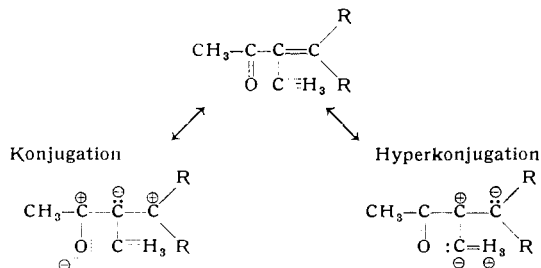


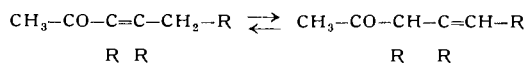
nur dann, wenn die Molekel auf beiden Seiten der C=C-Doppelbindung verzweigt ist. Zur Erklärung haben wir neben der sterischen Hinderung einen Hyperkonjugationseffekt herangezogen:

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 Fond 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 %
Benzoylacetone ..	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
Acetylacetone ...	4,6-Dimethyl-	145 °C	25
α -Oxymethylen-cyclohexanon ...	4,5-Tetramethylen-	106–108 °C	22
Benzoyl-acetaldehyd	4-Phenyl-	163–164 °C	30

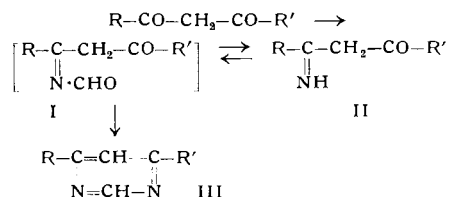
Tabelle 1

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 Imidazol-Darstellung aus α -Oxyketonen²⁾.



Eingegangen am 12. Januar 1956 [Z 287]

Synthese von Benzimidazol-2-aldehyd

Von Dr. H. BAGANZ

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg

o-Phenylendiamin 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 o-Phenylendiamin und Dichloressigsäure als farblose Nadeln (Fp 159 °C) in 65proz. 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 80proz. Ausbeute erhalten.

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

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

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