

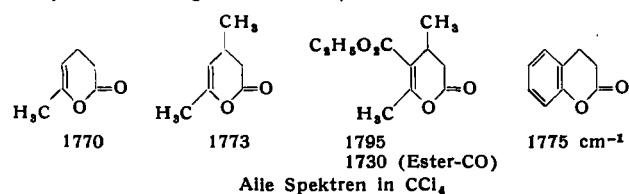
Infrarot-Absorption ungesättigter δ-Lactone

Von Doz. Dr. F. KORTE, Dr. K. H. BÜCHEL
und Dipl.-Chem. KL. GÖHRING

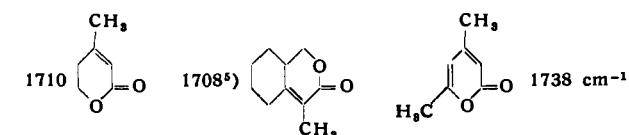
Chemisches Institut der Universität Bonn

Die Carbonyl-Frequenz für γ-Lactone liegt nach bisherigen Messungen im Infrarot zwischen 1760 und 1780 cm⁻¹, für δ-Lactone sowie analoge offenkettige Ester zwischen 1735 und 1750 cm⁻¹¹⁾. Bei ungesättigten, offenkettigen Enolestern ($-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-$) verursacht die Doppelbindung eine Verschiebung der C=O-Frequenzlage zu höheren Frequenzen²⁾. Auch am Nepeta-lacton (I) wurde dieser Effekt beobachtet³⁾.

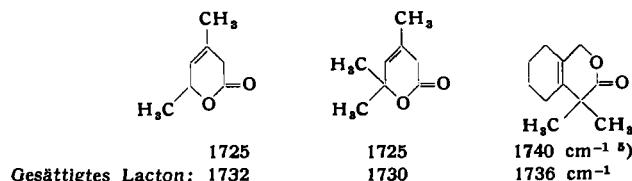
Im Zusammenhang mit Arbeiten über die α-Hydroxy-alkylenlacton-Umlagerung fanden wir, daß die C=O-Absorption von γ,δ-ungesättigten δ-Lactonen im Gegensatz zu der von gesättigten, sowie α,β-, oder β,γ-ungesättigten δ-Lactonen so weit zu höheren Frequenzen hin verschoben sein kann, daß das Vorhandensein von γ-Lactonen vorgetäuscht wird⁴⁾.



Die Carbonyl-Frequenz α,β-ungesättigter δ-Lactone liegt um 1710 cm⁻¹, α,β-γ,δ-doppelt ungesättigte Lactone wie z. B. 4,6-Dimethylcumarin absorbieren bei 1738 cm⁻¹.



Die Carbonyl-Frequenz β,γ-ungesättigter Lactone liegt zwischen 1725 und 1740 cm⁻¹, die entsprechenden gesättigten Lactone absorbieren in der gleichen Gegend.



Eine Doppelbindung in α,β-Stellung bedingt also bei δ-Lactonen eine Verschiebung der C=O-Absorption zu kleineren Frequenzen, eine β,γ-Doppelbindung hat keinen nennenswerten Einfluß, während eine γ,δ-Doppelbindung die Carbonyl-Absorption nach höheren Frequenzen verschiebt. Über ähnliche Beobachtungen an ungesättigten γ-Lactonen haben W. Brügel und Mitarbeiter⁵⁾ berichtet.

Eingegangen am 25. Juni 1959 [Z 799]

¹⁾ L. J. Bellamy: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 144; R. N. Jones u. C. Sandorfy in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry Bd. IX, Chemical Applications of Spectroscopy. Interscience Publishers Inc., New York 1956, S. 455. — ²⁾ R. N. Jones u. C. Sandorfy in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry, Bd. IX, Chemical Applications of Spectroscopy. Interscience Publishers Inc., New York 1956, S. 483. — ³⁾ J. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. 76, 4571 [1954]. — ⁴⁾ Die Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 21, gemessen. — ⁵⁾ F. Korte, J. Faibe u. A. Zschocke, Tetrahedron 6, 201 [1959]. — ⁶⁾ Diese Ztschr. 68, 440 [1956].

