

eingestellt und eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Eindampfen lieferte Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel EtOAc) 3-(3-Hydroxypropyl)salicylaldehyd **7**, Ausbeute 6.39 g (97%). **7** (1.80 g, 10 mmol) wurde bei 0 °C tropfenweise in 60proz. HNO_3 (15 mL) gegeben und 2 h bei dieser Temperatur gerührt, bevor die Reaktionsmischung mit einer gesättigten Lösung von NaHCO_3 in Wasser auf pH 4 eingestellt wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem (ca. 0 °C) EtOAc gewaschen. Ausbeute an **8**: 1.14 g (47%). Schmp. 175–179 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3288, 1736, 1662, 1618, 1444, 1346, 1296, 1277, 1209, 1163, 1109, 789, 719 cm^{-1} ; ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 2.78 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 3.09 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 8.35 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 8.45 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 9.99 (s, 1 H) 11.96 (s, 1 H); ^{13}C -NMR (67.8 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 24.44, 32.73, 120.72, 126.82, 130.54, 131.54, 139.78, 163.58, 173.74, 195.35; EI-MS (70 eV): m/z (%): 239 (28) [M^+], 193 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{H} - \text{H}$], 165 (43) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} - \text{H}$]; korrekte Elementaranalyse.

10: Eine Lösung von **8** (1.29 g, 5.4 mmol) und **9** [2c] (1.93 g, 5.4 mmol) in EtOH (45 mL) wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel CH_2Cl_2 :EtOAc = 10:1). Ausbeute an **10**: 2.09 g (67%). Öl; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450, 3421, 1711, 1651, 1608, 1520, 1483, 1454, 1336, 1273, 1167, 1095, 949, 935, 906, 744 cm^{-1} ; ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.21 (s, 3 H), 1.27 (s, 3 H), 2.41 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.65–2.74 (m, 2 H), 3.20 (t, J = 6.7 Hz, 2 H), 3.28–3.71 (m, 6 H), 5.98 (d, J = 10.4 Hz, 1 H), 6.61 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.85 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.91 (d, J = 10.4 Hz, 1 H), 7.08 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.15 (td, J = 7.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.90 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 7.94 (d, J = 2.4 Hz, 1 H); ^{13}C -NMR (67.8 MHz, CDCl_3): δ = 2.90, 19.88, 24.81, 25.97, 32.46, 43.55, 52.29, 69.08, 71.67, 106.58, 106.99, 118.35, 119.74, 121.30, 121.66, 125.99, 127.28, 127.69, 128.31, 135.81, 140.54, 146.57, 156.98, 177.74; EI-MS (70 eV): m/z (%): 578 (30) [M^+], 451 (89) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 393 (88) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$].

