

verwendet wurde. Somit ist die chrominduzierte Carbenanellierung über den Chelat-Carbenkomplex in eine formale Totalsynthese von 11-Desoxydaunomycinon **9** integriert; der Syntheseweg ist insgesamt beträchtlich kürzer als die bisher gebräuchlichen Routen.

Arbeitsvorschriften

5a, b: Zu einer Lösung von 5 mmol (1.57 g) **3** [7] in 50 mL *tert*-Butylmethylether werden 7.5 mmol (1.46 g bzw. 1.13 g) des Alkins **4a** bzw. **4b** [13] getropft. 1 h Rühren bei 40°C ergibt eine orangefarbene Suspension. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man durch Umfällen mit CH₂Cl₂/Pentan ein orangefarbenes Kristallpulver. Ausbeuten: 2.02 g **5a** (79%) bzw. 1.86 g **5b** (80%). – **5a:** IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1952, 1864$. – ¹H-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 7.3\text{--}7.9$ m, 6.6–7.2 m (3 H, H₆–H₈); 4.07 (s, 1 H, H₃); 3.97 (s, 3 H, 4-OCH₃); 3.82 (s, 3 H, 5-OCH₃); 3.88 (s, 4 H, OCH₃); 3.37 (m, 2 H, CH₂); 1.4–2.9 (m, 7 H, H(Cyclohexyl)). – **5b:** IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1947, 1866$. – ¹H-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 7.79$ (d, 1 H, H₈); 7.35 (m, 1 H, H₇); 6.91 (m, 1 H, H₆); 3.89 (s, 3 H, 4-OCH₃); 3.83 (s, 3 H, 5-OCH₃); 3.37 (m, 2 H, CH₂); 2.1–2.9 (m, 7 H, H(Cyclohexyl)).

6: Eine Lösung von 2 mmol (1.01 g) **5a** in 100 mL CH₂Cl₂ wird in einem Stahlautoklaven mit Glaseinsatz auf 70°C erwärmt. Nun preßt man CO auf (75 bar) und rührt 72 h. Nach Abkühlen und vorsichtigem Entspannen wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in wenig Ether gelöst. Das entstandene Cr(CO)₆ wird bei –50°C abfiltriert; aus der Lösung erhält man durch Umfällen mit CH₂Cl₂/Pentan ein gelbes Kristallpulver. Ausbeute: 0.72 g (96%). – ¹H-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 7.74$ (d, 1 H, H₈); 7.33 (m, 1 H, H₇); 6.91 (m, 1 H, H₆); 6.63 (s, 1 H, H₃); 3.95 (s, 3 H, 4-OCH₃); 3.88 (s, 4 H, OCH₃); 3.81 (s, 3 H, 5-OCH₃); 3.37 (m, 2 H, CH₂); 2.1–2.9 (m, 7 H, H(Cyclohexyl)). – MS: m/z 372 (M^+).

8: 0.65 mmol (0.24 g) **6** werden mit 0.05 M Diazomethan-Lösung, die im Überschuß vorliegt, methyliert. Anschließend wird das Reaktionsprodukt in THF bei –10°C zu einer aus je 0.65 mmol Kalium-*tert*-butylalkoholat und Isocyanmethyl(*p*-tolyl)sulfon bereiteten THF-Lösung getropft, 10 min gerührt und mit 0.4 g Eisessig versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels nimmt man in Wasser auf und extrahiert mit CH₂Cl₂. Das Rohprodukt wird mit 2 N HCl verseift. Extraktion mit CH₂Cl₂ bei pH 1 liefert ein gelbes Pulver, das bei 0°C vorsichtig mit 7.5 mL TFA/TFAA (1/2) versetzt wird. Die rote Lösung wird mit NaHCO₃ und Wasser aufgearbeitet; nach Extraktion mit Chloroform erhält man ein orangefarbenes Pulver, das durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂/THF (2/1) gereinigt wird und danach in seinen analytischen und spektroskopischen Daten mit den in [11] und [12] beschriebenen Produkten übereinstimmt. Ausbeute: 0.10 g (45%). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.72$ (d, 1 H, H₁); 7.43 (t, 1 H, H₂); 6.83 (d, 1 H, H₃); 3.98 (s, 3 H), 3.93 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H) (4-, 5-, 12-OCH₃); 3.6 (m, 2 H, CH₂); 2.0–2.9 (m, 8 H, CH₂, CH). – MS: m/z 354 (M^+).

