

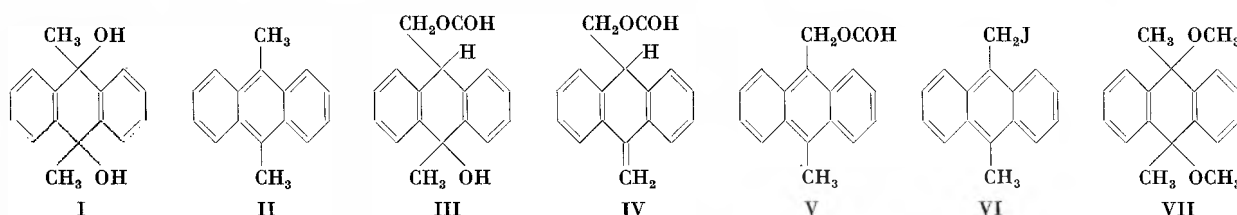
KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Eine Umlagerung in der Anthracenreihe Katalyse durch Schwefelverbindungen*

Die metallkatalysierte Umlagerung von Estern von tertiären ungesättigten Alkoholen ist vor kurzem beschrieben worden¹. Im folgenden wird ein Spezialfall in der Anthracenreihe beschrieben, wo sich neben Metallkatalysatoren auch Schwefelkatalysatoren als sehr nützlich erwiesen haben. Unter Verwendung von Thioharnstoff als Katalysator erhält man aus dem Diol I durch zweistündiges Kochen mit 50prozentiger Essigsäure, Toluol und Zinkstaub in einer Ausbeute von 90% das Dimethylantracen II. Ohne Thioharnstoffzusatz wird Verbindung II entweder nur in Spuren oder meistens gar nicht gebildet.

Als Metallkatalysatoren sind Silbersalze die geeignetsten und geben die gleichen Ausbeuten wie die Schwefelkatalysatoren, nur sind sie weniger allgemein anwendbar. Zweiseitiges Zinn ist den Silbersalzen nur wenig unterlegen. Die Lösung wird dabei zweckmäßig mit Zinkacetat gepuffert.



Eine viel schwächere katalytische Aktivität haben Stickstoffbasen, wie Triäthylamin oder Pyridin, die auch als Lösungsmittel benutzt werden können, in Verbindung mit Ameisensäure.

Das Arbeiten mit einem Gemisch von Pyridin und 98prozentiger Ameisensäure gibt zugleich einen Einblick in den Reaktionsmechanismus. Während ein 2:1-Gemisch das Diol I bei Zimmertemperatur in eine farblose Substanz umwandelt, möglicherweise III oder IV,

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 24. September 1960 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau.

¹ G. SAUCY, R. MARBET, H. LINDLAR und O. ISLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1945 (Umlagerung von Propargylacetat durch Silbersalze). Einen Hinweis auf die kupferkatalysierte Zersetzung von Linalylacetat bei der Destillation bei P. BACHMANN, *Notions Pratiques de Génie Chimique*, Genève 1959, S. 60.

gibt ein 1:2-Gemisch eine gelbe Substanz V. Erstere reagiert nicht mit Pikrinsäure, aber V gibt ein rotes Pikrat. Die farblose Substanz reagiert momentan mit Natriumjodid in Eisessig und liefert das bekannte gelbe Jodid VI². Verbindung V hingegen gibt das gleiche Jodid erst nach einigen Minuten. Die Bildung des Jodids VI ist jedoch kein sicherer Anhaltspunkt dafür, daß das erste Umwandlungsprodukt tatsächlich die Struktur III (IV) hat, denn dem aus dem Diol darstellbaren Dimethyläther wird in der Literatur die Struktur VII zugeschrieben, trotzdem er auch augenblicklich mit Natriumjodid dasselbe Jodid VI gibt. Das Diol I jedenfalls gibt die Jodidreaktion nicht. Wahrscheinlich hat in beiden Fällen Umlagerung stattgefunden.

V läßt sich leicht zu Dimethylantracen reduzieren, entweder mit Stannochlorid in Aceton unter Zusatz von HCl und NaJ oder durch Zink und 10prozentige Ameisensäure in Toluol. Die Reduktion des Formiats V

scheint besonders leicht zu erfolgen; bei höheren Estern wäre ein Zusatz erforderlich³.

