz)), enthalten **5** und **6** eine P-Si-Doppelbindung. Verbindungen dieses Typs sind durch die Arbeiten von Bickelhaupt et al. wohl bekannt^[9].

Arbeitsvorschrift

4:4.18 g (15 mmol) 2,4,6-*t*Bu₃-C₆H₂PH₂ [10] werden in 20 mL wasserfreiem Ether bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (15% in *n*-Hexan) versetzt. Anschließend wird 1 h gerührt. Die auf diesem Wege erhaltene Lösung des Lithiophosphans **2** wird bei -65°C langsam zu 0.72 g (3.75 mmol) **1** in 15 mL wasserfreiem Ether getropft. Man erhält so eine goldgelbe Lösung, die sich beim Erwärmen auf 25°C intensiv rot färbt. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben den Signalen von **4** ausschließlich die des primären Phosphans [9] ($\delta = -132$ (t, $J_{\text{PH}} = 207$ Hz)). Nach dem Eindampfen der Lösung nimmt man den Rückstand in wasserfreiem *n*-Hexan auf, filtriert vom LiCl ab und engt das Filtrat im Vakuum erneut ein. Aus einem Ether/Hexan-Gemisch (1:3) kristallisiert **4** in Form tiefroter Nadeln; Ausbeute 2.25 g (77%).

Eingegangen am 13. Januar 1989 [Z 3118]

CAS-Registry-Nummern:

1, 18171-74-9; **4**, 120496-38-0; **5**, 120477-62-5; **6**, 120477-63-6; 2,4,6-*t*-Bu₃-C₆H₂PH₂, 83115-12-2.

[1] D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965.

[2] a) H. H. Karsch, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 419; b) W. Schuhn, *Dissertation*, Universität Bonn 1988; R. Appel, W. Schuhn, unveröffentlicht.

[3] a) R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420; b) J. *Organomet. Chem.* 319 (1987) 345; c) R. Appel, W. Schuhn, *ibid.* 329 (1987) 179; d) R. Appel, W. Schuhn, M. Nieger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 416.

[4] Die Zwischenstufe eines Bisphosphinosilans **3** ist für R = Cl strukturell gesichert; E. Niecke, E. Klein, M. Nieger, H. Ranaivonjatovo, unveröffentlicht.

[5] ⁷Li-NMR (C₆D₆, 25°C): $\delta = 2.66$ (t, $J_{\text{LiP}} = 49$ Hz).

[6] Kristallstrukturanalyse von **4** (C₄₈H₈₀O₂P₂SiLi): Rote Kristalle aus Ether/Hexan; Kristalldimensionen $0.5 \times 0.5 \times 0.8$ mm³, $M_r = 793.2$; Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 18.107(8)$, $b = 16.193(13)$, $c = 19.492(14)$ Å, $\beta = 112.22(5)^\circ$,

$V = 5.291$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 0.99$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.13$ mm⁻¹; 6922 symmetrieunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$), davon 3483 mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (485 Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop (fehlgeordnete *tert*-Butylgruppe am Si isotrop; Besetzungsfaktor (C2, C3, C4 = 0.67 (1)), H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert; $R = 0.083$ ($R_w = 0.080$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0012 F^2$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 667, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] Die Summe der Kovalenzradien von Li und P beträgt 244 pm.

[8] Es liegen bislang keine Strukturdaten für P-Si- $p(\pi)$ -Bindungssysteme vor. Theoretische Berechnungen ergeben für die Stammverbindung HP = SiH₂ einen Wert von 204 pm: K. J. Dykema, T. N. Truon, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4535.

[9] F. Bickelhaupt, C. N. Smit, *Organometallics* 6 (1987) 1156.

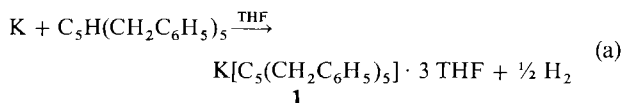
[10] M. Yoshifuji, L. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2495.

Pentabenzylcyclopentadienylkalium · 3 THF, eine Organokaliumverbindung mit „Klavierstuhl“-Geometrie

Von Jörg Lorberth*, Sung-Hee Shin, Sigrid Wocadlo und Werner Massa

Die Anionen von Pentamethylcyclopentadien^[1] und Pentabenzylcyclopentadien sind günstige Liganden zur Stabilisierung von Komplexen sowohl der Übergangs- als auch der Hauptgruppenmetalle in niedrigen Oxidationsstufen: Jüngste Beispiele mit Pentamethylcyclopentadienid finden sich für Sb^{III}-^[2] sowie mit Pentabenzylcyclopentadienid für Ge^{II}-, Sn^{II}-, Pb^{II}-^[3] und Tl^I-Verbindungen^[4, 5].

Wir erhielten nun das Kaliumsalz **1** des „sperrigen“ Pentabenzylcyclopentadiens C₅H(CH₂C₆H₅)₅ in glatter Reaktion nach Gleichung (a).



