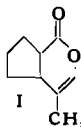
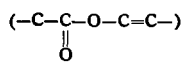


## Infrarot-Absorption ungesättigter $\delta$ -Lactone

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

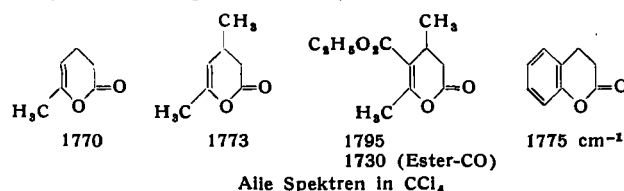
Chemisches Institut der Universität Bonn

Die Carbonyl-Frequenz für  $\gamma$ -Lactone liegt nach bisherigen Messungen im Infrarot zwischen 1760 und 1780  $\text{cm}^{-1}$ , für  $\delta$ -Lactone sowie analoge offenkettige Ester zwischen 1735 und 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Bei ungesättigten, offenkettigen Enolestern verursacht die Doppelbindung eine Verschiebung der C=O-Frequenzlage zu höheren Frequenzen<sup>1)</sup>. Auch am Nepeta-lacton (I) wurde dieser Effekt beobachtet<sup>2)</sup>.



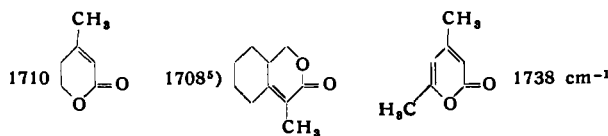
$\nu_{\text{CO}} = 1764 \text{ cm}^{-1}$

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die  $\alpha$ -Hydroxy-alkyldenlacton-Umlagerung fanden wir, daß die C=O-Absorption von  $\gamma$ - $\delta$ -ungesättigten  $\delta$ -Lactonen im Gegensatz zu der von gesättigten, sowie  $\alpha$ - $\beta$ - oder  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten  $\delta$ -Lactonen so weit zu höheren Frequenzen hin verschoben sein kann, daß das Vorhandensein von  $\gamma$ -Lactonen vorgetäuscht wird<sup>3)</sup>.

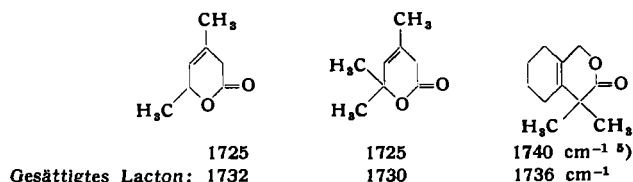


Alle Spektren in  $\text{CCl}_4$

Die Carbonyl-Frequenz  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigter  $\delta$ -Lactone liegt um 1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -doppelt ungesättigte Lactone wie z. B. 4,6-Dimethylcumalin absorbieren bei 1738  $\text{cm}^{-1}$ .



Die Carbonyl-Frequenz  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigter Lactone liegt zwischen 1725 und 1740  $\text{cm}^{-1}$ , die entsprechenden gesättigten Lactone absorbieren in der gleichen Gegend.



Gesättigtes Lacton: 1732

Eine Doppelbindung in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung bedingt also bei  $\delta$ -Lactonen eine Verschiebung der C=O-Absorption zu kleineren Frequenzen, eine  $\beta$ - $\gamma$ -Doppelbindung hat keinen nennenswerten Einfluß, während eine  $\gamma$ - $\delta$ -Doppelbindung die Carbonyl-Absorption nach höheren Frequenzen verschiebt. Über ähnliche Beobachtungen an ungesättigten  $\gamma$ -Lactonen haben W. Brügge und Mitarbeiter<sup>4)</sup> berichtet.

