

- [159] G. Bram, C. Cambillau, A. Cornélis, J. Corset, P. Laszlo, noch unveröffentlicht.
- [160] A. Brändström, Acta Chem. Scand. B 30, 203 (1976).
- [161] F. Guibé, G. Bram, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 933.
- [162] T. L. James, J. H. Noggle, Anal. Biochem. 49, 208 (1972).
- [163] P. Laszlo: Leçons de Chimie. Hermann, Paris 1974, Vol. 3, S. 154.
- [164] D. Midgley, Chem. Soc. Rev. 4, 549 (1975).
- [165] M. F. Froix, E. Price, J. Chem. Phys. 56, 6050 (1972).
- [166] G. A. Rechnitz, S. B. Zamochnick, J. Am. Chem. Soc. 86, 2953 (1964).
- [167] M. Eisenstadt, H. L. Friedman, J. Chem. Phys. 46, 2182 (1967).
- [168] T. L. James, J. H. Noggle, J. Am. Chem. Soc. 91, 3424 (1969).
- [169] S. J. Angyal, K. P. Davies, Chem. Commun. 1971, 500.
- [170] S. J. Angyal, Aust. J. Chem. 25, 1957 (1972).
- [171] S. J. Angyal, Adv. Chem. Ser. 117, 106 (1973); Pure Appl. Chem. 35, 131 (1973); Tetrahedron 30, 1965 (1974).
- [172] J. Andrasko, S. Forsén, Biochem. Biophys. Res. Commun. 52, 233 (1973).
- [173] C. Detellier, J. Grandjean, P. Laszlo, J. Am. Chem. Soc. 98, 3375 (1976).
- [174] J. Grandjean, P. Laszlo, Helv. Chim. Acta 60, 259 (1977).
- [175] S. Forsén, V. Lindman, Chem. Br. 14, 29 (1978).
- [176] J. W. Lyons, L. Kotin, J. Am. Chem. Soc. 87, 1670 (1965).
- [177] U. P. Strauss, Y. P. Leung, J. Am. Chem. Soc. 87, 1476 (1965).
- [178] G. Felsenfeld, H. T. Miles, Annu. Rev. Biochem. 36, 407 (1967).
- [179] P. Spegt, G. Weill, Biophys. Chem. 4, 143 (1976).
- [180] H. S. Kielman, J. C. Leyte, J. Phys. Chem. 77, 1593 (1973).
- [181] H. S. Kielman, Thesis, Leiden 1975.
- [182] J. J. van der Klink, L. H. Zuiderweg, J. C. Leyte, J. Chem. Phys. 60, 2391 (1974).
- [183] G. S. Manning, J. Chem. Phys. 62, 748 (1975).
- [184] G. S. Manning, J. Chem. Phys. 51, 924, 3249 (1969).
- [185] G. S. Manning, Annu. Rev. Phys. Chem. 23, 117 (1972).
- [186] G. S. Manning, Biopolymers 11, 937 (1972).
- [187] H. S. Kielman, J. M. A. M. van der Hoeven, J. C. Leyte, Biophys. Chem. 4, 103 (1976).
- [188] J. J. van der Klink, D. Y. H. Prins, S. Zwolle, F. van der Touw, J. C. Leyte, Chem. Phys. Lett. 32, 287 (1975).
- [189] T. L. James, J. H. Noggle, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 62, 644 (1969).
- [190] J. Reuben, M. Shporer, E. J. Gabbay, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72, 245 (1975).
- [191] J. Reuben in B. Pullman, N. Goldblum: Metal-Ligand Interactions in Organic Chemistry and Biochemistry. Reidel, Dordrecht 1977, Vol. 2, S. 325.
- [192] D. J. Nelson, S. J. Opella, O. Jarde茨基, Biochemistry 15, 5552 (1976).
- [193] J. Grandjean, P. Laszlo, Ch. Gerday, FEBS Lett. 81, 376 (1977); J. Grandjean, P. Laszlo in P. Laszlo: Protons and Ions in Fast Dynamic Phenomena. Elsevier, Amsterdam, im Druck.
- [194] E. Shchori, J. Jagur-Grodzinski, M. Shporer, J. Am. Chem. Soc. 93, 7133 (1971).
