

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß zwei reine, optisch aktive Phospholipidhydroperoxide **5** und **9** synthetisiert wurden. Die Hydroperoxy- und Aminogruppen wurden zunächst durch Acetalisierung bzw. Tritylierung geschützt, später gleichzeitig entschützt und anschließend Phospholipase-D-katalysiert transphosphatidiert. Die Toxizität beider Hydroperoxide gegenüber menschlichen Endothelzellen werden zur Zeit untersucht. Die vorliegenden chemischen und enzymatischen Reaktionen könnten auch bei anderen biologisch bedeutsamen Phospholipidhydroperoxiden bekannter chemischer Struktur Anwendung finden.

Eingegangen am 14. April 1992 [Z 5304]

- [1] *Lipid Peroxides in Biology and Medicine* (Hrsg.: K. Yagi), Academic Press, New York, 1982.
 [2] N. Baba, K. Yoneda, S. Tahara, J. Iwasa, T. Kaneko, M. Matsuo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1281–1282.
 [3] H. Eible, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, *75*, 4074–4077.
 [4] Spektroskopische Daten: **5**, $[\alpha]_D^{25} = +2.01$ ($c = 1.19$ in MeOH/CHCl₃, 1:1 v/v); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (m, 6H; 2 ω -Me), 1.24 (m, 44H; 22 CH₂), 1.58 (m, 4H; OCOCH₂CH₂ in jeder Kette), 2.18 (m, 2H; C₈-H), 2.28 (m, 4H; OCOCH₂ in jeder Kette), 3.13 (m, 2H; CH₂NH₃), 3.94 (m, 2H; -OCH₂-CH-CH₂O-), 4.07 (m, 2H; OCH₂CH₂NH₃), 4.14 (m, 1H; 1H von -OCH₂-CH-CH₂O-), 4.36 (m, 2H; 1H von -OCH₂-CH-CH₂O-, C₁₃-H), 5.21 (m, 1H; CHOCO), 5.46 (m, 1H; C₉-H), 5.72 (m, 1H; C₁₂-H), 6.00 (dd, ³J (H,H) = 10.7 Hz, 1H; C₁₀-H), 6.53 (m, ³J (H,H) = 10.7 Hz, 1H; C₁₁-H), FAB-MS: m/z 775 (MH⁺). **9**, $[\alpha]_D^{25} = +3.76$ ($c = 1.07$ in MeOH/CHCl₃, 1:1 v/v); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (m, 6H; 2 ω -Me), 1.28 (m, 44H; 22 CH₂), 1.57 (m, 4H; OCOCH₂CH₂ in jeder Kette), 2.17 (m, 2H; C₈-H), 2.28 (m, 4H; OCOCH₂ in jeder Kette), 3.62 (m, 2H; PO-CH₂-CHOH-CH₂), 3.90 (m, 5H; 2 CH₂OP, CHOH), 4.15 (m, 1H; 1H -OCH₂-CH-CH₂O-), 4.35 (m, 2H; ein H von -OCH₂-CH-CH₂O-, C₁₃-H), 5.22 (br, 1H; CHOCO), 5.46 (m, 1H; C₉-H), 5.58 (m, 1H; C₁₂-H), 6.00 (m, 1H; C₁₀-H), 6.54 (m, 1H; C₁₁-H), FAB-MS: m/z 805 (M - H)⁺.

