

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

Eingegangen am 27. Juli 1959 [Z 809]

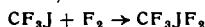
¹⁾ R. Schwarz u. M. Schmeißer, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1163 [1937].

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]

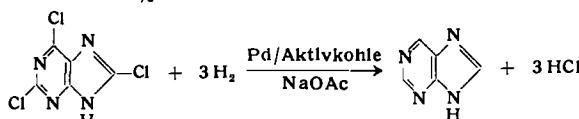
¹⁾ VIII. Mitt. über Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen; VII. Mitt. H. Schröder u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 [1959]. – ²⁾ Über die Aufklärung der Konstitution des NSF₃ und SNF durch Messung der kernmagnetischen Resonanz, des IR-Absorptionsspektrums und der Elektronenbeugung sowie das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

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].

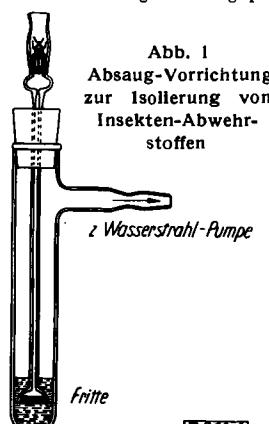
Über einen Inhaltsstoff der Wehrdrüsen des Gelbrandkäfers

III. Mitteilung über Insektenabwehrstoffe*)

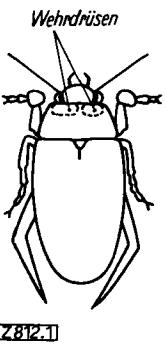
Von Priv.-Doz. Dr. H. SCHILDKNECHT
und Dr. K. HOLOUBEK**)

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]



Z 812.1

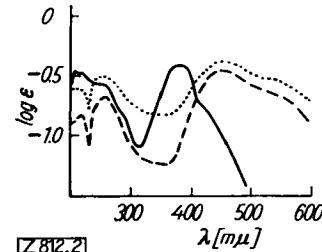
Abb. 1. Lage der Wehrdrüsen von *Dytiscus marginalis*

Am auffälligsten ist die große Beständigkeit des Hydrazons gegen alkalische Verseifung. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, hat die Extinktion 90 min nach Versetzen mit Lauge noch nicht abgenommen und ist sogar gestiegen. Nach ²⁾ sind die Dinitrophenylhydrazone von konjugierten C=O-Verbindungen die gegen Alkali am stabilsten. Allerdings kann man die Verbindung allein auf Grund ihrer Absorptionsmaxima nirgendwo widerspruchsfrei einordnen: für aliphatische Aldehyde und Ketone liegt λ_{max} zu langwellig und gegen eine aromatische Carbonyl-Verbindung spricht ihr IR-

man das Austreten eines Tröpfchens einer milchig-trüben Flüssigkeit zwischen Kopf und Prothorax beobachten. Wir haben unsere Gelbrandkäfer einmal wöchentlich so geärgert, daß das Exkret mit Filterpapier aufgesaugt und es später mit Äthanol extrahiert. Diese Lösung bildete das Ausgangsmaterial für unsere Versuche. Ihre UV-Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 241 \mu\text{m}$) spricht eindeutig für eine α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindung. Versetzt man die äthanolische Lösung des Wehrdrüsens-Exkretes mit einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 6 n HCl, so bilden sich beim Stehen über Nacht hellrote Kristalle, die bei 117 bis 120 °C schmelzen.

Wir konnten davon 2,2 mg gewinnen und verwendeten 0,4 mg für die UV-spektroskopische Analyse²⁾ (Abb. 2).