- [195] E. Shchori, J. Jagur-Grodzinski, M. Shporer, J. Am. Chem. Soc. 95, 3842 (1973).
- [196] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. 92, 2916 (1970).
- [197] J. M. Ceraso, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc. 95, 4432 (1973).
- [198] C. Detellier, P. Laszlo, A. Paris, noch unveröffentlicht.
- [199] J. E. Sulston, R. Lohrmann, L. E. Orgel, H. T. Miles, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 60, 409 (1968); B. J. Weimann, R. Lohrmann, L. E. Orgel, H. Schneider-Bernloehr, J. E. Sulston, Science 161, 387 (1968); L. E. Orgel, J. Mol. Biol. 38, 381 (1968).
- [200] G. Lindblom, Acta Chem. Scand. 25, 2767 (1971).
- [201] D. M. Chen, L. W. Reeves, J. Am. Chem. Soc. 94, 4384 (1972).
- [202] M. H. Cohen, F. Reif, Solid State Phys. 5, 321 (1962).
- [203] H. Wennerström, G. Lindblom, B. Lindman, Chem. Scr. 6, 97 (1974).
- [204] G. Lindblom, N. O. Persson, B. Lindman, G. Arvidson, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 955 (1974).
- [205] N. O. Persson, G. Lindblom, B. Lindman, G. Arvidson, Chem. Phys. Lipids 12, 261 (1974).
- [206] G. Lindblom, N. O. Persson, G. Arvidson, Adv. Chem. Ser. 152, 121 (1975).
- [207] H. Gustavsson, B. Lindman in E. Wolfram: Proc. Int. Conf. Colloid and Surface Sci., Budapest 1975. Akadémiai Kiadó, Budapest 1975, S. 625.
- [208] G. Lindblom, B. Lindman, G. J. T. Tiddy, Acta Chem. Scand. A 29, 876 (1975).
- [209] J. B. Rosenholm, B. Lindman, J. Colloid Interface Sci. 57, 362 (1975).
- [210] D. M. Chen, K. Radley, L. W. Reeves, J. Am. Chem. Soc. 96, 5251 (1974).
- [211] H. Gustavsson, B. Lindman, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 93.
- [212] H. Gustavsson, B. Lindman, J. Am. Chem. Soc. 97, 3923 (1975).
- [213] G. Lindblom, H. Wennerström, B. Lindman, J. Magn. Reson. 23, 177 (1976).
- [214] M. Goldsmith, R. Damadian, Physiol. Chem. Phys. 7, 263 (1975).
- [215] H. Pfeifer in P. Diehl: NMR - Basic Principles and Progress. Springer, Berlin 1972, Vol. 7, S. 53.
- [216] J. R. Huizinga, P. F. Grieger, F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc. 72, 4234 (1950).
- [217] H. Ackerman, Z. Physik 194, 253 (1966).
- [218] M. Baumann et al., Z. Physik 194, 270 (1966).
- [219] K. Lee, W. Anderson: Table of Nuclear Properties. Varian Associates, Palo Alto, Calif. 1967.
- [220] M. Baumann, Z. Naturforsch. A 23, 620 (1968).
- [221] D. Schoenberger, D. Zimmermann, Z. Physik 216, 172 (1968).
- [222] R. M. Sternheimer, R. F. Peierls, Phys. Rev. A 3, 837 (1971).
- [223] S. Gorfman et al., Phys. Rev. A 11, 758 (1975).
- [224] J. A. Glasel, J. Am. Chem. Soc. 92, 375 (1970).
- [225] O. W. Langhoff, R. P. Hurst, Phys. Rev. 139 A, 1415 (1965).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Neues Verfahren zur selektiven Aktivierung von Amino-, Hydroxy- und Mercaptocarbonsäuren an der Carboxygruppe: Darstellung von Thiol- und Selenolestern