Eingegangen am 6. Juli 1987 [Z 3237]

- [1] K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, K. Ackermann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 911.
- [2] Neuere Übersichten: a) F. Arcamone: *Doxorubicin Anticancer Antibiotics*, Academic Press, New York 1981; b) H. S. El Khadem (Hrsg.): *Anthracycline Antibiotics*, Academic Press, New York 1982; c) K. Krohn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 790.
- [3] Übersicht: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587.
- [4] W. D. Wulff, P. C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 434.
- [5] K. H. Dötz, M. Popall, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) C1.
- [6] K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* 41 (1985) 5797.
- [7] K. H. Dötz, W. Sturm, M. Popall, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 267.
- [8] Die Cr–O-Bindung ist in **3** mit 2.183(2) Å [7] deutlich länger als in [(CO)₂Cr(thf)] (2.123(3) Å) [9], das üblicherweise als Quelle für koordinativ ungesättigte Carbonylchrom-Fragmente herangezogen wird.
- [9] U. Schubert, P. Friedrich, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 175.
- [10] U. Schöllkopf, R. Schröder, *Angew. Chem.* 84 (1972) 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 311.
- [11] J. Yadav, P. Corey, C.-T. Hsu, K. Perlman, C. J. Sih, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 811.
- [12] A. V. Rama Rao, V. H. Deshpande, N. L. Reddy, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 775.
- [13] Die Alkine **4a** und **4b** wurden aus 1,4-Cyclohexandion-monoethylenacetal über das 4-Pyrolidino-3-cyclohexen-1-on-ethylenacetal [14] und Propargylbromid dargestellt.
- [14] P. Nedenskov, W. Taub, D. Ginsburg, *Acta Chem. Scand.* 7 (1958) 1405.

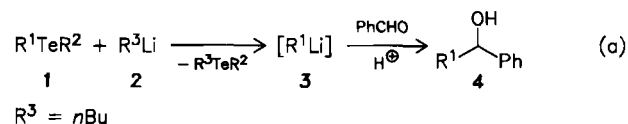
Lithium-Tellur-Austausch: ein neuer Zugang zu Organolithiumverbindungen**

Von Tomoki Hiroy, Nobuaki Kambe*, Akiya Ogawa, Noritaka Miyoshi, Shinji Murai und Noboru Sonoda*

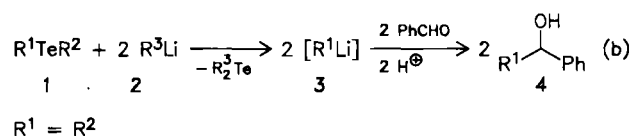
Um Kohlenstoffreste in organische Moleküle einzuführen, werden neben Grignard-Reagentien am häufigsten Organolithiumverbindungen^[1] verwendet. Die Entwicklung effizienter Synthesemethoden für diese Verbindungen ist somit von großer Bedeutung. Organolithiumverbindungen können meist direkt durch Wasserstoffabstraktion oder Lithium-Halogen-Austausch hergestellt werden; wenn diese Reaktionen versagen, wird der Metall-Metall-Austausch herangezogen.

Wir berichten hier über einen neuen Zugang zu Organolithiumverbindungen **3** aus organischen Telluriden **1** via Lithium-Tellur-Austausch. Alkyl-, Benzyl- und Allyllithium können sogar im Eintopfverfahren aus den Halogeniden ohne Isolierung der Telluride synthetisiert werden [siehe Reaktion (c)].

Die Diorganotelluride **1** reagieren mit Butyllithium bei –78°C in THF zu den stabileren Organolithiumverbindungen **3**, die anschließend mit Benzaldehyd zu den Alkoholen **4** abgefangen werden. Auf diesem Weg ließen sich Organolithiumverbindungen mehrerer Typen in guten Ausbeuten erhalten [Reaktion (a), siehe Tabelle 1]. (*Z*)-Phenyl(styryl)tellurid **1c** lieferte ausschließlich das (*Z*)-Olefin **4c**. Es sei erwähnt, daß Benzylloxymethylolithium **3e** und Trimethylsilylmethylolithium **3f** als alkoxymethylierende^[2] bzw. silylmethylierende^[3] Reagentien eine Rolle spielen.



Setzt man Tellurid **1** und Alkylolithium **2** im Verhältnis 1:2 um, so werden beide organische Gruppen des Tellurids in Carbanionen überführt. Man erhielt beispielsweise aus 1 mmol Dibutyltellurid **1h** und 2 mmol *sec*-Butyllithium 1.73 mmol des Addukts **4h** [Reaktion (b), siehe Tabelle 1]. Dieses Ergebnis legt nahe, daß die hier beschriebene Methode sich auch für die Erzeugung nichtstabilisierter Carbanionen eignet. Phenyllithium **3b** läßt sich analog sowohl mit *n*- als auch mit *tert*-Butyllithium gewinnen.