Spektrum, nach dessen Verlauf (starke Bande bei 2850 K) es sich um eine aliphatische Carbonyl-Verbindung handeln müßte. Über die Art des Carbonyls gab uns die Bande bei 1309 K Auskunft, die bei kleineren Wellenzahlen liegt, wenn es sich um einen



Z 812.2

Abb. 2
UV-Absorptions-Spektren des
Dinitro-phenyl-hydrazons des
Wehrdrüsens-Exkretes.
— in neutraler Lösung,
- - - in alkalischer Lösung,
.... in alkalischer Lösung
nach 90 min

Aldehyd handelt. In unserem Fall liegt sie unter Berücksichtigung einer Temperatur-Korrektur von +4 K bei 1308 K, was auf ein aliphatisches Keton schließen läßt. Olefinbanden waren dagegen nicht nachweisbar.

Prof. Dr. W. Wunder danken wir für die Überlassung von Gelbrandkäfern.

Eingegangen am 24. Juli 1959 [Z 812]

* II. Mittig. s. diese Ztschr. 71, 524 [1959]. — ** Teil der Dissertation, Universität Erlangen, 1959. — ¹⁾ Vgl. H. Blunck, Z. wiss. Zool. T. 100, 493 [1913]; E. Korschelt: Der Gelbrand, *Dytiscus marginalis*. Verlag Wilhelm Engelmann, Leipzig 1923. — ²⁾ L. T. Jones, J. C. Holmes u. R. B. Seligman, Anal. Chem. 28, 191 [1956].

Versammlungsberichte

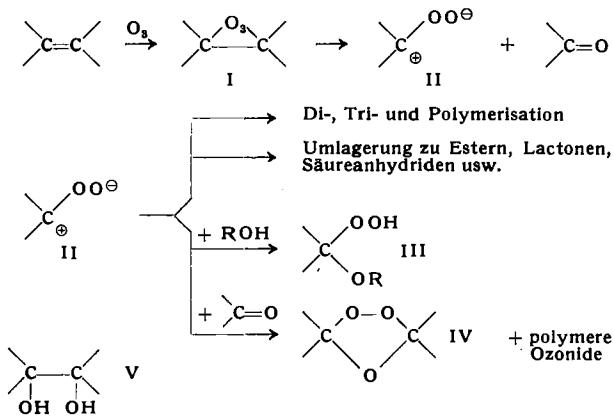
80. Geburtstag von H. Meerwein

Marburg/L., 20. Mai 1959

Anlässlich der akademischen Feier zum 80. Geburtstag von H. Meerwein¹⁾ wurden folgende Vorträge gehalten:

R. CRIEGEE, Karlsruhe: Ozonisierung der cis-trans-isomeren Di-tert.butyl-äthylenes.

Nach Arbeiten vor allem des letzten Jahrzehnts verläuft die Ozonspaltung von Olefinen anscheinend nach folgendem Schema:



Das entscheidende Zwischenprodukt ist danach das peroxydatische Zwitterion II, das u. a. durch Addition an einen Aldehyd zum Ozonid IV führt. Stereoisomere Olefine sollten danach stets die gleichen Ozonide (oder ein gleich zusammengesetztes Gemisch derselben stereoisomeren Ozonide) liefern.

Eine Untersuchung von G. Schröder (unter teilweiser Mitarbeit von K. Griesbaum) zeigte jedoch, daß die beiden Di-tert.butyl-äthylenen sich anders verhalten. Während die cis-Verbindung in vielen Lösungsmitteln meist in guter Ausbeute monomeres Ozonid ergibt, entsteht aus der trans-Verbindung ein solches in mäßiger Ausbeute nur in Pentan. Die aus den beiden Isomeren entstehenden Ozonide sind zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch. Sie sind nach den bisherigen Ergebnissen Gemische der beiden stereoisomeren Ozonide von ungleicher Zusammensetzung. Es muß danach offenbar außer dem im Schema angegebenen noch einen zweiten, unabhängigen Weg geben, auf dem sich Ozonide bilden.

