

Freie ungesättigte Fettsäuren und Äthylester werden durch Komplexbildung mit Harnstoff bekanntlich gegen Autoxydation geschützt. Dies trifft jedoch nur bei niederen Reaktionstemperaturen zu. Schon bei 60 °C ist die Stabilität der Harnstoff-Addukte ziemlich unbefriedigend.

Krog und Tolboe (Aarhus) fraktionierten Sojalecithin mit Aceton, Äthanol, Essigsäure und Chloroform:Äthanol (1:2) und fanden, daß die äthanol-lösliche Fraktion sehr reich an Phosphatidylcholin war und einen relativ niedrigen Gehalt an Kupfer hatte, wogegen die in Chloroform:Äthanol unlösliche Fraktion die Phospho-inositide in konzentrierter Form enthielt und einen hohen Kupfergehalt aufwies. Modellversuche mit Citrat-Puffer und Citrat-Puffer + Äthyldiamintetraessigsäure zeigten, daß die äthanol-lösliche Phosphatidylcholin-Fraktion einen bedeutenden Anteil ihres Kupfergehalts an den Puffer abgibt, während dies bei der unlöslichen Phosphoinositid-Fraktion nur in sehr beschränktem Maße der Fall ist. Ein Einfluß des pH-Wertes auf die Kupferabgabe konnte zwischen pH 3,0 und 6,6 nicht festgestellt werden. Während die Phosphatidylcholin-Fraktion in Margarine eine antioxydative Wirkung aufwies, zeigte die Phosphoinositid-Fraktion weder einen antioxydativen noch (wegen des hohen Kupfergehalts) einen prooxydativen Effekt.

Wissebach (Emmerich) berichtete über die Hydrierung von Raffinationsfettsäuren und technischen Ölen unter Druck. Bei den üblichen Bedingungen (3 atü) dauert die Hydrierung viele Stunden und erfordert als Katalysator auf die Rohstoffmenge bezogen bis zu mehreren Prozent Nickel. Bereits die relativ mäßige Erhöhung des Wasserstoffdrucks auf 30 atü verkürzt die Hydrierung erheblich und reduziert den Katalysatorbedarf um 30 bis 50 %. Die in Laboratoriumsversuchen erzielten Ergebnisse konnten im Fabrikmaßstab bestätigt werden. Durch Anwendung von Reinwasserstoff sind noch weitere Fortschritte bei der Hydrierung technischer Öle und Fettsäuren zu erwarten.

Der hohe Carotin-Gehalt des Palmöls erfordert eine intensivere Entfärbung als es bei anderen Ölen und Fetten notwendig ist. Die Bleichfähigkeit des Rohöles wird hauptsächlich durch den Gehalt an freien Fettsäuren, Präoxydation und Schwermetallkontaminierung beeinflußt. Die genannten Faktoren können durch passende Bedingungen bei Ernte, Gewinnung, Lagerung und Transport des Rohöles günstig beeinflußt werden. Diese Untersuchungen finden im Kongo bereits eine praktische Anwendung, wo heute sogenanntes „SPB Palmöl“ erzeugt wird, das sich durch erstklassige Bleichfähigkeit und eine dadurch bedingte gute Haltbarkeit des Fertigprodukts auszeichnet.

Durch Umsetzung von 3-Pentachlorphenoxy-1,2-epoxypropan mit Adipinsäure gelangt es 3-Pentachlorphenoxy-2-oxy-propyl-mono adipinat herzustellen, welches antibakterielle und antimykotische Wirksamkeit besitzt und daher als Zusatzmittel für die Appretur und für bakterien- und pilzresistente Überzüge verwendet werden kann. [VB 590]

## Abwehrstoffe von Insekten, ihre Isolierung und Aufklärung

H. Schildknecht, Erlangen

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg,  
11. Mai 1962 in Tübingen

Die chemischen Kampfstoffe der Bombardierkäfer sind vom Vortr. weitgehend aufgeklärt worden [1]. Diese Käfer verfügen über einen hochentwickelten Abwehrmechanismus gegen größere und kleinere Feinde. In einer vergleichsweise primitiven Abwehrart stülpen die Mehlikäfer nur eine Hauttasche aus. In dieser konnte als Vorstufe des beim Umstülpen verdampfenden Toluchinons das Toluhydrochinon nachgewiesen werden. Entsprechend wurden beim Ohrwurm Toluhydrochinon und Äthylhydrochinon und bei einer zu den Diplopoden gehörenden *Rhinocricus*-Art aus Peru neben Toluhydrochinon noch das 2-Methyl-3-methoxy-hydrochinon gefunden.

