

schaffen wie das von Schwarz und Schmeißer¹⁾ durch Einwirkung einer Glimmentladung auf Br₂/O₂-Gemische erhaltene Produkt.

Eingegangen am 27. Juli 1959 [Z 809]

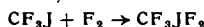
¹⁾ R. Schwarz u. M. Schmeißer, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1163 [1937].

Über das Trifluormethyl-jod-difluorid CF₃JF₂

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. E. SCHARF

Inst. für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Wenn Fluor bei -80 °C durch eine Lösung von 8 cm³ CF₃J in 50 cm³ CCl₄F geleitet wird, bildet sich weißes, festes CF₃JF₂:



Das verwendete, F₂O-freie Fluor muß im Verhältnis 1:10 durch N₂ verdünnt und vorgekühlt werden, indem es eine mit flüssiger Luft gekühlte Cu-Spirale passiert. Nach beendeter Reaktion kann das Lösungsmittel im Hochvakuum bei -60 bis -80 °C abdestilliert oder durch Tieftemperatur-Filtration unter Feuchtigkeitsabschluß abgetrennt werden.

CF₃JF₂ ist eine weiße, nicht sublimierbare, hygroskopische Substanz mit schwachem, SO₂-ähnlichem Geruch. Seine Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ist gering. Das wäßrige Hydrolysat zeigt saure Reaktion. CF₃JF₂ ist beständig bis ~ 0 °C; bei Raumtemperatur zerfällt es langsam in exothermer Reaktion – über die Stufe eines CF₃JF₄ – in CF₃J, CF₄, JF₅ und J₂. Fp (bei schnellem Erhitzen) 51 °C (Zers.). Die Verbindung kann als Trifluormethyl-Derivat des JF₃ bzw. als Salz der Base CF₃J(OH)₂ betrachtet werden.

Eingegangen am 27. Juli 1959 [Z 810]

Über NSF₃ · BF₃ und SNF · BF₃¹⁾

Von Prof. Dr. O. GLEMSE, Dipl.-Chem. H. RICHERT
und Dr. H. HAESSELER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Äquivalente Mengen NSF₃ und BF₃ bilden bei tiefer Temperatur farblose Kristalle, die unter dem eigenen Dampfdruck (~10 atm) in breitem Intervall bis +14,6 °C schmelzen. Die Substanz läßt sich durch Sublimation reinigen. Sie zeigt bei -78 °C den Dampfdruck ~1 Torr, bei -29 °C ~265 Torr. Im abgeschmolzenen Glasröhrchen ist sie bei Raumtemperatur kurze Zeit haltbar. IR-Messungen und Molekulargewichts-Bestimmungen ergeben für die Gasphase eine äquivalente Mischung von NSF₃ und BF₃.

Das Spektrum der verflüssigten Verbindung im nahen IR ist dem der Alkali-borfluoride nicht ähnlich. Da die Substanz im gasförmigen Zustand völlig dissoziiert ist und außerdem NSF₃ und BF₃ sich nur im Verhältnis 1:1 umsetzen, nehmen wir Addition des BF₃ am Stickstoff des NSF₃ gemäß I²⁾ an.

SNF²⁾ bildet mit BF₃ farblose Kristalle, vermutlich SNF · BF₃. Sie sind nur bei tiefer Temperatur unzersetzt haltbar. In der Gasphase ist BF₃ neben SNF vorhanden.

Eingegangen am 17. Juli 1959 [Z 806]

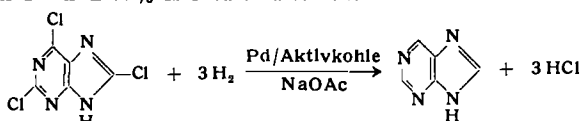
¹⁾ VIII. Mitt. über Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen; VII. Mitt. H. Schröder u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 [1959]. – ²⁾ Über die Aufklärung der Konstitution des NSF₃ und SNF durch Messung der kernmagnetischen Resonanz, des IR-Absorptionsspektrums und der Elektronenbeugung sowie das Verhalten bei chemischen Reaktionen berichten wir demnächst.

Darstellung von Purin und Adenin

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. H. HERLINGER
und Dipl.-Chem. I. GRAUDUMS

Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Durch katalytische Hydrierung des 2,6,8-Trichlor-purins (aus Harnsäure leicht erhältlich) an Palladium/Aktivkohle konnten wir Purin in 70 % Ausbeute darstellen:



Die Reaktion verläuft in wäßrig-alkoholischer Lösung schon bei 30 °C und Atmosphärendruck mit ausreichender Geschwindigkeit.

Hydriert man ohne Zusatz von HCl-abfangenden Verbindungen, so tritt gegen Ende der Reaktion die von A. Bendich beschriebene Purin-Kern-Hydrierung ein^{1, 2)}. Durch Zusatz von Natriumacetat zur Reaktionsmischung wird diese Nebenreaktion vermieden und gleichzeitig die Hydrierungsgeschwindigkeit günstig beeinflusst.

Noch wesentlich schneller verläuft die Hydrierung an Palladium/Aktivkohle in Natronlauge bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Sowohl hinsichtlich der Geschwindigkeit als auch der Ausbeute ist diese Methode der mit Palladium/BaSO₄ durchgeführten Entchlorierung³⁾ überlegen.