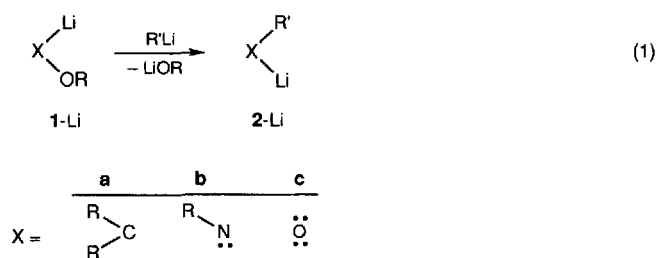
3b: Zu einer Lösung von 1.10-Diaza-[18]krone-6 (1760 mg, 6.7 mmol), 2-Chlor-1-methyl-pyridiniumiodid (1030 mg, 4.0 mmol) und Et_3N (810 mg, 8.0 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von **10** (1550 mg, 2.7 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) getropft. Die Mischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und danach zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit CH_2Cl_2 extrahiert und lieferte neben **3b** auch das nicht-cyclisierte freie Monamin. Eine Suspension aus dieser Mischung und feinkörnigem K_2CO_3 (3730 mg, 27 mmol) in THF (250 mL) wurde 30 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Einengen und Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel EtOAc: Et_3N = 25:1; danach ODS-Reversed-Phase-Kieselgel (Conmosil 75 C_{18} -OPN, Nacalai Tesque Inc., Kyoto), Laufmittel MeOH:H₂O = 5:1) lieferte 334 mg (18%) **3b**. Schmp. 70–72 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2933, 2889, 2866, 1639, 1606, 1520, 1483, 1452, 1336, 1273, 1119, 1097, 939, 905, 750 cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 85 °C): δ = 1.13 (s, 3 H), 1.22 (s, 3 H), 2.56–2.62 (m, 10 H), 3.30–3.57 (m, 26 H), 5.97 (d, J = 10.4 Hz, 1 H), 6.71 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.81 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.12 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.14 (dd, J = 7.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.16 (d, J = 10.4 Hz, 1 H), 7.97 (d, J = 2.7 Hz, 1 H), 8.03 (d, J = 2.7 Hz, 1 H); ^{13}C -NMR (67.8 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 85 °C): δ = 19.73, 24.15, 25.29, 42.83, 51.91, 54.80, 55.31, 68.51–70.12, 106.31, 118.17, 118.98, 120.48, 121.16, 121.29, 127.29, 128.08, 128.36, 135.34, 140.03, 146.25, 156.20, 170.53; FAB-MS (in 3-Nitrobenzylalkohol): m/z (%): 695 (100) [MH^+], 717 (5) [$\text{M} + \text{Na}^+$]; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 3. Januar 1994 [Z 6596]

Der oxenoidale Charakter metallierter Hydroperoxide O(M)OR: Oxidation von metallorganischen Verbindungen R'M' zu R'OH unter milden Bedingungen**

Gernot Boche*, Ferdinand Bosold und John C. W. Lohrenz

Vor kurzem haben wir über die carbenoide Natur α -lithierter Ether („Li/OR-Carbenoide“) **1a-Li** berichtet^[1], in denen die C-OR-Bindung gegenüber der im entsprechenden Ether deutlich verlängert ist (um 8–10 pm), was mit der erstaunlich leichten Substitution der RO-Gruppen (selbst sp^2 -gebundener) durch ein Nucleophil R'M' (M' = Li) in Einklang steht (**1a-Li** → **2a-Li**, [Gl. (1)]). Eine analoge Erhöhung der Elektrophilie durch Metallierung (!) liegt bei N-lithiierten Hydroxylaminen („Li/OR-Nitrenoid“) **1b-Li** vor: Die Schwächung der N-OR-Bindung^[2a] führt dazu, daß Verbindungen dieses Typs zur elektrophilen Aminierung von R'M' (M' = Li) eingesetzt werden können (**1b-Li** → **2b-Li**, [Gl. (1)])^[2b–e].



Somit stellte sich die Frage, ob lithiierte Hydroperoxide **1c-Li** Li/OR-„Oxenoidale“ und damit besonders gute Elektrophile sind, die ebenfalls mit R'M' reagieren. Diese Reaktion entspricht einer Oxidation von metallorganischen Verbindungen R'M' zu R'OM' oder R'OH (**1c-Li** → **2c-Li**, [Gl. (1)]), eine Transformation, für die es in der Organometallchemie immer noch keine allgemein anwendbare Reaktion gibt. Eine jüngst erschienene Kurzmitteilung von M. Julia, V. P. Saint-Jalmes und J.-N. Verpeaux^[3] zu dieser Thematik veranlaßte uns, unsere bisherigen Ergebnisse hierzu mitzuteilen.