Wie oben bemerkt sind Schwefelkatalysatoren sehr nützlich und besonders breit anwendbar. Auch elementarer Schwefel ist aktiv⁴. Aus Hyposulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

² R. B. SANDIN und R. KITCHEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1305.

³ Zwei Spezialfälle, in welchen anscheinend das Reduktionsmittel (Stannochlorid und Phenylhydrazin) zugleich Umlagerungsmittel ist, sind für die Darstellung von Dimethylantracen beschrieben worden: R. W. RIMMER, R. G. CHRISTIANSEN, R. K. BROWN und R. B. SANDIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2298, und K. J. CLARK, *J. Chem. Soc.* 1956, 1511. Weniger durchsichtig ist die Methode von R. B. SANDIN und R. KITCHEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1305, bei welcher ohne vorheriger Isolierung des Diols I, die Grignard-Lösung aus Anthrachinon und Methylmagnesiumjodid unmittelbar mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure zum Jodid VI umgesetzt wird, wobei Umlagerung eintritt.

⁴ P. DE BRUYN, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 228 (1949) 1809.

durch Extraktion darstellbarer S_6 -Schwefel⁵ ist auch in Spuren schon hochaktiv, während Handelsschwefel gewöhnlich inaktiv ist. Oxydation vom Thioharnstoff mit Benzoylperoxyd gibt aktiven Schwefel, während andere Oxydationsmittel wieder inaktiven Schwefel liefern.

Thioharnstoff z. B. in 90prozentiger Ameisensäure hat die interessante Eigenschaft Zink schnell aufzulösen. Die nach vollständiger Auflösung des Zinks erhaltene

weiße Suspension zeigt immer noch reduzierende Eigenschaften (I → II). Möglicherweise handelt es sich beim Umsetzungsprodukt um ein Derivat des Thiocarbin-säurealdehyds.

P. DE BRUYN

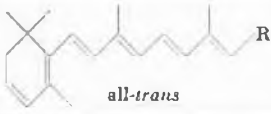

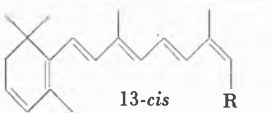
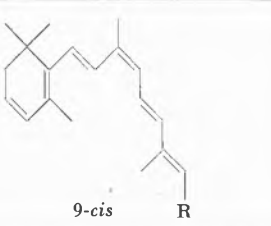
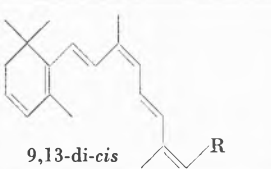
Laboratoire de Recherches, 1, rue du Mail, Paris 2^e

⁵ P. D. BARTLETT, G. LOHAUS und C. D. WEIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5064.

Synthesen des Vitamins A_2^+

In Anlehnung an Synthesen des Vitamins A^* konnten, ausgehend von Dehydro- β - C_{14} -aldehyd¹, Dehydro- β -ionon² sowie *cis*- und *trans*-Dehydro- β -ionyliden-

acetaldehyd³, vier Isomere des Vitamins A_2 dargestellt werden. Das *all-trans*-Vitamin A_2 wurde erstmals in kristalliner Form erhalten.

 <i>all-trans</i>	R = CH ₂ OH Smp. 17-19°	R = CH ₂ -O-CO-  Smp. 74-76°	R = CHO Smp. 77-78°	R = COOH Smp. 183-184°
 13- <i>cis</i>	73-74°	96-98°	—	154-156°
 9- <i>cis</i>	77-79°	83-85°	54-56°	159-161°
 9,13-di- <i>cis</i>	unterhalb -30°	81-83°	—	120-122°

⁺ Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 24. September 1960 anlässlich der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau.

* O. ISLER *et al.*, *Vitamins & Hormones XVIII*, im Druck.

¹ O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG und G. SAUCY, D. Pat. 1 005 956 (1957).

² H. POMMER und W. SARNECKI, Belg. Pat. 570 838 (1958).

³ M. MATSUI *et al.*, *J. Vitaminol.* (Osaka) 4 (1958) 178.

