

(5g), R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>: 65545-02-0 / (5g), R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 58587-08-9 /  
 (5h), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 60718-35-6 / (5j), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 65634-38-0 /  
 (5k), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 65545-03-1 / (5r), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 64001-55-4 /  
 (6g), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 65545-04-2 / Li-Cyclohexanthiolat: 65545-05-3.

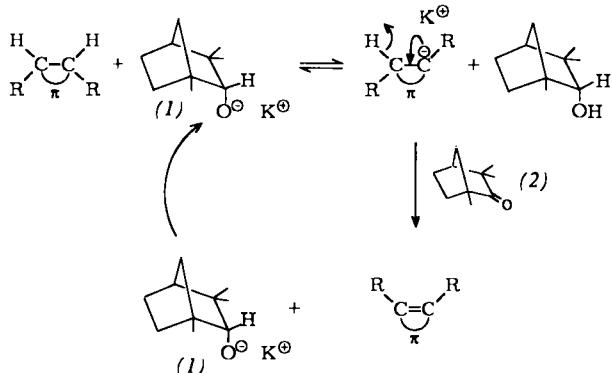
- [1] Das Reagens (1) ist an der Luft bei Raumtemperatur bequem handhabbar, jedoch nur bei -50°C längere Zeit stabil: H.-J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 52, 2641 (1969); zit. Lit.
- [2] Darstellung in Anlehnung an E. Benary, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 1573 (1930); R. Müller, H. Plieninger, Chem. Ber. 92, 3009 (1959). Den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, danken wir für 4,4-Dimethoxy-2-butanon.
- [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 Enolestern des Typs R<sub>1</sub>N-CO-CR<sup>2</sup>=CR<sup>3</sup>-O-CO-R<sup>4</sup> zur Acylübertragung hängt in hohem Maße von den Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 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<sup>[1]</sup>

Von Manfred T. Reetz und Franz Eibach<sup>[\*]</sup>

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

Wir entwickelten ein neues Dehydrierungsverfahren, das auf Deprotonierung-Hydrideliminierung beruht. Kalium-fencholat (1) dient dabei als Base und Fenchon (2) als Hydridacceptor<sup>[5]</sup>. 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<sup>[6]</sup> sowie Tetracen<sup>[2]</sup>.



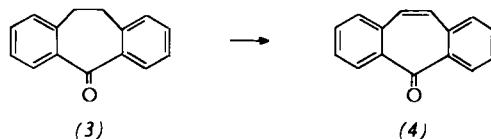
[\*] Doz. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. F. Eibach  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg

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 <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch oder gaschromatographisch ermittelt.

Im Gegensatz zur Aromatisierung gelingt die olefinbildende Dehydrierung in der Regel *nicht*, da Kaliumfencholat als Base zu schwach ist<sup>[7]</sup>. 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<sup>[7]</sup>, konnte die mit konventionellen Methoden nicht zu realisierende Überführung in (6)<sup>[8]</sup> dennoch nach dem Prinzip der Deprotonierung-Hydrideliminierung bewirkt werden: Die Umsetzung mit n-Butyllithium gefolgt von Fenchon (2)<sup>[5]</sup> 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 MgSO<sub>4</sub> 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).

- [2] L. M. Jackman, *Adv. Org. Chem.* 2, 329 (1960).  
[3] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* 67, 153 (1967).  
[4] R. G. Harvey, L. Nazareno, H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2376 (1973).  
[5] Aus sterischen Gründen geht Fenchon keine Carbanion-Addition ein, sondern nur Reduktion durch Hydrid-Übertragung: M. T. Reetz, C. Weis, *Synthesis* 1977, 135.  
[6] Diese Umwandlungen konnten bisher nur durch doppelte Anionisierung mit überschüssigem *n*-Butyllithium in Tetramethylmethylenediamin gefolgt von oxidativer Aromatisierung in präparativ brauchbaren Ausbeuten verwirklicht werden [4].  
[7] F. Eibach, geplante Dissertation, Universität Marburg 1978.  
[8] R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* 110, 281 (1976).