Wir erhielten so erstmals Adenin aus 2,8-Dichloradenin in 95-proz. Ausbeute. Die Purin-Ausbeute nach dieser Methode beträgt 70%.

Eingegangen am 20. Juli 1959 sowie
Nachtrag am 10. August 1959 [Z 805]

¹⁾ A. Bendich, P. J. Russell u. J. J. Fox, J. Amer. chem. Soc. 76, 6073 [1954]. – ²⁾ A. Bendich: Chemistry and Biology of Purines. J. u. A. Churchill Ltd., London 1957, S. 308. – ³⁾ Z. B. J. Davoll, B. Lythgoe u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1948, 967.

Über das flüchtige Sekret vom gemeinen Mehlkäfer II. Mitteilung über Insekten-Abwehrstoffe*)

Von Priv.-Doz. Dr. H. SCHILDKNECHT

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Es werden immer mehr Untersuchungen bekannt, nach denen die Abwehrstoffe von Insekten u. a. p-Benzochinone sind¹⁾. Besonders die Schwarzkäfer, die Tenebrioniden, geben diese leicht flüchtigen Verbindungen im Reizzustand von sich, und wir vermuten, daß alle Gattungen dieser Käferfamilie die gleiche Abwehr-Reaktion zeigen.

Um die bei der Abwehr-Reaktion ausgestoßenen Substanzen zu erfassen, wird der Käfer in die seiner Größe ungefähr angepaßte Vase einer Absaug-Vorrichtung (Abb. 1) gesteckt. Während man ihn „ärgert“, etwa durch Zwicken mit einer Pinzette in die Fühler, saugt man langsam Luft an ihm vorbei. Diese perlt durch ein Lösungsmittel oder eine Reagenz-Lösung, in der die vom Käfer sezernierten Substanzen absorbiert werden.

Die erhaltenen Lösungen können durch „normales Erstarren“²⁾ oder durch Zonenschmelzen³⁾ konzentriert werden. Oft kann man auch ohne Lösungsmittel arbeiten und das Saugglas in ein Kältebad stellen, um die Luftfeuchtigkeit zusammen mit den gesuchten Verbindungen unterhalb der Fritte auszufrieren. Ein besonderer Vorteil dieser Extraktions-Methode ist, daß der Käfer am Leben bleibt und man ihn beliebig oft hintereinander „melken“ kann. Wir haben drei Mehlkäfer (*Tenebrio molitor* Lin.) in der beschriebenen Weise je 10-mal abgesaugt, obwohl Versuche von Alexander und Barton⁴⁾, flüchtige Sekrete bei diesem Käfer nachzuweisen, ohne Erfolg waren. Als Vorlage diente optisch reiner Äthylalkohol. Die erhaltene Lösung zeigte das UV-Absorptionsspektrum von Toluochinon. Mit 0,2 ml einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 6n HCl als Vorlage erhielten wir ausreichende Mengen des Toluochinon-hydrazons, um es papierchromatographisch⁵⁾ und UV-spektrometrisch (Hauptmaxima in Äthanol bei 204 und 408 mμ) identifizieren zu können. Schon beim rohen Anpacken stößt der Käfer etwa 0,5 bis 1 γ Toluochinon aus, indem er zwei kegelförmige, fleischige Organe – zwei elastische Drüsen⁶⁾ – aus dem hinteren Rand des letzten Abdominal-Segments ausstülpt.

Dipl.-Chem. Hans Schübel danke ich für experimentelle Hilfe.

Eingegangen am 24. Juli 1959 [Z 811]

*) I. Mittlg. s. diese Ztschr. 69, 62 [1957]. – ¹⁾ R. Trave, L. Garanti u. M. Pavan, Chim. et Industr. 47, 19 [1959]; s. a. Nachr. Chem. u. Techn. 7, 77 [1959]. – ²⁾ H. Schildknecht, G. Räuch u. F. Schlegelmilch, Chemiker-Ztg., im Druck. – ³⁾ H. Schildknecht u. A. Manni, diese Ztschr. 69, 634 [1957]. – ⁴⁾ P. Alexander u. D. H. R. Barton, Biochem. J. 37, 463 [1943]. – ⁵⁾ H. Schildknecht, diese Ztschr. 69, 62 [1957]. – ⁶⁾ L. M. Roth, Ann. Ent. Soc. Amer. 38, 77 [1945].

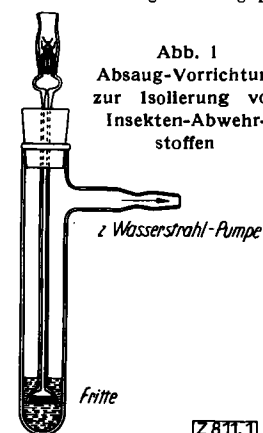
Über einen Inhaltsstoff der Wehrdrüsen des Gelbrandkäfers

III. Mitteilung über Insektenabwehrstoffe*)

Von Priv.-Doz. Dr. H. SCHILDKNECHT
und Dr. K. HOLOUBEK**)

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Dytiscus marginalis, ein Wasserkäfer, enthält in seinen paarig angeordneten Wehrdrüsen (Abb. 1) ein starkes, flüssiges Gift¹⁾. Reizt man einen Gelbrandkäfer etwa dadurch, daß man ihn in die Hand nimmt und leicht gegen den Kopf drückt, dann kann



[Z 811]