

lose, aus Benzol umfällbare Kristalle der Formel $C_{19}H_{13}O_5N_3F_5B$, die wohl das Produkt einer Diels-Alder-Reaktion mit (1) als Dienophil sind.

Eingegangen am 13. Juli 1966 [Z 285]

[1] M. F. Lappert u. M. K. Majumdar, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 88.

[2] P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 53 (1963).

[3] P. I. Paetzold, P. P. Habereder u. R. Müllbauer, J. organomet. Chem., im Druck.

durch Wanderung von C-4, wobei die Nucleophilie dieses C-Atoms für die Ausbeute an (3) eine große Rolle spielt (das Molverhältnis (2):(3) beträgt 1,2 : 1, wenn an C-5 eine weitere OCH_3 -Gruppe steht). Das Ion (9) entsteht durch Hydrid-Wanderung. Daß es tatsächlich auftritt, beweist die Reduktion von (1) mit $LiAlD_4/3AlCl_3$. Massenspektroskopisch und NMR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß das Deuterium in der Verbindung (2) im Atomverhältnis 3:2 an den C-Atomen 2 und 3 (Flavan-Numerierung) steht.

Eingegangen am 13. Juli 1966 [Z 291]

[1] J. W. Clark-Lewis, J. chem. Soc. (London) 1960, 2433.

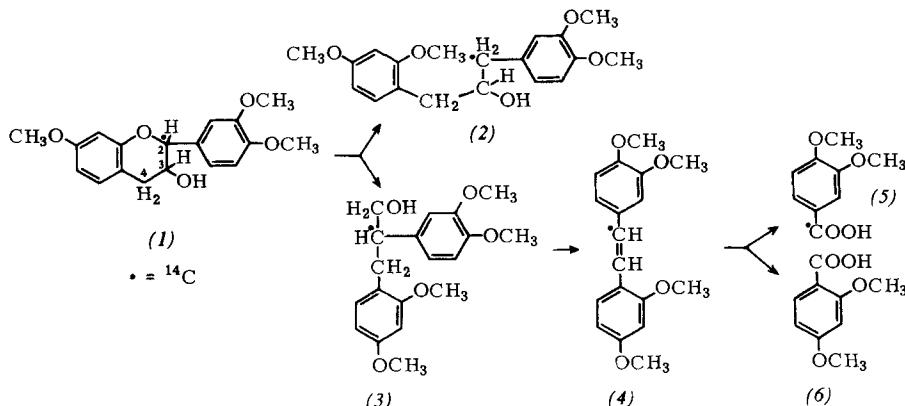
Mechanismus der Umlagerung von Flavan-Derivaten bei der Reduktion mit $LiAlH_4/AlCl_3$

Von Doz. Dr. K. Weinges und Dipl.-Chem. F. Nader

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

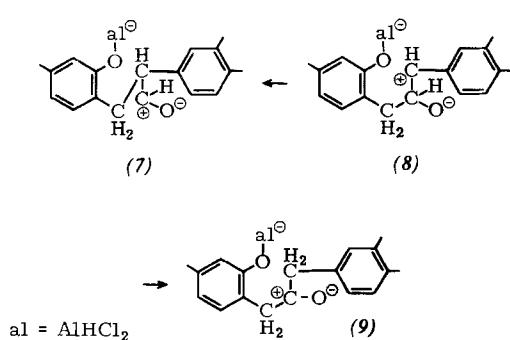
Reduziert man Flavane, die eine 4'-Methoxygruppe und eine freie OH-Gruppe an C-3 besitzen, mit $LiAlH_4/3AlCl_3$, so entsteht neben einem 1,3-Diaryl-2-propanol-Derivat unter Umlagerung das Derivat eines 2,3-Diaryl-1-propanols^[1]. Wir haben den Verlauf der Umlagerung an $[2^{14}C]-7,3',4'$ -Trimethoxy-3-flavanol (1) untersucht.

Bei der Reduktion mit $LiAlH_4/3AlCl_3$ in Tetrahydrofuran entstehen aus (1) die Verbindungen (2) und (3) (Molver-



hältnis 2,3 : 1, Gesamtausbeute 61 %), wenn man nach der Reduktion mit Diazomethan in Äther methyliert. Um die Stellung des ^{14}C zu ermitteln, wurde (3) zur Säure oxidiert und diese nach Curtius abgebaut. Das entstandene Amin ergab bei der Hofmann-Eliminierung das Stilben (4), dessen Oxidation zur Veratrumsaure (5) und Dimethyl-resorcylsäure (6) führte. Die Säuren konnten als Diphenylmethyl-ester getrennt werden. Nur die Veratrumsaure (5) war radioaktiv, d.h. bei der Umlagerung muß das C-Atom 4 des Flavanols von C-3 nach C-2 wandern.