Quantenchemische Rechnungen an diesen Systemen zeigen die enge Verwandtschaft von Carbenoid **1a-Li**, Nitrenoid **1b-Li** und **1c-Li** auf. In Schema 1 sind die C(N,O)-OH-Bindungslängen der Modellverbindungen Methanol $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ **3a**, C-lithiiertes Methanol **3a-Li**, Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ **3b**, N-lithiiertes Hydroxylamin **3b-Li** sowie Wasserstoffperoxid $\text{HO}-\text{OH}$ **3c** und monolithiiertes Wasserstoffperoxid **3c-Li** wiedergegeben ($\text{MP2/6-311} + + \text{G(d,p)}$ -Niveau). Eine „natural bond orbital analysis“^[4] der $\text{HF/6-311} + + \text{G(d,p)}$ -Wellenfunktionen ergab die Energien der σ - und σ^* -Orbitale der C(N,O)-OH-Bindungen.

Beim Übergang von **3c** zu **3c-Li** wird die O-O-Bindung um 5.6 pm länger. Dementsprechend wird die Energie des $\sigma_{\text{O-O}}$ -Orbitals von –1.049 Hartree auf –0.863 Hartree angehoben. Ähnliches beobachtet man auch beim entsprechenden Übergang zum Carbenoid **3a-Li**^[5, 6] und zum Nitrenoid **3b-Li**^[7]. Bei

[*] Prof. Dr. G. Boche, F. Bosold, Dr. J. C. W. Lohrenz
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-8917

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

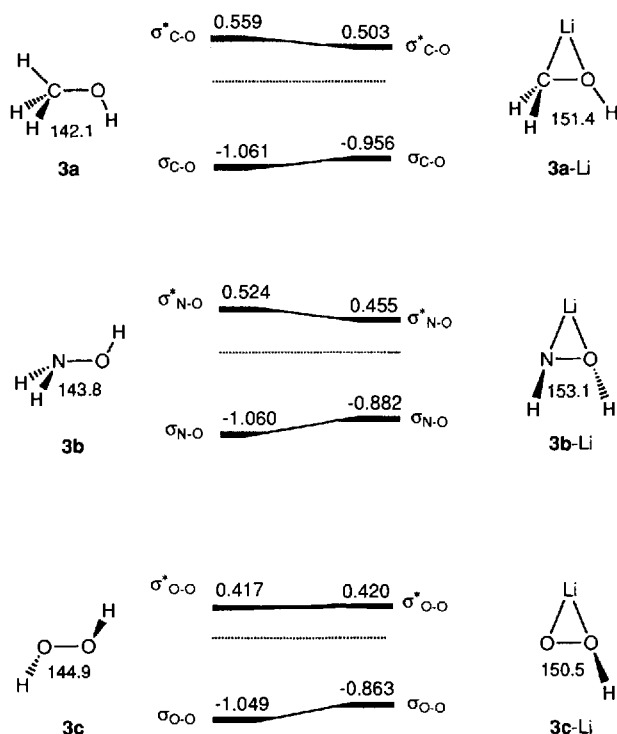
[1] *Advances in Supramolecular Chemistry*, Vol. 1, 2 (Hrsg.: G. W. Gokel), JAI, Greenwich, 1990, 1992; F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 1991; *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, 1991; M. Inouye, K. Kim, T. Kitao, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 778–780; M. Inouye, K. Tsuchiya, T. Kitao, *Angew. Chem.* 1992, 104, 198–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31 204–205; M. Inouye, T. Konishi, K. Isagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8091–8095; M. Inouye, *Kagaku to Kogyo (Tokyo)* 1993, 46, 214–217.

[2] a) M. Inouye, M. Ueno, T. Kitao, K. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8977–8979; b) M. Inouye, M. Ueno, T. Kitao, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 1639–1641; c) M. Inouye, M. Ueno, K. Tsuchiya, N. Nakayama, T. Konishi, T. Kitao, *ibid.* 1992, 57, 5377–5383; d) Kimura et al. haben interessante Beispiele zum photochemischen Schalten der ionischen Leitfähigkeit durch Einsatz von Spirobenzopyran-Kronenethern beschrieben: K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, 613–619; *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 5614–5617.

[3] Alle anderen neuen Verbindungen lieferten korrekte Spektren (^1H , ^{13}C , NMR, IR, MS) und Elementaranalysen. Über die vollständigen Daten und die experimentellen Einzelheiten werden wir an anderer Stelle berichten.