Über das Difluor-diazin

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. P. SARTORI

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

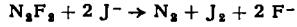
Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ammoniumhydrogenfluorid (0,03–0,04 A/cm²) oder einer 5–10-proz. Lösung von Ammoniumfluorid in flüssigem, wasserfreiem HF (0,0075–0,015 A/cm²) entsteht neben NF₃ farbloses, beständiges Difluordiazin, FN=NF. Zur präparativen Darstellung ist die Schmelzelektrolyse am günstigsten. Nebenher entstand hochexplosives NH₃F, das durch Überleiten über MnO₂ gefahrlos zerstört werden konnte.

Die Trennung des NF₃ und N₂F₂ gelang durch fraktionierte Destillation der mit flüssiger Luft kondensierten Gase im Hoch-

vakuum. N₂F₂ destilliert unter 1 mm Hg aus einem mit flüssigem O₂ gekühlten Bad in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Bad. Derart kann N₂F₂ erst im Vakuum der Quecksilberpumpe destilliert werden.

Die Formel FN=NF ist in Einklang mit dem IR-Absorptionspektrum. Difluordiazin tritt in zwei isomeren cis-trans-Formen auf, die durch Destillation getrennt werden können. Die eine Form, Fp = 187 °C, erstarrt in flüssigem Stickstoff in eisblumenartigen Kristallen. Die zweite Form bleibt auch in flüssigem Stickstoff dick ölig.

N₂F₂ ist gegen saure und alkalische Hydrolyse vollkommen beständig, wird aber von saurer KJ-Lösung sofort unter Jod-Ausscheidung und Freisetzung der äquivalenten Stickstoffmenge zerstellt.



Neben der Zersetzung der Substanz mit Alkalimetall liefert diese Reaktion eine weitere Analysenmöglichkeit. Beide Methoden führen zu gleichen Werten. Eine durch Zersetzung von N₂F entstandene Verbindung N₂F₂ hat bereits Haller¹⁾ beschrieben, doch gab er andere physikalische Daten an.

Eingegangen am 15. Juli 1959 [Z 804]

¹⁾ J. F. Haller, Dissert. Cornell-University (USA) 1942.

Über die Bromnitrate Br(NO₃)₃ und BrNO₃

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. L. TAGLINGER

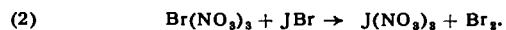
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Im Anschluß an Untersuchungen über Chlornitrat¹⁾ und Jodnitrate²⁾ konnte durch Umsetzen von BrF₃ mit N₂O₅ in CFCl₃ ein Bromtrinitrat Br(NO₃)₃ dargestellt werden:

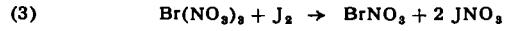


Hierzu wurde eine Lösung bzw. Suspension von ca. 3 g BrF₃ in CFCl₃ mit einem geringen Überschuß von feingepulvertem N₂O₅ bei -30 °C umgesetzt. Nach einigen Stunden konnte das CFCl₃ und das gebildete NO₂F bei -78 °C im Hochvakuum abdestilliert werden, überschüssiges N₂O₅ wurde durch Absublimieren bei -40 °C entfernt. Zurück blieb eine schwach gelb gefärbte Festsubstanz, die in ihrer analytischen Zusammensetzung genau der Formel Br(NO₃)₃ entsprach. Thermische Zersetzung lieferte Br₂, NO₂ und O₂ im Verhältnis 1:3:3. Br(NO₃)₃ ist eine weiße bis schwach gelbe Substanz, die sich bei etwa 0 °C zu zersetzen beginnt, bei +48 °C unter Zersetzung schmilzt und sich in CFCl₃ und CCl₄ mit schwach gelber Farbe löst. Mit anderen organischen Lösungsmitteln, wie CHCl₃ oder Benzol, reagiert es heftig unter Bromierung und Nitrierung.

Die Umsetzung von Br(NO₃)₃ mit JBr in CFCl₃ bei -30 °C führt nach Gleichung (2) zu J(NO₃)₃.



Dagegen entsteht mit J₂ bei -50 °C in CFCl₃ nach Gleichung (3) Bromnitrat.



Dieses kann nicht vom Lösungsmittel getrennt werden. Es geht mit CFCl₃ bei -80 °C im Hochvakuum über und bildet eine gelbe Lösung. Das BrNO₃ wurde als Pyridin- und Trimethylamin-Addukt identifiziert.

Eingegangen am 27. Juli 1959 [Z 808]

¹⁾ M. Schmeißer, W. Fink u. K. Brändle, diese Ztschr. 69, 780 [1957].

²⁾ M. Schmeißer u. K. Brändle, diese Ztschr. 69, 781 [1957].