Anders als von Organolithium- und -natriumverbindungen sind von entsprechenden Kaliumverbindungen nur wenige Kristallstrukturanalysen bekannt^[6]; die Molekül- und Kristallstrukturen z. B. von KCD₃^[7] und K[C₅H₄(SiMe₃)]^[8] sind erst in jüngster Zeit beschrieben worden. Wir haben von **1** Einkristalle erhalten und diese einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen^[9]: Das Kalium-Ion ist η^5 an einen planaren Cyclopentadienylring gebunden, die „Ring Slippage“ beträgt nur 17.4 pm; die drei Sauerstoffatome der THF-Moleküle vervollständigen das Koordinationspolyeder um das Zentralatom zur Koordinationszahl 8 (Abb. 1).

Drei der Benzylsubstituenten und die drei THF-Moleküle stehen ekliptisch zueinander, so daß man die Geometrie um das Kalium-Ion auch als trigonales Prisma, bei dem zwei Flächen mit Benzylsubstituenten überdeckt sind, beschreiben könnte; in KCH₃ sind die CH₃⁻-Ionen trigonal-prismatisch von K⁺-Ionen umgeben, diese hingegen pseudo-oktaedrisch von CH₃⁻-Ionen^[10]. Ein THF-Molekül ist aus sterischen Gründen abgewinkelt, was den großen Platzbedarf von Benzylgruppen anschaulich dokumentiert. Im dimeren [Tl^I{C₅(CH₂C₆H₅)₅}]₂ sind jeweils drei Benzylsubstituenten eines Cp-Rings auf das Schweratom hin orientiert^[3] und schirmen die beiden Thallium-Ionen weitgehend ab. Die erste Röntgenstrukturanalyse eines Übergangsmet-

[*] Prof. Dr. J. Lorberth, MSc. S.-H. Shin, S. Wocadlo, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

tallkomplexes mit einem Pentabenzylcyclopentadienylliganden, $[\{C_5(CH_2C_6H_5)_5\}Co(CO)_2]$, zeigt, daß vier der fünf Benzylgruppen vom Cobalt weg orientiert sind^[10].

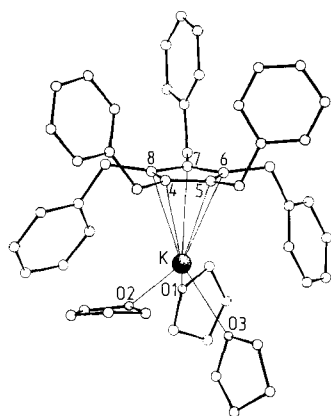


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung [15] der Struktur von **1** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: K-O1 269.0(4), K-O2 273.7(4), K-O3 277.9(5) (Mittelwert 273.5), K-C4 296.8(5), K-C5 305.1(5), K-C6 309.5(5), K-C7 307.0(5), K-C8 298.9(5) (Mittelwert 303.5), K-Cp-Ringzentrum 278.8(3), „Ring-Slippage“ = Abstand zwischen der Projektion des Metalls auf die Ringebene und dem Ringzentrum 17.4, C4-C5 143.3(7), C5-C6 140.5(7), C6-C7 139.6(7), C7-C8 141.0(7), C4-C8 139.7(7) (Mittelwert 140.8); O1-K-O2 118.2(1), O1-K-O3 92.3(1), O2-K-O3 75.4(1).

Der Abstand K-Cp-Ringzentrum beträgt 278.8(3) pm, der mittlere K-C-Abstand 303.5 pm; zum Vergleich: Der K-C-Abstand in KCH_3 (Schwerpunkt der CH_3 -Gruppe) ist 322^[11], der Mittelwert der K-C-Abstände in $K[C_5H_4(SiMe_3)]$ 300 pm^[8]. Der mittlere K-O-Abstand in **1** beträgt 273.5 pm, der Abstand zur O1-O2-O3-Ebene, die gegen den nahezu planaren Cyclopentadienylring (Abweichung der C-Atome von der „besten Ebene“ maximal 4.9 pm) um 19.4(2)° geneigt ist, 133(1) pm; Vergleichszahlen hierzu sind die mittleren K-O-Abstände in $K[C_5(NO_2)_2Cl_3]$, in dem das Kalium-Ion von einem irregulären Oktaeder von Sauerstoffatomen umgeben ist^[12], mit ca. 258–294 pm und in $K[C_5(CO_2Me)_5] \cdot MeOH$ mit ca. 264–288 pm^[13].

Die C-C-Bindungslängen im Cp-Ring variieren von 139.6(7) bis 143.3(7) pm, gemittelt 140.8 pm, und ähneln demnach denen in Cyclopentadien C_5H_6 mit 141 pm^[14].