## Aluminum-tris(dihydrogenphosphat)<sup>\*\*</sup>

Von Rüdiger Kniep und Michael Steffen<sup>\*</sup>

Das System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  enthält mehrere ternäre (eigentlich quasiteräre) Orthophosphate, die nach ihrem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis als saure (<1), neutrale (=1) oder basische (>1) Aluminiumphosphathydrate (APH) bezeichnet werden. Basische und neutrale APH kommen als Minerale vor; die wässrigen Lösungen saurer Phasen finden vielfache Verwendung als anorganische Bindemittel<sup>[1]</sup>. Während die Mannigfaltigkeit kristalliner basischer und neutraler APH bereits weitgehend durch Kristallstrukturanalysen<sup>[2]</sup> gesichert ist, blieb die Identifizierung der kristallinen sauren Phasen vor allem auf Systemuntersuchungen bei variabler Temperatur<sup>[3]</sup> beschränkt.  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  ist das wohl am längsten bekannte<sup>[4]</sup> saure APH und nun auch die erste Phase aus dieser Gruppe von Verbindungen, deren Kristallstruktur bestimmt wurde.

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  kristallisiert in trigonalen Prismen (bis zu cm-Länge) durch Einengen viskoser Lösungen (Bildung von Aggregationspolymeren<sup>[5]</sup>) von Aluminium in konzentrierter Phosphorsäure ( $\text{Al:P}=1:5$ ) bei 50°C. Die Kristalle sind stark hygroskopisch und schmelzen bei 243°C (DTA-Messung). Für

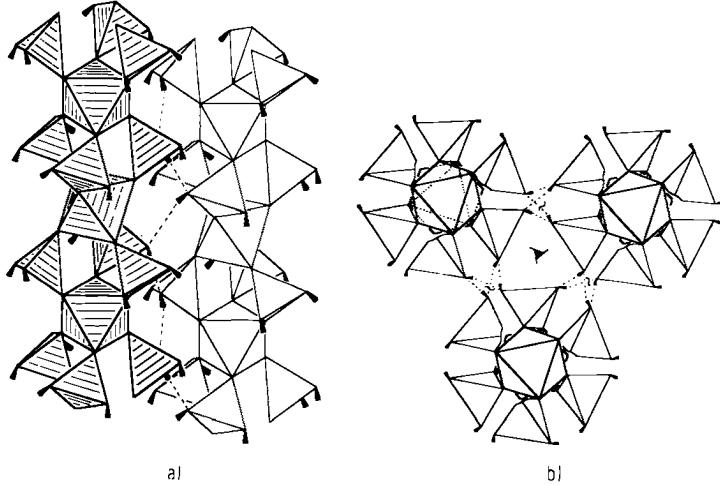


Abb. 1. a) Zwei Bauelemente  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]_n$  in Polyederdarstellung mit intermolekularen Wasserstoffbrücken (gestrichelt); ein Bauelement ist durch Schraffierung hervorgehoben. - b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , Blickrichtung entlang einer dreizähligen Schraubenachse (Wasserstoffbrücken gestrichelt).

Wichtigste (gemittelte) Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]:

Al—O	1.884 (2)	O—Al—O	89.8 (1)
P—O	1.535 (2)	O—P—O	109.3 (1)
P—OH	1.579 (3)	HO—P—O	107.5 (1)
O—H	0.83 (5)	HO—P—OH	105.9 (1)
H...OH	1.92 (5)	O—H...OH	163 (4)

[\*] Dr. R. Kniep, Dipl.-Chem. M. Steffen  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Land Nordrhein-Westfalen unterstützt.

die röntgenographische Untersuchung wurden sie in Glaskapillaren eingeschlossen.

Die Struktur<sup>[6]</sup> besteht aus isolierten  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern, die über gemeinsame Ecken mit  $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ -Tetraedern zu „Säulen“  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]_n$  parallel der kristallographischen *c*-Achse gestapelt sind (Abb. 1a). Diese „Säulen“ sind über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft (vgl. auch Abb. 1b); jede OH-Gruppe fungiert dabei gleichzeitig als Protonendonator und -acceptor.

Es erscheint besonders interessant, daß die Schweratome für sich eine fast zentrosymmetrische Struktur aufbauen; allein durch die Ausrichtung der Protonen (vgl. Abb. 1a: alle Protonen weisen nach „unten“) wird die Struktur signifikant azentrisch.