[4] Die Absorptionsspektren wurden mit 0.1 mm Lösungen der Spirobenzopyrane in Gegenwart oder Abwesenheit von Metalliodiden aufgenommen, nachdem die Lösungen zuvor 3 h unter Lichtausschluß gehalten wurden.

[5] Diese Tendenz ist auch bei anderen Spirobenzopyran-Kronenethern beobachtet worden, vgl. Lit. [2b].

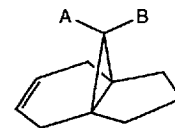


Schema 1. Auf MP2/6-311 + G(d,p)-Niveau berechnete Strukturen und C(N,O)-OH-Bindungslängen [pm] sowie σ - und σ^* -Bindungsenergien [Hartree] (HF/6-311 + G(d,p)) derselben Bindungen in **3a-c** und **3a-Li-3c-Li**.

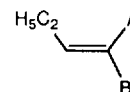
3a-Li und **3b-Li** wird zudem das $\sigma^*_{\text{C(N)-O}}$ -Orbital abgesenkt. Eine ähnliche Absenkung des $\sigma^*_{\text{O-O}}$ -Orbitals tritt beim Übergang von **3c** zu **3c-Li** zwar nicht auf, doch ist die absolute Energie des $\sigma^*_{\text{O-O}}$ -Orbitals in **3c-Li** (0.420 Hartree) im Vergleich zu der des $\sigma^*_{\text{C-O}}$ -Orbitals in **3a-Li** (0.503 Hartree) und der des $\sigma^*_{\text{N-O}}$ -Orbitals in **3b-Li** (0.455 Hartree) niedriger, wodurch eine Wechselwirkung mit dem Nucleophil $\text{R}'\text{M}'$ vergleichsweise günstig wird. Metallierte Hydroperoxide $\text{O}(\text{M})\text{OR}$ sollten somit Oxenoxide sein. Zudem weist die deutlich höhere Bildungstendenz eines gemischten Komplexes aus **3c-Li** und Methylithium ($\text{3c-Li} \cdot \text{LiCH}_3$: $-55.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MP2/6-31G(d)) im Vergleich zu der des nicht lithiierten **3c** mit CH_3Li ($\text{3c} \cdot \text{LiCH}_3$: $-21.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) darauf hin, daß die Reaktion von metallorganischen Verbindungen $\text{R}'\text{M}'$ mit **3c-Li** gegenüber der mit **3c**, das als Modell für nicht oxenoxide Peroxide des Typs ROOR dient, energetisch begünstigt ist^[8, 9].

Eine Literaturrecherche^[10] und eigene Untersuchungen decken sich mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen. Daß metallorganische Verbindungen $\text{R}'\text{M}'$ mit metallierten Hydroperoxiden $\text{O}(\text{M})\text{OR}$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl etc.}$) reagieren könnten, vermutete man erstmals bei Studien zur Autoxidation von Grignard-Verbindungen $\text{R}'\text{MgHal}$ mit O_2 ^[10d, 11-13]. Die in zwei Schritten (1. $\text{R}'\text{MgHal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}(\text{MgHal})\text{OR}'$; 2. $\text{O}(\text{MgHal})\text{OR}' + \text{R}'\text{MgHal} \rightarrow 2\text{R}'\text{OMgHal}$) verlaufende Reaktion führt häufig in hohen Ausbeuten ($>80\%$) zu $\text{R}'\text{OMgHal}$, wobei R' eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Vinyl-, Aryl- oder Alkynylgruppe sein kann^[10d].