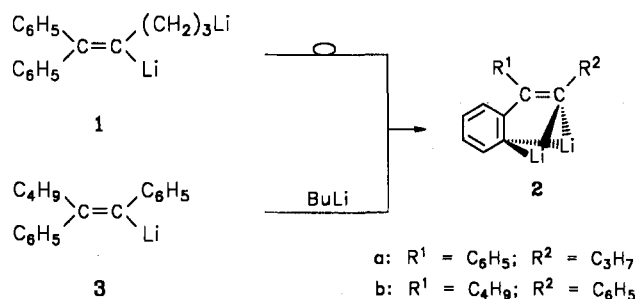
Steuerung der Reaktion von *n*-Butyllithium mit Benzo[*b*]tellurol durch das Lösungsmittel – wahlweise Metallierung oder Tellur-Lithium-Austausch zu einem interessanten Lithiostyryllithium**

Von Adalbert Maercker*, Heinrich Bodenstedt und Lambert Brandsma

Professor Ulrich Schöllkopf zum 65. Geburtstag gewidmet

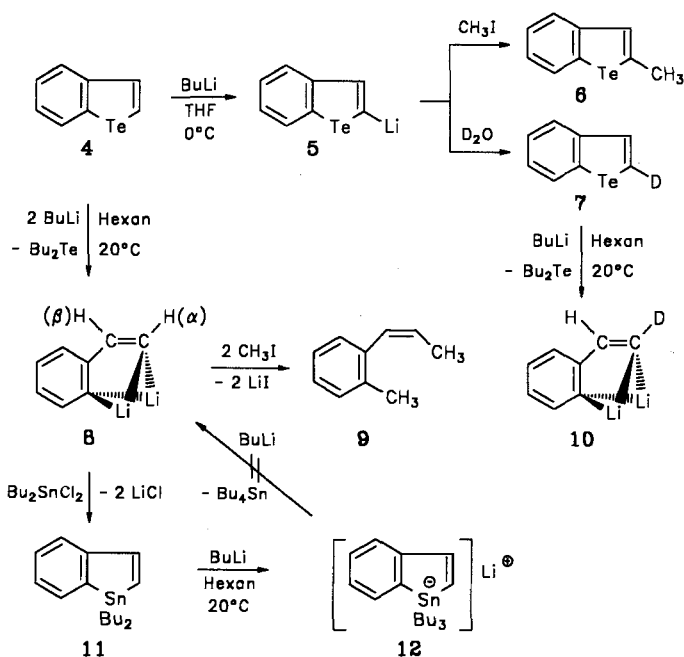
Bei der reduktiven Spaltung von Diphenylmethylenecyclobutan mit elementarem Lithium entsteht das 2,5-Dilithio-1,1-diphenyl-1-penten **1**, das sich unter 1,7-Protonenverschiebung in die stabile Dilithioverbindung **2a** umlagert^[1]. Nach 2D-NMR-Untersuchungen^[2] liegt **2a** doppelt Lithium-überbrückt vor, ähnlich wie das metallierte Additionsprodukt von *n*-Butyllithium an Diphenylacetylen (Tolan) **2b**^[3].

Es war nun von Interesse, den Grundkörper beider Verbindungen **2** mit R¹ = R² = H herzustellen, d.h. das (*Z*)-2-



Lithiostyryllithium **8**. Als Ausgangsverbindung bot sich das leicht zugängliche Benzo[*b*]tellurol **4**^[4] an, das durch Tellur-Lithium-Austausch stereospezifisch in **8** übergehen sollte.

Behandelte man jedoch Benzo[*b*]tellurol **4** unter den üblichen Bedingungen des Tellur-Lithium-Austauschs^[5] mit *n*-BuLi in THF, so konnte bei –78 °C keine Reaktion festgestellt werden, während bei 0 °C – wie auch schon in Diethylether bei Raumtemperatur^[6] – ausschließlich α -Metallierung zu 2-Lithiobenzo[*b*]tellurol **5** zu beobachten war. Die Umsetzung von **5** mit Methyljodid lieferte **6**^[6] in 88 % Ausbeute, und bei der Deuterolyse erhielt man **7** mit einem Deuterierungsgrad von >98 % in α -Position.