Eingegangen am 25. Juni 1959 [Z 799]

<sup>1)</sup> 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. — <sup>2)</sup> 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. — <sup>3)</sup> J. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. 76, 4571 [1954]. — <sup>4)</sup> Die Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 21, gemessen. — <sup>5)</sup> F. Korte, J. Falbe u. A. Zschocke, Tetrahedron 6, 201 [1959]. — <sup>6)</sup> Diese Ztschr. 63, 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

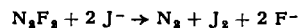
Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ammoniumhydrogenfluorid (0,03–0,04 A/cm<sup>2</sup>) oder einer 5–10-proz. Lösung von Ammoniumfluorid in flüssigem, wasserfreiem HF (0,0075–0,015 A/cm<sup>2</sup>) entsteht neben  $\text{NF}_3$  farbloses, beständiges Difluordiazin,  $\text{FN}=\text{NF}$ . Zur präparativen Darstellung ist die Schmelzelektrolyse am günstigsten. Nebenher entstand hochexplosives  $\text{NH}_4\text{F}$ , das durch Überleiten über  $\text{MnO}_2$  gefahrlos zerstört werden konnte.

Die Trennung des  $\text{NF}_3$  und  $\text{N}_2\text{F}_2$  gelang durch fraktionierte Destillation der mit flüssiger Luft kondensierten Gase im Hoch-

vakuum.  $\text{NF}_3$  destilliert unter 1 mm Hg aus einem mit flüssigem  $\text{O}_2$  gekühlten Bad in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Bad. Derart kann  $\text{N}_2\text{F}_2$  erst im Vakuum der Quecksilberpumpe destilliert werden.

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

$\text{N}_2\text{F}_2$  ist gegen saure und alkalische Hydrolyse vollkommen beständig, wird aber von saurer KJ-Lösung sofort unter Jod-Ausscheidung und Freisetzung der äquivalenten Stickstoffmenge zersetzt.



Neben der Zersetzung der Substanz mit Alkalimetall liefert diese Reaktion eine weitere Analysenmöglichkeit. Beide Methoden führen zu gleichen Werten. Eine durch Zersetzung von  $\text{N}_2\text{F}_2$  entstandene Verbindung  $\text{N}_2\text{F}_4$  hat bereits Haller<sup>1)</sup> beschrieben, doch gab er andere physikalische Daten an.

Eingegangen am 15. Juli 1959 [Z 804]

<sup>1)</sup> J. F. Haller, Dissert. Cornell-University (USA) 1942.

## Über die Bromnitrate $\text{Br}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{BrNO}_3$

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

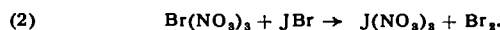
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Im Anschluß an Untersuchungen über Chlornitrat<sup>1)</sup> und Jodnitrat<sup>2)</sup> konnte durch Umsetzen von  $\text{BrF}_3$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  in  $\text{CFCl}_3$  ein Bromtrinitrat  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  dargestellt werden:

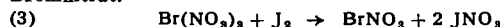


Hierzu wurde eine Lösung bzw. Suspension von ca. 3 g  $\text{BrF}_3$  in  $\text{CFCl}_3$  mit einem geringen Überschuß von feinpulvertem  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei  $-30^\circ\text{C}$  umgesetzt. Nach einigen Stunden konnte das  $\text{CFCl}_3$  und das gebildete  $\text{NO}_2\text{F}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  im Hochvakuum abdestilliert werden, überschüssiges  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurde durch Absublimieren bei  $-40^\circ\text{C}$  entfernt. Zurück blieb eine schwach gelb gefärbte Festsubstanz, die in ihrer analytischen Zusammensetzung genau der Formel  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  entsprach. Thermische Zersetzung lieferte  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  im Verhältnis 1:3:3.  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  ist eine weiße bis schwach gelbe Substanz, die sich bei etwa  $0^\circ\text{C}$  zu zersetzen beginnt, bei  $+48^\circ\text{C}$  unter Zersetzung schmilzt und sich in  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  mit schwach gelber Farbe löst. Mit anderen organischen Lösungsmitteln, wie  $\text{CHCl}_3$  oder Benzol, reagiert es heftig unter Bromierung und Nitrierung.