Über die erste Umsetzung eines lithiierten Hydroperoxids (lithiiertes Tetralinhydroperoxid) mit einer lithiumorganischen Verbindung (Phenyllithium) wurde 1939 berichtet^[14]. Dabei entstand Phenol in 96% Ausbeute. Von besonderer Bedeutung ist der Befund, daß die Oxidationen der isomeren Cyclopropyl-Li-Verbindungen **4a, b-Li**^[15] und der Vinyl-Li-Verbindungen **5a, b-Li**^[16] mit Lithio-*tert*-butylhydroperoxid zu den entsprechenden Alkoholaten bzw. Enolaten unter Retention der Konfi-



4a-Li: A = H, B = Li^[15]
4b-Li: A = Li, B = H

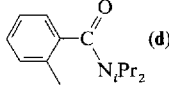


5a-Li: A = Ph, B = Li^[16]
5b-Li: A = Li, B = Ph

guration verlaufen, was die intermediäre Bildung von Radikalen zumindest in diesen Fällen unwahrscheinlich macht^[17].

Eigene Versuche bestätigten die leichte Oxidierbarkeit der lithiumorganischen Verbindungen **6a-e** mit lithiertem Cumolhydroperoxid ($\text{O}(\text{Li})\text{OCMe}_2\text{Ph}$). Die entsprechenden Alkohole $\text{R}'\text{OH}$ wurden nach Hydrolyse^[18] in hohen Ausbeuten erhalten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeuten [%] bei der Oxidation von $\text{R}'\text{Li}(\text{MgBr})$ -Verbindungen **6**, Cyanocupraten **7** und komplexen Cyanocupraten **8** mit $\text{O}(\text{Li})\text{OCMe}_2\text{Ph}$ zu Alkoholen $\text{R}'\text{OH}$.

$\text{R}'\text{Li}(\text{MgBr})$ 6	Ausbeute an $\text{R}'\text{OH}$ mit		R'
	$\text{R}'\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}$ 7	$\text{R}'_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ 8	
85	84	82	<i>n</i> Bu (a)
81	89	90	<i>t</i> Bu (b)
85	83	78	Ph (c)
70 [3]	77	86	 (d)
85 (72 [a, b])	56 [c]	67 [d]	PhCH ₂ (e)
95 [a]	-	-	<i>n</i> -Octyl (f)

[a] Grignard-Verbindung $\text{R}'\text{MgBr}$. [b] 5% Dibenzyl. [c] 19% Dibenzyl. [d] 14% Dibenzyl.

Auch die Grignard-Verbindung **6f** wurde durch $\text{O}(\text{Li})\text{OCMe}_2\text{Ph}$ zum Alkohol oxidiert. Besonderes Interesse verdient die Oxidation der den Lithiumverbindungen **6** entsprechenden Cyanocuprate $\text{R}'\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}$ **7** und der komplexen („higher order“) Cyanocuprate $\text{R}'_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ **8**, für die es bislang keine Methode zur Umwandlung in Alkohole $\text{R}'\text{OH}$ gab^[19]. Bei den Benzylverbindungen **6e-8e** verläuft die Umsetzung mit $\text{O}(\text{Li})\text{OCMe}_2\text{Ph}$ (auch) unter Elektronentransfer zu Benzylradikalen, wie die Bildung von Dibenzyl beweist^[20, 21].

Fazit: Quantenchemische Rechnungen zeigen, daß metallierte (lithiierte) Hydroperoxide $\text{O}(\text{M})\text{OR}$ oxenoiden Charakter haben und somit als Analoga von Carbenoiden und Nitrenoiden zu betrachten sind. Dem entspricht ihre ausgeprägte Elektrophilie, und Nucleophile wie metallorganische Verbindungen $\text{R}'\text{M}'$ werden durch $\text{O}(\text{M})\text{OR}$ unter milden Bedingungen in „Alkohole“ $\text{R}'\text{OH}$ umgewandelt. Die Umwandlung von Cyanocupraten $\text{R}'\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}$ und komplexen Cyanocupraten $\text{R}'_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ ist ein neues Beispiel für diese Reaktion.

