

**Beschreibung der Versuche****4-(1,3-Dithietan-2-yliden)-2,6-dimethylpyran-1', 1', 3', 3'-tetroxid (3).**

Je 10 mMol Disulfen (1,56 g) und 2,6-Dimethyl-4-pyron (1,24 g) werden in 50 ml Acetanhydrid unter Rückfluß 24 Std. erhitzt. Nach dem Erkalten ausfallendes, nicht umgesetztes Disulfen saugt man ab und engt das Filtrat i. Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (0,05 – 0,2 mm. Merck) mit Methylchlorid chromatographiert. Das gelbe Rohprodukt wird durch präp. DC an Kieselgel (PF<sub>254</sub> Merck, Fließmittel Methylchlorid) von Verunreinigungen getrennt und aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausb.: 52 mg (2 %); Schmp. > 230° (Zers.)

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (262,3) Ber.: C 41,21 H 3,85  
Gef.: C 41,26 H 4,25

UV-Spektrum in Methylchlorid: λ max (lg ε), 350 nm S (4,32),  
336 (4,38), 3,23 S (4,24), 249 (3,80)

**4-(1,3-Dithietan-2-yliden)-1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridin-1', 1', 3', 3'-tetroxid (5).**

1 mMol 3 (0,26 g) wird in 5 ml n-Butylamin gekocht. Beim Erkalten fällt ein gelbes Produkt aus, das abgesaugt, mit wenig Aether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert wird. Ausb.: 0,06 g (20 %); Schmp. > 225° (Zers.).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (317,4) Ber.: C 49,19 H 6,04 N 4,42  
Gef.: C 48,93 H 6,05 N 3,96

UV-Spektrum in Methylchlorid: λ max (lg ε), 360 nm S (4,41),  
352 (4,56), 340 S (4,41), 288 (3,11), 244 (3,82).

Anschrift: Prof. Dr. G. Seitz, 3 Hannover, Bischofsholer Damm 15

[Ph 202]

H. J. Seebald und W. Schunack

**Reaktionen an Aluminiumoxiden****3. Mitt.: Umsetzungen von Propanal und Benzaldehyd an Aluminiumoxid<sup>1)</sup>**

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz  
(Eingegangen am 14. Juni 1972)

Die Umsetzungen von Propanal und Benzaldehyd an verschiedenen Aluminiumoxiden wurden bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht. Die dabei entstandenen Stoffe wurden durch Vergleichssubstanzen mit Hilfe der DC und GC nachgewiesen.

**Reactions on Alumina Oxides**

The reactions of propanal and benzaldehyde on various alumina oxides were investigated under different conditions. The resulting products were identified by synthesized compounds and TLC and GLC.

1 2. Mitt.: H. J. Seebald und W. Schunack, Arch. Pharmaz. 305, 785 (1972).

Über die Umsetzung eines aromatischen Aldehyds an Aluminiumoxiden berichtet Morgenstern<sup>2)</sup>. Entsprechende Reaktionen aliphatischer Aldehyde wurden u. W. bisher nicht untersucht. Bernhauer und Irrgang<sup>3)</sup> untersuchten Verbindungen, die aus Acetaldol und Crotonaldehyd, den Dimeren des Acetaldehyds, unter dem Einfluß organischer und anorganischer Säuren und Basen entstehen.

Für eine Untersuchung der Reaktionen von Aldehyden an Aluminiumoxiden erschien Propanal (**1**) geeignet.

Lieben<sup>4)</sup> stellte 2-Methylpentan-3-ol-1-al (**2**) aus **1** durch Umsetzung mit Phosphoroxychlorid dar. Backès<sup>5)</sup> fand, daß **2** eine geringe Stabilität besitzt und bereits bei Raumtemperatur zum 2-Methyl-3-äthylacrolein (**3**) dehydratisiert. Mit konz. Säuren tritt bei tiefen Temperaturen Tri- bzw. Tetramerisation von **1** ein. So erhielten Franke und Wozelka<sup>6)</sup> durch Einleiten von Chlorwasserstoff in tiefgekühltes **1** nach einiger Zeit kristallines 2,4,6,8-Tetraäthyl-1,3,5,7-tetroxan (**4**) und durch fraktionierte Destillation der abfiltrierten öligen Phase neben **3** das flüssige 2,4,6-Triäthyl-1,3,5-trioxan (**5**).