Arbeitsvorschrift

In einem 250 mL-Schlenk-Kolben werden in 100 mL flüssigem NH_3 2,27 g (58.09 mmol) Kalium, dessen Oberfläche vorher in 1-Butanol gereinigt wurde, aufgelöst. NH_3 wird abgedampft, der pulverige Rückstand von Kaliummetall im Hochvakuum getrocknet und anschließend in 80 mL wasserfreiem THF suspendiert. Zu dieser Suspension werden 30 g (58.09 mmol) Pentabenzylcyclopentadien, gelöst in 50 mL wasserfreiem THF, bei Raumtemperatur getropft. Nachdem sich das suspendierte Kaliummetall aufgelöst hat, wird die Reaktionslösung bei ca. –37°C aufbewahrt; man erhält farblose, durchsichtige Kristalle mit einem Schmelzpunktsintervall von 35–45°C (unkorr.); die Ausbeute beträgt 31.33 g (ca. 70%).

Eingegangen am 2. Februar 1989 [Z 3152]

CAS-Registry-Nummern:

1. 120686-85-3; $C_5H(CH_2C_6H_5)_5$, 67209-29-4.

[1] P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 123.

[2] T. F. Berlitz, H. Sinnig, J. Lorberth, U. Müller, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 744.

[3] H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel, J. J. Zuckermann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 773; H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckermann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2656.

- [4] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 789.
- [5] H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckermann, *J. Organomet. Chem.* 354 (1988) 7.
- [6] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 169.
- [7] E. Weiss, T. Lamberts, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 1.
- [8] P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 99 (1987) 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 583.
- [9] **1** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$; $Z = 4$; $a = 1198.2(7)$, $b = 1530.6(2)$, $c = 2458.7(13)$ pm, $\beta = 102.07(3)^\circ$. 3875 beobachtete Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius) mit $CuK\alpha$ -Strahlung bei 193 K gemessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 12 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle schwereren Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, die H-Atome wurden auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor einbezogen (509 Parameter). Unter Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ und Anbringen einer Extinktionskorrektur $[F_c(\text{kor}) = F_c(1 - eF_c^2/\sin \theta)]$ mit $\epsilon = 1.8 \times 10^{-7}$ resultierten die Zuverlässigkeitsfaktoren $R = 0.070$ und $R_w = 0.055$ [16]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS-53 777, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] J. W. Chambers, A. J. Baskar, S. G. Bott, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Organometallics* 5 (1986) 1635.
- [11] E. Weiss, G. Sauermann, *Chem. Ber.* 103 (1970) 265; *Angew. Chem.* 80 (1968) 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 133.
- [12] Y. Otaka, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1590.
- [13] M. I. Bruce, J. K. Walton, M. L. Williams, S. R. Hall, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2209.
- [14] G. Liebling, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 202.
- [15] E. Keller, *SCHAKAL-86B* (A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models), Freiburg 1986.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELX-76* (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge 1976; *SHELXS-86* (Program for Crystal Structure Solution), Göttingen 1986.

Ein neuer Weg zu Schlüsselbausteinen für die Synthese von 5,6-DiHETE und Lipoxin A₄

Von Agnès Gigou, Jean-Paul Lellouche,

Jean-Pierre Beaucourt*, Loïc Toupet und René Grée*

Aufgrund ihrer interessanten Stereochemie und ihrer wichtigen biologischen Eigenschaften sind polyhydroxylierte Metaboliten der Arachidonsäurekaskade attraktive Zielmoleküle. 5,6-DiHETE **1**^[1] und Lipoxin A₄ **2**^[2] (Schema 1) sind typische Beispiele für eine Gruppe von Metaboliten mit einer Glycoleinheit vicinal zu einem Polyensystem. Bei der Totalsynthese der Verbindungen **1** und **2** sind die Carbonate **3a, b** wichtige Schlüsselbausteine. Sie sind bereits in vielstufigen Synthesen hergestellt worden: aus 2-Desoxy-D-ribose das *erythro*- und aus Xylose das *threo*-Isomer^[3].

Wir beschreiben nun eine neue, stereoselektive Synthese der Verbindungen **3c, d** als Racemate, ausgehend vom Butadien(tricarbonyl)eisen-Komplex **4**^[4]. Schlüsselschritt ist die diastereoselektive Osmylierung von Doppelbindungen vicinal zum Organometall-Komplexfragment^[5].

Durch Wittig-Reaktion von **4** mit 5-(Triphenylphosphorandyl)pentansäure und anschließende in-situ-Veresterung erhält man eine 4:1-Mischung der komplexierten Triene **5** und **6** (Schema 2), die sich chromatographisch leicht trennen

[*] Dr. J.-P. Beaucourt, A. Gigou, Dr. J.-P. Lellouche

Service des Molécules Marquées, Bât. 547

CEN Saclay

F-91191 Gif-Sur-Yvette (Frankreich)

L. Toupet

Département de Physique Cristalline, UACNRS 804

Université de Rennes I

F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)

Dr. R. Grée

Laboratoire de Chimie Organique Biologique, CNRSUA 704

ENSCR

Avenue du Gal Leclerc, F-35700 Rennes-Beaulieu (Frankreich)