Der Gelbrandkäfer (*Dytiscus marginalis*) benutzt seine Hinterleibsblasen auch zur Abwehr von Bakterien und Pilzen (besonders während seiner Winter- und Sommerruhe), wie die chemische Zusammensetzung des darin gespeicherten Substanzzgemisches zeigt: Durch Mikrozonenschmelzen können daraus Benzoesäure, p-Hydroxybenzaldehyd und p-Hydroxybenzoësäuremethylester isoliert werden.

Die Stinkblasen der Blattwanze *Dolycoris baccarum* enthalten 50 % n-Hexenal, 20 % n-Octenal, 5 % n-Decenal und zu 25 % zwei nicht identifizierte Carbonyl-Verbindungen. Die von den Aaskäfern zur Abwehr aus dem Hinterleib ausgepreßten Tropfen sind in der Hauptsache eine 4,5-proz. wäßrige Ammoniak-Lösung. [VB 591]

[1] Angew. Chem. 73, 1 (1961).

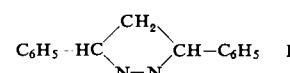
## RUNDSCHEU

**Carborane**,  $B_nC_2H_{n+2}$ , sind eine neue Klasse von Kohlenstoff-Bor-Verbindungen ungewöhnlicher chemischer Stabilität.  $B_3C_2H_5$  siedet bei  $-4^{\circ}C$ . Weitere Vertreter dieser Reihe sind  $B_4C_2H_6$  und  $B_5C_2H_7$ , die aus Pentaboran-9 und Acetylen hergestellt wurden. Die Carborane scheinen den aromatischen Verbindungen verwandt zu sein. Sie unterscheiden sich von den Borhydriden, Alkylborhydriden und deren Derivaten durch das Fehlen von Brücken-H-Atomen. / Chem. Engng. News 40, Nr. 9, 41 (1962) / —Ma. [Rd 154]

**Grobporige („makroretikulare“) Ionenaustauscher** sind in den Vereinigten Staaten von Rohm u. Haas entwickelt worden und unter dem Namen „Amberlyst“ im Handel erhältlich. Amberlyst 15 ist ein Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen, Amberlyst XN 1001 und 1002 sind Anionenaustauscher mit quartären Ammoniumgruppen. Die Harze unterscheiden sich nur in ihrer Porenstruktur von den üblichen Ionenaustauschern mit solchen Gruppen. Die grobporige Struktur wird erzielt durch Polymerisation der Styrol- und Divinylbenzol-Monomeren in einem Lösungsmittel, in dem die Monomeren leicht löslich sind, das vom Polymeren aber „ausgeschwitzt“ wird. Die neuen Harze werden zur Verwen-

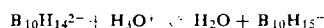
dung in organischen Lösungsmitteln empfohlen, in denen gewöhnliche Austauscher nur wenig quellen und daher zu geringe Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben. / R. Kunin, J. Amer. chem. Soc. 84, 305 (1962) / —He. [Rd 170]

Eine 5-gliedrige Ring-Azoverbindung, **3,5-Diphenyl-1-pyrazolin**, synthetisierten C. G. Overberger und J.-P. Anselme durch Addition von Styrol an Phenylazomethan: I,  $C_{15}H_{14}N_2$ , Fp 109–110 °C (Zers.). I gibt mit Acetanhydrid in



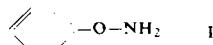
Gegenwart von Spuren p-Toluolsulfonsäure 1-Acetyl-3,5-diphenyl-2-pyrazolin. I ist das erste bekannte stabile 1-Pyrazolin mit einem  $\alpha$ -H-Atom, das zu einem konjugierten System isomerisieren kann. Bei  $70^{\circ}C$  erleidet I eine stereospezifische Zersetzung zu *trans*-1,2-Diphenylcyclopropan. Die gleiche Selektivität besteht bei der photochemischen Zersetzung in Hexan bei  $25^{\circ}C$ . / J. Amer. chem. Soc. 84, 869 (1962) / —Ma. [Rd 156]

