

sind^[10]. Die schnellste Reaktion wird für die Kombination (*S,S*)-(12) mit (*S*)-(2) beobachtet, wobei (*S*)-(2) in der Plateau-Region 2.5fach schneller reagiert als (*R*)-(2). Danach ist für (1) auf die Konfiguration (*S,S*) zu schließen. Überraschenderweise zeigt das andere Diastereomer, (*R,S*)-(12), umgekehrte Selektivität, denn (*R*)-(2) reagiert im Plateau-Gebiet 1.5fach schneller als (*S*)-(2). Dies läßt darauf schließen, daß die Kette für die stereochemische Kontrolle der Katalyse wesentlich ist, was wiederum den Kreis möglicher Modelle für den Übergangszustand stark einschränkt.

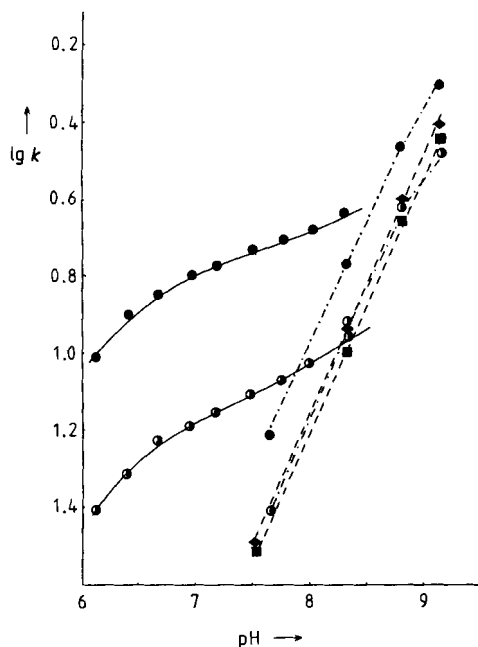
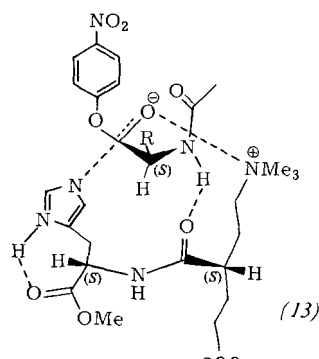


Abb. 2. Abhängigkeit von $\lg k$ vom pH-Wert der Lösung bei der von (12) katalysierten Hydrolyse von (2); $[12] = 1.08 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Puffer}] = 0.02 \text{ M}$, 0.47 Vol.-% Aceton in Wasser. ● (*S,S*)-(12), (S)-(2), ---- Borat-Puffer, — Phosphat-Puffer; ■ (*R,S*)-(12), (S)-(2), ---- Borat-Puffer; ● (*S,S*)-(12), (R)-(2), ---- Borat-Puffer, — Phosphat-Puffer; ◆ (*R,S*)-(12), (R)-(2), --- Borat-Puffer.

Die Auftragung von $\lg k$ gegen den pH-Wert (Abb. 2) ist ebenso aufschlußreich. In Phosphat-Puffer bei $\text{pH} < 8$ erfolgt im wesentlichen nucleophile Katalyse durch die neutrale Imidazolgruppe; es wird nur eine geringe Änderung der Stereoselektivität beobachtet. In Borat-Puffer, in dem zumindest teilweise das Imidazolid-Ion das reaktive Nucleophil ist^[11], unterscheiden sich die Stereoisomere sehr viel weniger in ihrer Reaktivität. Für die asymmetrische Katalyse ergibt sich daraus: (a) nur das neutrale Histidin ist wirksam; (b) Phosphat-Puffer (überwiegendes Gegenion HPO_4^{2-} bei $\text{pH} 7.5$) ist stärker wirksam als Borat-Puffer (überwiegendes Gegenion eher Cl^- als H_3BO_4^-).



bei $\text{pH} 9$). All diese Ergebnisse lassen (13) als Modell für den Übergangszustand der durch (12) katalysierten Hydrolyse von (2) plausibel erscheinen.

