

CHROM. 6304

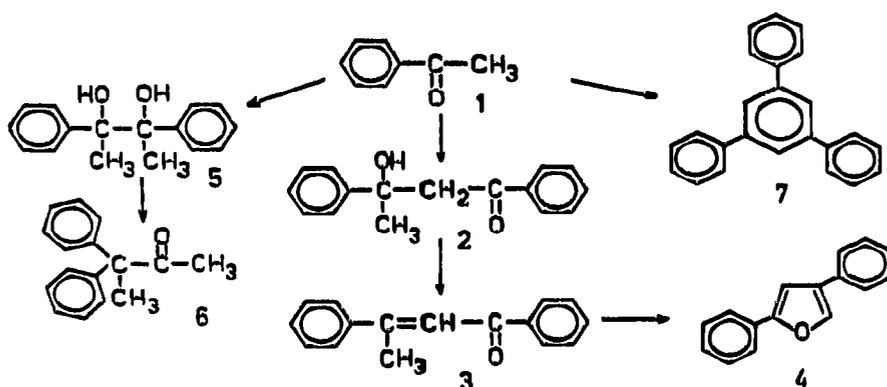
Reaktionen an Aluminiumoxiden

4. Mitt. Umsetzungen von Acetophenon an Aluminiumoxid*

Bei der Chromatographie an Aluminiumoxid muss damit gerechnet werden, dass die als Elutionsmittel verwendeten Flüssigkeiten mit dem Adsorbens in Reaktion treten. Nach grundlegenden Untersuchungen der Umsetzungen der häufig verwendeten aliphatischen Ketone Aceton¹ und Butan-2-on², sowie der Aldehyde Propanal und Benzaldehyd³ erschien auch die Untersuchung eines aliphatisch-aromatischen Ketons wie Acetophenon erforderlich. Arbeiten über die Reaktion dieser Substanz an Aluminiumoxiden sind unseres Wissens nicht bekannt.

Synthese der Vergleichssubstanzen

Unter dem Einfluss basischer und saurer Katalysatoren reagiert Acetophenon (**1**), wie andere CH-acide Ketone, im Sinne der Aldolisation und Ketolisation. Das Aldol 2,4-Diphenylbutan-2-ol-4-on (**2**) wurde nach COLOGNE⁴ durch Einwirken von N-Methylanilin-N-magnesiumbromid auf Acetophenon synthetisiert. Dypnon (**3**), das durch Aldolkondensation am Kontakt entsteht, wurde nach WAYNE UND ADKINS⁵ durch Reaktion von Acetophenon mit Aluminium-*tert.*-butylat gewonnen. Weiterhin war die Bildung von 1,3,5-Triphenylbenzol (**7**) zu erwarten, das nach LYLE *et al.*⁶ zugänglich ist. YOSHISATO UND TRUTSUMI⁷ erhielten 2,4-Diphenylfuran (**4**) durch Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit ω -Bromacetophenon. Die Oxidation von Dypnon mit Nitrobenzol nach ENGLER UND DENGLER⁸ führt jedoch zu wesentlich besseren Ausbeuten. Bei unseren Untersuchungen entstand neben diesen Substanzen das Pinakol 2,3-Dihydroxy-2,3-diphenylbutan (**5**), hergestellt durch zweimalige Grignardierung von Benzil und daraus das durch Pinakol-Pinakolon-Umlagerung gewonnene 2,2-Diphenylbutan-3-on (**6**).



Methodik

Allgemeine Beschreibung des Untersuchungsganges. Frisch destilliertes Acetophenon wurde über eine Aluminiumoxidsäule gegeben und mit Methanol nachgewaschen, um die polaren Reaktionsprodukte zu eluieren. Danach wurden Lösungs-

* Teilergebnisse der Dissertation H. J. SEEBALD, in Vorbereitung.

mittel und überschüssiges Acetophenon i. Vak. abgezogen und eine dünnschicht- und gaschromatographische Analyse durchgeführt. In beiden Chromatogrammen konnten sieben Substanzen gefunden werden, die mit den synthetisierten Verbindungen identisch waren (Fig. 1).

