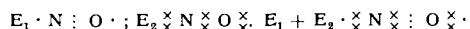
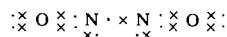


tronenquartetts gebildet werden. Der Vorteil dieser Vorstellung liegt in der Erklärung von Bindungszuständen, bei denen die Oktaettregel versagt, und in der Möglichkeit der quantitativen Berechnung der Bindungsverhältnisse mit Hilfe von Wellenfunktionen.

Um eine tetraedrische Verteilung der Elektronen zu erreichen, müssen im NO-Molekül die Elektronen folgendermaßen verteilt sein:



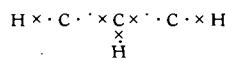
Auf Grund dieser Elektronenverteilung kann auch das Nichteintreten der Dimerisation des NO zu $(NO)_2$ gedeutet werden. Aus der Elektronenverteilung des hypothetischen $(NO)_2$



ersieht man, daß das $(NO)_2$ über zehn Bindungselektronen verfügt. Es besteht daher gegenüber den zwei NO-Molekülen mit je fünf Bindungselektronen kein Energiegewinn. Für das O_2 -Molekül kommen folgende Möglichkeiten der Elektronenverteilung in Frage:



Bei der Elektronenverteilung in b) sind im Mittel die Elektronen gleichen Spins in den Tetraedern weiter voneinander entfernt als bei der Elektronenverteilung in a). Diese Anschauung wird durch die Berechnungen des Molecular-Orbital-Verfahrens bestätigt. Für das Allyl-Kation würde sich als Elektronenverteilung ergeben:



Die Berechnung des Überlappungsgrades verschiedener Elektronenverteilungen im Allyl-Kation liefert folgende Werte:

	Elektronenverteilung	Überlappungsgrad
Valence-Bond	$CH = CH - \overset{\oplus}{CH}$	0,929
Molecular-Orbital	$CH - \overset{\ominus}{CH} - \overset{\oplus}{CH}$	0,969
Non-Pairing	$CH \overset{\oplus}{-} CH \overset{\ominus}{-} CH$	0,974
Maximale Überlappung		1,000

[VB 511]

GDCh-Ortsverband München

am 28. Juni 1961

H. SCHILDKNECHT, Erlangen: Über Insekten- und Pflanzenabwehrstoffe, ihre Isolierung und Aufklärung.

Die flüchtigen Abwehrstoffe von einem Insekt können zur Identifizierung ausreichen, wenn man sie quantitativ in ein vorgelegtes Lösungsmittel saugt und durch normales Erstarren bzw. durch Eis-Zonenschmelze ohne Verluste und schonend konzentriert.

So hat die spektroskopische und chromatographische Untersuchung von Tenebrioniden-Extrakten ergeben, daß darin pro Käfer 10 bis 20 µg Chinone enthalten sind. Mit Hilfe der 2,4-Dinitrophenylhydrazone ließen sich über die bereits veröffentlichten Ergebnisse hinaus als Inhaltsstoffe der Wehrorgane von *Diaperis boleti* Lin., *Helops quisquilius* Strm. und *Opabrum sabulosum* Lin. Toluchinon und Äthylchinon und bei *Scaurus dubius* außerdem p-Benzochinon nachweisen. Bei *Prionychus ater* Fabr. (Alleculide) kann nur dieses gefunden werden.

Daß auch niedere Tiere Chinone zu ihrer Abwehr produzieren, konnte durch Versuche mit Diplopoden bestätigt werden. Sowohl die einheimischen Arten *Cylindroiulus teutonicus* Pocock und *Brachyiulus unilineatus* Koch als auch viele fremdländische, nicht näher bestimmte *Spirostreptus*- und *Rhinocricus*-Arten drücken aus einem retortenförmigen Reservoir ein flüssiges Gemisch von Toluchinon und 2-Methyl-3-methoxy-p-Benzochinon aus, wenn sie in Schreckstellung übergehen.

Eine große Zahl von Carabiden besitzt am Hinterleib ausmündende Pygidialdrüsen, aus denen sie leicht flüchtige Stoffe absondern. Nach Geruch, Oberflächenaktivität, den hautreizenden Eigenschaften, UV-, IR- und massenspektrometrischen sowie

chromatographischen Untersuchungen besteht der Abwehrstoff von 22 Carabidenarten zu etwa 90 % aus Methacrylsäure und zu 10 % aus Tiglinsäure. In den Pygidialblasen von *Pseudophonus pubescens*, *Ps. griseus* und *Harpalus dimidiatus* Rossi kann dagegen nur 70- bis 75-proz. Ameisensäure nachgewiesen werden. Die gleichen Blasen des in Teichen lebenden Gelbrandkäfers (*Dytiscus marginalis*) enthalten u. a. Benzoësäure und p-Hydroxybenzaldehyd, was vor allem durch eine Mikro-Zonenschmelzanalyse gezeigt werden konnte.

