

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 Wassen, 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.

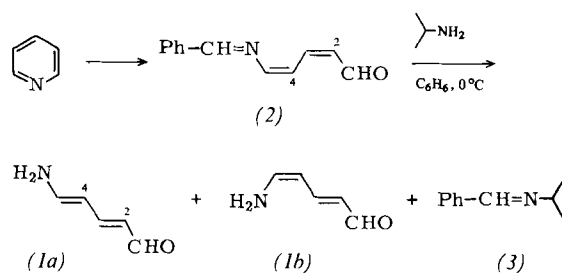
(E,E)-5-Amino-2,4-pentadienal: Erstmalige präparative Herstellung des hydrolysierten Pyridins

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 (breit. q, $J_{4,5} = 12$, $J_{5,\text{NH}} = 11$, 5-H), 6.92 (breit. 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)

- [4] J. L. H. Allan, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1955, 1862.
 [5] M. Martin, G. Martin, C. R. Acad. Sci. 256, 403 (1963); L. Finsen, J. Becher, O. Buchardt, R. R. Kogant, Acta Chem. Scand. B34, 513 (1980), zit. Lit.

ENDOR-Untersuchung eines neuen organischen Tetraradikals im Quintett-Zustand^[**]

Von Burkhard Kirste, Wolfgang Harrer und Harry Kurreck^[*]

Professor Georg Manecke zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei organischen Tetraradikalen ist wenig über die dipolare Kopplung und die skalare Austauschwechselwirkung der ungepaarten Elektronen und auch über die Hyperfeinwechselwirkung bekannt. Berichtet wurde lediglich über ESR-Untersuchungen an einem Tetrakisverdazyl^[1a], an Tetrakisnitroxiden^[1b] und über den Nachweis von Quintett-Zuständen einiger *m*-Dicarbene und *m*-Dinitrene in festen Medien^[1c].

Nach erfolgreichen ESR- und ENDOR(Elektron-Kern-Doppelresonanz)-Experimenten an Diradikalen im Triplettzustand^[2a] und an Triradikalen im Quartett-Zustand^[2b] wollten wir prüfen, ob sich diese Techniken auch auf Tetraradikale im Quintett-Zustand anwenden lassen. Folgende Schwierigkeiten waren zu beachten:

1. Ist die Austauschwechselwirkung groß gegenüber der Hyperfeinwechselwirkung ($|J| \gg |a|$), vergrößert sich die Anzahl der ESR-Hyperfeinkomponenten von Kernen innerhalb der „Spinträger“ gegenüber dem entsprechenden Monoradikal. Da sich der Abstand der ESR-Einzellinien gemäß

$$a^S = a^d / 2S \quad (a)$$

verkleinert (a^d = Kopplungskonstante im isolierten Spinträger (Dublettzustand), S = Elektronenspinquantenzahl), bleibt die Gesamtaufspaltung gleich und die Auflösung des ESR-Spektrums wird schlechter. Hier erschien uns die ENDOR-Technik erfolgversprechend, weil sie ein gegenüber der ESR-Spektroskopie wesentlich größeres Auflösungsvermögen aufweist.

2. Die dipolare Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen – für die der Nullfeldaufspaltungsparameter D ein Maß ist – erzeugt zusätzliche Relaxationsprozesse, die in flüssiger Lösung eine Verbreiterung von ESR- und ENDOR-Linien bewirken. Damit geht wiederum eine Verschlechterung der spektralen Auflösung einher, und nach der Theorie der ENDOR-Spektroskopie sind höhere Mikrowellenleistungen erforderlich^[2a]. Ein Tetraradikal mit *tetraedrischer Symmetrie* sollte zwei entscheidende Vorteile bieten: Die Austauschwechselwirkung ist zwischen sämtlichen Paaren von Spinträgern gleich, so daß mit der Bildung eines thermisch bevölkerten Quintettzustandes gerechnet werden kann, und die Nullfeldaufspaltung ist gleich Null^[3].