Da Alkylaryl- und Dialkyltelluride **1** durch Reaktion von Lithiumtellurolaten **6**^[4] mit Alkylhalogeniden **5** leicht zugänglich sind, versuchten wir als nächstes, die Organolithiumverbindungen **3** direkt aus den Halogeniden ohne Isolierung der Telluride **1** zu synthetisieren [Reaktion (c), siehe Tabelle 1]. Mit Benzyl-, Allyl- und Alkylhalogeniden

[*] Prof. Dr. N. Sonoda, Dr. N. Kambe, T. Hiroy, Dr. A. Ogawa, Dr. N. Miyoshi, Dr. S. Murai
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Suita, Osaka 565 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

als Edukten erhielten wir die Produkte **4a**, **4i** und **4j** in guten Ausbeuten. Methylvinylketon als Elektrophil anstelle von Benzaldehyd reagiert unter den gleichen Bedingungen mit Benzylolithium unter 1,2-Addition an die Carbonylgruppe zu 2-Methyl-1-phenyl-3-buten-2-ol (Ausbeute 44% bezogen auf **5a**).

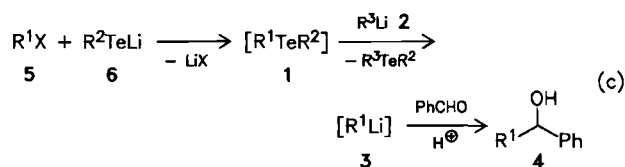


Tabelle 1. Lithium-Tellur-Austausch; Reaktionstypen (a)–(c). Bedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

Typ	R ¹	R ²	R ³	X	Reaktion	Ausb. [%]
(a)	PhCH ₂	nBu	nBu	—	1a → 4a	74
(a)	Ph	nPr	nBu	—	1b → 4b	77
(a)	PhCH=CH (Z)	Ph	nBu	—	1c → 4c	89
(a)	PhC≡C	Ph	nBu	—	1d → 4d	89
(a)	PhCH ₂ OCH ₂	nBu	nBu	—	1e → 4e	66
(a)	Me ₃ SiCH ₂	nBu	nBu	—	1f → 4f	89
(b)	Ph	Ph	nBu	—	1g → 4b	80
(b)	Ph	Ph	tBu	—	1g → 4b	72
(b)	nBu	nBu	sBu	—	1h → 4h	86
(c)	PhCH ₂	Ph	Ph	Br	5a → 4a	72
(c)	CH ₂ =CHCH ₂	Ph	Ph	Br	5i → 4i	96
(c)	nPr	sBu	sBu	I	5j → 4j	84

Die hier beschriebene Eintopfreaktion ist bequem durchführbar und ist speziell in den Fällen nützlich, in denen – wie bei der Herstellung von Benzyl- und Allyllithiumverbindungen – ein Lithium-Halogen-Austausch nicht direkt vorgenommen werden kann^[5]. Während mehrfach über den Lithium-Selen-Austausch berichtet worden ist^[6], waren Beispiele für den Lithium-Tellur-Austausch bisher rar^[7]. Wir untersuchen derzeit den Anwendungsbereich dieser Reaktion.

Arbeitsvorschriften

Herstellung der Telluride **1**, R¹+R²: **1a**, **e**, **f** aus Lithiumbutantellurolat **4** und Benzylbromid, Benzoyloxymethylchlorid bzw. Trimethylsilylmethyljodid in THF; **1b** aus Lithiumbenzotellurolat und Propyljodid in THF; **1c** aus Benzotellurolat **8** und Phenylacetylen; **1d** nach [9] aus Benzotellurenyljodid (PhTeI) **10** und Lithiumphenylacetylid.

Typischer Reaktionsablauf vom Diorganotellurid **1** ausgehend: Man versetzt eine Lösung von 272 mg (1 mmol) **1f** in 5 mL THF bei –78°C mit 0.63 mL (1 mmol) einer 1.6 M Lösung von Butyllithium **2**, R²=nBu, in Hexan, läßt 15 min rühren und injiziert dann 106 mg (1 mmol) Benzaldehyd in einer Portion. Nach Erwärmen auf 25°C innerhalb 1 h fügt man 30 mL Ether und 50 mL ca. 0.1 M HCl zu, extrahiert das Produkt dreimal mit je 50 mL Ether, trocknet die Extrakte mit MgSO₄ und zieht das Lösungsmittel ab. Anschließend radiale Schichtchromatographie (Kieselgel, Ether/Hexan) liefert 171 mg (0.89 mmol; 89%) **4f** und 238 mg (0.99 mmol) Dibutyltellurid.

Typischer Reaktionsablauf vom Halogenid **5** ausgehend: Zu einer Lösung von Lithiumbenzotellurolat **6**, R²=Ph **4** (in situ aus Tellur (2 mmol) und Phenyllithium (2 mmol, 1 mL 2.0 M Lösung in Cyclohexan/Ether) hergestellt) in 5 mL THF gibt man bei –78°C 342 mg (2 mmol) Benzylbromid **5a**, läßt auf 25°C erwärmen und rührt noch 30 min. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung zu Benzylphenyltellurid beendet; weitere Umsetzungen und Aufarbeitung wie bei **1f**.