Eingegangen am 23. Februar 1981 [Z 873]

- [1] J. M. Brown, C. A. Bunton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 969; siehe auch C. A. Bunton, Pure Appl. Chem. 49, 969 (1977); J. M. Brown: Further Perspectives in Organic Chemistry, Ciba Found. Ser. 53, 149 (1978).
- [2] K. Ohkubo, K. Sugahara, K. Yoshinaga, R. Ueoka, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 637; Y. Ihara, *ibid.* 1978, 984; J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1980, 1483; K. Yamada, H. Shosenji, H. Ihara, Y. Otsubo, Tetrahedron Lett. 1979, 2529; K. Yamada, H. Shosenji, H. Ihara, Chem. Lett. 1979, 491.
- [3] Alle neuen Verbindungen gaben richtige Analysenwerte und passende Spektren.
- [4] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, J. Org. Chem. 43, 2923 (1979).
- [5] G. Helmchen, G. Nill, D. Flockert, M. S. K. Youssef, Angew. Chem. 91, 64 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 62 (1979); G. Helmchen, G. Nill, *ibid.* 91, 66 (1979) bzw. 18, 65 (1979).
- [6] Wir haben bereits früher auf die äußerst leichte Racemisierung von Lactonen hingewiesen [5]; vgl. dazu auch A. I. Meyers, Y. Yamamoto, E. D. Mihelich, R. A. Bell, J. Org. Chem. 45, 2792 (1980).
- [7] E. J. Corey, J. W. Suggs, Tetrahedron Lett. 1975, 2647.
- [8] R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst, J. Am. Chem. Soc. 93, 2897 (1971); C. F. Lane, Synthesis 1975, 135.
- [9] Durch Umwandlung in die entsprechenden Methylester und Untersuchung von deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, CDCl_3) in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ wurde vollständige Enantiomerenreinheit festgestellt.
- [10] W. Tagaki, D. Fukushima, T. Eiki, Y. Yano, J. Org. Chem. 44, 555 (1979).
- [11] P. Heitmann, R. Husung-Bublitz, H. J. Junfi, Tetrahedron 30, 4137 (1974).

Effektive und schonende Methode zur Wiederherstellung oder Erhaltung der Aktivität von Heterogenkatalysatoren^[**]

Von Helmut Tiltcher, Helmut Wolf und Joachim Schelchshorn^[*]

Professor Franz Patat zum 75. Geburtstag gewidmet

Hochverdichtete fluide Mischungen im kritischen und überkritischen Bereich finden steigendes Interesse, nicht zuletzt wegen ihrer Bedeutung bei neuen Verfahren zur Stofftrennung^[1]. Die sehr ausgeprägte Änderung von Stoffeigenschaften durch Druckerhöhung ins überkritische Gebiet eröffnet auch Möglichkeiten zur Beeinflussung von homogenen und heterogenen Reaktionen. Abgesehen von einigen älteren Arbeiten^[2] sind kaum systematische Untersuchungen auf diesem Gebiet bekannt.

Bei Messungen der Isomerisierung von 1-Hexen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit 2-Chlorhexan als Cokatalysator fanden wir, daß ein bei gasförmigem oder flüssigem Fluidzustand desaktivierter Katalysator schonend reaktiviert werden kann, wenn Druck und/oder Temperatur bis ins überkritische Gebiet erhöht werden. Die Methode ist bei Aktivitätsverlust durch Ablagerung schwerflüchtiger Stoffe oder Einwirkung spezifischer Katalysatorgifte anzuwenden. Wird bei einer heterogenkatalytischen Umsetzung von Anfang an mit höheren Drücken im überkritischen Gebiet gearbeitet, kann eine derartige Desaktivierung vermieden werden.

