

- DBP. 879102 Herstellung von 1-Alkoxy-3-imino-(1-amino-3,3-dialkoxy)-isoindoleninen.
 879100 Herstellung von 1-Amino-3-imino-isoindoleninen.
 906935 Zusatz von 879100: Herstellung aus Trichlor-isoindoleninen.
 904287 Herstellung von 1,3,3-Trichlor-isoindoleninen.
 879101 Herstellung von Alkoxy-imino-poly-isoindoleninen.
 914250 Herstellung von Schwermetall-poly-isoindoleninen.
 888837 Anwendung der Alkoxy- und Amino-imino-isoindolenine.
 839939 Herstellung von Kobalt-poly-isoindoleninen.
 855710 Zusatzpatent zu 839939: Herstellung mit NH_4NO_3 .
 861300 Anwendung der Kobalt-poly-isoindolenine.

899698 Zusatzpatent zu 861300: Anwendung mit Alkali und Lösungsmitteln.
 franz. Pat. 1088720: Umsetzung von Kobalt-poly-isoindoleninen mit Polyaminen.

Die grundlegenden Versuche zur Entwicklung von Phthalocyanin-Farbstoffen auf der Faser wurden in enger Zusammenarbeit mit H. Barth ausgeführt. Bei der späteren Bearbeitung der Anwendungstechnik beteiligten sich ferner F. Gund, W. Schönberger, A. Schmitz, J. Eibl und R. Schwaebel. Als Mitarbeiter von H. Barth sind außerdem H. Bremer und H. Menrath (†) zu nennen.

Eingegangen am 2. August 1955 [A 685]

Spektroskopische Beobachtungen an einfachen ungesättigten Ketonen

Von Prof. Dr. R. MECKE und Dipl.-Chem. K. NOACK

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg/Br.

Anomales Absinken der Extinktionskoeffizienten bzw. Absorptionsmaximaverschiebungen bestimmter Ketone werden durch das Zusammentreffen von Hyperkonjugationseffekten mit sterischer Hinderung erklärt.

Indem wir Arbeiten des einen von uns zusammen mit R. Heilmann und G. de Gaudemaris^{1, 2)} fortsetzen, die sich mit der Stellung und Wanderung der C=C-Doppelbindung in ungesättigten Ketonen und ihrer UltraviolettabSORPTION befaßten, haben wir die Infrarotspektren der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen im NaCl-Gebiet aufgenommen.

Nr.	Verbindung	C=O-Valenzschwingung
I	3,4-Dimethylpenten-3-on-2	1686 cm ⁻¹
II	3,4-Dimethylhexen-3-on-2	1684 cm ⁻¹
III	3,4-Dimethylhepten-3-on-2	1686 cm ⁻¹
IV	3,4-Dimethylpenten-4-on-2	1712 cm ⁻¹
V	3,4-Dimethylhexen-4-on-2	1709 cm ⁻¹
VI	3,4-Dimethylhepten-4-on-2	1712 cm ⁻¹

Tabelle 1. IR-Absorption der untersuchten Ketone

Im Ultravioletten haben, wie bereits²⁾ berichtet, die konjugiert ungesättigten Verbindungen I, II, III ihre Hauptabsorptionsbande an der nach der Woodward'schen Regel³⁾ zu erwartenden Stelle bei 246 m μ , aber mit einem unerwartet niedrigen Extinktionskoeffizienten:

	Keton		Semicarbazone		Dinitrophenylhydrazone	
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
3,4-Dimethylpenten-3-on-2	247 m μ	7900	240 m μ	11450	367 m μ	21900
3,4-Dimethylhexen-3-on-2	246 m μ	6600	239 m μ	10350	367,5 m μ	22250
3,4-Dimethylhepten-3-on-2	246 m μ	6410	236 m μ	12800		
3-Methylpenten-3-on-2	229 m μ	11090	259,5 m μ	23800	377 m μ	26000
4-Methylpenten-3-on-2 (Mesityloxyd)	236 m μ	12000	260 m μ	11200	379 m μ	22500
2-Methyl-acetyl-1-cyclohexen-1 ^{3, 4)}	249 m μ	6890	240 m μ	10360	365 m μ	24000
1-Acetylcyclohexen-1 ^{3, 4)}	232 m μ	12500	260 m μ	24600	377 m μ	22500

Tabelle 2. Ultraviolet-Absorption der untersuchten Ketone

Als Ursache für den niedrigen Extinktionskoeffizienten hatten wir zunächst eine Verunreinigung der α, β -ungesättigten Ketone mit β, γ -ungesättigtem Material vermutet²⁾. Die IR-Spektren zeigen jedoch, daß eine solche nicht vorhanden ist. Dadurch wird die in unserer früheren Arbeit ausgesprochene Annahme über die Ursache der anomalen UV-Absorption hinfällig.

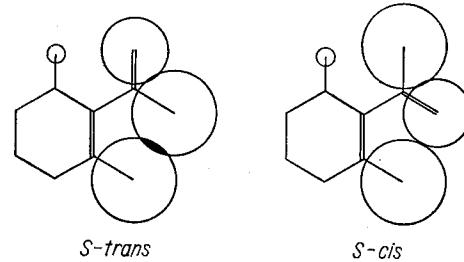
¹⁾ R. Heilmann, G. de Gaudemaris u. K. Noack, Bull. Soc. Chim. France 1954, 990.