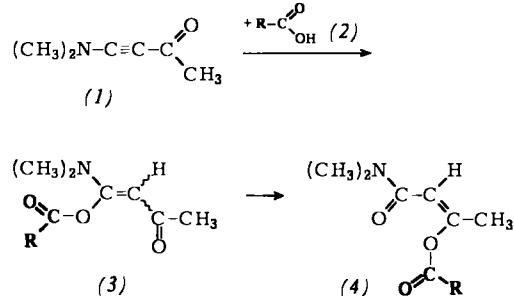
Von Hans-Joachim Gais und Thomas Lied^[\star]

Syntheseziele auf dem Makrolidgegebiet brachten uns auf die Suche nach neuen, sehr milden Methoden breiter Anwendbarkeit zur chemoselektiven Aktivierung von Polyhydroxycarbonsäuren – einer Schlüsselreaktion für die Lactonisierung von Makrolid-Secosäuren. Wir berichten hier über ein solches Verfahren zur Aktivierung von Amino-, Hydroxy- und Mercaptocarbonsäuren durch Umwandlung in aktivierte Enolester (4) mit 4-Dimethylamino-3-buten-2-on (1)^[1] und deren Verwendung als Acylüberträger zur Synthese von Thiol- (5) und Selenolestern (6).

Das durch Umsetzung von 4-Dimethylamino-3-buten-2-on^[2] mit Brom und HBr-Eliminierung leicht zugängliche Ace-

^[\star] Dr. H.-J. Gais, cand. chem. T. Lied
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

tylenderivat (1) reagiert mit der äquimolaren Menge Benzoesäure (2a) in Tetrahydrofuran in Gegenwart eines 100fachen Überschusses an Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder *tert*-Butylalkohol bei -60 bis 0°C unter ausschließlicher Addition der Carboxygruppe an der Dreifachbindung. Das Primäradukt (3a) ist nicht isolierbar, es lagert sich rasch und quantitativ um^[1,3] zu (*Z*)-3-Benzoyloxy-crotonsäure-dimethylamid (4a), das in >95 % Ausbeute isoliert werden kann. Eine ebenfalls mögliche Addition der Alkohole an (1)^[4] wird nicht beobachtet.



Aus (1) und (2a) in Gegenwart eines Äquivalents oder eines Überschusses Benzylamin wird nach längerer Reaktionsdauer nicht (4a), sondern neben Acetessigsäure-dimethylamid Benzoesäure-benzylamid in 96 % Ausbeute erhalten. Der selektiven Bildung von (4a) folgt in diesem Fall eine Acylübertragung^[5] unter Amidbildung^[6].

Die Umsetzung strukturell sehr verschiedener Hydroxycarbonsäuren (2b–o) [mit primären, sekundären und tertiären alkoholischen und phenolischen OH-Gruppen] sowie Amino-(2p–r) und Mercaptocarbonsäuren (2s) mit (1) bei -50°C in wasserfreiem Tetrahydrofuran führt rasch und nahezu quantitativ zu den entsprechenden Enolestern (4) (Tabelle 1)^[7].

Tabelle 1. Synthese von Enolestern (4) aus (1) und (2).

	Carbonsäure (2)	Enolester (4)	Ausb. [%]
(b)	Mandelsäure	(b)	96
(c)	α -Hydroxycyclohexancarbonsäure	(c)	93
(d)	Glykolsäure	(d)	93
(e)	Chinasäure	(e)	94
(f)	D(-)-Weinsäure	(f)	98 [a]
(g)	12-Hydroxystearinsäure	(g)	95
(h)	Ricinolaidinsäure	(h)	96
(i)	L-Serin	(i)	97
(j)	Cholsäure	(j)	98
(k)	p-Hydroxyphenylsäure	(k)	96
(l)	p-Hydroxyzimtsäure	(l)	97
(m)	Salicylsäure	(m)	97
(n)	m-Hydroxybenzoësäure	(n)	93
(o)	p-Hydroxybenzoësäure	(o)	94
(p)	Anthransäure	(p)	96
(q)	m-Aminobenzoësäure	(q)	95
(r)	p-Aminobenzoësäure	(r)	93
(s)	β -Mercaptopropionsäure	(s)	91

[a] Ausbeute an Dienolester.

Selbst bei einem Überschuß von (1) tritt keine Reaktion mit den Hydroxy-, Amino- und Mercaptogruppen ein. Die nicht faßbaren Primäraddukte (3) entziehen sich in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen^[1,7] selbst bei -60°C dem NMR-spektroskopischen Nachweis. Die Enolester (4) sind bei Raumtemperatur stabil, in der Regel gut kristallisierende und nicht hydrolyseempfindliche Verbindungen. Sie liefern bei der Umsetzung mit den Li-, Na- oder K-Salzen primärer, sekundärer und tertiärer aliphatischer Thiole sowie des Thio- und Selenophenols in Tetrahydrofuran bei 0°C rasch die Thiol-(5) und Selenolester (6) in guten Ausbeuten (Tabelle 2).