Überraschenderweise verlief die Reaktion von *n*-BuLi mit **4** in Hexan als Lösungsmittel völlig andersartig. Rührte man die Komponenten unter Schutzgas bei Raumtemperatur, so bildete sich im Verlaufe von 5–10 Minuten ein feiner, hellbrauner Niederschlag, der sich als reine Dilithiumverbindung **8** erwies (94 % Ausbeute). Das in trockenem Zustand beige Pulver ist stark pyrophor und löst sich in Diethylether mit rotbrauner Farbe. Die Mutterlauge enthielt nach der Hydrolyse außer der theoretisch zu erwartenden Menge Dibutyltellur nur noch Spuren von Styrol.

Die Umsetzung einer Aufschlämmung von **8** in Hexan mit Methyljodid oder – besser – Dimethylsulfat lieferte reines **9**^[7], das identisch mit dem *cis*-Anteil eines als *cis-trans*-Gemisch hergestellten Vergleichspräparats ist. Das mit Di-*n*-butyldichlorstannan entstehende 1,1-Di-*n*-butyl-benzo[*b*]stannol **11** (82 % Ausbeute, Tabelle 1) ließ sich interessanterweise nicht durch Zinn-Lithium-Austausch in **8** zurückver-

[*] Prof. Dr. A. Maercker, Ing.-grad. H. Bodenstedt
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Adolf-Reichwein-Straße, W-5900 Siegen
 Prof. Dr. L. Brandsma
 Department of Preparative Organic Chemistry
 University of Utrecht, Padualaan 8
 NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

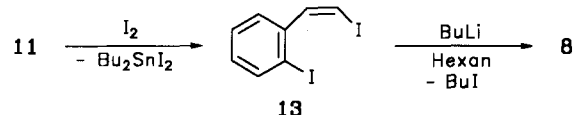
[**] Polyolithiumorganische Verbindungen, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 17. Mitteilung: A. Maercker, K.-D. Klein, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, C35–C38.

Tabelle 1. Wichtige physikalische Daten der Verbindungen 8 und 11–13.

<p>8: $^1\text{H-NMR}$: siehe Text; $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$): $\delta = 177.65$ (m, $^1J(^{13}\text{C}^6\text{Li}) = 8.8, 4.4$ Hz, $=\text{CHLi}$), 173.1 (m, $^1J(^{13}\text{C}^6\text{Li}) = 8.2, 4.1$ Hz, Ar-Li), 156.6, 156.2, 144.7, 128.8, 126.5, 124.0; $^6\text{Li-NMR}$ (58.9 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$, Standard 0.1 M LiBr in THF, extern): $\delta = 1.4, 0.9$ (1:1)</p> <p>11: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.57$ (d, $^3J = 10.5$ Hz), 7.53 (d, $^3J = 7.9$ Hz), 7.29–7.14 (m), 6.73 (d, $^3J = 10.5$ Hz), 1.67–0.82 (m); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.0, 149.6, 139.7, 135.7, 133.1, 128.5, 127.1, 126.3, 29.2, 27.0, 13.6, 11.8$; $^{117}\text{Sn-NMR}$ (142 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$, Standard 0.2 M $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ in Et_2O, extern): $\delta = -6.4$; MS (70 eV): m/z 335 (M^+, 0.2%), 279 (73), 223 (73), 221 (63), 120 (66), 41 (65), 29 (100); Kp = $84-88^\circ\text{C}/0.002$ Torr; Korrekte Elementaranalyse</p> <p>12: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$): $\delta = 6.75$ (d, $^3J = 6.9$ Hz), 6.65 (t, $^3J = 7.7$ Hz), 6.39 (d, $^3J = 7.7$ Hz), 5.87 (t, $^3J = 6.9$ Hz), 5.20 (d, $^3J = 10.6$ Hz), 3.45 (d, $^3J = 10.6$ Hz), 1.54 (m), 1.36 (m), 1.12 (t, $^3J = 8.4$ Hz), 0.87 (t, $^3J = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$): $\delta = 152.6, 138.1, 129.5, 127.7, 113.9, 112.0, 97.5, 30.6, 28.5, 14.4, 10.3$; $^{117}\text{Sn-NMR}$ (142 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$, Standard 0.2 M $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ in Et_2O, extern): $\delta = -44.0$</p> <p>13: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.86$ (d, $^3J = 7.9$ Hz), 7.53 (d, $^3J = 7.6$ Hz), 7.37 (t, $^3J = 7.6$ Hz), 7.21 (d, $^3J = 8.4$ Hz), 7.02 (t, $^3J = 7.9$ Hz), 6.70 (d, $^3J = 8.4$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.1, 141.3, 139.1, 129.8, 129.7, 127.9, 99.0, 84.2$; MS (70 eV): m/z 356 (M^+, 4%), 229 (96), 102 (100), 76 (20), 75 (24), 74 (16), 50 (20); Kp = $65-75^\circ\text{C}/0.001$ Torr (Zers.); Korrekte Elementaranalyse</p>
--

