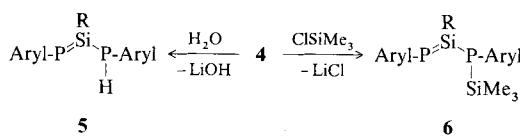


stem vor („eingefrorener Übergangszustand“ von **4a**  $\rightleftharpoons$  **4b**), wobei die Anordnung des Lithiums in der P1-Si1-P2-Ebene **4** als einen  $\sigma$ -Komplex ausweist. Die Li-P-Bindungen (264–267 pm) sind infolge der Koordination des Lithiums an zwei Phosphorzentren erwartungsgemäß länger als in den bislang untersuchten Lithiophosphananen<sup>[7]</sup>. Die Bindungssituation im Anion-Fragment mit der beobachteten planaren Anordnung des Gerüstes C11-P1-Si1[-C1]-P2-C21 sowie den sehr kurzen P-Si-Abständen von 211 pm (Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung: 224 pm<sup>[8]</sup>) 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 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) geschlossen, die dem „Kation“ eine verzerrt tetraedrische Anordnung verleihen.



In Gegenwart von Spuren an Feuchtigkeit wird **4** augenblicklich in das Phosphinlderivat **5** überführt. Durch Reaktion von **4** mit Chlortrimethylsilan ist die Silylphosphinoverbindung **6** zugänglich. Wie aus den  $^{31}\text{P}$ -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<sup>[9]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

4:18 g (15 mmol) 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PH<sub>2</sub> [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  $^{31}\text{P}$ -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*-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>, 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]  $^7\text{Li}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta = 2.66$  ( $t, J_{\text{LiP}} = 49$  Hz).

[6] Kristallstrukturanalyse von **4** (C<sub>48</sub>H<sub>80</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>SiLi): Rote Kristalle aus Ether/Hexan; Kristalldimensionen 0.5 × 0.5 × 0.8 mm<sup>3</sup>,  $M_r = 793.2$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 18.107(8)$ ,  $b = 16.193(13)$ ,  $c = 19.492(14)$  Å,  $\beta = 112.22(5)$ °.

$V = 5.291$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 0.99$  g cm<sup>–3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.13$  mm<sup>–1</sup>; 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-53667, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

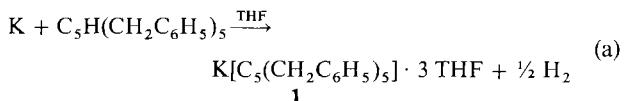
- [7] Die Summe der Kovalenzradien von Li und P beträgt 244 pm.
- [8] Es liegen bislang keine Strukturdaten für P-Si-p( $\pi$ )-Bindungssysteme vor. Theoretische Berechnungen ergeben für die Stammverbindung HP = SiH<sub>2</sub> einen Wert von 204 pm: K. J. Dykema, T. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4535.
- [9] F. Bickelhaupt, C. N. Smit, *Organometallics* 6 (1987) 1156.
- [10] M. Yoshifuchi, 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<sup>[1]</sup> 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<sup>I</sup><sup>[2]</sup> sowie mit Pentabenzylcyclopentadienid für Ge<sup>II</sup>-, Sn<sup>II</sup>-, Pb<sup>II</sup><sup>[3]</sup> und Tl<sup>I</sup>-Verbindungen<sup>[4, 5]</sup>.

Wir erhielten nun das Kaliumsalz **1** des „sperrigen“ Pentabenzylcyclopentadiens C<sub>5</sub>H(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> in glatter Reaktion nach Gleichung (a).



Anders als von Organolithium- und -natriumverbindungen sind von entsprechenden Kaliumverbindungen nur wenige Kristallstrukturanalysen bekannt<sup>[6]</sup>; die Molekül- und Kristallstrukturen z. B. von KCD<sub>3</sub><sup>[7]</sup> und K[C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>3</sub>)]<sup>[8]</sup> sind erst in jüngster Zeit beschrieben worden. Wir haben von **1** Einkristalle erhalten und diese einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen<sup>[9]</sup>: Das Kalium-Ion ist  $\eta^5$  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 KCH<sub>3</sub> sind die CH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen trigonal-prismatisch von K<sup>+</sup>-Ionen umgeben, diese hingegen pseudo- oktaedrisch von CH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen<sup>[10]</sup>. Ein THF-Molekül ist aus sterischen Gründen abgewinkelt, was den großen Platzbedarf von Benzylgruppen anschaulich dokumentiert. Im dimeren [Tl<sup>I</sup>{C<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub> sind jeweils drei Benzylsubstituenten eines Cp-Rings auf das Schweratom hin orientiert<sup>[11]</sup> und schirmen die beiden Thallium-Ionen weitgehend ab. Die erste Röntgenstrukturanalyse eines Übergangsme-