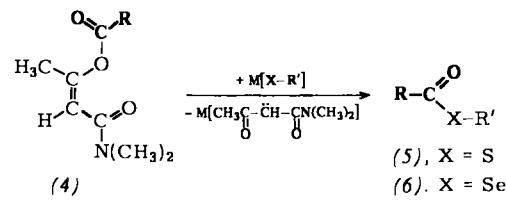


Tabelle 2. Synthese von Thiol-(5) und Selenolester-(6) aus (4).

Enolester (4)	(5) und (6)	Ausb. [%] [a]
(b)	(5b) $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$	89
(c)	(5c) $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$	83
(f)	(5f) $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$	72 [b]
(g)	(5g) $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_{11}$ $\text{R}'=\text{C}(\text{CH}_3)_3$	91 79 84
	(6g) $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$	88
(h)	(5h) $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$	78
(j)	(5j) $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$	83
(k)	(5k) $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$	89
(r)	(5r) $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$	81

[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten reinen Verbindungen und sind nicht optimiert. [b] Ausbeute an Dithiolester.

Eine Ausnahme machen die Enolester (4b), (4c) und (4f) von α -Hydroxycarbonsäuren, deren Überführung in (5b), (5c) bzw. (5f) am vorteilhaftesten mit Thiophenol in Gegenwart von 10 mol % 4-Dimethylaminopyridin^[8] gelingt. Das neben (5) oder (6) entstehende Alkalimetallsalz des Acetessigsäure-dimethylamids ist durch Filtration (oder – nach Neutralisation – das Acetessigsäure-dimethylamid durch Waschen mit Wasser) leicht abzutrennen. Die Aktivierung mit (1) und die Acylierung zu (5) bzw. (6) können auch ohne Isolierung von (4) als Eintopfreaktion durchgeführt werden^[9].

Arbeitsvorschrift

(Z)-3-(3 α ,7 α ,12 α -Trihydroxy-5 β -cholanoyloxy)crotonsäure-dimethylamid (4j): Zur Lösung von 1.16 g (10.5 mmol) (1) in 30 ml wasserfreiem THF wird unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei -50°C eine Lösung von 4.08 g (10 mmol) Cholsäure (2j) in 20 ml THF getropft. Nach 20 min bei -50°C läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und engt am Vakuum ein. Umkristallisation des Rückstandes aus Chloroform/n-Hexan ergibt 5.08 g (98 %) farblose Kristalle, Fp = 166 bis 167 °C.

12-Hydroxystearinsäure-S-cyclohexanthiolester (5g): Zur Lösung von (4g) [aus 10.5 mmol (1) und 10 mmol (2g)] in 50 ml wasserfreiem THF wird eine Lösung von 1.28 g (10.5 mmol) Li-Cyclohexanthiolat in 20 ml THF gegeben. Nach 1 h bei 0°C wird vom ausgefallenen Li-Acetessigsäure-dimethylamid filtriert und das Filtrat nach Zugabe von 100 ml Essigester mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abziehen des Solvens wird der Rückstand in Methylenechlorid gelöst und über Kieselgel 60 (Merck) filtriert. Aus dem beim Einengen schließlich kristallisierenden Öl erhält man 3.14 g (79 %) farblose Kristalle, Fp = 37–38 °C.

Eingegangen am 12. Januar 1978 [Z 902]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 20568-22-3 / (2b): 90-64-2 / (2c): 1123-28-0 / (2d): 79-14-1 /
- (2e): 36413-60-2 / (2f): 147-71-7 / (2g): 106-14-9 / (2h): 540-12-5 /
- (2i): 56-45-1 / (2j): 81-25-4 / (2k): 156-38-7 / (2l): 7400-08-0 /
- (2m): 69-72-7 / (2n): 99-06-9 / (2o): 99-96-7 / (2p): 118-92-3 /
- (2q): 99-05-8 / (2r): 150-13-0 / (2s): 107-96-0 / (4b): 65545-06-4 /
- (4c): 65545-07-5 / (4d): 65545-08-6 / (4e): 65545-09-7 / (4f): 65545-10-0 /
- (4g): 65545-11-1 / (4h): 65545-12-2 / (4i): 65545-13-3 / (4j): 65620-47-5 /
- (4k): 65545-14-4 / (4l): 65545-15-5 / (4m): 65545-16-6 / (4n): 65545-17-7 /
- (4o): 65545-18-8 / (4p): 65545-19-9 / (4q): 65544-96-9 / (4r): 65544-97-0 /
- (4s): 65544-98-1 / (5b), $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$: 65544-99-2 / (5c), $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$: 65545-00-8 /
- (5f), $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$: 65545-01-9 / (5g), $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$: 61049-79-4 /