Weitere Reaktionsprodukte bilden sich nach Häusermann<sup>7)</sup> beim Einwirken von **1** auf 80° heiße Natronlauge. Blanc, Perret und Teppa<sup>8)</sup> isolierten aus dieser Reaktionsmischung das 2,4-Dimethylhepta-2,4-dien-1-al (**6**) durch Destillation des Ätherextraktes der alkalischen Wasserphase. Der Rückstand dieser Destillation liefert nach Übersichten mit Petroläther und fraktionierter Kristallisation nach 8-tägigem Stehen zunächst kleine weiße Kristalle, Schmp. 95 – 96° (**7**) und schließlich lange weiße Nadeln, Schmp. 114 – 116° (**8**).

Beide Substanzen zeigten im IR-Spektrum die gleichen funktionellen Gruppen: OH bei 3340/cm, 1010 und 1030/cm, jedoch keine Aldehydgruppe mehr.

Nach dem Ansäuern der alkalischen Wasserphase konnte ein farbloses, aromatisch riechendes Öl mit Äther extrahiert werden, das im IR-Spektrum eine Ester- oder Lactonbande besitzt und bei dem es sich wahrscheinlich um das 2,4-Dimethyl-3-äthylvalerolacton (**9**)<sup>8)</sup> handelt.

Über die Strukturklärung dieser Verbindungen wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

Neben Additions- und Kondensationsreaktionen laufen am Aluminiumoxid zusätzlich noch Disproportionierungen, Veresterungen und Verätherungen ab. So disproportioniert **1** zu n-Propionsäure (**10**) und n-Propanol (**11**), die im GC nachgewiesen werden konnten. Die Bildung von n-Propionsäure-n-propylester (**12**) kann nach Claisen-Tiščenkow oder durch Veresterung von **10** mit **11** erfolgen. Außerdem konnte nach Katalyse von **1** an Aluminiumoxid der n-Dipropyläther (**13**) im GC aufgefunden und durch Vergleichssubstanz bewiesen werden.

Bei der Umsetzung von Benzaldehyd (**14**) an Aluminiumoxiden entstehen durch Cannizzaro-Reaktion Benzoesäure (**15**) und Benzylalkohol (**16**). Daneben werden Benzoesäurebenzylester (**17**) und Dibenzyläther (**18**) gebildet, die dc und gc aufgefunden und nachgewiesen werden konnten.

2 J. Morgenstern, Z. Chem. 1, 190 (1961).

3 K. Bernhauer und K. Irrgang, Liebigs Ann. Chem. 525, 43 (1936).

4 A. Lieben, Mh. Chem. 22, 289 (1901).

5 M. Backès, Bull. Soc. chim. France (5) 9, 62 (1942).

6 A. Franke und H. Wozelka, Mh. Chem. 33, 349 (1912).

7 M. Häusermann, Helv. chim. Acta 34, 1482 (1951).

8 P.-Y. Blanc, A. Perret und F. Teppa, Helv. chim. Acta 47, 567 (1964).

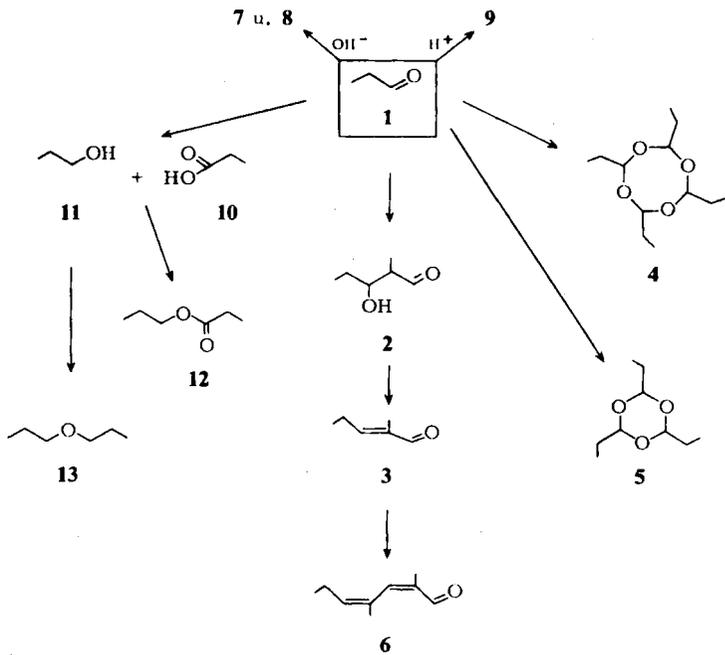


Abb. 1: Reaktionsprodukte von Propanal (1) an Aluminiumoxid.