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

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

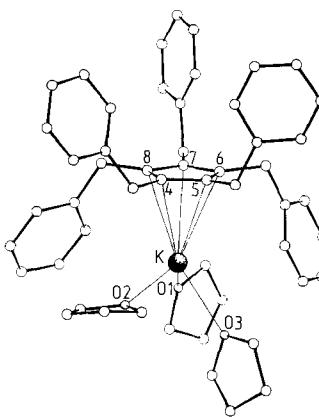


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung [15] der Struktur von **I** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: K-O1 269.0(4), K-O2 273.7(4), K-O3 277.9(5) (Mittelwert 273.5), K-C4 296.8(5), K-C5 305.1(5), K-C6 309.5(5), K-C7 307.0(5), K-C8 298.9(5) (Mittelwert 303.5), K-Cp-Ringzentrum 278.8(3), „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  $\text{KCH}_3$  (Schwerpunkt der  $\text{CH}_3$ -Gruppe) ist 322<sup>[11]</sup>, der Mittelwert der K-C-Abstände in  $\text{K}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]$  300 pm<sup>[8]</sup>. 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  $\text{K}[\text{C}_5(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_3]$ , in dem das Kalium-Ion von einem irregulären Oktaeder von Sauerstoffatomen umgeben ist<sup>[12]</sup>, mit ca. 258–294 pm und in  $\text{K}[\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5] \cdot \text{MeOH}$  mit ca. 264–288 pm<sup>[13]</sup>.

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<sup>[14]</sup>.

## *Arbeitsvorschrift*

In einem 250 mL-Schlenk-Kolben werden in 100 mL flüssigem  $\text{NH}_3$  2.27 g (58.09 mmol) Kalium, dessen Oberfläche vorher in 1-Butanol gereinigt wurde, aufgelöst.  $\text{NH}_3$  wird abgedampft, der pulvri ge 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.  $-37^\circ\text{C}$  aufbewahrt; man erhält farblose, durchsichtige Kristalle mit einem Schmelzpunktsintervall von  $35\text{--}45^\circ\text{C}$  (unkorr.); die Ausbeute beträgt 31.33 g (ca. 70%).

Eingegangen am 2. Februar 1989 [Z 3152]

### CAS-Registry-Nummern:

1, 120686-85-3; C<sub>5</sub>H(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, 67209-29-4.

- 
- Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung [15] der Struktur von 1 im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: K-O1 269.0(4), K-O2 273.7(4), K-O3 277.9(5) (Mittelwert 273.5), K-C4 296.8(5), K-CS 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  $K_2Cr_2O_7$  (Schwergusspunkt des  $Cr_2O_7^{2-}$ -Anions)
- [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. Lambertsen, 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  $F_0 > 3 \sigma(F_0)$  wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit  $Cu_K\alpha$ -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  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  und Anbringen einer Extinktionskorrektur [ $F_C(\text{korrig}) = F_C(1 - \varepsilon F_C^2 / \sin \theta)$  mit  $\varepsilon = 1.8 \times 10^{-7}$ ] resultierten die Zuverlässigkeitssaktoren  $R = 0.070$  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 A<sub>4</sub>

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**<sup>[1]</sup> und Lipoxin A<sub>4</sub> **2**<sup>[2]</sup> (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<sup>[3]</sup>.

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

Durch Wittig-Reaktion von **4** mit 5-(Triphenylphosphorandiyl)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

[ ] Dr. J.-P. Beaucourt, A. Gigou, Dr. J.-P. L. Service des Molécules Marquées Bât. 547

## Service des Molécules Marquées, Bat CEN Saclay

CEV Saclay  
F-91191 Gif

J. Toupet

L. Toupet  
Département de Physique

Département de Physique Cristalline, UACNRS 804  
Université de Rennes I

Université de Rennes 1  
F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)

Dr. R. Grée

## Laboratoire de Chimie Organique Biologique, CNRS UA 704