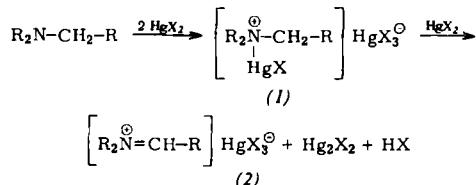


stoffhaltige Gase wie Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe wurde bisher nur in sehr wenigen Arbeiten behandelt. Vorr. beschäftigten sich mit der Carbidbildung aus reaktionsfähigen Oxyden und CH_4 oder H_2/CH_4 -Gemischen, da sich so bei niedriger Temperatur sehr feinkörnige Carbide bilden. Es ließen sich auch Übergangsmetallcarbide der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems darstellen, im besonderen die des Mo, W, V, Cr, Ti, Ta und Nb. Ein H_2/CH_4 -Gemisch wandelt den Pyrolyserückstand von wenig stabilen organischen Komplexen oder Ammoniumsalzen bei 700 bis 1000 °C vollständig in die Carbide um. Sie wurden analysiert und durch ihre Röntgendiagramme identifiziert. Letztere zeigen in der Mehrzahl der Fälle lange Linien als Hinweis dafür, daß die einzelnen Körner kleiner als ein Mikron sind. Die spezifischen Oberflächen dieser pulverförmigen Produkte liegen in der Größenordnung einiger m^2/g .

Mercurierung von tertiären Aminen und Enaminen

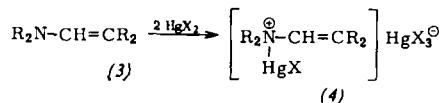
K. Brodersen, Aachen und G. Opitz, Tübingen

Die Mercurierung von Triäthyl-, Tripropyl- und Tributylamin mit HgCl_2 oder HgBr_2 führt in Äther zu den Ammoniumsalzen (1).



In polaren Solventien wie Acetonitril oder Nitromethan schließt sich eine Dehydrierung zu den Immoniumsalzen (2) an. Sie zeigen im IR-Spektrum die charakteristische $\text{C}=\text{N}$ -Bande im 6 μ -Bereich. Bei der Hydrolyse werden die entsprechenden Aldehyde erhalten.

Einfache tertiäre Enamine (3) liefern mit HgCl_2 oder HgBr_2 in Äther durch N-Mercurierung α,β -ungesättigte Ammoniumsalze (4).

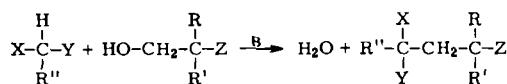


Der Übergang der Enamine in (4) ist von einer bathochromen Verschiebung der Doppelbindungsbande im IR-Spektrum begleitet, im Unterschied zur hypsochromen Verschiebung bei der Immoniumsalz-Bildung.

Reaktion von β -Ketolen und Molekülen mit einem beweglichen Wasserstoffatom

J. Dreux und M. Longeray, Lyon

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden Kondensationen folgenden Typs untersucht:



Aus den Versuchen geht hervor, daß die Kondensation dann eintritt, wenn die hydroxymethylierte Verbindung sich dehydratisieren kann ($\text{R}' = \text{H}$) oder wenn die Möglichkeit einer Transhydroxymethylierung besteht, womit eine neue dehydratisierbare Verbindung entstehen würde.

Die Reaktion findet nicht statt, wenn die Methyol-Gruppe an einem vollständig substituierten C-Atom fixiert ist und wenn der bewegliche Wasserstoff des Reaktionspartners an ein tertiäres C-Atom gebunden ist. Diese Tatsache schließt einen S_{N}^2 -Mechanismus aus.

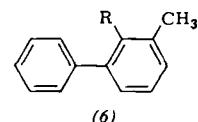
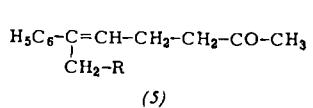
Eigenschaften sekundärer, γ,δ -ungesättigter Ketone und Alkohole

J. Colonge, Lyon

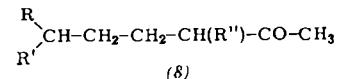
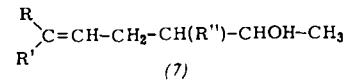
1. γ,δ -ungesättigte Ketone vom Typ (5) werden in Dihydrobiphenyl-Derivate umgewandelt, wenn man sie mit Polyphosphorsäure behandelt.

Durch Erhitzen mit Schwefel gehen diese Kohlenwasserstoffe in substituierte Biphenyle über (6).

Ein Mechanismus dieser Cyclisierung wird vorgeschlagen; er erinnert an die reversible Protonierung, die der Cyclisierung zum tertiären Alkohol mit anschließender Wasserabspaltung vorausgeht.



2. Die γ,δ -ungesättigten sekundären Alkohole vom Typ (7) werden von Polyphosphorsäure in gesättigte Ketone umgewandelt (8). Es ist möglich, daß diese Isomerisierung sich über ein Polyalkohol-tetrahydropyran vollzieht, denn die Einwirkung von Polyphosphorsäure auf 2,2,6-Trimethyltetrahydropyran führt zum 2-Methyl-heptan-6-on.