Bei der Ozonisierung des trans-Olefins in Pentan bei -80 °C entsteht fast quantitativ eine kristallisierte, labile Verbindung, die bereits bei -60 °C unter starker Wärmeentwicklung das Ozonid IV (neben Polymeren) bildet. Führt man die Zersetzung bei Anwesen-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 71, 317 [1959].

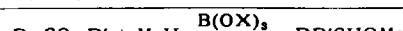
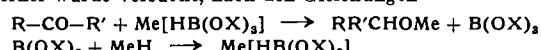
heit von Methanol aus, so erhält man kein Ozonid, sondern ein Methoxy-hydroperoxyd (III). Dessen Bildung kann nicht über das Ozonid IV verlaufen, da IV gegen Methanol stabil ist. In der labilen Verbindung liegt das Primär-Ozonid I, die erste organische Verbindung mit 3 aneinander gebundenen O-Atomen, vor. Daß in I die C-C-Bindung noch intakt ist, folgt aus der Reduktion mit verschiedenen Reduktionsmitteln zum rac. Di-tert.butyl-äthylene-glykol (V). Das Ergebnis der Reduktion mit Natrium in flüss. NH₃ (die V in 70 % Ausbeute liefert) ist allerdings nicht ganz stichhaltig, weil auch das Ozonid IV unter diesen Bedingungen eine kleine Menge des Diols V ergibt. Dies kommt durch eine pinakonartige Zusammenreduktion von 2 Molekülen Trimethylacetaldehyd zustande. Jedoch entsteht V aus I bei Reduktion mit Raney-Nickel oder mit Methyl- bzw. am besten Isopropyl-magnesiumbromid bei -80 °C, während weder IV noch Trimethylacetaldehyd unter diesen Bedingungen V ergeben.

G. HESSE, Erlangen: Zur Reduktion von Carbonyl-Verbindungen mit komplexen Hydriden (mit H. Jäger).

Borsäure-trimethylester läßt sich bei 215 °C an CaH₂ zu einem Komplex Ca[HB(OCH₃)₃]₂ anlagern, der in Wasser, wasserhaltigen Alkoholen und Monoäthern des Glykols und Diglykols als spezifisches Reduktionsmittel für Carbonyl-Verbindungen sehr geeignet ist. Folgende Reduktionen wurden durchgeführt:

Benzophenon zu Benzhydrol (83 %); Chloralhydrat zu Trichloräthanol (63 %); Bromal zu Tribromäthanol (25 %); m-Nitrobenzaldehyd zu m-Nitro-benzylalkohol (81 %); Zimtaldehyd zu Zimtalkohol (79 %); Benzaldehyd zu Benzylalkohol (82 %); Acetophenon zu α -Phenyläthanol (82 %); ω -Chlor-acetophenon zu Styrol-chlorhydrin (50 %). Vor den NaH-Komplexen zeichnet sich das neue Reduktionsmittel durch geringere Alkalität des Reaktions-Mediums, höhere Aktivität und Billigkeit aus.

Ferner wurde versucht, nach den Gleichungen



zu einer katalytischen Reduktion von Carbonyl-Verbindungen durch einfache Hydride zu kommen. Dies scheiterte in den meisten Fällen an Kondensations-Reaktionen, gelang aber beim Benzaldehyd mit LiH und 10 % d. Th. an Borsäure-tri-tert.butylester. In Gegenwart des Esters entstand Benzylalkohol (88 % d. Th.), mit dem Hydrid allein zur Hauptsache Benzyl-benzoat (57 % d. Th.). Der NaH-Komplex des Tri-tert.butyl-borats zerfällt beim Erhitzen auf 150 °C unter Bildung von metallischem Natrium, während der entsprechende Trimethyl-borat-Komplex beim Erhitzen über verschiedene Zwischenstufen in Natriumboratan und Na[B(OCH₃)₄] übergeht.

Reduktion von Nitrobenzol mit NaH und Aluminiumäthylat als Katalysator lieferte Azobenzol (45 % d. Th.).

[VB 217]