

So geben (+)-Neomenthylamin und salpetrige Säure neben 20 % Δ^2 -Menthen ein Δ^3 -Menthen, 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 Alkoholsen 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 Solvolyse 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.

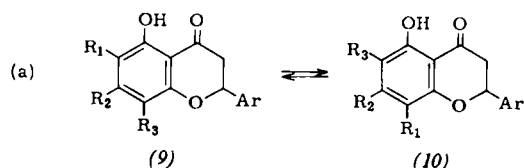
Das 4-Zentren-Prinzip, das Coplanarität für den Abspaltungsvorgang fordert, gilt bei E 1-Abspaltung nicht; die von *Barton* geforderte Analogie zur E 2-Abspaltung wird durch die Reaktionsprodukte nicht bestätigt. Mehrfach besteht direkte Gegensätzlichkeit: Mentholtoluolsulfonat gibt bei der Alkoholyse 68 % zu $1/4$ racemisiertes Δ^3 -Menthen, mit Alkoholat fast reines Δ^2 -Menthen. Das $1^{19}10^{\alpha}$ - α -Dekalol (Fp = 62 °C) gibt als Toluolsulfonat nach E 1 61 %, nach E 2 100 % $\Delta^{1,2}$ -Oktalin, sein Isomeres $1^{19}10^{\alpha}$ (Fp = 49 °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 $1^{19}10^{\alpha}$ - 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.

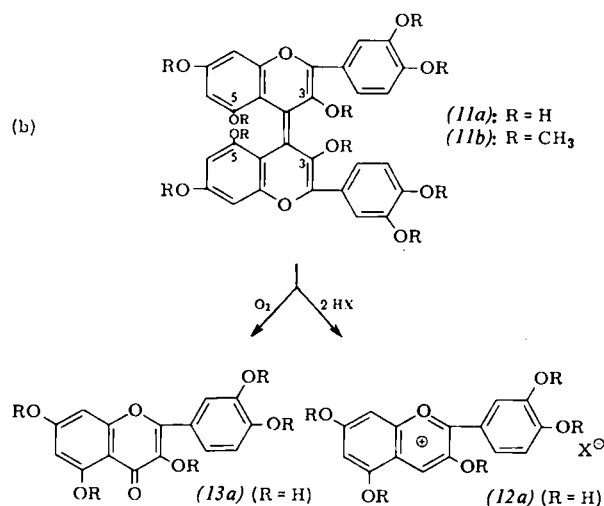


Während bei alkalischer oder thermischer, jedoch nicht bei saurer Behandlung das 5-Hydroxy-8-methoxy-flavanon (9) ($R_1 = R_2 = H$, $R_3 = OCH_3$, $Ar = C_6H_5$) sich vollständig zum 5-Hydroxy-6-methoxy-flavanon isomerisiert, widerstehen die 5.8- und 5.6-Flavanone allen Versuchen einer Isomerisierung. 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.

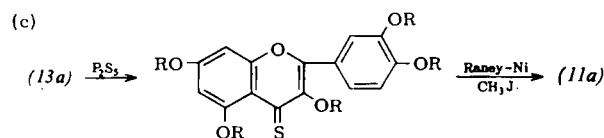
Synthese und Eigenschaften von Quercetylenen

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 Anthocyans (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

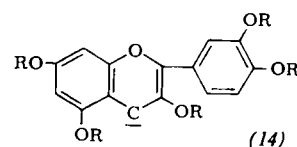


peri-Stellung zu erwarten. Da einige Autoren Quercetylen auch aus Pflanzen isoliert haben wollen, wurde versucht, die Substanz zu synthetisieren. Die Elementaranalyse der nach *Malkin* und *Nierenstein* erhaltenen Produkte steht in Einklang mit einem Quercetylenhydrochlorid. Nach chromatographischen 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 °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 Diflavylene, 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.