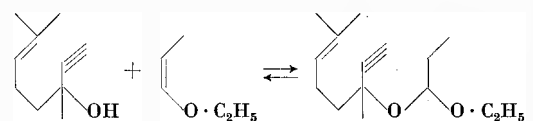
U. SCHWIETER

Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Eine neue Synthese von Pseudojonon und analogen Verbindungen*

Tertiäre Acetylenalcarbinole geben mit Aldehydenol-äthern stabile gemischte Acetale¹, die leicht durch Destillation gereinigt werden können. So reagiert z. B. Dehydrolinalool mit Propenyläther in Anwesenheit katalytischer Mengen Säure folgendermaßen:

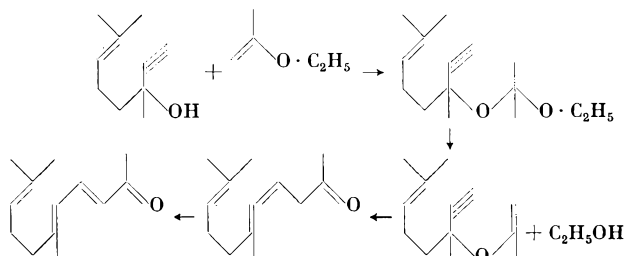
¹ A. STURZENEGGER, U. S. Pat. 2 861 109, 1958.



* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 24. September 1960 anlässlich der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau.

Das erhaltene Acetal zerfällt beim Erwärmen mit Säure wieder in den Aldehydenoläther und Dehydrolinalool.

In ganz anderer Weise reagieren Ketonenoläther mit tertiären Acetylen-carbinolen. Aus Dehydrolinalool und Isopropenyläthyläther z. B. entsteht das erwartete Ketal nur als ein im Dünnschichtchromatogramm nachweisbares äußerst instabiles Zwischenprodukt, das sofort Äthanol abspaltet (offenbar unter Bildung eines



ebenfalls instabilen Enoläthers) und dann zu einem Alkenketon umgelagert wird. Aus diesem entsteht durch Isomerisierung, vorzugsweise mit verdünnter alkoholischer Lauge, Pseudojonon.

Wenn man mit einem Überschuß an Isopropenyläther den abgespaltenen Äthanol abfängt, wobei Acetondiäthylketal entsteht, erhält man mit der neuen Synthese Pseudojonon in einer Ausbeute von über 90%. Ebenso leicht lassen sich auch analoge Verbindungen herstellen: Pseudoiron, aus Methyldehydrolinalool und Isopropenyläther; Isomethyl- ψ -jonon, aus Dehydrolinalool und 1-Methyl-propenyläther [CH₃ · C(O · C₂H₅) = CH-CH₃]; Isomethyl- ψ -iron, aus Methyldehydrolinalool und 1-Methylpropenyläther.

R. MARBET und G. SAUCY
Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Optimalgesetze in der chemischen Reaktortechnik*

Die Formulierung und Behandlung von Fragen der chemischen Reaktortechnik als Optimalprobleme hat uns veranlaßt, für gewisse Gruppen von Ausbeuteproblemen bestimmte Optimalgesetze zu vermuten.

Ist der Ablauf einer bestimmten Reaktion, also z. B. die Konzentration-Zeit-Verteilung hinreichend bekannt, so sind bei isothermer, absatzweiser Reaktionsführung die günstigsten Bedingungen ohne weiteres angebar. Man wählt dann für gegebene Anfangsbedingungen diejenige Reaktionszeit, bei welcher die Konzentration des gewünschten Endproduktes ein Maximum beträgt.

Bei kontinuierlich durchgeführten Reaktionen hingegen sind die zur besten Ausbeute gehörigen Bedingungen nicht offensichtlich. Man wird dann oftmals in die Lage kommen, als Reaktionsapparat eine mehrstufige Rührkesselkaskade in Betracht zu ziehen. In diesem Falle hängt die Ausbeute natürlich von den Bedingungen in jedem einzelnen Kessel ab, und die Optimierung erfordert eine optimale Werteverteilung der Reaktionsvariablen auf die einzelnen Kessel. Wir haben uns zunächst mit dem Problem der Verteilung der einzelnen Verweilzeiten befaßt und alle anderen Reaktionsvariablen (Druck, Temperatur usw.) in allen Rührkesseln als gleich vorausgesetzt.

Da der Ablauf einer Reaktion durch deren Kinetik gegeben ist, liegt es nahe, für ganze Gruppen von kinetisch verwandten, zusammengesetzten Reaktionen bestimmte gemeinsame Gesetzmäßigkeiten zu vermuten. Wir versuchten also, einen Zusammenhang zwischen dem kinetischen Schema der Reaktion und der dazugehörigen optimalen Verweilzeitverteilung einer idealen, N-stufigen, isothermen Rührkesselkaskade herzuleiten.