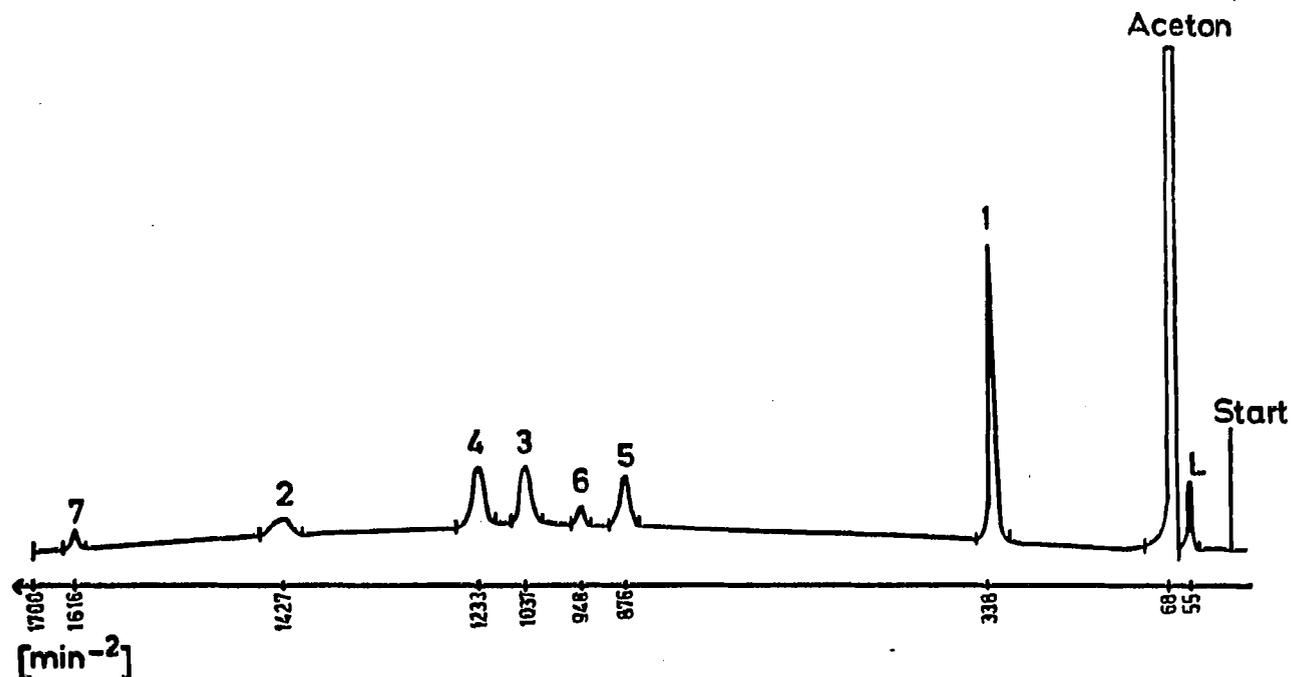


Fig. 1. GC der Reaktionsprodukte von Acetophenon.

Dünnschichtchromatographie. Die Trennung erfolgte auf DC-Fertigplatten "Merck" GF₂₅₄ (20 × 20 cm) im Laufmittel Äthanol-Petroläther (4:96). Die Laufstrecke war 15 cm. Nach Trocknen der Platte wurden diese unter UV-Licht betrachtet und an-

TABELLE I

DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE DER REAKTIONSPRODUKTE VON ACETOPHENON AN ALUMINIUMOXID

Nr.	Substanz	R_F -Wert	UV-Licht		Sprühen
			254 nm	350 nm	
1	Acetophenon	40	+	—	gelb
2	2,4-Diphenylbutan-2-ol-4-on	29	+	—	schwefelgelb
3	Dypnon	53	+	braunviolett	braun
4	2,4-Diphenylfuran	66	+	hellblau	—
5	2,3-Dihydroxy-2,3-diphenylbutan	13	+	—	—
6	2,2-Diphenylbutan-3-on	44	+	—	orange gelb
7	1,3,5-Triphenylbenzol	70	violett	—	—

schliessend mit einem Reagenz aus 1.2 g Dinitrophenylhydrazin in 50 ml 30 %-iger Perchlorsäure und 50 ml Äthanol 96 % besprüht (Tabelle I). Durch Nachsprühen mit 25 % Ammoniak-96 % Äthanol (1:1) konnte ein stärkeres Hervortreten der Substanzflecke gegenüber dem Untergrund erreicht werden.

Gaschromatographie. 2–4 μl Lösung wurden an einem F & M Scientific 5750 Research Chromatograph (Hewlett-Packard (hp), Frankfurt-Niedereschbach) mit einer 2 m \times 4 mm Glassäule mit 10 % Silicongummi als flüssiger Phase vermessen. Einspritzblock, 350°; WLD, 280°; Brückenstrom, 100 mA; Temperaturprogramm, 100–250°, 20°/min aufwärts; oberes Temperaturintervall, 9 min; Trägergasfluss, 60 ml Helium/min. Die Bestimmung der Retentionszeiten und Peakflächen erfolgte mit einem hp 3370 A Integrator, der zwischen den Gaschromatographen und einen hp 7127 A strip chart recorder geschaltet war. Papiervorschub, 0.5 in./min.