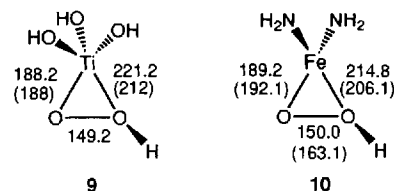
Eingegangen am 1. Dezember 1993,
veränderte Fassung am 11. Februar 1994 [Z 6529]

[1] a) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1873-1885; b) G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmel, W. Koch, *ibid.* **1992**, 125, 2265-2273; c) die Situation bei Li/OR-Carbenoiden entspricht genau der bei Li/Hal-Carbenoiden: G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1081-1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1032-1033.

[2] a) Kristallstruktur des Nitrenoids [(*N*-Lithio-*N*-mesitylsulfonyloxy-*tert*-butylcarbamoyl)₂ · (thf)₃]: G. Boche, C. Boie, F. Bosold, K. Harms, M. Marsch, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 90-91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 115-117; b) J. P. Genet, S. Mallart, C. Greck, E. Piveteau, *Tetrahedron Lett.* **1991**,

- 32, 2359–2362; c) N. I. Schverdina, Z. Kotscheschkov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1938**, 8, 1825; d) P. Beak, A. Basha, B. Kokko, D. Loo, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6016–6023; e) Übersichtsartikel: E. Erdik, M. Ay, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1947–1980.
- [3] M. Julia, V. P. Saint-Jalmes, J.-N. Verpeaux, *Synlett* **1993**, 233–234. Wir danken Herrn Professor D. Uguen, Universität Strassburg für den Hinweis auf diese Literaturstelle nach einem Vortrag über Oxenoide in Strassburg am 7. Oktober 1993. Am 29. Juli 1993 haben wir in einem Vortrag an der Technischen Universität München erstmals über Oxenoide berichtet.
- [4] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899–926.
- [5] Frühere Berechnungen von **3a** und **3a-Li**: a) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6467–6475; zit. Lit.; b) F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, A. Mangini, *ibid.* **1986**, 108, 8171–8175; c) siehe auch Lit. [1 b].
- [6] Die deutlich erhöhte Elektrophilie eines MgCl/Cl -Carbenoids gegenüber der des entsprechenden Alkylchlorids zeigt sich in der Reaktion von 1-Chlorpentylmagnesiumchlorid mit $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{CH}(\text{Li})\text{SO}_2\text{Ph}$, die bereits bei -70 bis -20°C zu elektrophiler Substitution führt, während im Falle von 1-Chlorpentan selbst nach 2 h bei 20°C eine Substitution nicht zu beobachten ist: C. De Lima, M. Julia, J.-N. Verpeaux, *Synlett* **1992**, 133–134.
- [7] Frühere Berechnungen von **3b** und **3b-Li**: a) G. Boche, H.-U. Wagner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1591–1592; b) D. R. Armstrong, R. Snaith, G. T. Walker, *ibid.* **1985**, 789–791; c) M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 859–864.
- [8] Analoge Komplexe wurden für die Reaktion von Methylolithium mit Nitrenoxiden berechnet [7].
- [9] Die in den Rechnungen bei **3a-c-Li** gefundene Verbrückung von $\text{C}(\text{N},\text{O})\text{-OH}$ durch Li^+ (allgemein: M^+) weist zudem auf einen durch Li^+ (M^+) erleichterten Austritt von OH bei der Substitution hin. Bei Carbenoiden wurde eine solche Unterstützung durch Li^+ „metal assisted ionization“ genannt: a) M. Duraisamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5035–5037; b) siehe auch G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 15–27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 41–52.