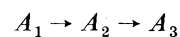
* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 20. Oktober 1960.

Die in der chemischen Industrie technisch zu realisierenden Umsetzungen sind meistens durch mehrere gleichzeitige, stöchiometrisch unabhängige Einzelreaktionen beschreibbar. Sind alle diese Einzelreaktionen von derselben Ordnung q , so nennen wir das System homogen bezüglich der Kinetik und bezeichnen es als « zusammengesetzte Reaktion homogener Kinetik der Ordnung q ». Wenn wir für die rechnerische Behandlung der Probleme die Darstellung in der Matrixschreibweise verwenden, so lautet das zugehörige Geschwindigkeitsgesetz

$$(r) = K (c^q),$$

wobei in der Matrix K nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auftreten¹.

Die von DENBIGH² für die Folgereaktion erster Ordnung



mit A_2 als gesuchtem Endprodukt angedeutete Lösung, daß bei einer mehrstufigen Kaskade im Optimalfalle die Verweilzeiten in allen Kesseln gleich groß sind, ließ uns vermuten, daß hier ein auch für allgemeinere Reaktionsschemata gültiges Optimalgesetz vorliegen dürfte.

Da wir uns zur Lösung von Optimalproblemen schon früher der Methoden der dynamischen Programmierung bedient haben¹, verwendeten wir auch hier die entsprechenden Rekursionsformeln, obwohl es uns in diesem Falle nicht um das numerische Auffinden einer optimalen Politik für einen bestimmten Einzelfall ging,

¹ W. F. GRÜTTER und B. H. MESSIKOMMER, Second European Symposium on Chemical Reaction Engineering, April 1960, Amsterdam, *Chem. Eng. Sci.*, im Druck.

² K. G. DENBIGH, Second European Symposium on Chemical Reaction Engineering, April 1960, Amsterdam, *Chem. Eng. Sci.*, im Druck.

sondern vielmehr darum, einen allgemeinen Beweis für die Optimalbedingungen unseres N-stufigen Entscheidungsprozesses zu finden.

Wir haben auf diesem Wege folgende Optimalgesetze bewiesen:

1. Die optimale Verweilzeitverteilung in einer N-stufigen, isothermen, idealen Rührkesselkaskade ist für jede beliebige zusammengesetzte Reaktion homogener Kinetik erster Ordnung gleichförmig. Das heißt, für das Erreichen einer maximalen Ausbeute an irgendeinem gewünschten Endprodukt ist notwendig, daß die einzelnen mittleren Verweilzeiten

in allen N Kesseln gleich groß sind. Der Wert der optimalen Verweilzeit kann bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion für jede beliebige Stufenzahl N berechnet werden.

2. Für eine beliebige, zusammengesetzte Reaktion homogener Kinetik der Ordnung Null spielt die Verweilzeitverteilung keine Rolle.

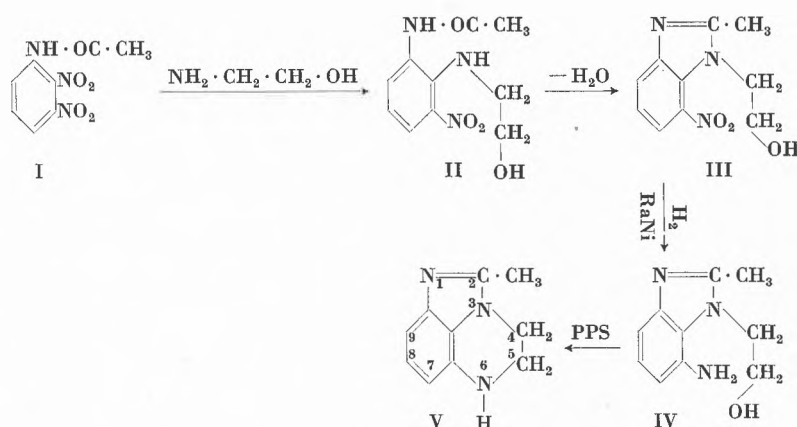
Über die eigentliche mathematische Technik und Beweisführung soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