wandeln. Die Reaktion blieb vielmehr in Hexan bei dem tiefviolettten at-Komplex **12** (Tabelle 1) stehen. Stannate vom Typ **12** werden als Zwischenstufen des Zinn-Lithium-Austausches diskutiert^[8] und konnten auch schon in anderen speziellen Fällen nachgewiesen werden^[9].

Die Umwandlung von **11** in **8** gelingt dagegen über die Diiodverbindung **13** (Tabelle 1), die einen doppelten Iod-Lithium-Austausch eingeht. Dagegen liefert die Wittig-Reaktion von Brommethylentriphenylphosphoran^[10] mit *o*-Brombenzaldehyd ein *cis-trans*-Gemisch der entsprechenden Dibromverbindung, das im Gegensatz zu **13** beim Halogen-Metall-Austausch nicht zu einem sterisch einheitlichen Produkt führt.



Für die Herstellung von **8** gibt es daher zum Tellur-Lithium-Austausch **4** → **8** noch keine brauchbare Alternative. Bemerkenswert ist, daß diese Reaktion in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel gelang; darüber hinaus handelt es sich bei **8** um die erste dilithiumorganische Verbindung mit zwei verschiedenartigen anionischen Zentren, die durch einen Tellur-Lithium-Austausch zugänglich gemacht wurde.

Die Struktur und Stereochemie von Lithiostyryllithium **8** ergibt sich auch aus den NMR-Spektren^[11]. Besonders charakteristisch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Diethylether}$) ist das Dublett des zum Lithiumatom β -ständigen Vinylprotons bei $\delta = 8.50$ ($^3J = 17.0$ Hz), das in der α -deutierten Verbindung **10** erwartungsgemäß ein Singulett^[12] liefert, und das Dublett des zum Lithiumatom *ortho*-ständigen Arylprotons bei $\delta = 7.96$ ($^3J = 6.7$ Hz). Das Dublett des in bezug auf das Lithiumatom α -ständigen Vinylprotons ($\delta = 7.17$) liegt teilweise unter den Signalen der restlichen Arenprotonen ($\delta = 6.8-7.1$), so daß nur der Peak bei tieferem Feld ($\delta = 7.25$) zu sehen ist. Selbstverständlich wird bei **10** in diesem Bereich kein Signal detektiert. Die ^{13}C - und ^6Li -NMR-Spektren (Tabelle 1) sind mit einer dimeren Struktur von **8** in Einklang, wie sie unter bestimmten Bedingungen auch schon für die Verbindungen **2**^[2,3] beobachtet worden war. Neuartig und unerwartet ist jedoch der Be-

fund^[11], daß diese Informationen bereits den bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren zu entnehmen sind, während bei **2** zur Auflösung der ^{13}C , ^6Li -Kopplung Kühlung auf -70°C erforderlich war.