Eingegangen am 10. Juli,
veränderte Fassung am 17. August 1987 [Z 2340]

[1] a) B. J. Wakefield: *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, New York 1974; b) E. Negishi: *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, Wiley, New York 1980.

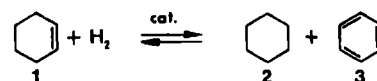
[2] Die Benzyloxymethylgruppe läßt sich durch Hydrierung leicht in die Hydroxymethylgruppe überführen. Beispiele für nucleophile alkoxy-methylierende Reagentien sind selten, siehe a) E. J. Corey, T. M. Eckrich,

- Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3163, 3165; b) T. Cohen, J. R. Matz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6900; c) N. Meyer, D. Seebach, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1290; d) P. Beak, B. G. McKinnie, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5213; e) D. Seebach, N. Meyer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 438; f) W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1481; g) W. C. Still, A. Mitra, *ibid.* 100 (1978) 1927.
- [3] a) C. Tessier-Youngs, O. T. Beachley, Jr., *Inorg. Synth.* 24 (1986) 95; b) S. Murai, I. Ryu, J. Iriguchi, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2440; c) D. E. Seitz, A. Zapata, *Synthesis* 1981, 557; d) W. Dumont, A. Krief, *Angew. Chem.* 88 (1976) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 161; e) J. W. Connolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 645.
- [4] a) L. Engman, M. P. Cava, *Synth. Commun.* 12 (1982) 163; b) J. L. Piette, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 79 (1970) 353, 367, 383; *Chem. Abstr.* 73 (1970) 66 199, 66 200, 66 201; c) N. Petragani, M. de Moura Campos, *Chem. Ber.* 96 (1963) 249.
- [5] Benzyl- und Allylhalogenide bilden beim Lithium-Halogen-Austausch gewöhnlich Kupplungsprodukte, siehe [1].
- [6] Neuere Arbeiten über den Lithium-Selen-Austausch: a) C. Paulmier in J. E. Baldwin (Hrsg.): *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon, New York 1986, S. 105, 260; b) M. Clarembeau, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1093; c) M. Clarembeau, A. Krief, *ibid.* 25 (1984) 3629; d) J. N. Denis, A. Krief, *ibid.* 23 (1982) 3411; e) A. Krief, *Tetrahedron* 36 (1980) 2531, zit. Lit.
- [7] a) T. Kauffmann, H. Ahlers, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1001; b) D. Seebach, A. K. Beck, *ibid.* 108 (1975) 314; c) D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *ibid.* 101 (1968) 574.
- [8] a) S. Uemura, S. Fukuzawa, S. R. Patil, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) 9; b) S. Uemura, S. Fukuzawa, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1181.
- [9] N. Petragani, L. Torres, K. J. Wynne, *J. Organomet. Chem.* 92 (1975) 185.
- [10] P. Schulz, G. Klar, *Z. Naturforsch. B30* (1975) 40.

Katalytische Dehydrierung von Cyclohexen an SiO₂-überschichteten Platin-Katalysatoren**

Von Jeffrey M. Cogen, Khosro Ezaz-Nikpay, Ronald H. Fleming, Scott M. Baumann und Wilhelm F. Maier*

Die heterogen katalysierte Umwandlung von Cyclohexen **1** in Benzol **3** findet als Modellreaktion für Dehydrierungen schon lange breite Aufmerksamkeit^[1]. Diese Reaktion läuft nur in Gegenwart von Wasserstoff ab und ist unter katalytischen Bedingungen nicht stöchiometrisch, wie vor allem durch die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung (Abb. 3) bei niedrigem Umsatz deutlich wird.



Die Reaktion wird nicht nur durch Edelmetalle, sondern auch durch Wasserstoff-, Spillover^[2] und über dichten Verkockungsschichten auf Platinkristallen katalysiert^[3,4]. An Tellur gebundene Wasserstoffatome wurden als aktive Zentren für die Cyclohexen-Dehydrierung an Te-NaX-Zeolithen vorgeschlagen^[5]. Die Reaktion findet auch an goldbedecktem Platin statt^[6], wobei die katalytische Aktivität durch Wasserstoff-Spillover zur Goldoberfläche^[7] verursacht werden könnte. Diese Befunde deuten darauf hin, daß eine Übergangsmetalloberfläche nicht nötig ist,

* Prof. Dr. W. F. Maier, J. M. Cogen, K. Ezaz-Nikpay
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. R. H. Fleming, Dr. S. M. Bauman
Charles Evans & Associates
Redwood City, CA 94063 (USA)

** Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (Grant GM-33386-01) gefördert. Wir danken Dr. R. S. Rai für die SEM-Aufnahmen.