- [10] a) G. Sosnovsky, J. H. Brown, *Chem. Rev.* **1966**, 66, 529–566; b) M. Maher-Detweiler, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1952–, Bd. E 13, **1988**, Teil 1, S. 176–213; c) U. Schöllkopf, *ibid.* Bd. 13/1, **1970**, S. 170–253; d) K. Nützel, *ibid.*, Bd. 13/2a, **1973**, S. 234–251; e) K.-F. Wedemeyer, *ibid.*, Bd. 6/1c, **1976**, Teil 1, S. 141–146; f) K. Geibel, H. Hofmann, H. Kropf, J. Thiem, *ibid.*, Bd. 6/1a, **1979**, Teil 1, S. 217–224; g) K. Nützel, *ibid.*, Bd. 13/2a, **1973**, S. 700–706; h) K. Nützel, *ibid.*, Bd. 13/2a, **1973**, S. 908–915.
- [11] a) C. W. Porter, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 2650–2654; b) H. Wuyts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1927**, 36, 222; c) H. Wuyts, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1909**, 148, 930.
- [12] Erster Einsatz eines „fremden“ Peroxids $\text{O}(\text{MgHal})\text{OR}$ zur Oxidation von R^*MgHal : S. O. Lawesson, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4230–4233.
- [13] Über die allererste Umsetzung einer metallorganischen Verbindung (ZnMe_2) mit O_2 , die in Marburg durchgeführt wurde, berichtete E. Frankland, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1853**, 85, 329–373; siehe auch V. Meyer, R. Demuth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 394–398; sowie Lit. [10 g].
- [14] E. Müller, T. Töpel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, 72, 273–290.
- [15] P. Warner, S.-L. Lu, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1459–1461.
- [16] E. J. Panek, L. R. Kaiser, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3708–3713.
- [17] Weitere Beispiele für Reaktionen von R^*Li mit $\text{O}(\text{Li})\text{OR}$: a) Li-Acetylide siehe Lit. [3] (über Oxidationen von $\text{R-C}\equiv\text{C-MgBr}$ berichteten V. Grignard, L. Lepayre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1928**, 43, 141–142, 930–931; siehe auch C. Walling, S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6032–6038); b) Aryl-Li: M. Nilsson, T. Norin, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 1157–1159; c) M. S. Kemp, R. S. Burden, R. S. T. Loeffler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1983**, 2267–2272; d) Vinyl-Li: H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2875–2812; e) Zusammenfassungen: Lit. [10 c, e, f]; f) Oxidationsmittel $\text{O}(\text{R}(\text{O})_2\text{B})\text{OR}^*\text{Bu}$: R. W. Hoffmann, K. Ditrich, *Synthesis* **1983**, 107–109.
- [18] Umsetzung von R^*Li **6** mit $\text{O}(\text{Li})\text{OCMe}_2\text{Ph}$: Zu einer Lösung von 304 mg (2.00 mmol) Cumolhydroperoxid in Diethylether wurden bei -78° 1.25 mL (2.00 mmol) einer 1.6 M $n\text{BuLi}$ -Lösung in n -Hexan getropft, 30 min gerührt, und dann das entsprechende R^*Li **6** in 2 mL Diethylether zugetropft. In ca. 12 h ließ man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurde mit 2 N HCl hydrolysiert, mit Diethylether ausgeschüttelt und destillativ oder chromatographisch aufgearbeitet. Identifiziert wurden die Alkohole R^*OH mit GC, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie MS. Umsetzung der Cuprate **7** und **8**: Die Li-Verbindungen R^*Li **6** wurden in 5 mL THF bei -78°C mit CuCN (1 Moläquiv. für **7**, 0.5 Moläquiv. für **8**) versetzt. Beim Erwärmen unter Rühren auf -30°C entstand eine klare Lösung. Nach erneutem Kühlen auf -78°C wurde die Lösung des lithiierten Cumolhydroperoxids in 5 mL THF mit einer Umdrucknadel zugegeben. Aufgearbeitet und identifiziert wurden die Alkohole R^*OH wie zuvor beschrieben.
- [19] In einer jüngst erschienenen Arbeit wurde über die Herstellung unsymmetrischer Biaryle durch Oxidation entsprechender komplexer Cyanocuprate mit O_2 berichtet: B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, F. Kayser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9276–9282, zit. Lit.