²⁾ R. Heilmann, G. de Gaudemaris u. K. Noack, ebenda 1954, 992.

³⁾ R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 63, 1123 [1941].

Ähnlich wie die UV-Absorption der Carbonyl-Verbindungen selbst (beim Keton Verminderung des Extinktionskoeffizienten auf die Hälfte des „normalen“ Wertes) ist auch diejenige funktioneller Derivate, z. B. der Dinitrophenylhydrazone und der Semicarbazone, unerwartet. Das Maximum ist nämlich nach kurzen Wellen verschoben. Entsprechende Beobachtungen liegen auch für das Paar 2-Methyl-acetyl-1-cyclohexen-1 und 1-Acetyl-cyclohexen-1^{4, 5)} vor.

Die Ursache für diese Anomalien wird in der sterischen Hinderung der beiden Methyl-Gruppen bei der ebenen



s-trans-Konfiguration gesucht. Voitile und Turner⁴⁾ versuchen wahrscheinlich zu machen, daß das System in der ungehinderten s-cis-Konfiguration vorliege, der wegen der gegenüber der ebenen s-trans-Form verringerten Länge des konjugierten Systems die anomal niedrige Absorption zu kommen. Braude und Mitarbeiter⁵⁾ nehmen an, daß die sterisch gehinderte, nicht ebene s-trans-Form vorliege; die Störung der Konjugation durch das Herausdrehen aus der Ebene sei die Ursache für die beobachtete anomale Absorption.

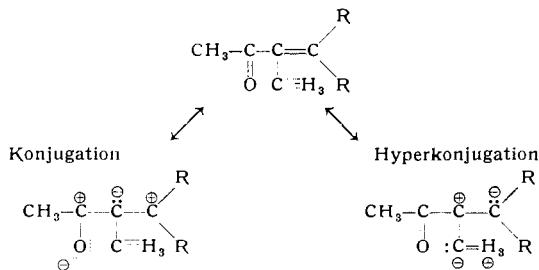
Uns scheinen aber beide Deutungen nicht zu genügen, denn auch beim Mesityloxyd, das ja „normal“ absorbiert, tritt modellmäßig in der s-trans-Form die gleiche sterische Hinderung auf wie beim 2-Methyl-acetyl-1-cyclohexen-1. Die beschriebenen Anomalien beobachtet man aber immer

⁴⁾ R. B. Turner u. D. M. Voitile, ebenda 73, 1403 [1951].

⁵⁾ E. A. Braude, E. R. H. Jones u. H. P. Koch, J. chem. Soc. [London] 1949, 1890.

nur dann, wenn die Molekel auf beiden Seiten der C=C-Doppelbindung verzweigt ist. Zur Erklärung haben wir neben der sterischen Hinderung einen Hyperkonjugationseffekt herangezogen:

Befindet sich eine Methyl-Gruppe in β -Stellung, so tritt beim konjugiert ungesättigten Keton die gezeigte sterische Hinderung der s-trans-Form ein. Eine Methyl-Gruppe in α -Stellung übt einen Hyperkonjugationseffekt aus, welcher der Resonanz des konjugierten Systems entgegengerichtet ist:



Für das Zustandekommen der beobachteten Anomalien genügt weder allein die gegen die normale Resonanz des konjugierten Systems gerichtete Hyperkonjugation (Beispiel: 3-Methyl-penten-3-on-2) noch allein die sterische Hinderung (Beispiel: Mesityloxyd), sondern beide Effekte müssen zusammentreffen, um das beobachtete Absinken des Extinktionskoeffizienten (bzw. die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kurzen Wellen beim Dinitrophenylhydrazon und Semicarbazon) zu bewirken.

Parallel mit der anomalen Absorption geht eine Bevorzugung der unkonjugiert ungesättigten Form im Gleichgewicht



wie es sich z. B. beim Kochen jeder der beiden Formen mit Basen rasch einstellt.

Durch Hyperkonjugation der Methyl-Gruppen in β -Stellung, bei V und VI auch am γ -C-Atom, wird die C=C-Doppelbindung der β,γ -ungesättigten Ketone stabilisiert. Beim Dimethylhexenon und beim Dimethylheptenon machte die Gewinnung der konjugiert ungesättigten Form sogar gewisse Schwierigkeiten, da sie in der Gleichgewichtsmischung, die gewöhnlich bei der Darstellung entsteht, nur zu etwa 10% vorliegt und vom unkonjugiert ungesättigten Material abgetrennt werden muß. Durch vorsichtiges Arbeiten in der Kälte kann man jedoch die Gleichgewichtseinstellung stark verzögern und so das konjugiert ungesättigte Keton als Hauptprodukt erhalten.

Die UV-Absorptionsmessungen wurden in alkoholischer Lösung mit einem Beckmann-Quarzspektrophotometer Modell DU vorgenommen. Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Modell 21 aufgenommen.