Die Umsetzung von  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  mit JBr in  $\text{CFCl}_3$  bei  $-30^\circ\text{C}$  führt nach Gleichung (2) zu  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ .



Dagegen entsteht mit  $\text{J}_2$  bei  $-50^\circ\text{C}$  in  $\text{CFCl}_3$  nach Gleichung (3) Bromnitrat.



Dieses kann nicht vom Lösungsmittel getrennt werden. Es geht mit  $\text{CFCl}_3$  bei  $-80^\circ\text{C}$  im Hochvakuum über und bildet eine gelbe Lösung. Das  $\text{BrNO}_3$  wurde als Pyridin- und Trimethylamin-Addukt identifiziert.

Eingegangen am 27. Juli 1959 [Z 808]

<sup>1)</sup> M. Schmeißer, W. Fink u. K. Brändle, diese Ztschr. 69, 780 [1957]. — <sup>2)</sup> M. Schmeißer u. K. Brändle, diese Ztschr. 69, 781 [1957].

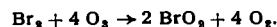
## Über Reaktionen mit Ozon-Lösungen

### 1. Mitteilung: Bildung von $\text{BrO}_2$

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.  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ ) löst sich Ozon bei tiefen Temperaturen mit tiefblauer Farbe zu beständigen Lösungen (Löslichkeit bis 1,5 Gew.-% bei  $-120^\circ\text{C}$ ). Diese Lösungen können zu glatt verlaufenden Ozonisierungen herangezogen werden. Beim Zusammengeben der auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlten Lösungen von Ozon in  $\text{CFCl}_3$  und von Brom in  $\text{CFCl}_3$  und anschließendem Erwärmen auf ca.  $-50^\circ\text{C}$  bildet sich  $\text{BrO}_2$ :



Besser ist es, ein  $\text{O}_3/\text{O}_2$ -Gemisch auf  $-78^\circ\text{C}$  vorzukühlen und in eine auf  $-50^\circ\text{C}$  gebrachte Lösung von 1 g Brom in 50 ml  $\text{CFCl}_3$  einzuleiten. Die Reaktion setzt etwa 30 min, nachdem die Lösung mit  $\text{O}_3$  gesättigt ist, ein. Das gebildete  $\text{BrO}_2$  hat die gleichen Eigen-

schaffen wie das von Schwarz und Schmeißer<sup>1)</sup> durch Einwirkung einer Glimmentladung auf Br<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemische erhaltene Produkt.

Eingegangen am 27. Juli 1959 [Z 809]

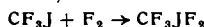
<sup>1)</sup> R. Schwarz u. M. Schmeißer, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1163 [1937].

## Über das Trifluormethyl-jod-difluorid CF<sub>3</sub>JF<sub>2</sub>

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 cm<sup>3</sup> CF<sub>3</sub>J in 50 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>F geleitet wird, bildet sich weißes, festes CF<sub>3</sub>JF<sub>2</sub>:



Das verwendete, F<sub>2</sub>O-freie Fluor muß im Verhältnis 1:10 durch N<sub>2</sub> 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.

CF<sub>3</sub>JF<sub>2</sub> ist eine weiße, nicht sublimierbare, hygroskopische Substanz mit schwachem, SO<sub>2</sub>-ähnlichem Geruch. Seine Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ist gering. Das wäßrige Hydrolysat zeigt saure Reaktion. CF<sub>3</sub>JF<sub>2</sub> ist beständig bis ~ 0 °C; bei Raumtemperatur zerfällt es langsam in exothermer Reaktion – über die Stufe eines CF<sub>3</sub>JF<sub>4</sub> – in CF<sub>3</sub>J, CF<sub>4</sub>, JF<sub>5</sub> und J<sub>2</sub>. Fp (bei schnellem Erhitzen) 51 °C (Zers.). Die Verbindung kann als Trifluormethyl-Derivat des JF<sub>3</sub> bzw. als Salz der Base CF<sub>3</sub>J(OH)<sub>2</sub> betrachtet werden.