W. F. GRÜTTER und B. H. MESSIKOMMER

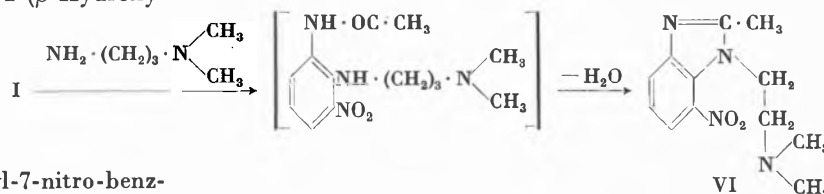
CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Synthese von 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylenen*

1-(2'-Hydroxyäthyl)-7-amino-benzimidazole konnten durch wasserentziehende Mittel in 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylene (V, X, XVIII) umgewandelt werden, wie folgende Beispiele zeigen: Das von C. B. KREMER und A. BENDICH¹ hergestellte 2,3-Dinitroacetanilid (I) lieferte durch Kochen mit 2-(β-Hydroxyäthylamino)-3-nitro-acetanilid (II) vom Smp. 151 bis 152° in 84prozentiger Ausbeute. II wurde von Säuren, Alkalien oder Thionylchlorid (in Acetonitril gelöst) mit etwa 90% Ausbeute in das 1-Hydroxyäthyl-2-methyl-7-nitro-benzimidazol (III) vom Smp. 147 bis 148° umgewandelt. III ergab bei der katalytischen Reduktion das entsprechende, in 92prozentiger Ausbeute, 7-Amino-2-methylbenzimidazol (IV), Smp. 215 bis 216°. Mit der fünffachen Menge Polyphosphorsäure (PPS) auf 185° erhitzt, konnte IV in das 2-Methyl-1,3,6-triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylen (V) umgewandelt werden:



I mit 3-Dimethyl-amino-propylamin in alkoholischer Lösung gekocht, lieferte das 1-(Dimethyl-amino-propyl)-2-methyl-7-nitro-benzimidazol (VI, Smp. 68 bis 69°) in guter Ausbeute, ohne daß dabei eine II-ähnliche Zwischenverbindung gefaßt werden konnte:



Die Bildung der Benzimidazolderivate VI und III zeigt, daß in I vorwiegend die zur Acetylamino-Gruppe benachbarte Nitrogruppe durch nucleophile Reagenzien ausgetauscht wird.

Das 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylen (X) konnte ähnlich wie V synthetisiert werden. 2,6-Dinitro-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 24. September 1960 anläßlich der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau.

¹ J. Amer. Chem. Soc. 61 (1939) 2660.

chlorbenzol² lieferte mit β-Hydroxy-äthylamin das 2,6-Dinitro-(2'-hydroxyäthyl)-anilin (VII) vom Smp. 79,5°

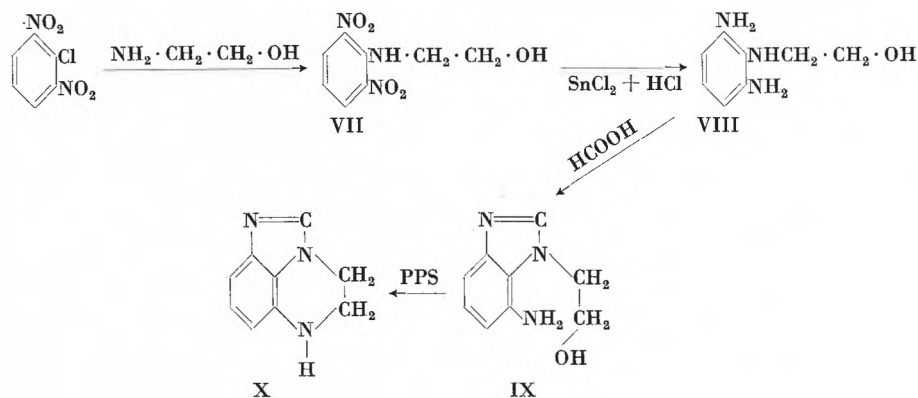
² L. WELSH, J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 3278.

in 60prozentiger Ausbeute, das durch Reduktion mit SnCl₂ in conc. HCl in das 2,6-Diamino-(2'-hydroxy-äthyl)-anilin (VIII) überführt wurde. Dieses wurde nicht isoliert, sondern mit Ameisensäure erhitzt und in das 1-Hydroxyäthyl-7-amino-benzimidazol (IX; Smp. 188,5°) umgewandelt. Ausbeute in den letzten zwei Schritten etwa 70%. IX lieferte nach Erhitzen mit Polyphosphorsäure das 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylen (X) in 76prozentiger Ausbeute (Smp. 158°).

hitzen mit PPS kein 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylen erhalten werden.