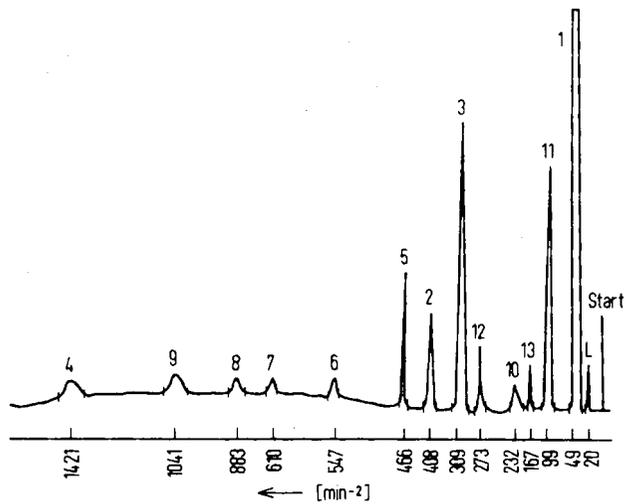


Abb. 2.: GC der Reaktionsprodukte von Propanal an Aluminiumoxid (Versuchsbedingungen vgl. Beschr. d. Versuche)

Aluminiumoxid katalysiert bei höheren Temperaturen die Bildung von Benzoin (19), aus dem durch Oxidation mit Luftsauerstoff Benzil (20) gebildet wird. Das durch Wasserdampfdestillation isolierte trans-Stilben (21) muß direkt aus 14 entstanden sein, da eine Darstellung, ausgehend von 19 und Aluminiumoxid, nie 21, sondern stets ein Gemisch von 19 und 20 ergab.

Nach <sup>2)</sup> entsteht 2,4-Diphenylinden-1-on (22) am Aluminiumoxid-Asbestdraht-Kontakt im Stahlautoklaven bei 250 – 300° in etwa 2 % Ausbeute. Zur Bildung von 22 sind diese extremen Bedingungen nicht notwendig. Rührt man Aluminiumoxid in siedendem 14, bis sich die Suspension orangerot färbt, kann 22 dc und gc nachgewiesen werden. Nach mehrmonatiger Belichtung von 14 in Gegenwart von Jod oder jodhaltigen Aromaten isolierten <sup>9)</sup> zwei Verbindungen, die sie als s-Triphenyltrioxan und „Metabenzaldehyd“ bezeichneten. Diese Substanzen konnten bei eigenen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

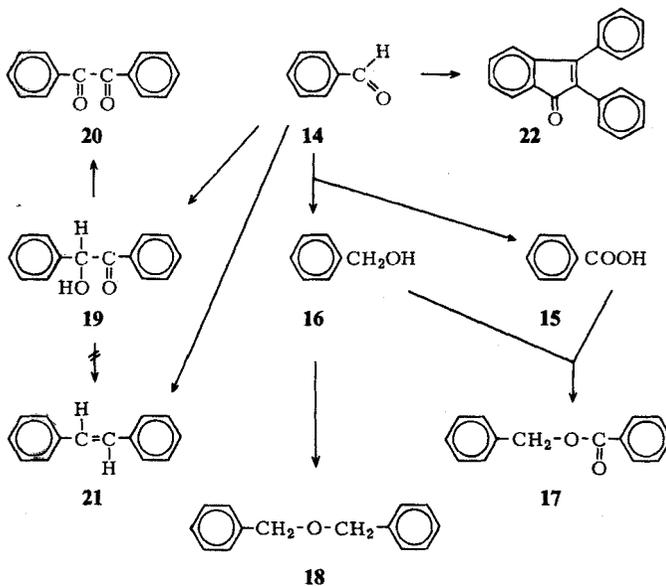


Abb. 3: Reaktionsprodukte von Benzaldehyd (14) an Aluminiumoxid

Gibt man 1 bei Raumtemperatur über eine Aluminiumoxidsäule <sup>\*)</sup>, so entstehen alle Verbindungen der Abb. 1 außer 6, 7, 8 und 9. Die Reaktionsfähigkeit fällt vom basischen über neutrales zum sauren Aluminiumoxid. Dabei ist auch ein qualitativer Unterschied zu verzeichnen. Nur bei Verwendung von saurem Aluminiumoxid konnte

\* Versuchsanordnungen vgl. 1. Mitt., Arch. Pharmaz. 305, 406 (1972).