Eingegangen am 27. Juli 1959 [Z 810]

## Über NSF<sub>3</sub> · BF<sub>3</sub> und SNF · BF<sub>3</sub><sup>1)</sup>

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

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Äquivalente Mengen NSF<sub>3</sub> und BF<sub>3</sub> 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 NSF<sub>3</sub> und BF<sub>3</sub>.

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 NSF<sub>3</sub> und BF<sub>3</sub> sich nur im Verhältnis 1:1 umsetzen, nehmen wir Addition des BF<sub>3</sub> am Stickstoff des NSF<sub>3</sub> gemäß I<sup>2)</sup> an.

SNF<sup>2)</sup> bildet mit BF<sub>3</sub> farblose Kristalle, vermutlich SNF · BF<sub>3</sub>. Sie sind nur bei tiefer Temperatur unzersetzt haltbar. In der Gasphase ist BF<sub>3</sub> neben SNF vorhanden.

Eingegangen am 17. Juli 1959 [Z 806]

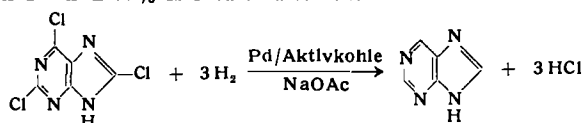
<sup>1)</sup> VIII. Mitt. über Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen; VII. Mitt. H. Schröder u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 [1959]. – <sup>2)</sup> Über die Aufklärung der Konstitution des NSF<sub>3</sub> und SNF durch Messung der kernmagnetischen Resonanz, des IR-Absorptionsspektrums 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<sup>1, 2)</sup>. 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/BaSO<sub>4</sub> durchgeführten Entchlorierung<sup>3)</sup> 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]

<sup>1)</sup> A. Bendich, P. J. Russell u. J. J. Fox, J. Amer. chem. Soc. 76, 6073 [1954]. – <sup>2)</sup> A. Bendich: Chemistry and Biology of Purines. J. u. A. Churchill Ltd., London 1957, S. 308. – <sup>3)</sup> 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 sind<sup>1)</sup>. 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“<sup>2)</sup> oder durch Zonenschmelzen<sup>3)</sup> 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 Barton<sup>4)</sup>, 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 papierchromatographisch<sup>5)</sup> 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 Drüsen<sup>6)</sup> – 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. Mittl. s. diese Ztschr. 69, 62 [1957]. – <sup>1)</sup> R. Trave, L. Garanti u. M. Pavan, Chim. et Industr. 47, 19 [1959]; s. a. Nachr. Chem. u. Techn. 7, 77 [1959]. – <sup>2)</sup> H. Schildknecht, G. Rauch u. F. Schlegelmilch, Chemiker-Ztg., im Druck. – <sup>3)</sup> H. Schildknecht u. A. Manni, diese Ztschr. 69, 634 [1957]. – <sup>4)</sup> P. Alexander u. D. H. R. Barton, Biochem. J. 37, 463 [1943]. – <sup>5)</sup> H. Schildknecht, diese Ztschr. 69, 62 [1957]. – <sup>6)</sup> L. M. Roth, Ann. Ent. Soc. Amer. 38, 77 [1945].

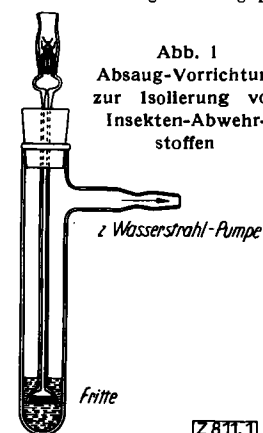
## Über einen Inhaltsstoff der Wehrdrüsen des Gelbrandkäfers

### 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 Gift<sup>1)</sup>. Reizt man einen Gelbrandkäfer etwa dadurch, daß man ihn in die Hand nimmt und leicht gegen den Kopf drückt, dann kann



[Z 811]