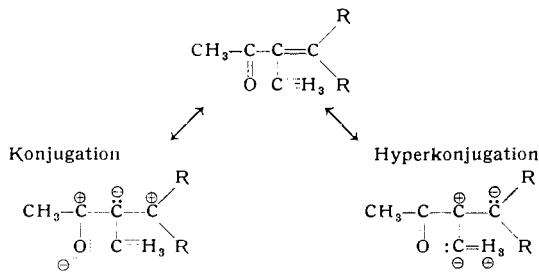


nur dann, wenn die Molekel auf beiden Seiten der C=C-Doppelbindung verzweigt ist. Zur Erklärung haben wir neben der sterischen Hinderung einen Hyperkonjugationseffekt herangezogen:

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

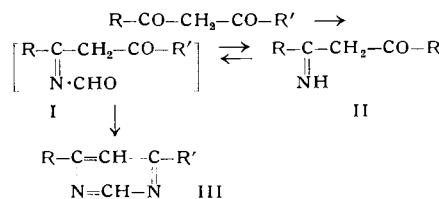
Tabelle 1

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 -Oxiketonen²⁾.



Eingegangen am 12. Januar 1956 [Z 287]

Synthese von Benzimidazol-2-aldehyd

Von Dr. H. BAGANZ

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg

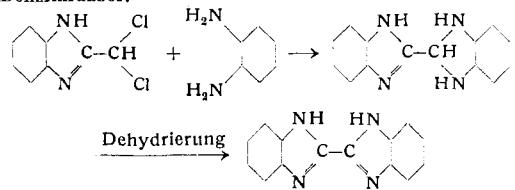
α -Phenyldiamin wurde mit 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxyäthan in Äthanol zu 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol³⁾ kondensiert. Dieses lieferte nach Hydrolyse Benzimidazol-2-aldehyd in geringer Ausbeute. Sehr viel besser ließ sich dieser Aldehyd durch Hydrolyse von 2-Dichlormethyl-benzimidazol darstellen, das aus 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.

Wurde mit der doppelten Menge o-Phenyldiamin kondensiert, so entstanden Bis-benzimidazol (farblose Nadeln, Fp 295 °C) und Benzimidazol:



Daneben reagiert o-Phenyldiamin in geringer Menge mit den Cl-Atomen der Dichloressigsäure; es bildet sich Benzimidazol-2-carbonsäure, die nach Decarboxylierung in Benzimidazol übergeht.

Eingeg. am 16. Januar 1956 [Z 289]

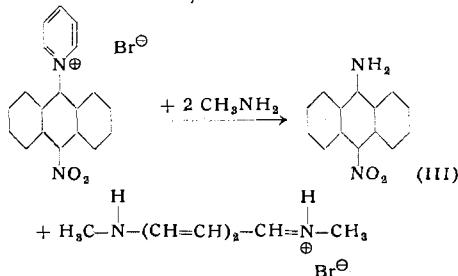
9-Amino-10-nitro-anthracen

Von Doz. Dr. S. HÜNIG und Dr. K. REQUARDT⁴⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

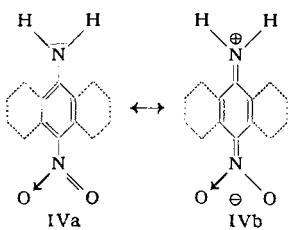
Während für die Synthese von p-Nitranilin (I) und 1-Amino-4-nitro-naphthalin (II) mehrere Methoden bekannt sind, ist das 9-Amino-10-nitro-anthracen (III) bisher noch nicht beschrieben worden.

Es läßt sich auch nicht auf den für I und II gangbaren Wegen erhalten. Dagegen entsteht es glatt aus dem aus 9-Nitro-anthracen, Brom und Pyridin in 38 proz. Ausbeute erhältlichen 9-Nitro-anthracen-10-pyridinium-bromid⁵⁾ durch Zincke-Spaltung⁶⁾ mit Methylamin beim Stehenlassen in Methanol (Ausbeute 89 % d. Th., Fp 193 °C, aus Isoamyl-alkohol Fp 200/1 °C; l.i. Benzol, Aceton; schw. l. in Alkoholen).