9 G. Ciamician und P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1559 (1911).

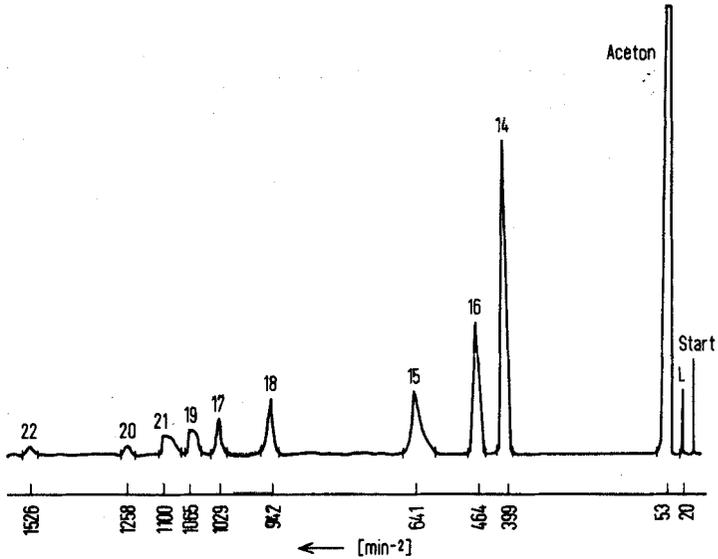


Abb. 4.: GC der Reaktionsprodukte von Benzaldehyd an Aluminiumoxid (Versuchsbedingungen vgl. Beschr. d. Versuche)

in den Eluaten der Säule 13 nachgewiesen werden. Die anderen Substanzen entstehen an sämtlichen Oxiden. Bei der Destillation von 1 über Aluminiumoxid in einer Thielepape-Apparatur zeigte sich, daß die Reaktivität des Katalysators durch den Einfluß der Temperatur zunimmt und zur Bildung von 6, 7, 8 und 9 führt. Die Reaktion ergibt bis 80 % Kondensat, das bis zu 90 % 3 enthält. Wird nach 30 Std. abgebrochen, dann läßt sich 3 durch fraktionierte Destillation gewinnen. Nach dieser Zeit sinkt die Ausbeute von 3 zugunsten höherer Kondensationsprodukte.

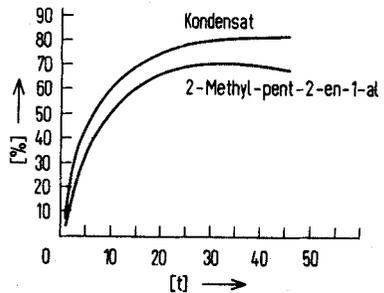


Abb. 5: Maximierung von Propanal (1) an Aluminiumoxid "Woelm" Super basisch.

**14** lieferte beim Rühren bei Raumtemperatur nur **15** und **16** sowie deren Folgeprodukte **17** und **18**. Dabei ist die Spezifität der verwendeten Aluminiumoxide von entscheidender Bedeutung: Basisches Oxid liefert **15** und **16**, neutrales zusätzlich **17** und saures darüber hinaus **18**. Erst bei der Destillation von **14** über Aluminiumoxid in einer Thielepape-Apparatur entstanden die restlichen Verbindungen der Abb. 2.

Bei Reinigungsoperationen an Aluminiumoxiden von Substanzen, die Aldehyde enthalten, ist damit zu rechnen, daß durch Additions-, Kondensationsreaktionen und Disproportionierungen Artefakte entstehen, die das Ergebnis beeinträchtigen.

### Beschreibung der Versuche

Schmp. (unkorrigiert): Schmp. Bestimmungsapparat n. Dr. Tottoli.