Das aus $LiAlH_4/3 AlCl_3$ entstehende Dichloralan $AlHCl_2$ dürfte (1) am Benzyläthersauerstoff unter Bildung des Carboniumions (8) angreifen, aus dem sich die stabileren Carboniumionen (7) und (9) bilden. Das Ion (7) entsteht



$al = AlHCl_2$

Darstellung von O,N-Acetalen der Acylisocyanate

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. G. Simchen und Dipl.-Chem. H. Porkert

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

Zahlreiche Substanzklassen, die für die Bildung von Additionsverbindungen mit tertiären Aminen in Frage kommen, können *N,N*-Dialkylformamidacetale am Formylkohlenstoffatom substituieren^[1, 2].

Wir setzten jetzt *N*-Halogenkarbonsäureamide (als Nitren-Vorstufen) mit *N,N*-Dialkylformamidacetalen um und erhielten in exothermer Reaktion mit guten Ausbeuten, formal

$RCON=$	$\begin{matrix} OR^1 \\ \\ C \\ / \backslash \\ NHX \end{matrix}$	$+ R^1X$	
(1)	$N(CH_3)_2$	$+ 2 R^1OH$	
		$+ HCON(CH_3)_2$	
$R-C(=O)-$	OR^1		
NH^+			
$R^1 = C_2H_5$	$\begin{matrix} OR^1 \\ \\ C \\ / \backslash \\ OR^1 \end{matrix}$	$+ HCON(CH_3)_2$	
		$+ R^1OH + R^1X$	
		$+ HN(CH_3)_2$	
R	X	(1)	(2)
		Ausb. [%]	Ausb. [%]
		Kp [°C/Torr]	Kp [°C/Torr]
CH ₃	Cl	75	—
C ₂ H ₅	Cl	39	45–48/0,1
n-C ₃ H ₇	Cl	44	58–60/0,1
i-C ₃ H ₇	Cl	41	56/0,1
CH ₃	Br	67	—
C ₂ H ₅	Br	51	—
i-C ₃ H ₇	Br	53	—
		52/0,1	—
		55–56/0,1	15
		72–75/0,1	20
		80–85/1,0	21
		55–57/0,1	—
		80–84/1,0	—

unter elektrophiler Substitution des Formyl-Wasserstoffatoms, *O,N*-Acetale (*I*) von Acylisocyanaten. Für vollständigen Umsatz sind pro mol *N*-Halogencarbonsäureamid 2 mol Dialkylformamidacetals erforderlich, wovon eines durch 1 mol eines anderen tertiären Amins ersetzt werden kann. In einer Nebenreaktion erhält man neben (*I*) gelegentlich die *O,O*-Acetale (*2*) der Acylisocyanate.

Versuche mit Verbindungen vom Typ R(R')CHX, die als Vorstufen der Carbene anzusehen sind, führten analog zu Keten-*O,N*-acetalen^[3].

Arbeitsvorschrift:

0,1 mol des *N*-Halogencarbonsäureamids werden mit 0,2 bis 0,3 mol *N,N*-Dimethylformamid-*O,O*-diäthylacetal oder mit 0,1 mol *N,N*-Dimethylformamid-*O,O*-diäthylacetal und 0,1 mol Triäthylamin unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Kühlen (10 °C) zusammengegeben. Zunächst bildet sich ein schwerlösliches Öl, das nach kurzer Zeit unter Selbsterwärmung in Lösung geht. Man erwärmt noch 2 Std. auf 80 °C und fraktioniert im Vakuum.

Eingegangen am 6. Juli 1966 [Z 283]

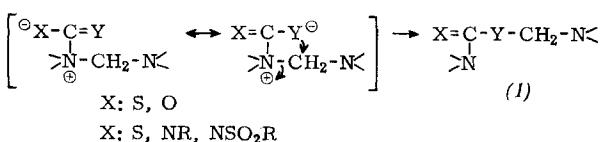
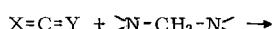
- [1] H. Bredereck, G. Simchen u. E. Göken, Angew. Chem. 76, 861 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 704 (1964).
- [2] H. Bredereck, G. Simchen u. S. Rebsdal, Angew. Chem. 77, 507 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 523 (1965).
- [3] P. Horn, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, in Vorbereitung.