[*] Dr. H. Tiltcher, Dipl.-Chem. H. Wolf, Dipl.-Ing. J. Schelchshorn
Institut für Technische Chemie, Lehrstuhl II
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] 5. Mitteilung der Reihe „Hochdruckreaktionen“. Prof. Dr. K. Dialer danken wir für wertvolle Diskussionen. – 4. Mitteilung: H. Tiltcher, Y. K. Wang, H. Wolf, High Temperatures – High Pressures 9, 529 (1977).

Wir verwendeten eine kontinuierlich zu betreibende Hochdruckapparatur, die kinetische Messungen auch unter extremen Bedingungen ermöglicht^[3]. Kernstück ist ein neuartiger Hochdruck-Differential-Kreislaufreaktor^[4,5]. Für die kinetischen Messungen wurden jeweils 7.5 g frisch hergestelltes γ - Al_2O_3 verwendet (Partikeldurchmesser: 0.6 bis 0.75 mm; katalytisch aktive spezifische Oberfläche: $4.95 \text{ m}^2/\text{g}$). Wie die untere Kurve in Abbildung 1a zeigt, wird bei 15 bar und 523.2 K mit gasförmiger Reaktionsphase^[6] nach Einstellung stationärer Bedingungen im Reaktor (ca. 4 h = vierfache mittlere Verweilzeit) der zu erwartende Umsatz von 1-Hexen (24%) nicht erreicht. Es resultiert ein typischer Verlauf für eine Umsetzung mit über-