**Das  $B_{10}H_{15}$ -Anion**, das schon früher postuliert worden war, wurde von J. A. Dupont und M. F. Hawthorne in Form seiner Salze gefaßt. Zusatz einer wäßrigen Triphenylmethylphosphoniumbromid-Lösung zu einer angesäuerten Lösung von  $Na_2B_{10}H_{14}$  ergab eine Fällung von  $[(C_6H_5)_3PCH_3]B_{10}H_{15}$  nach



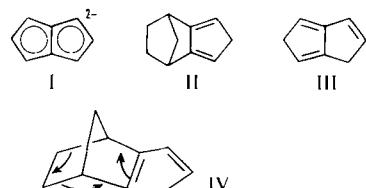
Ferner wurden das Tetramethylammoniumsalz und das Triäthylammoniumsalz hergestellt. Sie lassen sich durch Umkristallisation reinigen und schmelzen unter Zersetzung. / Chem. and Ind. 1962, 405 / — Ma. [Rd 153]

**O-Phenylhydroxylamin (I)** synthetisierten erstmals C. L. Bumgardner und R. L. Lilly. I wurde durch Aminierung von K-Phenolat in Wasser mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure als



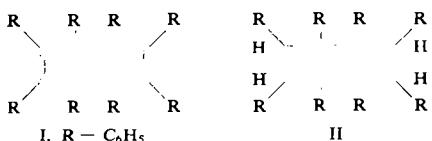
Aminierungsmittel unter Rückfluß und unter Entfernen des gebildeten Produkts mit Methylcyclohexan erhalten;  $C_6H_7NO$ ,  $K_p$  72–72,5 °C,  $n_D^{20}$  1,5521 1,5528, 15% Ausbeute; Monoacetyl derivat,  $C_8H_9NO_2$ ,  $Fp$  157–158,5 °C, 79% Spaltung von I mit  $LiAlH_4$  in Äther gab Phenol (75%). / Chem. and Ind. 1962, 559 (1962) / — Ma. [Rd 152]

**Die Synthese von Dilithium-pentalenid**, dem ersten Derivat des Pentalenyl-Dianions, gelang T. J. Katz und M. Rodenberger. Das Pentalenyl-Dianion (I) ist das Reduktionsprodukt des unbekannten Pentalens und das niedere Homologe des Naphthalins. Di-Li-Pentalenid bildet sich leicht bei Behandlung von Dihydropentalen in Tetrahydrofuran mit n-Butyl-Li in n-Heptan. Die Gegenwart des gut kristallisierten Salzes wurde durch das kernmagnetische Resonanzspektrum bewiesen. Dihydropentalen (III),  $C_8H_8$ , ist pyrolytisch durch Überleiten von Isodicyclopentadien (II) im  $N_2$ -Strom



bei 20 mm und 575 °C über Quarzstücke herstellbar. Die Lokalisierung der Doppelbindungen in II steht mit dem kernmagnetischen Resonanzspektrum in Einklang. Die zu III führende Krackreaktion beginnt mit einer Isomerisierung zu Verbindung IV, die anschließend eine umgekehrte Diels-Alder-Reaktion zu Dihydropentalen erleidet. / J. Amer. chem. Soc. 84, 865 (1962) / — Ma. [Rd 151]

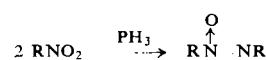
**Eine neue cyclische Kondensation von Diphenylacetylen mit Grignard-Verbindung** beschreibt M. Tsutsui. Erhitzen von 1 Mol Phenyl-MgBr und 2 Mol Diphenylacetylen in Äther (oder Tetrahydrofuran)-Xylol unter Abdestillieren des niedrig siedenden Lösungsmittels und anschließendes Kochen unter Rückfluß und  $N_2$  gaben Hexaphenylbenzol und ein Dimeres des Tetraphenylcyclobutadiens,  $C_{56}H_{40}$ ,  $Fp$  423–425 °C,



das mit dem bereits beschriebenen, aber auf anderem Wege erhaltenen Dimerisierungsprodukt identisch war (Gesamtausbeute an beiden Kohlenwasserstoffen ca. 10%). Bislang sind keine Reaktionen zwischen 1,2-disubstituierten Acetylenen und Grignard-Reagens beschrieben worden. Das Verhalten