Reaktion von Isocyanaten, Isothiocyanaten und Schwefelkohlenstoff mit Methylendiaminen

Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. R. Sayigh

The Upjohn Company, Carwin Research Laboratories
North Haven, Connecticut (USA)

Die Reaktion von Formaldehyd-*O,N*-acetalen^[1], -*O,O*-acetalen^[2] und -mercaptalen^[2] mit Isocyanaten in Gegenwart von Lewis-Säuren war bereits bekannt. Wir haben nun gefunden, daß *N,N*-Acetale des Formaldehyds (Methylen-diamine) mit Isocyanaten, Isothiocyanaten und CS₂ (Molverhältnis 1:1) in Benzol ohne Katalysator reagieren. Die 1:1-Addukte (*I*) wurden in Ausbeuten von 80 bis 93 % erhalten.



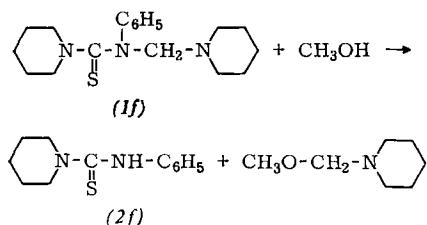
(I)	Amin-Komponente in >N-CH ₂ -N<	X=C=Y	Temp. (°C)	Fp (°C)	-CH ₂ - Signal (ppm) [a]
(a)	Morpholin	Phenylisocyanat	25–39	Öl	4,32
(b)	Piperidin	p-Toluolsulfonylisocyanat	26–45	Öl	4,14
(c)	Morpholin	p-Toluolsulfonylisocyanat	23–35	115–120	4,18
(d)	N-Methylanilin	p-Toluolsulfonylisocyanat	23–39	Öl	4,78
(e)	Piperidin	4-Chlorbenzolsulfonylisocyanat	27–42	Öl	4,12
(f)	Piperidin	Phenylisothiocyanat	26–34	75–78	4,73
(g)	Diäthylamin	Phenylisothiocyanat	27–37	Öl	4,75
(h)	Piperidin	CS ₂	40 [b]	58–60 [3]	5,2
(i)	Morpholin	CS ₂	40 [b]	121–122	5,25
(j)	Diäthylamin	CS ₂	40 [b]	Öl	5,2

[a] Relativ zu Tetramethylsilan (25 % in CDCl₃).

[b] CS₂ diente auch als Lösungsmittel.

Die Struktur der thermisch labilen (beim Erhitzen auf >100 °C erfolgt Spaltung in die Ausgangsprodukte) Addukte (*I*) wurde durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie (siehe Tab.) sichergestellt.

Die Isocyanat- und Isothiocyanat-Addukte (*I*) (X: O, S; Y: RN, RSO₂N) reagieren mit Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, beispielsweise Wasser, Alkoholen und Aminen, unter Spaltung der neu gebildeten C–N-Bindung. Löst man z. B. (*If*) in Methanol, so bildet sich schnell und quantitativ das Thioharnstoffderivat (*2f*), Fp = 98–99 °C.



(*1b*) wurde im siedendem Benzol mit einem weiteren Mol p-Toluolsulfonylisocyanat in das 2:1-Addukt, Fp = 85 bis 90 °C, übergeführt.

Eingegangen am 25. Juli 1966 [Z 297]

[1] R. Oda, M. Nomura, S. Tanimoto u. T. Nishimura, Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ. 34, 224 (1956); Chem. Abstr. 51, 6528 (1957).

[2] H. v. Brachel u. R. Merten, Angew. Chem. 74, 872 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 592 (1962).

[3] Diese Verbindung wurde – ohne Strukturbeweis – bereits von R. A. Donia, J. A. Shotton, L. O. Bentz u. G. E. P. Smith jr., J. org. Chemistry 14, 952 (1949), beschrieben.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemisorption von Gasen an aufgedampften Metallfilmen

G. Wedler, Hannover

GDCh-Ortsverband Erlangen, am 13. Mai 1966

Die Chemisorption von Gasen hängt nicht nur von der chemischen Zusammensetzung der adsorbierenden Oberfläche, sondern in starkem Maße auch von ihrer Struktur und Sauberkeit ab. Für Chemisorptionsuntersuchungen geeignete, extrem reine Metalloberflächen erhält man z.B. durch Aufdampfen dünner Metallfilme bei etwa 10⁻¹⁰ Torr auf ausgeheizte Glasoberflächen.

Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen an zahlreichen etwa 100 Å dicken Nickelfilmen, die bei 77 °K kondensiert und bei 60 °C getempert wurden, zeigen, daß diese Filme aus Kristallen vergleichbarer Größe bestehen und bevorzugt mit der {111}-Ebene parallel zur Unterlage orientiert sind. Sowohl aus den Röntgenbeugungsmessungen als auch aus den freien Weglängen der Leitungselektronen, die aus der Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes ermittelt werden, geht hervor, daß diese Nickelfilme bereits in einem gut geordneten Zustand vorliegen. Die an ihnen studierten Adsorptionsphänomene sind also charakteristisch auch für das ungestörte, kompakte Katalysatormaterial.