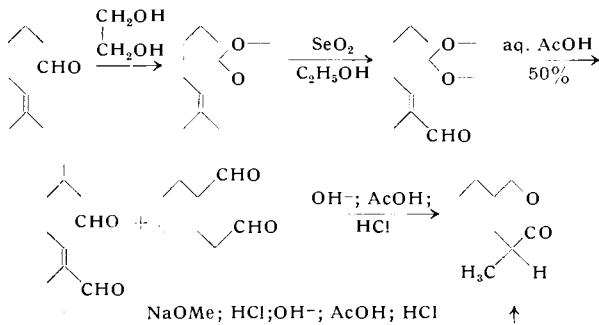


Eine Synthese des D- und L-Iridomyrmecins¹⁾

Von Dr. K. J. CLARK, Dr. G. I. F RAY, Dr. R. H. JAEGER
und Prof. SIR ROBERT ROBINSON

Research Laboratory, Shell Chemical Company Limited, Egham/
Surrey (England)

Ausgehend von D-, beziehungsweise L-Citronellal wurde D- und L-Iridomyrmecin nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt:



Das von L-Citronellal erhaltene Lacton, F_p 57,5–58 °C, $[\alpha]_D$ –56°, war mit dem von der Ameisenspezies *Iridomyrmex nitidus* isolierten Lacton Isoiridomyrmecin (Iridolacton)²⁾ vollkommen identisch (Mischschmelzpunkt, Infrarot-Spektrum).

Eingegangen am 24. Oktober 1958 [Z 685]

¹⁾ U.K.-Patentanm. No. 18, 220/57. — ²⁾ G. W. K. Cavill, D. L. Ford u. H. D. Locksley, Chem. and Ind., 1956, 465; Austr. J. Chem., 9, 288 [1956]; G. W. K. Cavill u. H. D. Locksley, ebenda 10, 352 [1956].

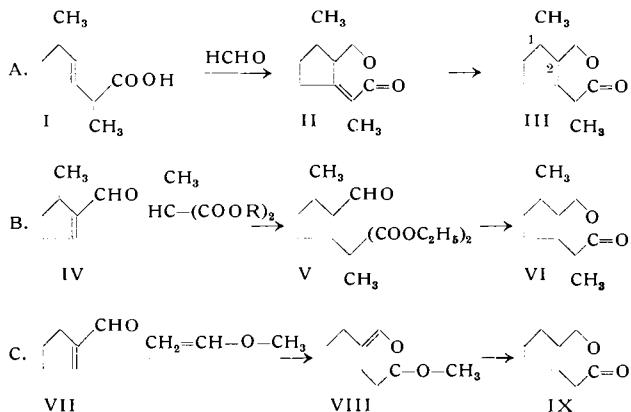
Synthese des D,L-Iridomyrmecins und verwandter Lactone

Von Doz. Dr. F. KORTE, Dipl.-Chem. J. FALBE
und Dipl.-Chem. A. ZSCHOCKE

Chemisches Institut der Universität Bonn

Kürzlich isolierte M. Pavan¹⁾ aus der Ameise *Iridomyrmex humilis* den „Kampfstoff“ Iridomyrmecin. Dieser ist insektizid und zeigt Wirksamkeit gegenüber Typhus-, Paratyphus-, Cholera- und Tuberkel-Erregern. Fusco, Trave und Vercellone²⁾ schlugen dafür die Struktur III vor.

Bicyclische Lactone dieses Typs wurden auf den folgenden drei Wegen synthetisiert:



Nach A entstehen durch Prins-Reaktion bicyclische 5-, 6- und 7-gliedrige δ -Lactone. Das aus (I) erhaltene D,L-Iridomyrmecin entspricht in Mischschmelzpunkt, IR-Spektrum sowie den chemischen und biologischen Eigenschaften dem optisch aktiven Iridomyrmecin (Substituenten an C₁ und C₂ trans). Die durch Michael-Addition (B) synthetisierte Verbindung unterscheidet sich vom Iridomyrmecin (wahrscheinlich Substituenten an C₁ und C₂ eis). Durch Anwendung der Dien-Synthese (C) wurde das Grundskelett IX erhalten.

Eingegangen am 24. Oktober 1958 [Z 684]

¹⁾ M. Pavan, Ricerca sci. 19, 1011 [1949], 20, 1853 [1950], 26, 177 [1956]; Chim. e Ind. [Milano] 37, 625, 714 [1955]; vgl. auch diese Ztschr. 70, 115 [1958]. — ²⁾ R. Fusco, R. Trave u. A. Vercellone, Chim. e Ind. [Milano] 37, 251, 958 [1955].

Untersuchungen am Selenstickstoff

Von Doz. Dr. J. JANDER und cand. chem. V. DOETSCHE

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Anorganische Abteilung

Schneller und einfacher als nach dem Verfahren von W. Strecker und H. E. Schwarzkopf¹⁾ wird mit gleicher Ausbeute (25%) erhält man Selenstickstoff, wenn man SeO₂ mit flüssigem Ammoniak im Stahlautoklaven bei 70–80 °C direkt der Ammonolyse unterwirft. Nicht umgesetztes SeO₂ kann erneut verwendet werden. — Auch die entsprech. Ammonolyse von SeCl₄ und SeBr₄ führt zu reinem Selenstickstoff (Ausb. 60 bzw. 75%).