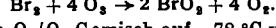
Über Reaktionen mit Ozon-Lösungen

1. Mitteilung: Bildung von BrO₂

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. K. JOERGER

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

In Fluor-chlor-kohlenwasserstoffen (z. B. CFCl₃, CF₂Cl₂, CF₃Cl—CF₃) löst sich Ozon bei tiefen Temperaturen mit tiefblauer Farbe zu beständigen Lösungen (Löslichkeit bis 1,5 Gew.-% bei -120 °C). Diese Lösungen können zu glatt verlaufenden Ozonisierungen herangezogen werden. Beim Zusammengießen der auf -80 °C gekühlten Lösungen von Ozon in CFCl₃ und von Brom in CFCl₃ und anschließendem Erwärmen auf ca. -50 °C bildet sich BrO₂:



Besser ist es, ein O₃/O₂-Gemisch auf -78 °C vorzukühlen und in eine auf -50 °C gebrachte Lösung von 1 g Brom in 50 ml CFCl₃ einzulegen. Die Reaktion setzt etwa 30 min, nachdem die Lösung mit O₂ gesättigt ist, ein. Das gebildete BrO₂ hat die gleichen Eigen-

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

Eingegangen am 27. Juli 1959 [Z 809]

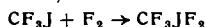
¹⁾ R. Schwarz u. M. Schmeißer, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1163 [1937].

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 beendet Reaktion kann das Lösungsmittel im Hochvakuum bei -60 bis -80 °C abdestilliert oder durch Tieftemperatur-Filtration unter Feuchtigkeitsauschluß 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. HAESELER

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 dissoziert 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]

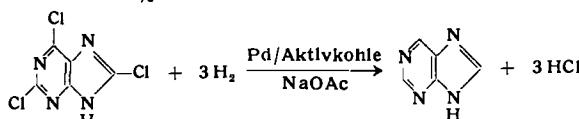
¹⁾ VIII. Mitt. über Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen; VII. Mitt. H. Schröder u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 [1959]. – ²⁾ Über die Aufklärung der Konstitution des NSF₃ und SNF durch Messung der kernmagnetischen Resonanz, des IR-Absorptionsspektrums und der Elektronenbeugung sowie das 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 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 flüchtige Verbindungen im Reizzustand von sich, und wir vermuten, daß alle Gattungen dieser Käferfamilie die gleiche Abwehrreaktion 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 perlzt 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 Mehlikäfer (*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 Toluchinon. Mit 0,2 ml einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 6 n HCl als Vorlage erhielten wir ausreichende Mengen des Toluchinon-hydrazons, um es papierchromatographisch⁵⁾ und UV-spektrometrisch (Hauptmaxima in Äthanol bei 204 und 408 m μ) identifizieren zu können. Schon beim rohen Anpacken stößt der Käfer etwa 0,5 bis 1 γ Toluchinon aus, indem er zwei kegelförmige, fleischige Organe – zwei elastische Drüsen⁶⁾ – aus dem hinteren Rand des letzten Abdominal-Segmentes aussülpft.

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

Eingegangen am 24. Juli 1959 [Z 811]

¹⁾ I. Mittig. s. diese Ztschr. 69, 62 [1957]. – ²⁾ R. Trave, L. Garanti u. M. Pavan, Chim. et Industr. 41, 19 [1959]; s. a. Nachr. Chem. u. Techn. 7, 77 [1959]. – ³⁾ H. Schildknecht, G. Rauch u. F. Schlegelmilch, Chemiker-Ztg., im Druck. – ⁴⁾ H. Schildknecht u. A. Manni, diese Ztschr. 69, 634 [1957]. – ⁵⁾ P. Alexander u. D. H. R. Barton, Biochem. J. 37, 463 [1943]. – ⁶⁾ H. Schildknecht, diese Ztschr. 69, 62 [1957]. – ⁶⁾ L. M. Roth, Ann. Ent. Soc. Amer. 38, 77 [1945].

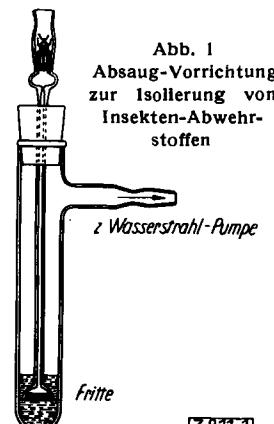
Über einen Inhaltsstoff der Wehrdrüsen des Gelbrandkäfers

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 811-1