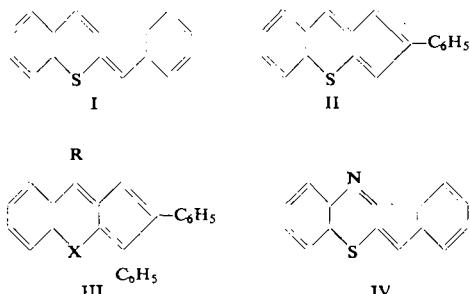
des Dimeren, z. B. die Bildung eines Tetrabromids,  $C_{56}H_{40}Br_4$  ( $Fp$  165–175 °C), das zu einem Kohlenwasserstoff II,  $C_{56}H_{44}$ ,  $Fp$  150–155 °C, reduziert werden kann, sprechen für Konstitution I. / Chem. and Ind. 1962, 780 / — Ma. [Rd 150]

**Phosphin ist ein reduzierendes Agens**, wie S. A. Buckler, L. Doll, F. K. Lind und M. Epstein zeigten.  $PH_3$  vermag in wäßrigem Äthanol in Gegenwart von NaOH aromatische Nitroverbindungen zu Azoxy-Verbindungen in hoher Ausbeute zu



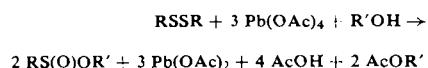
reduzieren.  $PH_3$  wird dabei zu Hypophosphorsäure und Phosphorsäure oxydiert. Aromatische Sulfonylchloride werden je nach Versuchsbedingungen zu Mercaptanen, Disulfiden und Trithiophosphatesteren reduziert, wobei  $PH_3$  in Hypophosphorsäure, Orthophosphorsäure und phosphorige Säure überführt wird. In allen Fällen muß eine Base vorhanden sein. / J. org. Chemistry 27, 794 (1962) / — De. [Rd 145]

**Heterocyclische Iso- $\pi$ -elektronische Analoge des Azulens** synthetisierten D. Leaver, J. Smolicz und W. H. Stafford. Der 7-gliedrige Ring von Benz- und Dibenzazulen wurde durch einen Pyran-, Thiopyran-, Pyridin-, Pyrazin- oder 1,4-Thiazin-Ring ersetzt. Das Heteroatom beeinflußt das sichtbare Maximum. Beispiele: Benzo[b]indeno[1,2-e]thiopyran (I),  $C_{16}H_{10}S$ ,  $Fp$  209–209,5 °C, rotbraun, aus Indanon-(2) und o-Mercaptobenzaldehyd; 2-Phenylbenzo[b]cyclopenta[e]thiopyran (II),  $C_{18}H_{12}S$ ,  $Fp$  234–235 °C, rotbraun, aus 3-Phenylcyclopenten-(2)-on-(1) und o-Mercaptobenzaldehyd;



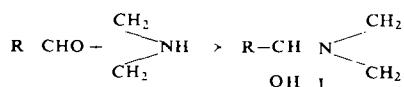
4-Methyl-2,3-diphenylcyclopenta[b]chinolin-9-carbonsäuremethylester,  $C_{26}H_{19}NO_2$ ,  $Fp$  207,5–208 °C, blaßgelb (III,  $R = CO_2CH_3$ ,  $X = NCH_3$ ); 4-Methyl-2,3-diphenylcyclopenta[b]chinolin (III,  $R = H$ ,  $X = NCH_3$ ), 1,3,5 Trinitrobenzol-Addukt,  $C_{31}H_{22}N_4O_6$ ,  $Fp$  135–136 °C, violettschwarz, aus Isatin und 2,3-Diphenylcyclopenten-(2)-on und Decarboxylierung; 2,3-Diphenylbenzo[b]cyclopenta[e]pyran (III,  $R = H$ ,  $X = O$ ),  $C_{24}H_{16}O$ ,  $Fp$  159–160 °C, rötlich-schwarz, aus 2,3-Diphenylcyclopenten-(2)-on und Salicylaldehyd; Benzo[b]indeno[1,2-e][1,4]thiazin (IV),  $C_{15}H_9NS$ ,  $Fp$  169,7–170 °C, dunkelrot, aus Indandion-(1,2) und o-Aminothiophenol über 10a,11-Dihydro-10a-hydroxybenzo[b]indeno[1,2-e][1,4]-thiazoniumchlorid,  $Fp$  145–146 °C, gelb. / J. chem. Soc. (London) 1962, 740 / — Ma. [Rd 147]