III bildet schwarzrote Kristalle, während II in orangen, I in gelben Nadeln kristallisiert. Außer der Farbtiefe steigen auch die Schmelzpunkte von I nach III an, während zugleich die Basizität enorm abfällt. So läßt sich III weder mit Perchlorsäure in Eisessig titrieren noch unter Bedingungen diazotieren, unter denen aus Pikramid glatt das Diazoniumsalz⁷⁾ entsteht.

In Übereinstimmung mit den fallenden Redoxpotentialen der zugehörigen Chinone gewinnt also die polar-chinoide Grenzstruktur IVb beim Ankondensieren von Benzolkernen an Gewicht.



Dementsprechend wird III sowohl von Säuren als auch von Basen zu Anthrachinon hydrolysiert.

Eingegangen am 30. Januar 1956 [Z 291]

Raschig-Ringe aus Aluminium als Reduktionsmittel

Von Dr. ANTON WOLF, Heidelberg

Wissenschaftliches Laboratorium der Dr. F. Raschig G.m.b.H., Ludwigshafen/Rh.

Die Reduktion mit Quecksilber-aktiviertem Aluminium ist ein einfaches und bequemes Verfahren, so z. B. zur Reduktion von Carbonyl-Verbindungen zu den entspr. Alkoholen, der Nitro- zu Amino-Gruppen oder der Oxime zu Aminen, von Azo- zu Hydrazo-

⁴⁾ Aus Dissertation K. Requardt, Marburg 1954.

⁵⁾ E. Barnett u. J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] 1922, 2064.

⁶⁾ Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 330, 361 [1904].

⁷⁾ Cl. de Milt u. G. V. Zandt, J. Amer. chem. Soc. 58, 2045 [1936].

Verbindungen, von Schiffsschen Basen zu Aminen oder Reduktionen von Thioamiden zu prim. Aminen.

Nicht jede Art und Form des Aluminiums ist für die Reduktion geeignet. Ein hoher Reinheitsgrad sowie auch die Form des Metalls sind wesentliche Faktoren für einen guten Reaktionsverlauf. Das Aluminium muß zumindest einen Reinheitsgrad von 99 % besitzen und als dünnes Blech vorliegen. Bereits Thiele und Merck haben die allgemein im Handel befindlichen Aluminiumspäne für nicht geeignet bezeichnet und empfehlen Aluminium-Blech⁸⁾.

Bei eigenen Versuchen haben sich Aluminium-Raschig-Ringe ausgezeichnet bewährt. Verwendet wurde Aluminium-Band von hoher Reinheit in Raschig-Ringen mit den Maßen 6×5×0,3 (in mm) bzw. 8×6×0,5 oder größer bei größeren Ansätzen⁹⁾.

Reduziert man äquimolare Mengen von Methylisobutylketon und Cyclohexylamin in alkoholischer Lösung mit je 35 g Aluminium-Schnitzeln und Aluminium-Raschig-Ringen (völlig gleichmäßig aktiviert) unter Zugabe von Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbad unter Rückfluß, so kann man schon nach wenigen Stunden erkennen, daß sich durch Zerfall der Al-Raschig-Ringe eine größere Menge Aluminiumhydroxyd gebildet hat als bei den Al-Schnitzeln. Während das Gewicht an nicht umgesetzten Al-Schnitzeln 27 g beträgt, verbleiben von den Al-Raschig-Ringen nur 18 g. Entsprechend unterschiedlich waren die Ausbeuten an reinem 2-Methyl-4-cyclohexylamino-pentan, nämlich 25 g bei Verwendung von Al-Schnitzeln gegenüber 93 g bei Verwendung von Al-Raschig-Ringen.