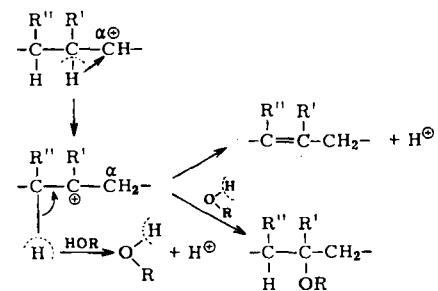
Diese Isomerisierung ähnelt der Umlagerung der Cinensäure in Geronsäure [1].

Über Abspaltungsreaktionen

W. Hückel, Tübingen

Die wichtigsten Typen von Abspaltungsreaktionen sind die mono- oder die pseudomonomolekulare Abspaltung eines Anions mit nachfolgender Protonenabspaltung, $\text{E}^- \text{I}^-$, und die bimolekulare Abspaltung E^2+ , bei der sich der Angriff des Reagens gegen ein Proton richtet.

Das 1935 von Hughes aufgestellte Schema der E^- -Abspaltung bedarf einer Ergänzung, weil oft unter innermolekulärer anionischer Wanderung von Wasserstoff anomale Abspaltungen unter Verschiebung der Doppelbindung, begleitet von anomaler Substitution, die zu tertiären Alkoholen oder Derivaten führt, stattfinden.



[1] H. Rupe u. C. Liechtenhan, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1278 (1908).

So geben (+)-Neomenthylamin und salpetrige Säure neben 20 % Δ_2 -Menthens ein Δ^3 -Menthens, das zu etwa $2/3$ racemisiert ist; dies kann durch intermediäre Bildung eines tertiären Carbeniumkations an C-4 erklärt werden, auf das auch die Bildung von Menthanol-4 neben wenig (-)-Menthol hinweist. Andere Beispiele liefern die Alkoholysen der Toluolsulfonate von α -Dekalolen, die neben dem normalen Abspaltungsprodukt, dem $\Delta^{1.9}$ -Oktalin, wechselnde Mengen $\Delta^{9.10}$ -Oktalin auch bei Ausschluß von Säure liefern, daneben auch wieder anomale Substitution unter Bildung von tert.-9-Dekalyläthern neben normalen sek.-1-Dekalyläthern zeigen.

Die Hydridverschiebung muß stets zu *Saytzeff*-Kohlenwasserstoffen führen, deren Überwiegen sich so in manchen Fällen erklärt. Cis-trans-Isomere Alkohole und Amine verhalten sich bei der Solvolysen ihrer Toluolsulfonate charakteristisch verschieden. Cis-Isomere geben viel Δ^1 -*Saytzeff*-Kohlenwasserstoff und viel anomale Substitution, trans-Isomere stets mehr Δ^2 -*Hofmann*-Kohlenwasserstoff als cis-Isomere, oft, bei höherem Nachbaralkyl im Cyclohexanring, Δ^1 - und Δ^2 -Isomere in gleicher Menge. Für den Fünfring gelten diese Regeln nicht.

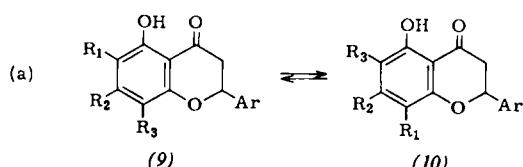
Das 4-Zentren-Prinzip, das Coplanarität für den Abspaltungsvorgang fordert, gilt bei E 1-Abspaltung nicht; die von *Barton* geforderte Analogie zur E 2-Abspaltung wird durch die Reaktionsprodukte nicht bestätigt. Mehrfach besteht direkte Gegensätzlichkeit: Mentholtoluolsulfonat gibt bei der Alkoholyse 68 % zu $1/4$ racemisiertes Δ^3 -Menthens, mit Alkoholat fast reines Δ^2 -Menthens. Das 1^9c10t - α -Dekalol ($F_p = 62^\circ C$) gibt als Toluolsulfonat nach E 1 61 %, nach E 2 100 % $\Delta^{1.2}$ -Oktalin, sein Isomeres 1^9c10t ($F_p = 49^\circ C$) nach E 1 1 %, nach E 2 mindestens 67 % $\Delta^{1.2}$ -Oktalin. Dabei bleibt die Frage offen, inwieweit die restlichen 23 % $\Delta^{1.9}$ -Oktalin (+ etwas $\Delta^{9.10}$ -Oktalin) nicht in einer E 1-Konkurrenzreaktion gebildet worden sind. Überhaupt ist es manchmal bei rasch solvolysierenden Toluolsulfonaten schwierig zu entscheiden, in welchem Verhältnis E 1- und E 2-Abspaltung nebeneinander herlaufen.

Dem 1^9c10t - α -Dekalol ist es wegen seines relativ starren Baues bei einem Abspaltungsvorgang, sei es nach E 1 oder E 2, und sei es in der Richtung nach $\Delta^{1.2}$ oder $\Delta^{1.9}$, unmöglich, die Forderung der Coplanarität im Übergangszustand, wie sie das 4-Zentren-Prinzip stellt, zu erfüllen.