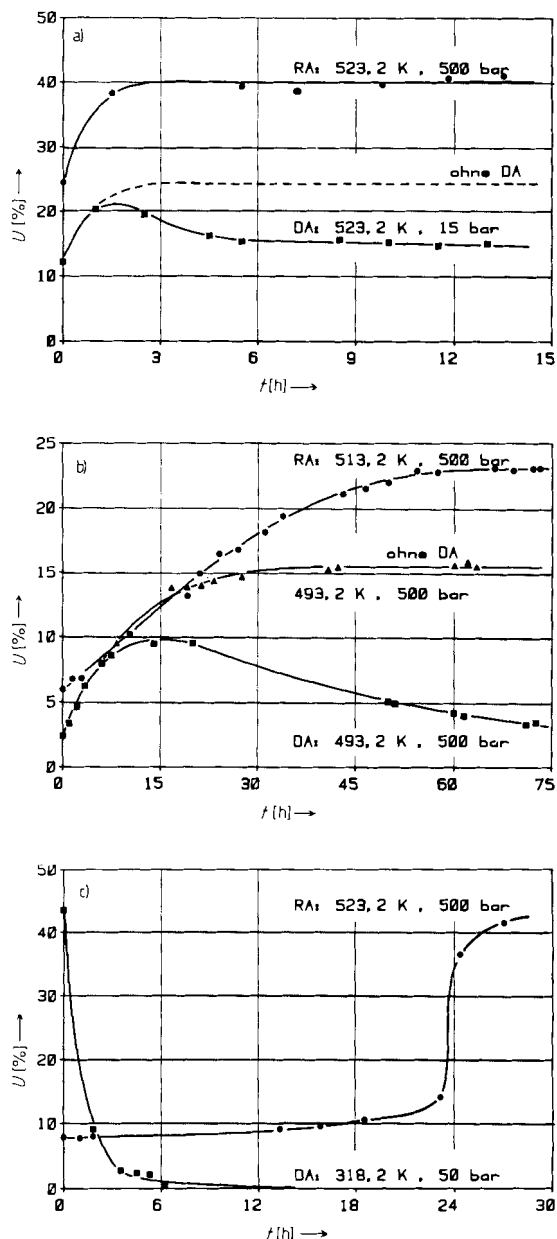


Abb. 1. Isomerisierung von 1-Hexen in Gegenwart von 2-Chlorhexan (Molverhältnis 500:1) an γ - Al_2O_3 . Einzelheiten siehe Text. a) Desaktivierung (DA) des Kontaktes durch Fehlreaktionen in gasförmiger fluiden Reaktionsphase und Reaktivierung (RA) bei überkritischen Bedingungen. Gestrichelt: Berechneter Verlauf ohne Desaktivierung. Verweilzeit $\tau = 1.08 \cdot 10^5 \text{ s} \cdot \text{g/mol}$. b) Desaktivierung (DA) des Kontaktes in flüssiger Reaktionsphase durch MoS_2 und Reaktivierung (RA) bei überkritischen Bedingungen. Mitte: Messungen mit reaktiviertem Kontakt. $\tau = 1.89 \cdot 10^5 \text{ s} \cdot \text{g/mol}$. c) Desaktivierung (DA) des Kontaktes durch Vergiftung der aktiven sauren Zentren mit Pyridin in flüssiger Reaktionsphase und Reaktivierung (RA) bei überkritischen Bedingungen. $\tau = 1.08 \cdot 10^5 \text{ s} \cdot \text{g/mol}$. U = Umsatz.

lagerter Desaktivierung. In der austretenden farblosen Lösung konnten durch kapillargaschromatographische, GC/MS- und ^{13}C -NMR-Analysen nur isomere Hexene (1-Hexen, *cis*-2-Hexen, *trans*-2-Hexen, *trans*-3-Hexen) nachgewiesen werden.

Bei Erhöhung des Druckes bei der gleichen Temperatur auf einen Wert oberhalb des kritischen Druckes p_c , beispielsweise 500 bar, wird die Produktlösung sofort dunkelbraun, hellt sich allmählich aber wieder auf. Nach erneuter Einstellung stationärer Bedingungen entspricht der Umsatz dem berechneten Wert. Wie die obere Kurve zeigt, fällt die katalytische Aktivität nunmehr trotz der wesentlich höheren Reaktivität auch nach sehr langen Reaktionszeiten nicht ab. In der sofort nach der Druckerhöhung austretenden, dunkelbraunen, öligen Produktlösung ließen sich durch GC/MS-Methoden neben den isomeren Hexenen auch die entsprechenden Oligomere (C_{12} bis C_{30}) nachweisen. Diese bleiben bei der Isomerisierung mit gasförmiger Reaktionsphase aufgrund ihrer geringeren Flüchtigkeit im Vergleich mit den Hexenen auf dem Kontakt, belegen die aktiven Zentren und führen letztlich zur vollständigen Verkokung. Nach der Reaktivierung konnte eine gleichbleibende, sehr geringe Menge an Hexendimeren im Produktgemisch nachgewiesen werden.

Während bei heterogenkatalytischen Umsetzungen mit gasförmiger Reaktionsphase durch Druckerhöhung bei konstanter Temperatur in der Regel Sorptionsvorgänge begünstigt und dadurch schwerflüchtige Komponenten schlechter vom Katalysator abgelöst werden, bewirkt die Druckerhöhung im überkritischen Gebiet den entgegengesetzten Effekt. Deutliche Einflüsse zeigen sich bereits bei etwa 50 bis 150 bar. Aus den bisherigen Befunden kann gefolgert werden, daß der Druck um so höher zu wählen ist, je schwerer flüchtig die abgeschiedenen Substanzen sind und je schneller der Kontakt reaktiviert werden soll.

Die Vorteile der überkritischen Reaktionsbedingungen lassen sich auch bei Aktivitätsverlusten durch eingeschleppte schwerflüchtige Stoffe nutzen. So wurde bei Bedingungen mit flüssiger fluiden Phase ($T = 493.2 \text{ K}$; $p = 500 \text{ bar}$) eine kleine Menge sehr fein verteiltes MoS_2 eingebracht, dessen Ablagerung den Katalysator wiederum desaktiviert (Abb. 1b, untere Kurve). Der Kontakt konnte bei Bedingungen mit flüssiger fluiden Phase auch in sehr langer Betriebszeit nicht reaktiviert werden. 75 h nach Erhöhung der Temperatur auf 513.2 K ins überkritische Gebiet bei gleichbleibendem Druck hatte der Kontakt jedoch die anfängliche Aktivität zurück erlangt (obere Kurve). Mit dem auf diese Weise reaktivierten Katalysator konnte schließlich die Isomerisierung bei flüssigem Fluidzustand ohne Desaktivierung vermessen werden (mittlere Kurve).

