

Experimenteller Teil

Die Smp. sind auf dem KOFLER-Block bestimmt. Für Lösungsmittel gelten die folgenden Abkürzungen: Ae = Diäthyläther; Alk = 95-proz. Äthanol; An = Aceton; Bu = *n*-Butanol; Chf = Chloroform; Est = Essigester; Hn = *n*-Hexan; Me = Methanol. – Die UV.-Spektren wurden erhalten durch Registrierung auf einem PERKIN-ELMER-Gerät 137-UV; die Absorptionsmaxima wurden auf einem ZEISS-Gerät PMQ II ausgemessen. Die Aufnahme der IR.-Spektren erfolgte auf einem PERKIN-ELMER-Gerät PE 21 (NaCl-Prisma).

2-(β -Piperidino-vinyl)-benzimidazol (II) aus 2-Cyanomethyl-benzimidazol (I). 3,0 g Cyano-methyl-benzimidazol (I), Smp. 198–205°, wurden in 50 ml 95-proz. Alk gelöst, mit 7,5 ml Piperidin versetzt und nach Zusatz von RANEY-Nickel bei 20–23° unter Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme von 720 ml Wasserstoff kam die Hydrierung innerhalb von 2 Std. zum Stillstand. Vom Katalysator wurde durch ein mit Hyflo-Supercel gedichtetes Filter abgenutscht und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde zwischen Wasser und Ae verteilt. Die Ae-Lösungen gaben 2,4 g Rückstand, der aus An-Ae-Hn 1,7 g graubraune Nadeln, Smp. 186–194°, lieferte. Zur Reinigung wurde in Chf-Ae gelöst und durch eine Schicht Aluminiumoxid (basisch, WOELM; Aktivität I) filtriert; aus Ae-Hn farblose Nadeln, Smp. 201–203° (Misch-Smp. mit Ausgangsmaterial 150–160°).

$C_{14}H_{17}N_3$ (227,31) Ber. C 73,99 H 7,30 N 18,51% Gef. C 73,93 H 7,70 N 18,51%

Die Substanz lässt sich unzersetzt bei 0,05 Torr im Molekular-Kolben sublimieren; Badtemperatur 190°. UV.-Spektrum: Alk: Maxima bei 236 nm ($\epsilon = 9500$), 331 nm ($\epsilon = 37500$); 0,01N HCl: Maxima bei 238 nm ($\epsilon = 6500$), 268 nm ($\epsilon = 6750$), 343 nm ($\epsilon = 41000$). IR.-Spektrum in KBr: 1635 cm^{-1} (C=C in Konj.).

II-Oxalat: Aus Alk-Ae farblose, zu Drusen angeordnete Nadeln, Smp. 216–218°.

$C_{16}H_{19}O_4N_3$ Ber. C 60,55 H 6,04 N 13,24 O 20,17%
(317,33) Gef. „ 60,32 „ 5,97 „ 13,15 %

2-(β -Piperidino-äthyl)-benzimidazol (III) aus 2-(β -Piperidino-vinyl)-benzimidazol (II). – a) *Durch Reduktion mit Na in n-Butanol:* In die siedende Lösung von 234 mg II (Smp. 201–203°) in 40 ml Bu wurden innerhalb 60 Min. portionenweise 500 mg Na in kleinen Stücken eingetragen. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde zwischen Chf-Ae und W verteilt. Die Chf-Ae-Lösung lieferte 225,4 mg kristallinen Rückstand. 76 mg des Rückstandes wurden mit 85 mg Oxalsäure ins Oxalat übergeführt; aus Me-Ae 88 mg farblose Nadeln, Smp. 172–175°; Misch-Smp. mit dem Oxalat von authentischem III ebenso.

b) *Durch katalytische Hydrierung:* 3,5 g II (Smp. 201–203°) wurden in 180 ml Feinsprit gelöst, mit 2 g 5-proz. Pd-Kohle versetzt und bei 25° und Normaldruck hydriert. Nach 3 Std. kam die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand. Vom Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand gab aus Chf-Ae 2,7 g farblose Stäbchen, Smp. 171–175°; Misch-Smp. mit dem aus IV bereiteten Material ohne Depression.

$C_{14}H_{19}N_3$ (229,32) Ber. C 73,32 H 8,35 N 18,33% Gef. C 73,03 H 8,10 N 18,17%

III-Di-oxalat: Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 171–173°.