**Alkylester aromatischer, heterocyclischer und mehrkerniger Sulfsäuren** lassen sich in einer Stufe durch Pb-Tetraacetat-Oxydation von Disulfiden in einer Mischung von Chloroform und einem Alkohol in Ausbeuten von 30–87% herstellen:



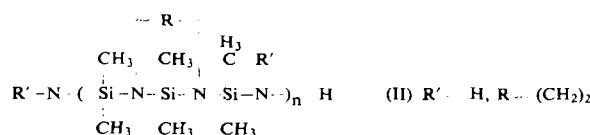
Die Esterbildung findet mit primären, sekundären und tertiären Alkoholen statt. / J. Amer. chem. Soc. 84, 847 (1962) / — Ma. [Rd 155]

**Aminohydride aus Aziridinen** stellten W. J. Rabour und W. C. Howard durch Reaktion von Aldehyden mit Aziridin bei 0°C in Gegenwart wasserfreien Kaliumcarbonats her. Das Reaktionsprodukt wird nach Abgießen von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Gegenwart von CaH<sub>2</sub> (alkalische Bedingung und Wasseraus- schluß garantierend) im Vakuum destilliert. 1-Aziridin-1-äthanol (Ia, R = CH<sub>3</sub>), K<sub>p30</sub> 30°C, Fp 0°C, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4425,



d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,967 wurde in 57 %, 1-Aziridin-1-propanol (Ib, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), K<sub>p25</sub> 33°C; Fp 11–12°C, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4432, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,923 wurde in 83 % und 1-Aziridin-1-butanol (Ic, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), K<sub>p25</sub> 35°C, Fp 20–21°C, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4485, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,924 in 58 % Ausbeute erhalten. Die Aminohydride sind in Äthyläther, Äthanol und Wasser, Ib und Ic auch in Petroläther löslich. Mit Säuren liefern sie die Aldehyde zurück, mit Phenyl-isocyanat bilden sie die Aldehyde und N-Phenyl-N',N'-äthylen-harnstoff (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O, Fp 81–82°C). / J. org. Chemistry 27, 1039 (1962) / —De. [Rd 143]

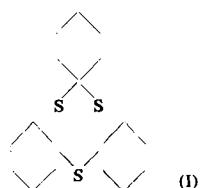
**Organosilazan-Polymeren** stellten L. W. Breed, R. L. Elliott und A. F. Ferris her. Die Monomeren wurden durch Behandlung von Chlorsilanen mit Ammoniak oder Methylamin gewonnen, z. B. 1,5-Diamino-2,4-äthylen-1,1,3,3,5,5-hexamethyl-trisilazan (I, K<sub>p0,29</sub> 69°C (64 % Ausb.)). Schnelle Destillation (bei 0,3 mm) dient zur Reinigung. Die Polymerisation wird durch Wärme gestartet und durch katalytische Mengen Ammoniumsulfat verbessert. So geht I bei 4-stündigem Erhitzen auf 140°C in Xylol in Gegenwart von



(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in ein Polymeres (II) über (97 % Ausb., Molgew. ca. 8000 (ebullioskop.)). II ist ein elastischer Festkörper (löslich in Cyclohexan, Benzol und CCl<sub>4</sub>). / J. org. Chemistry 27, 1114 (1962) / —De. [Rd 142]

**Die basen-katalysierte Überführung von Keten in Ketene-Trimere** studierten J. L. E. Erickson und G. C. Kitchens. Dimethylketen und Tetramethyl-1,3-cyclobutandion wurden in das Trimere, 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5-cyclohexantrion (I) überführt. Einleiten von Keten in Toluol + festes Na-Methylat bei 110°C lieferte I (Fp 80–81°C, aus Methanol), das mit Hexamethylphloroglucinol keine Schmelzpunktsdepression zeigte. I lässt sich über Kupferchromit mit H<sub>2</sub> zum Triol reduzieren. Diphenylketen ist analog in das Dimere, Tetraphenyl-1,3-cyclobutandion (Fp 245–247°C) und das Trimere, Hexaphenyl-1,3,5-cyclohexantrion (Fp 176–177°C, 54 % Ausb.), überführbar. / J. org. Chemistry 27, 460 (1962) / —De. [Rd 137]