Unter Benutzung der Guinier-Simon-Technik läßt sich an  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  bei 60°C eine Phasenumwandlung nachweisen; aufgrund der nur geringen Änderung des Röntgenpulverdiagramms ist zu vermuten, daß diese Umwandlung durch Protonenumordnung bestimmt wird. Da die Struktur azentrisch ist und überdies eine polare Achse enthält, sollte Ferroelektrizität möglich sein.

Eingegangen am 3. Februar 1978 [Z 920]

CAS-Registry-Nummern:  
 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ : 13530-50-2.

- [1] J. H. Morris, P. G. Perkins, A. E. A. Rose, W. E. Smith, *Chem. Soc. Rev.* 6, 173 (1977).  
[2] P. B. Moore, T. Araki, *Am. Mineral.* 59, 974 (1974); R. Kniep, D. Mootz, A. Vegas, *Acta Crystallogr. B* 33, 263 (1977); zit. Lit.  
[3] J. C. Brosheer, F. A. Lenfesty, J. F. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5951 (1954); R. F. Jameson, J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.* 1954, 4013; H. Guerin, R. Martin, *C. R. Acad. Sci. Paris* 234, 1799 (1952).  
[4] E. Erlenmeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 194, 196 (1878).  
[5] C. F. Callis, J. R. Van Wazer, *Proc. Roy. Soc. London A* 54, 777 (1954).  
[6] 969 symmetriunehbängige Reflexe ( $\text{Mo}_{24}$ ), Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub>), davon 937 signifikant ( $\text{FO} > 3\sigma_{\text{F}}$ ); Strukturanalyse mit dem Programmsystem Syntex E-XTL:  $R = 2.9\%$ ; rhomboedrisch (R3c);  $a = 13.727 (5)$ ,  $c = 9.152 (1)$  Å,  $Z = 6$ ,  $d_{\text{ber}} = 2.12$ ,  $d_{\text{exp}} = 2.10 \text{ g cm}^{-3}$ . Protonenlagen konnten aus einer Differenz-Fourier-Synthese bestimmt werden.

## $[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2]^{2-}$ , ein neuartiger Komplex mit nur $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden und einer Mo—Mo-Bindung

Von Achim Müller, Wulf-Otto Nolte und Bernt Krebs<sup>\*</sup>

Molybdän-Schwefel-Verbindungen kommen in Redox-Enzymen vor, an deren Wirkung Elektronenübergänge  $\text{Mo}^{\text{VI}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$  beteiligt sind<sup>[1]</sup>; nur unter speziellen Bedingungen werden niedrigere Oxidationsstufen des Molybdäns erreicht. Unter diesem Aspekt sind Reaktionen von Interesse, bei denen  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  nur von  $\text{S}^{2-}$  (oder  $\text{S}_n^{2-}$ ) zu  $\text{Mo}^{\text{V}}$  reduziert wird<sup>[2]</sup> (weitergehende Reduktion ist auch hier nicht zu erwarten).

Rotschwarzes  $(\text{NH}_4)_2[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) läßt sich durch Reduktion von Molybdat(vi) (oder Thiomolybdaten) mit Polysulfid-Ionen in wässriger Lösung darstellen und konnte durch Elementaranalyse, DTA-, TG- und magnetische Messungen, sein ESCA- und IR-Spektrum sowie durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. (1) ist diamagnetisch und weist Absorptionsbanden des Anions bei 530 [m;  $\nu(\text{S—S})$ ], 340 und 360  $\text{cm}^{-1}$  [s;  $\nu(\text{MoS})$ ] auf. Die Lage der  $\nu(\text{MoS})$ -Banden zeigt die Abwesenheit terminaler Mo—S-Bindungen mit  $\pi$ -Bindungsanteilen<sup>[3a]</sup>, wie sie bisher im Falle von  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  gefunden worden sind<sup>[3b]</sup>. Die Verbindung

[\*] Prof. Dr. A. Müller [+], Dipl.-Chem. W.-O. Nolte  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[+] Korrespondenzautor.