Als Radikaltyp bot sich das Galvinol/Galvinoxyl-System an, da sich die einzelnen Oxidationsstufen und damit verschiedene Spinzustände selektiv einstellen lassen^[4]. Das Tetrakisgalvinol (5) wurde folgendermaßen hergestellt: Umsetzung der Lithiumverbindung (1) mit SiCl_4 , Metallierung von (2) und Weiterreaktion mit Trockeneis führte zur Tetracarbonsäure (3), die mit CH_2N_2 verestert wurde. Der Tetraester (4) wurde mit (2,6-Di-*tert*-butyl-4-lithiophenoxy)trimethylsilan umgesetzt; durch saure Eliminierung der Schutzgruppen bildete sich (5)^[5].

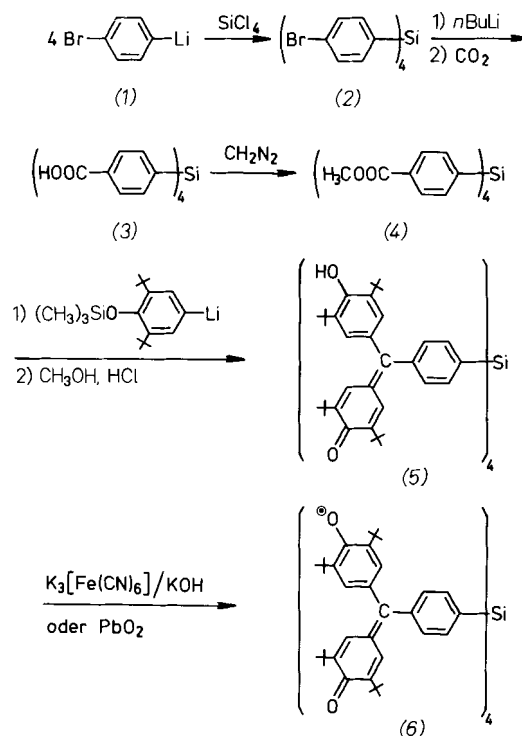


Abbildung 1 zeigt links die ESR-Spektren der verschiedenen Oxidationsstufen von (5)^[6]. Während das ESR-Spektrum des Monoradikals das typische Quintettmuster eines Galvinoxyls zeigt, nimmt die Auflösung mit zunehmender Oxidation ab; das ESR-Spektrum des Tetraradikals (6) ist schließlich völlig aufgelöst.

Die ENDOR-Spektren (Abb. 1, rechts) lassen sich eindeutig mit der ENDOR-Resonanzbedingung interpretieren ($|J| \gg |a|$):

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_n - M_S a^S| \quad (b)$$

(ν_n = freie Kernfrequenz; M_S = magnetische Quantenzahl des Gesamtelektronenspins). Es ist zu berücksichtigen, daß das Di- und das Triradikal im Gleichgewicht mit anderen Oxidationsstufen vorliegen und dementsprechend in den Spektren auch Linien anderer Spinzustände mit geringerer Intensität auftreten^[7]. Betrachtet man nur die als äquivalent angenommenen Galvinoxyl-Ringprotonen, so erwartet man für das Monoradikal (Dublett)^[8] ein ENDOR-Liniennpaar ($M_S = \pm 1/2$), für das Diradikal (Triplett) drei Linien ($M_S = \pm 1.0$), für das Triradikal (Quartett) zwei Liniennpaare ($M_S = \pm 3/2, \pm 1/2$) und für das Tetraradikal (Quintett) fünf äquidistante Linien ($M_S = \pm 2.0 \pm 1.0$). Wie aus den Gl. (a) und (b) folgt, sollte die Lage des äußersten Liniennpaares unabhängig vom Spinzustand sein.

Das ENDOR-Spektrum des Tetraradikals (6) beweist, daß hier ein Quintettzustand vorliegt. Ferner ist zu erkennen, daß die Probe weitgehend in die höchste Oxidations-

[*] Prof. Dr. H. Kurreck [⁺], Prof. Dr. W. Harrer, Dr. B. Kirste
 Institut für Organische Chemie der Freien Universität
 Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[⁺] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.