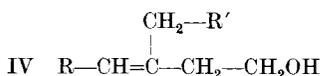
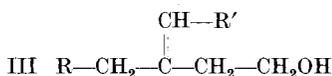
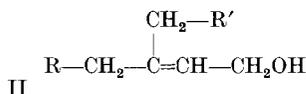
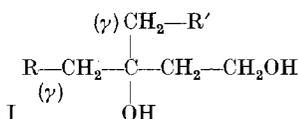


19. Über den Mechanismus der Wasserabspaltung bei 1,3-Glykolen

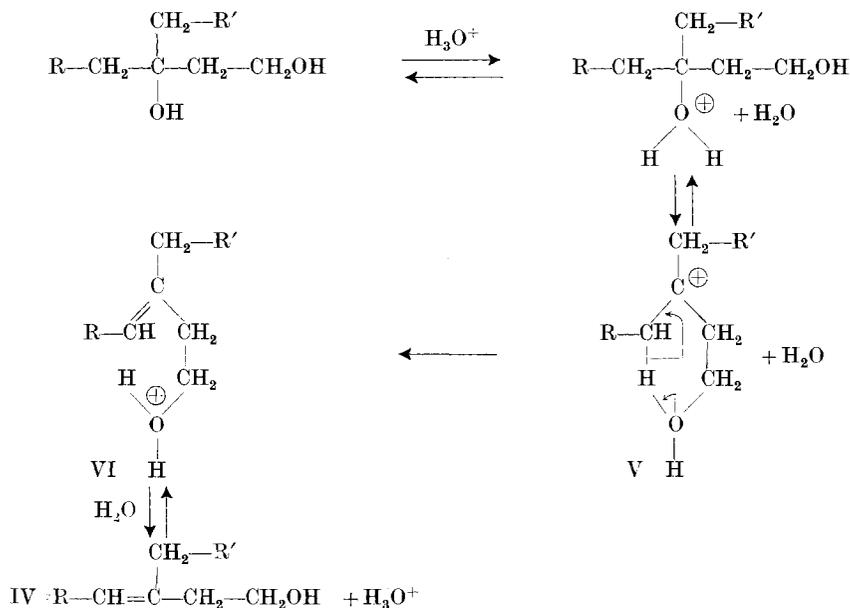
von R. T. Arnold.

(13. XII. 48.)

Vor mehreren Jahren haben *St. Pfau* und *Pl. A. Plattner* gezeigt¹⁾, dass bei der Einwirkung von Säuren auf tertiärprimäre 1,3-Glykole vom Typus I von den drei in Betracht kommenden Wasserabspaltungsprodukten II, III und IV praktisch nur die Verbindungen III und IV entstehen.



Diese bemerkenswerte Tatsache, dass nur ein Wasserstoffatom, das in γ -Stellung zur primären Hydroxylgruppe sitzt, abgespalten wird, wurde vor kurzem von *H. Schinz* und *G. Schäppi*²⁾ zur Herstellung des isomerenfreien *d,l*-Lavandulols verwendet.



¹⁾ Helv. **15**, 1250 (1932).

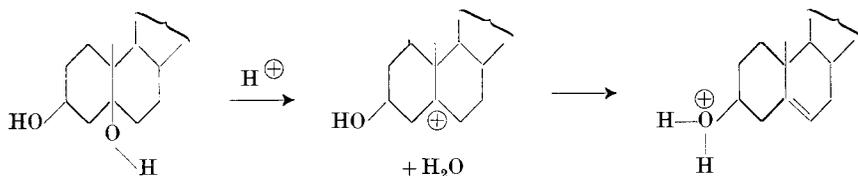
²⁾ Helv. **30**, 1483 (1947).

Auf Grund elektronentheoretischer und stereochemischer Betrachtungen kann man für diese Reaktion einen einfachen und einleuchtenden Mechanismus vorschlagen.

Wie das Raummodell zeigt, liegt bei dem Carbonium-ion V nur das am γ -Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom (durch einen quasi sechsgliedrigen Ring)¹⁾ in nächster Nähe des basischen Sauerstoffatoms. Die anschliessende Säure-Basen-Reaktion führt zu einer Oxonium-Struktur VI, welche unter Reaktion mit Wasser mit der Formulierung IV im Gleichgewicht steht.

Es würde somit ein intramolekularer E_2 -Reaktionstypus vorliegen²⁾.

An Hand der Raummodelle lässt sich zeigen, dass dieser Mechanismus auch auf Ringsysteme, wie sie bei den Steroiden vorliegen, übertragen werden kann.



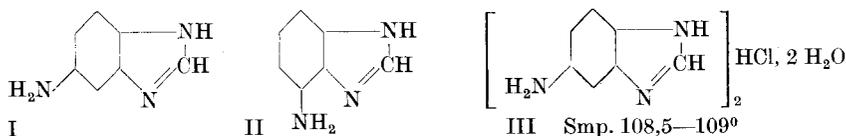
Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

20. Über 5(6)-Amino-benzimidazol

von Max Stäuble.

(14. XII. 48.)

Vor einiger Zeit hat *D. W. Woolley*³⁾ die Herstellung eines Dihydrats des 5(6)-Amino-benzimidazols (I), sowie eines Dihydrats des 4(7)-Amino-benzimidazols (II) beschrieben.



Im Zusammenhang mit Arbeiten auf dem Farbstoffgebiet haben wir diese neuen Amine ebenfalls hergestellt und dabei feststellen

¹⁾ *R. T. Arnold* und *J. F. Dowdall*, *Am. Soc.* **70**, 2590 (1948).

²⁾ *E. D. Hughes* and *B. J. MacNulty*, *Soc.* **1937**, 1283.

³⁾ *J. Biol. Chem.* **152**, 227 (1944).