Die Möglichkeit der Reaktivierung des Kontaktes durch überkritische Reaktionsbedingungen bei Katalysatorvergiftung verdeutlicht Abbildung 1c. Dabei wurden zunächst die aktiven sauren Zentren des Katalysators durch zwölfstündige, kontinuierliche Zugabe einer $6.4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Lösung von Pyridin in 1-Hexen bei 50 bar und 318 K vergiftet. Der Umsatz sinkt dadurch rasch ab. Bei 500 bar und 493.2 K mit flüssiger Reaktionsphase konnte der Katalysator auch in sehr langer Betriebszeit nicht reaktiviert werden. Erst bei Temperaturerhöhung auf 523.2 K und unverändertem Druck, also bei überkritischer fluiden Phase, wurde nach Einstellung stationärer Bedingungen zunächst ein Umsatz von ca. 8% erreicht, der mit der Zeit langsam zunahm, bis sich schließlich nach etwa 24 h der ursprüngliche Wert wieder einstellte. In der Produktlösung konnte ein Niederschlag von Pyridiniumchlorid isoliert werden.

Die Anwendung hochverdichteter überkritischer fluiden Reaktionsphasen zur Reaktivierung von Heterogenkontak-

ten sowie generell bei heterogenkatalytischen Synthesen hat somit wesentliche Vorteile:

1. Die Reaktivierungsbedingungen sind relativ mild.
2. Die Wiederherstellung oder Erhaltung der Aktivität wird durch die fluide Reaktionsphase selbst bewirkt; es werden keine fremden Substanzen eingeschleppt.
3. Die Reaktivierung kann in situ durchgeführt werden.
4. Der Heterogenkontakt kann sehr lange bei gleichbleibender katalytischer Aktivität betrieben werden.
5. Bei gleichbleibender katalytischer Aktivität können wesentlich drastischere Bedingungen angewendet und dadurch höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden.

Während der von uns verwendete Heterogenkontakt bei Bedingungen mit gasförmiger Reaktionsphase (beispielsweise $T = 523.2 \text{ K}$; $p = 15 \text{ bar}$) nach etwa 14 d nahezu vollständig die Aktivität verliert, konnten durch zwischenzeitliche Reaktivierungsperioden im überkritischen Gebiet mit einer einzigen Katalysatorcharge die hier beschriebenen Untersuchungen über vier Monate ohne Aktivitätseinbuße ausgeführt werden. Das Verhältnis des Volumens der durchgesetzten Reaktionslösung zum Katalysatorschüttvolumen ($1.2 \cdot 10^6 : 1$) liegt in einer Größenordnung, die bei vielen technischen Synthesen wünschenswert wäre.

Eingegangen am 17. November 1980 [Z 874]

CAS-Registry-Nummern:

$\gamma\text{-AC}_2\text{O}_3$: 1344-28-1 / 1-Hexen: 592-41-6.