IR-Spektren: Beckman IR-8, Flüssigkeitsfilm und KBr-Preßling. Gaschromatograph: F & M Scientific 5750 Research Chromatograph, Fa. Hewlett und Packard (hp), flüssige Phase: Silicon-gummi, Einspritzblock: 300°, WLD: 320°, Temperaturprogramm: 50 – 250°, 20°/Min. aufwärts, 5 Min. auf 250°. Integrator: hp 3370 A Integrator, Schreiber: hp 7127 A Strip Chart Recorder, 0,5 inch/Min. Elementaranalyse: Mikroanalytisches Labor des Org.-chem. Institutes der Johannes Gutenberg-Univ. Mainz.

Die Vergleichssubstanzen wurden (Ausnahme synthetisierte Verbindungen) von der Fa. Merck bezogen. **1** und **14** wurden jeweils frisch destilliert verwendet.

#### *2-Methylpentan-3-ol-1-al*<sup>10</sup>) (**2**)

Zu 116 g frisch dest. **1**, gelöst in 150 ml Äther, wurden unter Eiskühlung 0,04 Mol **15** proz. methanol. Kalilauge zugetropft, so daß die Innentemperatur 10° nicht überstieg. Nach Entfernen der Kühlung wurde noch weitere 1,5 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde mit der äquimol. Menge Eisessig neutralisiert, filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Durch fraktionierte Destillation wurden beim Sdp.<sub>3</sub> 59 – 61° (<sup>10</sup>) Sdp.<sub>22</sub> 80 – 90°) 55 g **2** (47 % d. Th.) erhalten.

IR: OH bei 3400/cm, C = O bei 1720/cm. Das 2,4-DNPH-Derivat spaltet spontan Wasser ab und geht in das Derivat von **3** über.

#### *2-Methyl-3-äthylacrolein*<sup>7</sup>) (**3**)

Zu einer auf –10° gekühlten Lösung von 58 g **1** in 30 ml absol. Benzol wurden 76 g Phosphoroxchlorid so zugetropft, daß sich die Mischung nicht über 0° erwärmte. Nach Entfernen der Kältemischung wurde bis zum Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt und dann sofort auf Eis gegossen. Der ätherische Extrakt wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, sodann getrocknet und eingeengt. Destillation lieferte **3** als klare, farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Sdp.<sub>12</sub> 36° (<sup>7</sup>) Sdp.<sub>11</sub> 32°; Ausb.: 32 g (65,2 % d. Th.). 2,4-DNPH: orangefarbene Nadeln, Schmp. 160°, IR des DNPH: NH bei 3280/cm, C = N bei 1620/cm, C = C (konjug.) bei 1590/cm, NO<sub>2</sub> bei 1320/cm (Konjug.)

$C_{12}H_{14}N_4O_4$	(278,3)	Ber.: C 51,80	H 5,07
		Gef.: C 51,39	H 5,13

**2,4,6,8-Tetraäthyl-1,3,5,7-tetroxan (4)**

In 58 g frisch dest. **1** wurde bei  $-20^{\circ}$  solange getrocknetes HCl eingeleitet, bis die Temperatur kurzfristig anstieg. Dann wurde die Gaszufuhr unterbrochen und der Ansatz in der Kältemischung über Nacht stehengelassen. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt und mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Ausb.: 5,5 g (9,5 % d. Th.), lange seidig glänzende Nadeln, Schmp.  $180^{\circ}$  (Äthanol) (<sup>6</sup>) Schmp.  $178 - 179^{\circ}$ ). IR: C-O-C bei 1080, 1115 und 1160/cm.

$C_{12}H_{24}O_4$  (232,3) Ber.: C 62,10 H 10,40  
Gef.: C 62,52 H 10,78

**2,4,6-Triäthyl-1,3,5-trioxan<sup>8)</sup> (5)**

Das ölige Filtrat der Synthese von **4** wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde unter  $N_2$  destilliert. Beim Sdp.<sub>25</sub>  $76 - 77^{\circ}$  (<sup>8</sup>) Sdp.<sub>10</sub>  $60,5 - 61^{\circ}$ ) gingen 32 g (55 % d. Th.) eines gelblichen Öls über. IR: breite C-O-C-Banden bei 1090, 1140 und 1160/cm.