Bestimmung. 100 ml frisch destilliertes Acetophenon wurde über eine Säule, gefüllt mit 10 g Aluminiumoxid "Merck" Typ E, Aktivitätsstufe I, gegeben und mit 50 ml Methanol nachgewaschen. Dann wurde im Wasserstrahlvakuum solange eingengt, bis kein Acetophenon mehr abdestillierte. Der Rückstand wurde in ein 5-ml Messkölbchen gespült und mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden zur qualitativen Messung 4 μl mit einer 10- μl Unimetrics-Spritze injiziert.

Ergebnisse

Die Auswertung der Gaschromatogramme ergab, dass bei sieben verschiedenen Aluminiumoxiden die qualitative Zusammensetzung nicht differierte. Lediglich die Menge des Gesamtkondensats und dessen quantitative Zusammensetzung variierten in Abhängigkeit vom verwendeten Aluminiumoxidtyp. Die Umsetzungsraten, die unter den säulenchromatographischen Bedingungen erzielt wurden, sind in Tabelle II zusammengefasst.

TABELLE II

UMSETZUNGSRATEN VON ACETOPHENON AN VERSCHIEDENEN ALUMINIUMOXIDEN

Substanz Nr.	Aluminiumoxidtyp (Aktivität)						
	T, hoch- geglüht	Brockmann (II–III)	Sauer (I)	Neutral (I)	Bas. (I)	E. bas. (I)	Bas. (Super)
2	36.2	39.81	23.47	35.36	27.9	29.2	31.33
3	32.6	29.36	28.62	32.7	39.41	42.75	48.5
4	1.3	2.28	10.16	6.8	8.03	4.02	4.84
5	17.3	16.17	8.72	18.8	17.93	18.32	8.87
6	10.8	9.28	22.18	4.45	3.73	2.63	3.18
7	1.8	3.1	4.82	1.97	3.0	3.08	3.26
Umsetzungsrate, bezogen auf die Ausgangsmenge Keton, in ‰:							
	0.18	0.23	0.91	1.10	1.34	2.12	3.78

Diskussion

Die Chromatographie von Acetophenon an Aluminiumoxid führt wie bei Aceton und Butan-2-on zu Reaktionsprodukten des Ketons, die Reinigungsoperationen beeinträchtigen können. Dabei ist es gleichgültig, ob saures, neutrales oder basisches Adsorbens eingesetzt wird. Die Basizität des Aluminiumoxids vermag jedoch die quantitative Zusammensetzung der Komponenten des Gesamtkondensats zu beeinflussen. So bewirkt ein saurer Katalysator in verstärkter Masse die Pinakol-Pinakolon-Umlagerung und die Bildung des 2,4-Diphenylfuran.

Die Auswertung der Messergebnisse zeigt ausserdem, dass die Menge an Kon-

densat abhängig ist vom Aluminiumoxidtyp und mit der Aktivitätsstufe des Oxids proportional ansteigt.

Im Verlauf der Untersuchungen wurde Acetophenon in einer Thielepappe-Apparatur über Aluminiumoxid basisch "Woelm" (Aktivität: Super) destilliert bis kein Keton mehr übergang (10 Std.). Danach hatte sich zu 73.7 % der Theorie Dypnon gebildet. Diese Synthese ist der apparativ aufwendigen und teuren Dypnondarstellung nach WAYNE UND ADKINS⁵ überlegen.

Wir danken der Fa. E. Merck AG, Darmstadt, für die Bereitstellung von Sachmitteln.

*Pharmazeutisches Institut der
Johannes Gutenberg-Universität,
65 Mainz, Saarstr. 21 (B.R.D.)*

H. J. SEEBALD
W. SCHUNACK

- 1 H. J. SEEBALD UND W. SCHUNACK, *Arch. Pharm.*, 305 (1972) 406.
- 2 H. J. SEEBALD UND W. SCHUNACK, *Arch. Pharm.*, im Druck.
- 3 H. J. SEEBALD UND W. SCHUNACK, *Arch. Pharm.*, im Druck.
- 4 J. COLOGNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1 (1934) 1101.
- 5 W. WAYNE UND H. ADKINS, *Org. Synth.*, 21 (1941) 39.
- 6 R. E. LYLE, E. J. DEWITT, N. M. NICHOLS UND W. CLELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5959.
- 7 E. YOSHISATO UND S. TRUTSUMI, *Chem. Commun.*, (1968) 33.
- 8 C. ENGLER UND L. DENGLER, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 26 (1893) 1447.

Eingegangen am 14. August 1972

J. Chromatogr., 74 (1972) 129-132