- [1] Destraktion: G. M. Schneider, E. Stahl, G. Wilke: Extraction with Supercritical Gases, Verlag Chemie, Weinheim 1979; K. Zosel, Angew. Chem. 90, 748 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 702 (1978); P. Hubert, O. G. Vitzthum, ibid. 90, 756 (1978) bzw. 17, 710 (1978); S. Peter, G. Brunner, ibid. 90, 794 (1978) bzw. 17, 746 (1978); „Supercritical Fluid Chromatography“: E. Klesper, A. H. Corwin, D. A. Turner, J. Org. Chem. 27, 700 (1962); E. Klesper, Angew. Chem. 90, 785 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 738 (1978); U. van Wasen, I. Swaid, G. M. Schneider, ibid. 92, 585 (1980) bzw. 19, 575 (1980).
- [2] F. Patat, Monatsh. Chem. 77, 352 (1945).
- [3] H. Tilscher, J. Schelchshorn, H. Wolf, W. Foag, noch unveröffentlicht.
- [4] H. Tilscher, J. Schelchshorn, H. Wolf, K. Dialer, Chem. Ing. Tech. 51, 682 (1979); Ger. Chem. Eng. 2, 313 (1979); DOS 2832376 (1980).
- [5] Hersteller: Andreas Hofer, Hochdrucktechnik GmbH, Friedrich-Freyestraße 59-61, D-4330 Mülheim (Ruhr).
- [6] Kritische Daten für 1-Hexen: $T_c = 504 \text{ K}$, $p_c = 31.1 \text{ bar}$; R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood: The Properties of Gases and Liquids, 3. Aufl., McGraw-Hill, New York 1977.

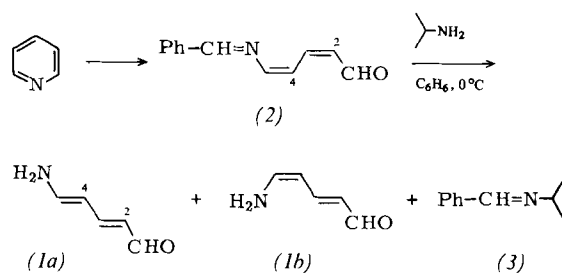
(E,E)-5-Amino-2,4-pentadienal: Erstmalige präparative Herstellung des hydrolysierten Pyridins

Von Dieter Reinehr und Tammo Winkler^[*]

5-Amino-2,4-pentadienal (1), die Stammverbindung einer präparativ wichtigen Verbindungsklasse^[1], ist bisher noch nicht isoliert worden. (1) entsteht bei der Photohydrolyse von Pyridin^[2a]; es ist sehr instabil^[1] und bildet unter Wasserabspaltung Pyridin zurück. (1) ist nur durch sein UV-Spektrum und durch Abfangreaktionen^[2] charakterisiert. Wir berichten hier über eine einfache Synthese von (1), durch die es kristallin erhalten wird, sowie über seine spektroskopischen Eigenschaften.

(1) entsteht durch die Reaktion von Isopropylamin mit dem aus Pyridin leicht zugänglichen 7-Phenyl-6-aza-2,4,6-heptatrienal (2)^[3] in 62% Ausbeute. Hierbei wird formal das Amin (1) durch Isopropylamin verdrängt; (1) fällt in gelben Kristallen aus, die sich bei Raumtemperatur und an

der Luft schnell bräunlich verfärben. Aus der Mutterlauge wurde N-Benzyliden-isopropylamin (3) in 58% Ausbeute isoliert.



(2)^[3] und (3) wurden durch ihre ¹H-NMR- und IR-Spektren sowie elementaranalytisch charakterisiert, (1) darüber hinaus ¹³C-NMR-, UV- und massenspektroskopisch (Tabelle 1). Die UV-Daten von (1) sind in Einklang mit denjenigen des Photohydrolyseprodukts von Pyridin^[2a]. Das Absorptionsmaximum einer Lösung von (1) in saurem Methanol liegt bei 339 nm, während das Photohydrolyseprodukt in saurem Milieu bei 340 nm absorbiert^[2a]. Die kleine Differenz läßt keine Rückschlüsse auf die Konfiguration der Doppelbindungen im Photohydrolyseprodukt zu, zumal der Unterschied für die E,E- und Z,Z-Isomere der 2,4-Hexadiensäuren^[4] auch nur 5 nm beträgt. (1) liegt nach dem ¹H-NMR-Spektrum hauptsächlich in der E,E-Konfiguration vor [(1a), $J_{2,3} = 14$, $J_{4,5} = 12 \text{ Hz}$; vgl. analoge Dialkylamino-Verbindungen^[5]]. Als Nebenkomponente (5%) läßt sich die 2E,4Z-Verbindung (1b) ($J_{2,3} = 14.5$, $J_{4,5} = 8 \text{ Hz}$) nachweisen. Da (2) 2Z,4Z-konfiguriert ist^[3] ($J_{2,3} = 11.5$, $J_{4,5} = 7.5 \text{ Hz}$), muß während der Reaktion eine Isomerisierung in die thermodynamisch stabilere^[1] E,E-Konfiguration stattgefunden haben. Dies sowie die geringe Löslichkeit von (1) in Benzol ermöglichen seine Isolierung. Damit ist diese interessante und als Synthesebaustein bedeutsame Verbindung^[1] auf einfache Weise zugänglich.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (1).