Trockener Selenstickstoff, Dichte 4,2, neigt, gelegentlich sogar spontan, zu heftigen Explosionen. Er ist in Wasser und flüssigem Ammoniak sowie in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (darunter auch Eisessig²⁾), völlig unlöslich.

Hinweise auf Struktur und Molekülgröße des Selenstickstoffs liefern Farbbetrachtungen, Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer sowie IR-Aufnahmen zwischen 5 und 37 μ . Die rote Farbe des Selenstickstoffs sowie die Farbaufhellung nach gelborange beim Abkühlen mit flüssiger Luft und die Farbvertiefung nach dunkelrot beim Erwärmen ähneln weitgehend den Farben bzw. Farbveränderungen des S₄N₄ bei entsprech. Behandlung³⁾, nicht jedoch denen des S₂N₂ oder des (SN)_x⁴⁾. Die Röntgenaufnahme ähnelt ebenfalls stark derjenigen des S₄N₄, nicht dagegen denen von S₂N₂ und (SN)_x⁴⁾. Das IR-Spektrum schließlich [in Wellenzahlen: 277 (st), 288 (m), 302 (st), 434 (st), 459 (sw), 528 (s, sw), 575 (s, st), 625 (m), 770 (sw)] zeigt durch die Lage seiner Banden das Fehlen von Doppelbindungen und 1 $\frac{1}{2}$ fachen Bindungen zwischen Selen und Stickstoff an. Die Zahl der Banden schließt überdies die monomere Form und die dimeren Formen aus. Man wird daher zu der Annahme ketten- bzw. ringförmiger oder netzförmig verzweigter Selenstickstoff-Molekülen mit weitestgehendem Valenzausgleich geführt. Ein Ring aus vier Molekülen wie beim Schwefelstickstoff⁵⁾ ist mit diesem Ergebnis vereinbar.

Wir danken Prof. Dr. J. Goubeau und Prof. Dr. R. Mecke für die Genehmigung zur Anfertigung von IR-Aufnahmen in ihren Instituten sowie den Dozenten Dr. W. Lüttke und Dr. H. Siebert für die Diskussion dieser Aufnahmen.

Eingegangen am 27. Oktober 1958 [Z 687]

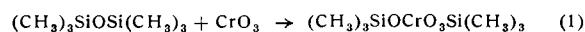
¹⁾ W. Strecker u. H. E. Schwarzkopf, Z. anorg. allg. Chem. 221, 193 [1935]. — ²⁾ Vgl. H. B. v. Valkenburgh u. J. C. Bailar, J. Amer. chem. Soc. 47, 2136 [1925]. — ³⁾ E. R. Lippincott u. M. C. Tobin, J. chem. Physics 21, 1559 [1953], Fußnote. — ⁴⁾ M. Goehring u. D. Voigt, Z. anorg. allg. Chem. 285, 181 [1956]. — ⁵⁾ M. Goehring: Ergebnisse u. Probleme der Chemie der Schwefelstickstoff-Verbb., Akademie-Verlag, Berlin 1957, S. 5, Formeln VIII u. IX.

Chromsäureester von Methyl-silanolen

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Analog zu den von einer nachfolgenden Umlagerung zu Estern begleiteten Additionen von Schwefeltrioxyd an $\text{Si}-\text{Cl}$ ¹⁾, $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ ^{2,3)} und $\text{Si}-\text{NR}_2$ ⁴⁾ haben wir Chromtrioxyd mit Hexamethyl-disiloxan umgesetzt. CrO₃ löst sich in am Rückfluß auf 100 °C erhitzen trockenem $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ziemlich rasch mit orangegelber Farbe. Gleichzeitig trübt sich die Lösung infolge von Oxydationsreaktionen. Bei vorsichtigem Arbeiten kann nach dem Abziehen von überschüssigem Siloxan im Vakuum das nach:



entstandene Trimethyl-silylchromat (I) überdestilliert werden. I stellt ein orangerotes Öl vom K_p ~ 75 °C dar. Es ist in organischen Lösungsmitteln wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gut löslich. Von Wasser wird es augenblicklich hydrolysiert unter Bildung von Chromsäure und Trimethylsilanol. Vor der Darstellung größerer Mengen I wird gewarnt, da örtliche Überhitzung bei der Destillation zu äußerst heftigen Explosionsföhren kann.

Chromtrioxyd löst sich bei etwa 150 °C auch in Dimethyl-polysiloxan mit gelber Farbe. Dabei gebildetes Dimethyl-silylchromat $((\text{CH}_3)_2\text{SiCrO}_3)_x$ konnte wegen der Schwerflüchtigkeit des Silicons nicht von diesem getrennt werden.

Lösungen von I in Hexamethyl-disiloxan eignen sich gut als neutrale Oxydationsmittel für organische Verbindungen (Toluol → Benzylalkohol, der als Benzylchromat gefaßt werden kann).

Eingegangen am 5. November 1958 [Z 693]

¹⁾ M. Schmidt u. H. Schmidbaur, diese Ztschr. 70, 657 [1958]. —

²⁾ L. H. Sommer u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 68, 156 [1946]. —

³⁾ M. Schmidt u. H. Schmidbaur, diese Ztschr. 70, 469 [1958]. —

⁴⁾ M. Schmidt u. H. Schmidbaur, ebenda 70, 657 [1958].