

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. Haberer u. R. Müllbauer, J. organomet. Chem., im Druck.

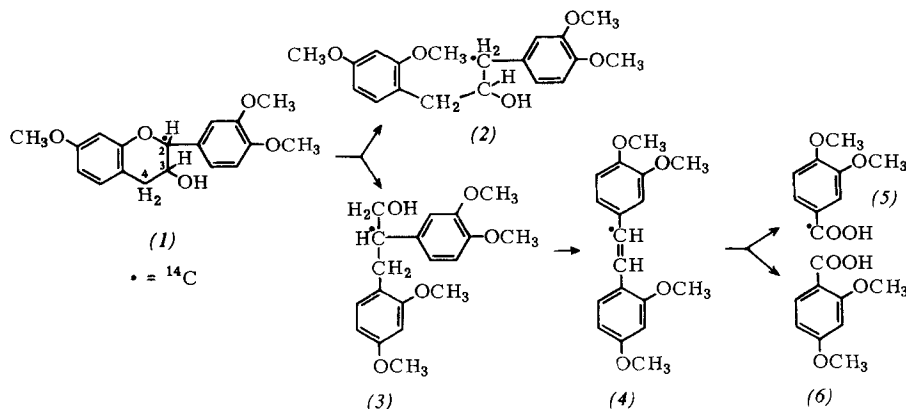
Mechanismus der Umlagerung von Flavan-Derivaten bei der Reduktion mit $LiAlH_4/AlCl_3$

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

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

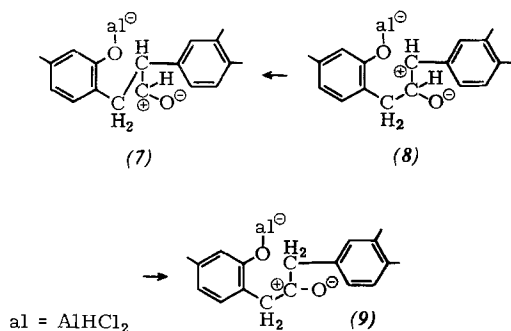
Reduziert man Flavane, die eine 4'-Methoxygruppe und eine freie OH-Gruppe an C-3 besitzen, mit $LiAlH_4/3AlCl_3$, so entsteht neben einem 1,3-Diaryl-2-propanol-Derivat unter Umlagerung das Derivat eines 2,3-Diaryl-1-propanols^[1]. Wir haben den Verlauf der Umlagerung an $[2-^{14}C]$ -7,3',4'-Trimethoxy-3-flavanol (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 Veratrumsäure (5) und Dimethyl-resorcyssäure (6) führte. Die Säuren konnten als Diphenylmethylester getrennt werden. Nur die Veratrumsäure (5) war radioaktiv, d.h. bei der Umlagerung muß das C-Atom 4 des Flavanols von C-3 nach C-2 wandern.

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



826

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.

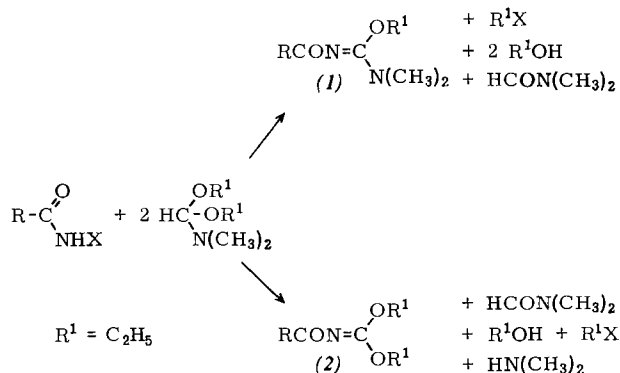
Darstellung von O,N-Acetalen der Acylisocyanate

Von Prof. Dr. H. Brederick, 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*-Halogencarbonsäureamide (als Nitren-Vorstufen) mit *N,N*-Dialkylformamidacetalen um und erhielten in exothermer Reaktion mit guten Ausbeuten, formal



R	X	(1)		(2)	
		Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
CH ₃	Cl	75	52/0,1	—	—
C ₂ H ₅	Cl	39	55–56/0,1	15	45–48/0,1
n-C ₃ H ₇	Cl	44	72–75/0,1	20	58–60/0,1
i-C ₃ H ₇	Cl	41	80–85/1,0	21	56/0,1
CH ₃	Br	67	52/0,1	—	—
C ₂ H ₅	Br	51	55–57/0,1	—	—
i-C ₃ H ₇	Br	53	80–84/1,0	—	—