Umlagerung in der Reihe der 5.6- und 5.8-Dihydroxy-flavanone

J. Chopin, Lyon

Es wurden 5.6- und 5.8-Dihydroxy-flavanon-Derivate synthetisiert, um ihre Fähigkeit zur Umlagerung nach (a) zu untersuchen.

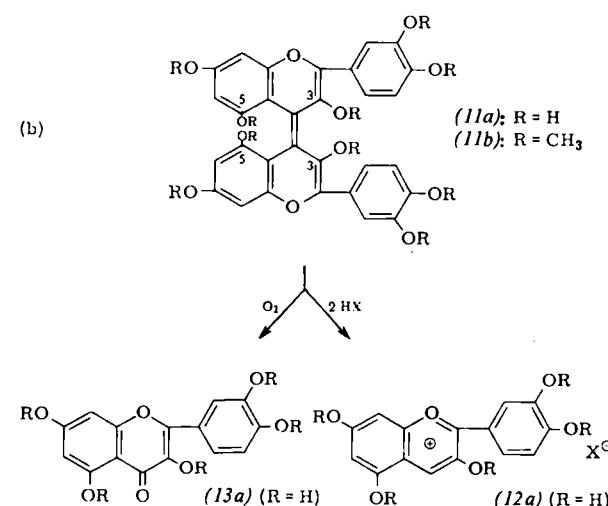


Während bei alkalischer oder thermischer, jedoch nicht bei saurer Behandlung das 5-Hydroxy-8-methoxy-flavanon (9) ($R_1 = R_2 = H$, $R_3 = OCH_3$, $Ar = C_6H_5$) sich vollständig zum 5-Hydroxy-6-methoxy-flavanon isomerisiert, widerstehen die 5.8- und 5.6-Flavanone allen Versuchen einer Isomerisierung. Dieser ungewöhnliche Widerstand gegenüber der Öffnung des Sauerstoff-Heterocyclus verschwindet bei der Einführung einer Methoxyl-Gruppe in 4'-Stellung des seitlichen Phenylrestes ($Ar = p-CH_3O-C_6H_4$), und das 5.8-Dihydroxy-4'-methoxy-flavanon isomerisiert sich bei alkalischer Behandlung vollständig zum 5.6-Dihydroxy-4'-methoxy-flavanon.

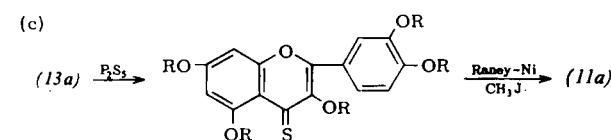
Synthese und Eigenschaften von Quercetylenen

E. Bayer, Tübingen

Quercetylen (11a) wollen *Malkin* und *Nierenstein* durch reduktive Dimerisierung aus Quercetin erhalten haben. Der Substanz wird als Intermediärprodukt im Anthocyanstoffwechsel Bedeutung zugemessen, da sie theoretisch auf der Oxydationsstufe des Anthocyan (12a) steht und durch Oxydation in Flavone (13a) überführt werden sollte. Ein abnormales Verhalten der Doppelbindung wäre auf Grund der sterischen Behinderung durch die Substituenten in o- und

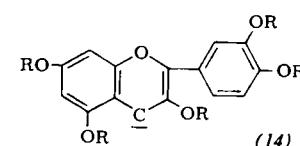


peri-Stellung zu erwarten. Da einige Autoren Quercetylen auch aus Pflanzen isoliert haben wollen, wurde versucht, die Substanz zu synthetisieren. Die Elementaranalyse der nach *Malkin* und *Nierenstein* erhaltenen Produkte steht in Einklang mit einem Quercetylenhydrochlorid. Nach chromatographischen Untersuchungen sind sie jedoch nicht einheitlich, sondern enthalten Cyanidinchlorid und Phlobaphene, aber keine Spur einer dem Quercetylen ähnlichen Substanz. Aus diesem Grund wurde das Dekamethoxyquercetylen nach (c) synthetisiert und nachgewiesen, daß die früher als Quercetylen angesprochenen Verbindungen nicht als solche anzusehen sind:



Das Quercetylen kann bei $100^\circ C$ schon durch Luftsauerstoff in Quercetin (13a) überführt werden.

Molekulargewichtsbestimmungen bei höheren Temperaturen weisen darauf hin, daß (11a) dissoziiert vorliegt. Eine der Grenzstrukturen für das Dissoziationsprodukt wäre das Carben (14). Während (11a) nicht piezochrom ist, sind Di-flavylene, bei denen keine Substituenten in 3- und 5-Stellung stehen, piezochrom, dissoziieren aber bei erhöhter Temperatur nicht wesentlich. Dafür zeigen diese Substanzen Piezomagnetismus, d. h. die Verbindungen werden beim



Drücken teilweise paramagnetisch. Der Paramagnetismus verschwindet beim Entspannen wieder. Dies dürfte der erste Nachweis von Piezomagnetismus bei organischen Substanzen sein.