(5g), R' = C₆H₁₁: 65545-02-0 / (5g), R' = C(CH₃)₃: 58587-08-9 /
 (5h), R' = C₆H₅: 60718-35-6 / (5j), R' = C₆H₅: 65634-38-0 /
 (5k), R' = C₆H₅: 65545-03-1 / (5r), R' = C₆H₅: 64001-55-4 /
 (6g), R' = C₆H₅: 65545-04-2 / Li-Cyclohexanthiolat: 65545-05-3.

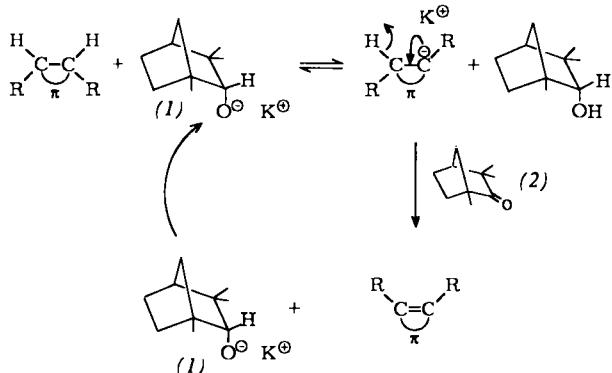
- [1] Das Reagens (1) ist an der Luft bei Raumtemperatur bequem handhabbar, jedoch nur bei -50°C längere Zeit stabil: H.-J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 52, 2641 (1969); zit. Lit.
- [2] Darstellung in Anlehnung an E. Benary, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 1573 (1930); R. Müller, H. Plieninger, Chem. Ber. 92, 3009 (1959). Den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, danken wir für 4,4-Dimethoxy-2-butanol.
- [3] a) R. B. Woodward, R. A. Olofson, Tetrahedron Suppl. 7, 415 (1966); b) W. Steglich, G. Höfle, W. König, F. Weygand, Chem. Ber. 101, 308 (1968); A. Niederhauser, G. Bart, M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 56, 2427 (1973); zit. Lit.
- [4] (1) ist auch zur Addition von Alkoholen, Aminen und Thiolen jedoch z.T. nur unter drastischeren Reaktionsbedingungen befähigt: a) [1]; b) A. Niederhauser, A. Frey, M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 56, 944 (1973); c) H.-J. Gais, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1973.
- [5] Die Fähigkeit von Enoestern des Typs R₁N-CO-CR²=CR³-O-CO-R⁴ zur Acylübertragung hängt in hohem Maße von den Substituenten R¹ und R² ab; vgl. [3b]; R. B. Woodward, R. A. Olofson, H. Mayer, Tetrahedron Suppl. 8, 321 (1966).
- [6] Die Enoester (4) eignen sich auch besonders als Acylüberträger für die Peptidsynthese: H.-J. Gais, unveröffentlicht.
- [7] Bisher beschriebene Umsetzungen von (1) mit Carbonsäuren beschränken sich auf Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Benzoe- und Trifluoresigsäure: [1]; [4c]; A. Niederhauser, M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 56, 1318 (1973).
- [8] W. Steglich, G. Höfle, Angew. Chem. 81, 1001 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 981 (1969). Professor H. Vorbrüggen, Schering AG, Berlin, danken wir für 4-Dimethylaminopyridin.
- [9] Von allen angegebenen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor; die IR- und NMR-Daten sind mit den Strukturen in Einklang.

Deprotonierung-Hydrideliminierung als Methode zur Dehydrierung^[1]

Von Manfred T. Reetz und Franz Eibach^[*]

Trotz der Vielzahl von Dehydrierungs- und Aromatisierungsagentien versagen die konventionellen Methoden in einigen Fällen^[2,3]. Wenn reaktive Arene entstehen, so gehen sie mit Dehydrierungsmitteln wie Chloranil oder Dichlor-dicyan-p-chinon Diels-Alder-Reaktionen ein^[2,3]. Auch Dehydrierungen mit Schwefel, Trityl-perchlorat, Iod oder Palladium sind manchmal präparativ nicht brauchbar, z. B. bei der Synthese von 9,10-Dialkylanthracenen^[4].