- [20] Bei der Oxidation von R^*M^* ($\text{M}^* = \text{MgHal}, \text{Li}$) mit Dialkylperoxiden ROOR , die zu R^*OR führt, werden stets Radikale R^* gebildet. Außerdem geht diese Reaktion nur bei sterisch anspruchslosen Resten R, siehe a) G. A. Baramki, H. S. Chang, J. T. Edward, *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 441–444; b) W. A. Nugent, F. Bertini, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4945–4954; c) siehe auch Lit. [10] und [17 d]. Oxidationen von R^*M^* mit $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ wurden von P. Dembech, A. Guerrini, A. Ricci, G. Seconi, M. Taddei, *Tetrahedron* **1990**, 46, 2999–3006, zit. Lit., durchgeführt, wobei R^*OSiMe_3 , aber auch R^*SiMe_3 entsteht.
- [21] Für die bei der Sharpless-Oxidation [22] wichtige Verbindung $(\text{RO})_3\text{TiOOBu}$ haben wir (MP2/O,H: 6-31G(d); Ti (62111111/511111/311) [23]) sowie R. D. Bach und H. B. Schlegel et al. [24] Modellrechnungen mit $(\text{HO})_3\text{TiOOH}$ 9 durchgeführt (Bindungslängen aus Lit. [24] in Klammern). In der wie bei $\text{O}(\text{Li})\text{OH}$ **3c-Li** verbrückten Struktur von **9** ist die O-O-Bindung gegenüber HOOH (O–O 147.0 pm (MP2/6-31G(d)) um 2.2 pm verlängert. **9** könnte somit ebenso eine erhöhte Elektrophilie aufgrund des oxenoiden Charakters aufweisen wie **3c-Li** und wie sie für das Fe^{III} -Hydroperoxid-Modell **10** (MP2/WH;



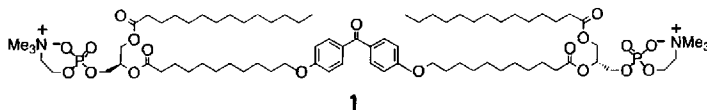
eingeklammerte Werte: CASSCF(7,7)/3-21G) bei der Reaktion mit NH_3 berechnet wurde [24].

- [22] M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 113–126, zit. Lit.
- [23] a) H. J. H. Wachtters, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 1033–1036; zusätzlicher Orbital-exponent $d = 0.072$; b) P. J. Hay, *ibid.* **1977**, 66, 4377–4384.
- [24] R. D. Bach, M.-D. Su, J. L. Andrés, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8763–8769.

Selektivitätserhöhung einer einfachen photosensitiven Sonde in Gegenwart großer Mengen Cholesterin**

Siw Bodil Fredriksen, Valérie Dollé, Masakuni Yamamoto, Yoichi Nakatani*, Maurice Goeldner und Guy Ourisson

Wir beschrieben kürzlich eine photoaktivierbare Phospholipid-Transmembransonde **1**^[1,2]. Diese hatte gegenüber den früher von Khorana et al.^[3] und Breslow et al.^[4] beschriebenen einfacheren Membransonden den deutlichen Vorteil, viel regio-



spezifischer zu sein und bevorzugt die terminalen Kohlenstoffatome der benachbarten Phospholipide anzugreifen. Bei einem Anteil von 33 Mol-% Cholesterin, was einer nahezu physiologischen Konzentration entspricht, war diese Selektivität beson-

[*] Prof. Y. Nakatani, S. B. Fredriksen, V. Dollé, M. Yamamoto, Prof. M. Goeldner, Prof. G. Ourisson
Laboratoire de Chimie Organique des Substances Naturelles, associé au CNRS, Université Louis Pasteur
5 rue Blaise Pascal, F-67084 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88/60 76 20

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (Action Incitative de l'Interface Chimie-Biologie-1991) und von der Japan Research Development Corporation („Supermolecules“ Project; Fukuoka, Kyoto, Strasbourg) gefördert.