

Die Untersuchung dieser Synthese unter Variation beider CH-acider Partner zeigte, daß ein allgemein anwendbares Syntheseprinzip vorliegt, nach dem unsymmetrische Kondensationsprodukte in Ausbeuten von über 80 % dargestellt werden können. Voraussetzung ist nach bisherigen Erfahrungen die leichtere H₂O-Eliminierung aus der Methylol-Verbindung der einen CH-aciden Komponente und ein höheres nucleophiles Potential am Anion der anderen. Die Kondensationen wurden mit Paraformaldehyd durch 2 bis 20stündiges Kochen in Toluol oder Xylol in Gegenwart von sek. oder tert. Aminen als Katalysator erreicht.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe, den Farbenfabriken Bayer und der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

Eingegangen am 6. September 1959 [Z 826]

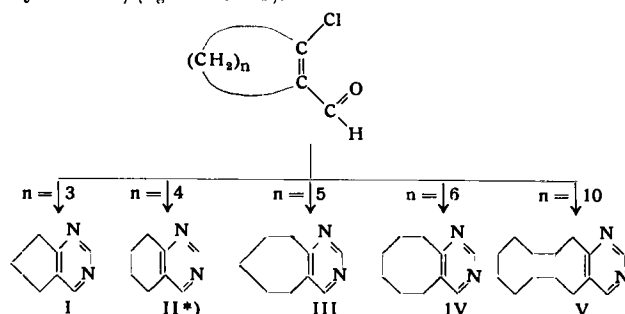
¹⁾ II. Mitteilung; vgl. I. Mitteilung unter ²⁾. — ²⁾ H. Hellmann u. F. Lings, diese Ztschr. 66, 201 [1954]; Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 297, 283 [1954].

Darstellung einiger in 4- und 5-Stellung substituierter Pyrimidine

Von Dr. W. ZIEGENBEIN und Dr. W. FRANKE

Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Werke Hüls AG, Marl

Die als chlorierte Enole von 1,3-Ketoaldehyden zu betrachtenden 1-Formyl-2-chlor-cycloalkene-(1), die aus Ringketonen mit Vilsmeier-Reagenz leicht zugänglich sind¹⁾, bilden mit überschüssigem Formamid bei 180–190 °C 4,5-Polymethylen-pyrimidine. Es ließen sich so neue, den Pyrimidin-Ring enthaltende Ringsysteme herstellen^{2,3)}. Aus Cyclopentanon, -hexanon, -heptanon, -octanon, -dodecanon, -dodecadien-(1,5)-on-(9) und α -Tetralon erhielten wir in guten Ausbeuten über die 1-Formyl-2-chlor-cycloalkene die entspr. in 4- und 5-Stellung substituierten Pyrimidine⁴⁾ (vgl. Tabelle 1).



Versamlungsberichte

Welt-Erdöl-Kongreß

30. Mai bis 5. Juni 1959 in New York

Aus den Vorträgen:

K. ZIEGLER, Mülheim/Ruhr: *Organometallic Compounds in Petrochemistry*.

Der Vortrag war in wesentlichen Teilen demjenigen gleich, den der Autor unter einem ähnlichen Titel am 30. Sept. 1958 auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie in Goslar bei Gelegenheit der Verleihung der Carl-Engler-Medaille gehalten hat¹⁾. Alles Persönliche war ausgelassen, anderes gekürzt. Dafür wurden am Ende die wesentlichen Grundzüge des neuen Mülheimer Verfahrens zur elektrolytischen Herstellung von Tetraäthylblei mitgeteilt. Es ist aus den ersten, 1955 bekanntgegebenen^{2,3)} Anfängen heraus in vier Jahren wechsellöcher Forschungsarbeit zusammen mit H. Lehmkuhl, E. Hüther, H. Dislich und W. Grimme entwickelt worden.

Anfangs wurde in Mülheim der Komplex NaF·2Al(C₂H₅)₃ unter Verwendung einer Anode aus Blei elektrolysiert, wobei sich an der Kathode Aluminium und an der Anode Tetraäthylblei bil-

¹⁾ K. Ziegler, Erdöl u. Kohle 11, 766 [1958].