Während die Aluminium-Schnitzel schon bei der Aktivierung durch Quecksilberchlorid zusammengebaut auf dem Boden des Aktivierungsgefäßes liegen bleiben, ist dieser Nachteil durch die Über- und Nebeneinanderlagerung der Aluminium-Raschig-Ringe und die dadurch bedingte größere Oberfläche weitgehend ausgeschaltet. Die lebhafte Wasserstoff-Entwicklung ist einheitlich auf den ganzen Gefäßraum verteilt und mechanisches Rühren nicht notwendig. Unter starker Wärmeentwicklung zerfallen die Aluminium-Raschig-Ringe vollständig zu Aluminiumhydroxyd.

Eingegangen am 11. Januar 1956 [Z 288]

Aufbau von Palladium-Trägerkontakte und Wirkung

Von Dr. RUDOLF KÖPPEN

Privat laboratorium in Bad Salzuflen

Palladiumoxyhydrat-Bariumsulfat für katalytische Hydrierungen, wie kürzlich hier beschrieben¹⁰⁾, ist seit 1934 als „Palladium Oxyd auf Bariumsulfat“ im Handel¹¹⁾. Die Herstellungsweise ist im Prinzip die gleiche, — sie war bisher noch nie veröffentlicht worden. Zu der Entwicklung der Substanz hatte seinerzeit die Arbeitshypothese geführt, die Bildung von Bariumsulfat-Kristallen und Fällung des Palladium-oxyhydrates an gleicher Stelle und zu gleicher Zeit vorzunehmen, um so das Wachstum der BaSO₄-Kristalle zu stören und Oberflächen mit größerer Haftfestigkeit zu erhalten¹²⁾. Weil es sich nicht um eine einheitliche chemische Verbindung in einer der Arbeitsphasen handelt, ist eine bestimmte Palladium-Menge nicht festgelegt und kann den jeweiligen Verbraucherwünschen angepaßt werden. Mit den schwach Palladium-haltigen (1–10 % Pd pro BaSO₄)-Kontakten wird eine größere Wirkgeschwindigkeit pro Palladium-Einheit erzielt, wie Manegold anscheinlich zeigte¹³⁾.

Interessant ist der Vergleich von Palladium- und Palladium-oxyd-Kieselgel mit dem -Bariumsulfat. In stark heteropolaren Lösungen, besonders in Eisessig, ist die Hydriergeschwindigkeit einer C=C-Bindung größer bei Pd-Kieselgel als bei entsprechendem Pd-Bariumsulfat. In schwächer werdenden heteropolaren Lösungen, z. B. schon Äthylalkohol, ist es umgekehrt. Auch als Träger für Platin bewirkt Kieselgel eine große Abhängigkeit der Aktivität von der Polarität des Lösungsmittels¹⁴⁾.

Bei Palladium auf Kieselgel ist gleichfalls von Bedeutung, ob zur Hydrierung ein PdO- oder ausreduzierter Pd-Kontakt vorliegt. Außer von Metall-Korngröße und den polaren Eigenschaften von Träger und Lösungsmittel ist eine Pd-Oxyd(hydrat)-Zwischenschicht von Bedeutung. Tatsächlich wird die Aktivität des Katalysators in dem Stadium eine geringere, wenn beim Erhitzen des reinen Kontakts unter Ausschluß reduzierender Gase eine hellere Brauntönung nicht wiederkehrt.

Eingegangen am 5. Januar 1956 [Z 290]

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 415, 265, Anm. 2 [1918].

⁹⁾ Hersteller: Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen/Rhein.

¹⁰⁾ R. Kuhn u. H. J. Haas, diese Ztschr. 67, 32 [1955].

¹¹⁾ Früher Membranfilterges. m.b.H., Göttingen, heute Dr. Rudolf Köppen, Bad Salzuflen.

¹²⁾ R. Köppen, unveröffentl.

¹³⁾ E. Manegold u. F. Peters, Kolloid-Z. 85, 310 [1938].

¹⁴⁾ R. Kuhn u. F. Möller, diese Ztschr. 47, 145 [1934].