**2,4-Dimethylhepta-2,4-dien-1-al (6)**

60 g synthetisiertes und frisch dest. **3** und 34,8 g **1** wurden bei  $0 - 5^{\circ}$  tropfenweise mit 45,6 g Phosphoroxychlorid versetzt. Nach Entfernen der Kältemischung wurde die Lösung bis zum Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt und dann sofort auf Eis gegossen. Die Ätherextrakte wurden getrocknet und über eine 50 cm-Vakuumsilbermantel-Kolonnen mit 5 x 5 mm Braunschweiger Wendeln aus V 4-A-Stahl fraktioniert dest. Die Fraktion Sdp.<sub>10</sub>  $82 - 83^{\circ}$  lieferte 15 g (18,7 % d. Th.) eines gelben Öls. 2,4-DNPH: rote Nadeln, Schmp.  $142^{\circ}$  (<sup>8</sup>) Schmp.  $141, 5 - 142^{\circ}$ ). IR des DNPH: NH bei 3320/cm, C = N bei 1620/cm, C = C bei 1590/cm,  $NO_2$  bei 1330/cm (Konjug.).

$C_{15}H_{18}N_4O_4$  (318,3) Ber.: C 56,59 H 5,69 N 17,60  
Gef.: C 56,58 H 5,63 N 17,99

**Synthese der Substanzen 7, 8 und 9**

Frisch dest. **1** wurde in  $80^{\circ}$  heiße n NaOH getropft und dann 5 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die alkalische Lösung mehrmals ausgeäthert und die Ätherphase mit Wasser neutral gewaschen.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein gelbes Öl, das mit Petroläther überschichtet wurde, wobei sich innerhalb von 8 Tagen kleine weiße Kristalle (**7**), Schmp.  $95 - 96^{\circ}$ , abschieden. Die abgesaugte ölige Phase lieferte nach weiteren 8 Tagen lange weiße Nadeln (**8**), Schmp.  $114 - 116^{\circ}$ .

Die anfangs erhaltene Wasserphase wurde angesäuert und erneut mit Äther ausgeschüttelt. Das durch Destillation erhaltene Öl enthielt die Verbindung **9**, Sdp.<sub>12</sub> der Fraktion  $125 - 130^{\circ}$ .

**Dibenzyläther<sup>11)</sup> (18)**

Zu einer Lösung von Natriumbenzylat, hergestellt aus 11,5 g Natrium und 81,1 g Benzylalkohol, wurden 51 g Benzylchlorid zugegeben. Nach 5stdg. Kochen am Rückfluß wurde filtriert und fraktioniert destilliert, Sdp.<sub>33</sub>  $184^{\circ}$  (<sup>11</sup>) Sdp.  $296^{\circ}$ ). Ausb.: 31,2 g (39,4 % d. Th.). IR: C-O-C bei 1065 und 1185/cm.

11 F. Meisenheimer, Chem. Ber. **41**, 1421 (1908).

*2,3-Diphenylinden-1-on*<sup>12)</sup> (22)

Einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid, hergestellt aus 6,2 g Magnesium und 39,3 g Brombenzol in absol. Äther, wurden langsam 22,3 g Benzaldehyd<sup>13)</sup> in 200 ml Benzol unter Eiskühlung zugefügt. Zur Beendigung der Reaktion wurde 1 Std. erhitzt, erkalten lassen und die Grignardverbindung mit 10 ml konz. Schwefelsäure zersetzt. Der benzolische Extrakt wurde der Wasserdampfdest. unterworfen und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert. Ausb.: 20 g (71 % d. Th.) granatrote Kristalle, (<sup>10)</sup> Schmp. 150 – 151°/Ligroin) Schmp. 154°, IR: C = O bei 1700/cm.

$C_{21}H_{14}O$	(282,3)	Ber.: C 89,33	H 4,99
		Gef.: C 89,43	H 5,01

12 C. F. Allen, J. W. Gates, Jr. und J. A. Allan, *J. org. Synth. Coll.* Vol. 3, 353 (1955).

13 R. Weiss, *J. org. Synth. Coll.* Vol. 2, 61 (1943).

Anschrift: Prof. Dr. W. Schunack, 65 Mainz, Saarstr. 21

[Ph 196]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1973. – Printed in Germany

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. Harry Auterhoff, 74 Tübingen, Pharmazeutisches Institut der Universität; für den Anzeigenteil: H. Both, Weinheim/Bergstr. – Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer: Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr. – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die photomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommen vom 14. 6. 1958 und l. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u. dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Es handelt sich häufig um gesetzlich eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie in dieser Zeitschrift nicht als solche gekennzeichnet sind. – Unverlangt zur Rezension eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.  
Satz: Hans Richarz, Sankt Augustin