Arbeitsvorschrift

Zu 6.9 g (30 mmol) **4**[4] gibt man unter Argon bei Raumtemperatur 50 mL (80 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (Metallgesellschaft, Frankfurt am Main). Es bildet sich eine schwach gelbe, klare Lösung, die sich nach 5–10 min durch ausfallendes **8** trübt und hellbraun wird. Nach 3 h Rühren (Magnetrührer) wird vom gebildeten Niederschlag abdekantiert, dieser dreimal mit je 50 mL wasserfreiem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.3 g (94%) **8** als feines, beigefarbenes Pulver, das sich bei Luftkontakt sofort entzündet.

Eingegangen am 21. Mai 1992 [Z 5341]

CAS-Registry-Nummern:

4, 272-35-5; **6**, 50519-02-3; **7**, 143077-01-4; **8**, 143077-02-5; **10**, 143077-03-6; **11**, 143077-04-7; **12**, 143077-06-9; **13**, 143077-05-8; BuLi, 109-72-8.

- [1] A. Maercker, K.-D. Klein, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401, C1–C4.
- [2] a) O. Eppers, H. Günther, K.-D. Klein, A. Maercker, *Magn. Res. Chem.* **1991**, 29, 1065–1067; b) H. Günther, O. Eppers, K.-D. Klein, A. Maercker, unveröffentlicht.
- [3] W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6033–6046.
- [4] L. Brandsma, H. Hommes, H. D. Verkruisse, R. L. P. de Jong, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, 104, 226–230.
- [5] a) D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 574–584; b) D. Seebach, A. K. Beck, *ibid.* **1975**, 108, 314–321; c) E. Luppold, E. Müller, W. Winter, *Z. Naturforsch. B.* **1976**, 31, 1654–1657; d) M. J. M. Schoufs, Dissertation, Universität Utrecht, **1978**; e) T. Kauffmann, H. Ahlers, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1001–1008; Übersicht: T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 401–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 410–429; f) T. Hiiri, N. Kambe, A. Ogawa, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, *ibid.* **1987**, 99, 1221–1222 bzw. **1987**, 26, 1187–1188; g) S. M. Barros, J. V. Comasseto, J. Berriel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7353–7356; h) Übersicht: N. Petragnani, J. V. Comasseto, *Synthesis* **1991**, 793–817, 897–919.
- [6] J.-L. Piette, J.-M. Talbot, J.-C. Genard, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2468–2471.
- [7] R. Wehrli, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 2053.
- [8] H. J. Reich, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2102–2103; *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 1021–1026.
- [9] A. J. Ashe III, L. L. Lohr, S. M. Al-Tawe, *Organometallics* **1991**, 10, 2424–2431.
- [10] G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory, W. Drischel, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 689–697.
- [11] Gründliche 2D-NMR-Untersuchungen sind im Gange: H. Günther, H.-E. Mons, H. Bodenstedt, A. Maercker, L. Brandsma, unveröffentlicht.
- [12] Theoretisch ist dies ein 1:1:1-Triplett mit $^3J(^1\text{H}, ^2\text{H}) = 2.6$ Hz, das jedoch nicht aufgelöst wird.

Tetrakis(η^1 -phosphabenzol)nickel**

Von Christoph Elschenbroich*, Mathias Nowotny, Andreas Behrendt, Werner Massa und Sigrid Wocadlo

Komplexe mit Ni in der Oxidationsstufe Null müssen durch starke σ -Donor/ π -Acceptorliganden wie CO, RNC, PF_3 oder $\text{P}(\text{OR})_3$ stabilisiert werden^[2]. Die Stabilität von Ni-Komplexen schwächerer Liganden wie Alkenen, Organophosphanen und Pyridinen wird entscheidend vom Chelat-effekt geprägt. So sind homoleptische Neutralkomplexe von

[*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dipl.-Chem. M. Nowotny, Dipl.-Chem. A. Behrendt, Prof. Dr. W. Massa, S. Wocadlo
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Metallkomplexe von Heteroarenen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO Scientific Affairs Division gefördert. – 3. Mitteilung: [1].