Für die Gewinnung von in Stellung -8 mit Cl substituierten Triaza-tetrahydro-acenaphthylenen diene *p*-Dichlorbenzol als Ausgangsmaterial. Die Synthese verlief über folgende Zwischenstufen (s. Formeln unten).

Als funktionelle Derivate des 2-Methyl-1,3,6-triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylen (V) wurden hergestellt,

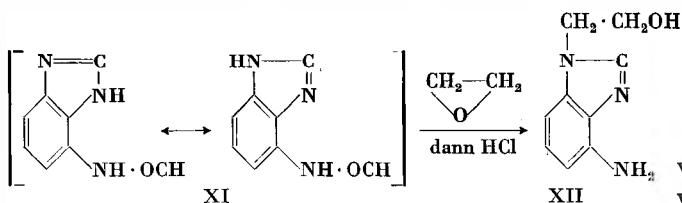


Es wurde auch die Darstellung des 1-(2'-Hydroxy-äthyl)-7-amino-benzimidazols IX aus dem Formyl-

mit HNO₂: das 6-Nitroso-Derivat vom Smp. 79 bis 80°;

mit Acetylchlorid in Dimethylformamid-Lösung: das 6-Acetylderivat vom Smp. 175 bis 176°;

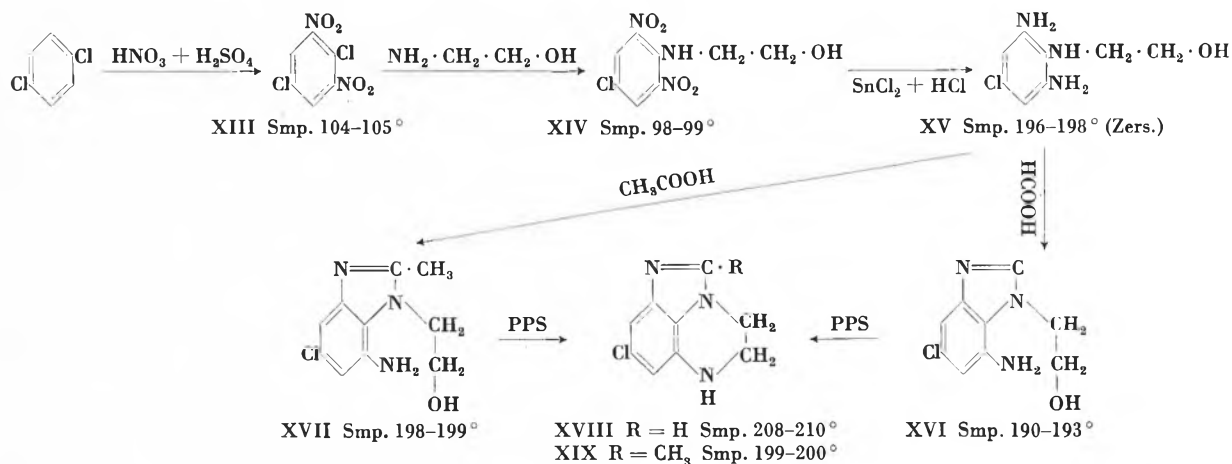
mit Allylsenföhl in alkoholischer Lösung: das 6-Allylthioharnstoffderivat vom Smp. 175 bis 176,5°.



amino-benzimidazol XI versucht. Dessen Behandlung mit Äthylenoxyd führte aber zum isomeren 1-(2'-Hydroxy-äthyl)-4-amino-benzimidazol (XII: Smp. 182°, Mischschmelzpunkt mit IX: 160°). Daraus konnte durch Er-

Mit Methyljodid gab V ein quaternäres Jodmethylat vom Smp. 257 bis 259°. Das bromwasserstoffsaurer Salz von V in absolutem Methylalkohol gelöst und unter Druck auf 185° erhitzt, lieferte das 2,6-Dimethyl-3-brommethylat, Smp. 250°.

Der Autor dankt Herrn Professor TH. WAGNER-JAUREGG für wertvolle Ratschläge bei der Ausführung der Versuche und der Zusammenstellung des Manuskripts.



ISTVAN MOLNÁR
Forschungsabteilung der Siegfried AG, Zofingen