²⁾ K. Ziegler, Experientia, Suppl. 11, 274–287, 277 (Basel 1955).

³⁾ K. Ziegler u. H. Lehmkuhl, diese Ztschr. 67, 424 [1955].

		Ausb. %	Kp _{Torr} /°C Fp °C (aus Äther)	n _D ²⁰	Pikrat Fp °C (aus Methanol)
4,5-Trimethylen-pyrimidin	I	60,5	Fp 37		137,5
4,5-Tetramethylen-pyrimidin	II*)	50	23/121–123	1,5368	108–109
4,5-Pentamethylen-pyrimidin	III	61	18/127–129	1,5338	123–124
4,5-Hexamethylen-pyrimidin	IV	51	5/110–112	1,5363	138–139
4,5-Decamethylen-pyrimidin	V	56	Fp 31–32		126–127
3,4-Dihydro-naphtho-1,2:4,5'-pyrimidin	VII	75	Fp 53,5–54,5		228,5
1,2-Pyrimidino-cyclododecatrien-[1 (4,8 oder 5,9)]	IX	65	Fp 91		115–116

Tabelle 1

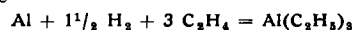
*) H. Brederick u. Mitarbb.²⁾ haben 4,5-Tetramethylen-pyrimidin (= 5,6,7,8-Tetrahydrochinazolin) erstmals aus α -Hydroxymethylen-cyclohexanon mit Formamid erhalten.

4,5-Trimethylen-pyrimidin (I): 70 g 1-Formyl-2-chlor-cyclopenten-(1) werden im Verlauf von 2 h unter Rühren in 300 g auf 180–190 °C erhitztes Formamid eingetropft. Die Temperatur wird noch 1 bis 2 h gehalten. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsgemisch in verd. wäßrige Natronlauge, extrahiert mehrmals mit Chloroform, trocknet über Natriumsulfat und destilliert. Man erhält bei 67–69 °C/4 Torr 42 g I als farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit kristallisiert. Nach Umlösen aus Äther Fp 37 °C, Pikrat: Fp 137,5 °C (aus Methanol). Analog werden die anderen, in der Tabelle 1 enthaltenen 4,5-substituierten Pyrimidine gewonnen.

Eingegangen am 7. September 1959 [Z 823]

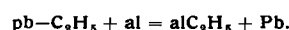
¹⁾ Ž. Arnold u. J. Žemlička, Proc. chem. Soc. 1958, 227. — ²⁾ H. Brederick, R. Gompper u. G. Morlock, diese Ztschr. 68, 151 [1956]; Chem. Ber. 90, 942 [1957]. — ³⁾ W. Ziegenbein u. W. Franke, diese Ztschr. 71, 573 [1959]. — ⁴⁾ D. Pat.-Anm. C 17 215 1Vb/12p vom 21. 7. 1959.

deten, während der Elektrolyt z.T. in NaF·Al(C₂H₅)₃ bzw. Na[Al(C₂H₅)₃F] überging. Das Aluminium gab mit Wasserstoff und Äthylen gemäß



wieder Aluminiumtriäthyl. Dieses diente zur Regenerierung des Elektrolyten. Insgesamt wurde hiernach das Tetraäthylblei unter ausschließlichem Verbrauch von Blei, Wasserstoff und Äthylen synthetisiert.

Die weitere Entwicklung dieses ersten Verfahrens war nicht einfach. Vor allem machte das kontinuierliche Ausstragen des festen Aluminiums aus der Elektrolysenzelle große Schwierigkeiten, ebenso auch die Ausschaltung der Rückreaktion



Ein durchgreifender Erfolg stellte sich erst ein, als man zu Anordnungen überging, bei denen sich Natrium in zusammenhängender, flüssiger Form an der Kathode abscheidet. Dieses kann ohne die geringste Schwierigkeit aus der Zelle entfernt werden. Der Elektrolyt hat die allgemeine Formel Na[AlR₂C₂H₅], wobei über das „R“ noch keine näheren Angaben gemacht wurden. Es kann zur