UV (CH ₃ OH, 0.02 N HCl): $\lambda_{\text{max}} = 339 \text{ nm}$ ($\epsilon = 34400$)
IR (CH ₂ Cl ₂): $\nu = 3510, 3408, 1630, 1605 \text{ cm}^{-1}$
¹ H-NMR ((CD ₃) ₂ SO) (1a): $\delta = 9.13$ (d, $J_{1,2} = 8.5 \text{ Hz}$, 1-H), 7.21 (dd, $J_{2,3} = 14$, $J_{3,4} = 12$, 3-H), 7.06 (breites q, $J_{4,5} = 12$, $J_{5,\text{NH}} = 11$, 5-H), 6.92 (breites d, $J_{5,\text{NH}} = 11$, NH ₂), 5.55 (dd, $J_{2,3} = 14$, $J_{1,2} = 8.5$, 2-H), 5.45 (t, $J_{3,4} = J_{4,5} = 12$, 4-H)
(1b): $\delta = 9.25$ (d, $J_{1,2} = 8.5$, 1-H), 7.75 (dd, $J_{2,3} = 14.5$, $J_{3,4} = 12.5$, 3-H), 6.57 (dt, $J_{5,\text{NH}} = 11.5$, $J_{4,5} = 8$, 5-H), 5.66 (dd, $J_{2,3} = 14.5$, $J_{1,2} = 8.5$, 2-H), 4.90 (dd, $J_{3,4} = 12.5$, $J_{4,5} = 8$, 4-H)
¹³ C-NMR ((CD ₃) ₂ SO) (1a): $\delta = 190.7$ (C-1), 158.2 (C-3, Zuordnung durch selektive Entkopplung von 3-H), 152.3 (C-5), 117.2 (C-2), 99.4 (C-4)
(1b): $\delta = 191.5$ (C-1), 150.3 (C-3), 146.1 (C-5), 120.2 (C-2), 94.7 (C-4)
MS m/z 97 (M), 79 (M - H ₂ O)

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 3.8 g (0.02 mol) (2)^[3] in 6 mL Benzol gibt man unter Eiskühlung langsam 1.82 g (0.03 mol) Isopropylamin. Nach 1 h wird der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1.24 g (62%) kanariengelbe Kristalle von (1), $\text{Fp} = 140^\circ \text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 27. Februar 1981 [Z 876]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 79101-67-0 / (1b): 79101-68-1 / (2): 19946-76-0 / (3): 6852-56-8 / Isopropylamin: 75-81-0.

[1] J. Becher, Synthesis 1980, 589.

[2] a) J. Jousset-Dubien, J. Houdard-Pereyre, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2619, zit. Lit.; b) K. E. Wilzbach, D. J. Rausch, J. Am. Chem. Soc. 92, 2178 (1970); O. Traverso, V. Carassiti, R. Portanova, P. A. Vigato, Inorg. Chim. Acta 9, 227 (1974).

[3] R. Kuhn, E. Teller, Justus Liebigs Ann. Chem. 715, 106 (1968).

[*] Dr. D. Reinehr, Dr. T. Winkler
Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel (Schweiz)