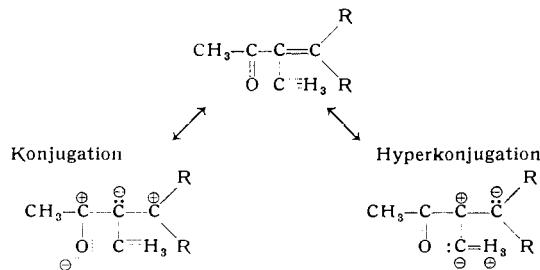


nur dann, wenn die Moleköl auf beiden Seiten der C=C-Doppelbindung verzweigt ist. Zur Erklärung haben wir neben der sterischen Hinderung einen Hyperkonjugationseffekt herangezogen:

Befindet sich eine Methyl-Gruppe in  $\beta$ -Stellung, so tritt beim konjugiert ungesättigten Keton die gezeigte sterische Hinderung der s-trans-Form ein. Eine Methyl-Gruppe in  $\alpha$ -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  $\beta$ -Stellung, bei V und VI auch am  $\gamma$ -C-Atom, wird die C=C-Doppelbindung der  $\beta, \gamma$ -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 I A 7101

Eingegangen am 8. November 1955 [A 710]

## Zuschriften

## Neue Pyrimidin-Synthese aus $\beta$ -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 Formamid<sup>1)</sup> haben wir einige  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen mit Formamid umgesetzt. Dabei erhielten wir in Ausbeuten von 20–60 % substituierte Pyrimidine (s. Tabelle 1).

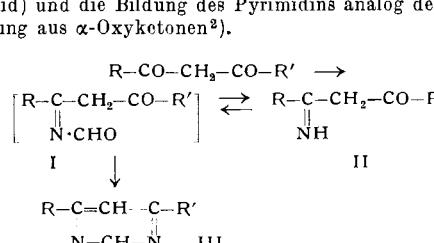
<b>β-Dicarbonyl-Verbindung</b>	<b>Pyrimidin</b>	<b>Pikrat Fp</b>	<b>Ausbeute %</b>
Benzoylaceton ..	4-Methyl-6-phenyl-	203–204 °C	60
Benzoyl-methyl-äthylketon .....	4-Äthyl-6-phenyl-	183–184 °C	22
Dibenzoyl-methan .....	4,6-Diphenyl-	168–169 °C	32
Acetylaceton ...	4,6-Dimethyl-	145 °C	25
α-Oxymethylen-cyclohexanon ...	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  $\beta$ -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  $\beta$ -Carbonyl-Verbindung mit Ammoniak — das beim Erhitzen des Formamids

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: *H. Bredereck, R. Gompper u. H. Wild, Chem. Ber.* 88, 1351 [1955].



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*-Phenyldiamin wurde mit 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxyäthan in Äthanol zu 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol<sup>3</sup>) 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*-Phenyldiamin und Dichloressigsäure als farblose Nadeln (Fp 159 °C) in 65 proz. Ausbeute erhalten wurde. Zwar wurde 2-Dichlormethyl-benzimidazol bereits unter feuchter 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.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: *H. Bredereck u. G. Theilig*, Chem. Ber. 86, 88 [1953].

<sup>3)</sup> H. Baganz, Chem. Ber. 89 [1956] im Druck.