$C_{18}H_{23}O_8N_3$ (409,39) Ber. C 52,81 H 5,66 N 10,27% Gef. C 52,99 H 5,75 N 9,83%

2-(β -Piperidino-äthyl)-benzimidazol (III) aus 2-(β -Chloräthyl)-benzimidazol (IV). 5,0 g IV (bereitet aus 5,0 g 2-(β -Hydroxy-äthyl)-benzimidazol [7] und Thionylchlorid) wurden mit 8,0 g Piperidin in 30 ml Alk 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alk wurde der Rückstand in Chf-Ae aufgenommen und 5mal mit 2N HCl und 1mal mit W ausgeschüttelt. Die wässrigen Lösungen wurden 2mal mit Chf-Ae nachextrahiert. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 lieferten die Chf-Ae-Lösungen 80 mg neutrale Anteile (nicht untersucht). Die vereinigten wässrigen Lösungen wurden mit Ammoniak alkalisch gestellt und durch Ausschütteln mit Chloroform die basischen Anteile extrahiert. Der Rückstand, 4,96 g, gab aus Est insgesamt 4,05 g farblose Stäbchen, Smp. 171–174° (III); $pK_a = 4,5 \pm 0,4$. UV.-Spektrum in Alk: Maxima bei 244 nm ($\epsilon = 6180$), 274 nm ($\epsilon = 7380$), 281 nm ($\epsilon = 8130$), 329 nm ($\epsilon = 1030$); in 0,01N HCl: 241 nm ($\epsilon = 4550$), 270 nm ($\epsilon = 9700$), 276 nm ($\epsilon = 10300$), 344 nm ($\epsilon = 1240$). IR.-Spektrum in KBr: die in II bei 1635 cm^{-1} ausgebildete Bande fehlt.

$C_{14}H_{19}N_3$ (229,32) Ber. C 73,32 H 8,35 N 18,33% Gef. C 73,17 H 8,20 N 18,18%

III-Di-oxalat: Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 170–172°.

$C_{18}H_{23}O_8N_3$ (409,39) Ber. C 52,81 H 5,66 N 10,27% Gef. C 52,84 H 5,59 N 10,12%

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor der analytischen Abteilung (Leitung: Herr A. EGLI) ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Hydrierung von 2-Cyanomethyl-benzimidazol (I) mit RANEY-Nickel in Alkohol in Gegenwart von Piperidin führt nicht zum erwarteten 2-(β -Piperidino-äthyl)-benzimidazol (III), sondern zu 2-(β -Piperidino-vinyl)-benzimidazol (II).

Forschungsinstitut DR. A. WANDER AG., Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. VON BRAUN, G. BLESSING & F. ZOBEL, Ber. deutsch. chem. Ges. **56**, 1988 (1923); K. KINDLER, Liebigs Ann. Chem. **431**, 187 (1923); CH. F. WINANS & H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **54**, 306 (1932); M. MÉTAYER, Ann. Chim. [12] **4**, 198 (1949).
- [2] K. KINDLER, Liebigs Ann. Chem. **485**, 113 (1931).
- [3] Vgl. auch Deutsch. Auslegeschrift 1029380 (1. Dez. 1956), FARBENFABRIKEN BAYER, A.G.
- [4] R. A. B. COPELAND & A. R. DAY, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1072 (1943).
- [5] G. LEANDRI, A. MANGINI, F. MONTANARI & R. PASSERINI, Gazz. chim. ital. **85**, 769 (1955).
- [6] F. E. KING, R. M. ACHESON & P. C. SPENSLEY, J. chem. Soc. **1949**, 1401.
- [7] G. B. BACHMAN & L. V. HEISEY, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1985 (1949).

104. Synthese von in 2-Stellung substituierten 2-Amino- und 3-Amino-1-indanonen

von S. Allisson, J. Büchi und W. Michaelis

(6. I. 66)

Die Umsetzung von 2-Brom-1-indanonen mit nucleophilen Reagentien zu in 2-Stellung substituierten Verbindungen ist bereits mehrfach beschrieben worden [1]. Dagegen ist die Reaktion von in 2-Stellung substituierten 2-Brom-1-indanonen weniger bekannt. So erhielten CROMWELL und Mitarb. aus 2-Brom-2-(α -brombenzyl)-1-indanon und Piperidin 3-Piperidino-2-benzal-1-indanon [2] und aus 2-Brom-2-benzyl-1-indanon 2-Benzal-1-indanon als Hauptprodukt neben 3-Piperidino-2-benzyl-1-indanon [3].

Im folgenden wird über die Reaktion einiger 2-Alkyl- und 2-Phenyl-2-brom-1-indanone II mit sekundären Aminen berichtet. Bromierung der 1-Indanone I mit Br_2 in CCl_4 gab die gesuchten 2-Brom-Derivate II, deren Konstitution mittels NMR.-Spektroskopie¹⁾ sichergestellt wurde: die Protonen der 2-Methylgruppe in IIa und IIb erscheinen als Singlett bei 1,90 ppm; die Protonen der Methylengruppe in 3-Stel-

¹⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. W. SIMON, ETH Zürich, und Herrn PD. Dr. W. VON PHILIPSBORN, Universität Zürich, für die Aufnahme der NMR.-Spektren. Diese erfolgte mit einem VARIAN-Kernresonanz-Spektrographen A-60 an $CDCl_3$ -Lösungen, mit Tetramethylsilan ($\delta_{TMS} = 0$) als internem Standard. Die chemischen Verschiebungen δ (in ppm) bezeichnen die Schwerpunkte der Multiplette.