Dem Fonds der Chemie sei auch an dieser Stelle gedankt für die Überlassung des Perkin-Elmer-Spektrographen. Ebenso gilt unser Dank Prof. Lüttringhaus für fruchtbare Diskussionen.

Eingegangen am 8. November 1955 [A 710]

Zuschriften

Neue Pyrimidin-Synthese aus β -Dicarbonyl-Verbindungen und Formamid

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. R. GOMPPER und Dipl.-Chem. G. MORLOCK

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der T. H. Stuttgart

In Fortsetzung unserer synthetischen Arbeiten mit Hilfe von Formamid¹⁾ haben wir einige β -Dicarbonyl-Verbindungen mit Formamid umgesetzt. Dabei erhielten wir in Ausbeuten von 20–60% substituierte Pyrimidine (s. Tabelle 1).

β -Dicarbonyl-Verbindung	Pyrimidin	Pikrat Fp	Ausbeute %
Benzoylaceton ..	4-Methyl-6-phenyl-	203–204 °C	60
Benzoyl-methyl-äthylketon	4-Äthyl-6-phenyl-	183–184 °C	22
Dibenzoyl-methan	4,6-Diphenyl-	168–169 °C	32
Acetylaceton ...	4,6-Dimethyl-	145 °C	25
α -Oxymethylen-cyclohexanon ...	4,5-Tetramethylen-	106–108 °C	22
Benzoyl-acetaldehyd	4-Phenyl-	163–164 °C	30

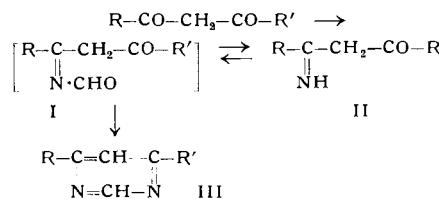
Tabelle 1

Die Umsetzung führten wir in siedendem Formamid allein oder in Butylglykol als Lösungsmittel bei 220–240 °C im Bombenrohr aus. An Stelle der freien β -Dicarbonyl-Verbindungen ließen sich auch die Natrium-Salze verwenden, wenn gleichzeitig dem Formamid Ammoniumchlorid zugesetzt wurde.

Zum Reaktionsmechanismus: Wir nehmen an, daß durch Addition von Formamid an eine CO-Gruppe und anschließende Wasserabspaltung zunächst die Formimino-Verbindung I gebildet wird, aus der dann mit weiterem Formamid nach einem im einzelnen noch nicht geklärten Mechanismus die Pyrimidin-Verbindung III entsteht. Die Annahme der Formimino-Verbindung I als Zwischenprodukt gründet sich darauf, daß es uns mehrfach gelungen ist, bei 150–160 °C das Imin II in 40–45% Ausbeute zu isolieren. Wir glauben nicht, daß II direkt aus der β -Carbonyl-Verbindung mit Ammoniak – das beim Erhitzen des Formamids

frei wird – entstanden ist, da bei 150–160 °C die Ammoniak-Entwicklung noch sehr gering ist. Das isolierte Imin II ließ sich, vermutlich über die Formimino-Verbindung I, in siedendem Formamid in die Pyrimidin-Verbindung III überführen.

Die Bildung von Imin und substituiertem Pyrimidin läßt sich auch verstehen, wenn man die β -Dicarbonyl-Verbindungen, in ihrer Enol-Form betrachtet, als Vinylen-Homologe von Carbonsäuren auffaßt. In diesem Fall wäre die Darstellung des Imins II analog der von Carbonsäure-amiden (aus Carbonsäuren und Formamid) und die Bildung des Pyrimidins analog der Imidazoldarstellung aus α -Oxycarbonaten²⁾.



Eingegangen am 12. Januar 1956 [Z 287]

Synthese von Benzimidazol-2-aldehyd

Von Dr. H. BAGANZ

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg

α -Phenyldiamin wurde mit 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxyäthan in Äthanol zu 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol³⁾ kondensiert. Dieses lieferte nach Hydrolyse Benzimidazol-2-aldehyd in geringer Ausbeute. Sehr viel besser ließ sich dieser Aldehyd durch Hydrolyse von 2-Dichlormethyl-benzimidazol darstellen, das aus äquimolaren Mengen α -Phenyldiamin und Dichloressigsäure als farblose Nadeln (Fp 159 °C) in 65 proz. Ausbeute erhalten wurde. Zwar wurde 2-Dichlormethyl-benzimidazol bereits durch feuchte Luft in den Aldehyd überführt, doch geschah dies zweckmäßiger durch Erhitzen mit gepulverter Oxalsäure. So wurde Benzimidazol-2-aldehyd (Fp 232 °C) in 80 proz. Ausbeute erhalten.

¹⁾ VI. Mittell.: H. Bredereck, R. Gompper u. H. Wild, Chem. Ber. 88, 1351 [1955].

²⁾ I. Mitteil.: H. Bredereck u. G. Theilig, Chem. Ber. 86, 88 [1953].

³⁾ H. Baganz, Chem. Ber. 89 [1956] im Druck.