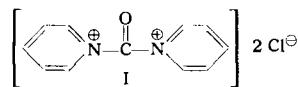
Auch Pflanzen verfügen über flüchtige Abwehrstoffe, die ebenfalls über die Gasphase isoliert und als wässriges Konzentrat untersucht worden sind. Durch Anwendung der angedeuteten Analysentechnik wurde als „Luftphytoneid“ der Traubenkirsche Benzaldehyd und Blausäure gefaßt. Auch die Blätter der Eberesche geben Blausäure ab, wenn man sie zerdrückt. Das gegen Protozoen und Schimmelpilze wirksame Konzentrat von *Robinia pseudacacia* enthält als Wirkstoff den bekannten Blätteraldehyd, das Δ^2 -Hexenal, das auch als Wund- und Wachstumshormon wirksam ist. Bodensträucher geben beim Zerstoßen des Blattgewebes relativ viel Δ^2 -Hexenal an die Luft ab: Heidelbeere 7,5 mg/kg, Preiselbeere 5,2 mg/kg und Robinie 1,5 mg/kg. Unterirdische Pflanzenteile wurden auf die gleiche Weise untersucht und u. a. gefunden, daß die Meerrettichwurzel (*Cochlearia armoracia*) beim Zerreiben gasförderiges OCS ausscheidet. Das Kohlenoxysulfid wurde gaschromatographisch, durch Schmelzpunkt, Dampfdichte und IR-Spektrum charakterisiert. [VB 517]

GDCh-Ortsverband Marburg-L.

am 7. Juli 1961

H. SCHNELL, Krefeld-Uerdingen: Aus der Chemie der Kohlensäure-Derivate.

Die Umsetzungen von Phosgen mit aliphatischen Hydroxy-Verbindungen zu Chlorkohlensäureestern oder Dialkylcarbonaten werden im wasserfreien System durch Pyridin oder andere tert. Amine sehr stark beschleunigt. Dabei wird die CO-Gruppe durch primär gebildete salzartige Addukte vom Typ I eingeführt.



Da die bei der Umsetzung der Addukte mit aliphatischen Hydroxyverbindungen gebildeten Hydrochloride der tert. Amine mit Phosgen nicht wieder in die reaktionsfähigen Addukte übergeführt werden, müssen im Reaktionsgemisch äquimolare Mengen der aliphatischen Hydroxy-Verbindungen und der Addukte vorhanden sein. In Gegenwart von Wasser wird Phosgen weitgehend verseift.

Im Gegensatz dazu ist es, wie im Laboratorium des Vortr. gefunden wurde, möglich, die Umsetzung der Alkalosalze aromatischer Mono- oder Polyhydroxy-Verbindungen in wässriger Lösung mit Phosgen durch katalytische Mengen tert. Amine so stark zu beschleunigen, daß bei Raumtemperatur oder niedrigerer Temperatur mit großer Geschwindigkeit Kohlensäure-diester oder Polykohlensäureester hergestellt werden können. Läßt man die Reaktion im zweiphasigen Gemisch in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, das sowohl Phosgen als auch die gebildeten Kohlensäureester zu lösen vermag, ablaufen, so kann die Phosgen-Verseifung praktisch vollständig verhindert werden. Die Reaktion kann nur so verstanden werden, daß Phosgen auf Grund seines organophilen Charakters in dem Zweiphasengemisch sich im organischen Lösungsmittel anreichert und dort mit dem tert. Amin das salzartige N,N-Carbonyl-bis-amin bildet. Dieses wird von der wässrigen Phase extrahiert und setzt sich nun mit dem Alkalosalz der aromatischen Hydroxy-Verbindung unter Bildung der Kohlensäureester, Alkalichlorid und freiem Amin um. Das Letztere kehrt in die organische Phase zurück und bildet erneut mit Phosgen das reaktionsfähige salzartige Addukt.

Die Amin-Katalyse der Umsetzung von Phosgen und Chlorkohlensäureestern mit den Alkalosalzen aromatischer Hydroxy-Verbindungen im wässrigen Milieu hat Bedeutung für die Entwicklung wirtschaftlicher technischer Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlensäureestern und Polycarbonaten. [VB 502]