Wir entwickelten ein neues Dehydrierungsverfahren, das auf Deprotonierung-Hydrideliminierung beruht. Kalium-fencholat (1) dient dabei als Base und Fenchon (2) als Hydridacceptor^[5]. Da Fencholat im Aromatisierungsschritt regeneriert wird, sind nur katalytische Mengen notwendig. Tabelle 1 zeigt Beispiele für glatte Dehydrierungen. Bemerkenswert sind die guten Ausbeuten auch in kritischen Fällen wie 9,10-Dimethyl- und 9-Ethyl-10-methylanthracen^[6] sowie Tetracen^[2].



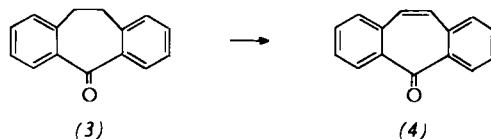
[*] Doz. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. F. Eibach
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

Tabelle 1. Aromatisierung durch Fencholat-Fenchon. Man verwendet 15–20 Mol-% Kalium-fencholat (1) und die dem Dihydroaren äquivalente Menge Fenchon (2) und arbeitet in DMSO bei 90°C, im Falle von Benzol bei 70°C.

Dihydroaren	Reaktionszeit [h]	Aren	Ausb. [%] [a]
1,2-Dihydronaphthalin	22	Naphthalin	95 (77)
3,4-Dihydronaphthalin	22	Naphthalin	90 (70)
9,10-Dihydroanthracen	25	Anthracen	98 (80)
9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen	30	9,10-Dimethylanthracen	96 (78)
9-Ethyl-10-methyl-9,10-dihydroanthracen	30	9-Ethyl-10-methylanthracen	92 (75)
5,12-Dihydrotetracen	40	Tetracen	— (85)
1,3-Cyclohexadien	120	Benzol	68 (—)
1,4-Cyclohexadien	120	Benzol	68 (—)
5,6-Diphenyl-2,3-dihydropyrazin	40	2,3-Diphenylpyrazin	75 (52)

[a] Die Ausbeuten in Klammern beziehen sich auf isolierte Substanzen; die anderen Werte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch oder gaschromatographisch ermittelt.

Im Gegensatz zur Aromatisierung gelingt die olefinbildende Dehydrierung in der Regel *nicht*, da Kaliumfencholat als Base zu schwach ist^[7]. Ausnahmen bilden gewisse C–H-acide Verbindungen, wie die glatte Umwandlung von (3) in (4) dokumentiert (90% Ausbeute).



Obwohl unser Verfahren beim Trimethylsilylderivat (5) versagt^[7], konnte die mit konventionellen Methoden nicht zu realisierende Überführung in (6)^[8] dennoch nach dem Prinzip der Deprotonierung-Hydrideliminierung bewirkt werden: Die Umsetzung mit n-Butyllithium gefolgt von Fenchon (2)^[5] liefert (6) in 80% Ausbeute.



Arbeitsvorschrift

0.91 g (6 mmol) Fenchon (2) werden in 30 ml wasserfreiem DMSO gelöst, bei Raumtemperatur mit ca. 0.04 g (1 mmol) Kaliumhydrid versetzt und 30 min heftig gerührt. Nach Zugabe von 1.11 g (5 mmol) 9-Ethyl-10-methyl-9,10-dihydroanthracen erhält man eine tiefrote klare Lösung, die bis zur quantitativen Umsetzung (30 h) auf 90°C erhitzt wird. Die Reaktionslösung wird mit Wasser hydrolysiert und zweimal mit Ether (bei in Ether unlöslichen Arenen mit Benzol) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird anschließend zur Entfernung von Rest-DMSO mehrfach mit Wasser geschüttelt. Nach Trocknen mit MgSO₄ wird der Ether abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 0.83 g (75%) 9-Ethyl-10-methylanthracen.

Eingegangen am 31. Januar 1978 [Z 927]

[1] 6. Mitteilung über Hydrideliminierungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: M. T. Reetz, Nachr. Chem. Tech. Labor. 25, 594 (1977).