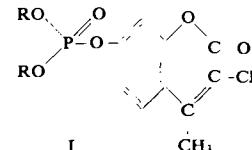
**Die Reaktion von Enaminen mit Schwefelwasserstoff** untersuchten C. Djerassi und B. Tursch. Durch 6-stündiges Einwirken von H<sub>2</sub>S auf in DMF gelöstes 1-Morpholinohexen



bei 0°C wurde 1,1-Dithiocyclohexan (Flüssigkeit, sehr unangenehmer Geruch, K<sub>p13</sub> 70–92°C) erhalten. Verwendung von DMF-Äther (1:1) als Lösungsmittel liefert die trimere Verbindung I (C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>S<sub>3</sub>, blaßgelbe Flüssigkeit, K<sub>p0,1</sub> 125°C, Fp

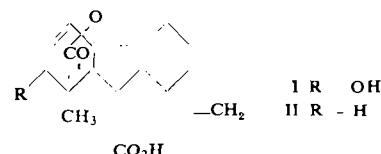
95–99°C). 3-Morpholino-Δ<sup>2</sup>-cholestolen geht mit H<sub>2</sub>S in DMF-Äther in eine I entsprechende Verbindung (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>S<sub>3</sub>, Fp 153–155°C, [α]<sub>D</sub> + 21°C (c = 1,0; Chloroform)) über. 1-Morpholino-cyclopenten liefert mit H<sub>2</sub>S in DMF 1,1-Dithiocyclopentan in 69 % Ausbeute. Die Reaktion ist zur Darstellung der schwer zugänglichen gem.-Dithiole gut geeignet. / J. org. Chemistry 27, 1041 (1962) / —De. [Rd 144]

**Eine neue Klasse anthelmintisch wirksamer Verbindungen** beschreiben N. C. Brown, D. T. Hollinshead, P. A. Kingsbury und J. C. Malone. Als Vertreter derselben zeigt I (R = ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), O,O-Di-(2-chloräthyl)-O-[3-chlor-4-methylcumaryl-(7)]-phosphat, sog. „Haloxon“, bei Schaf und Rindvieh eine sehr hohe Wirksamkeit gegen ausgewachsene Würmer der Genera *Haemonchus*, *Ostertagia*, *Trichostrongylus*, *Cooperia* und



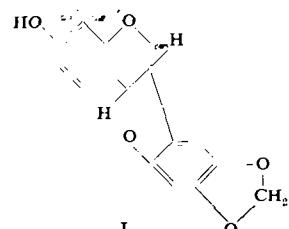
*Strongyloides*, sowie große Wirksamkeit gegenüber *Nematodirus* und *Bunostomum* (Dosis 35–50 mg/kg). Haloxon besitzt ferner beträchtliche Wirksamkeit gegen *Capillaria obsignata* des Geflügels, gegen *Nematospirodes dubius* und *Strongyloides ratti* der Nager und gegen *Ancylostoma* und *Ascariden* der Fleischfresser. Haloxon ist wesentlich ungiftiger als „Coroxon“, die nicht chlorierte Verbindung. Die akute orale DL<sub>50</sub> von Coroxon und Haloxon ist 12 bzw. 900 mg/kg Ratt. / Nature (London) 194, 379 (1962) / —Ma. [Rd 149]

**Die Konstitution der Pflanzenwuchsstoffe Gibberellin A<sub>7</sub> und Gibberellin A<sub>9</sub>**, zwei neuen, aus Kulturfiltraten von *Gibberella fujikuroi* isolierten Säuren, teilen B. E. Cross, R. H. B. Galt und J. R. Hanson mit. Auf Grund von Abbaureaktionen und



der Verknüpfung mit Gibberellinsäure über Gibberellin A<sub>4</sub> kommen Gibberellin A<sub>7</sub>, Fp 169–172°C und 202°C (Zers.), [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> + 20°, und Gibberellin A<sub>9</sub>, Fp 208–211°C, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> -22°, Konstitution I und II zu. / Tetrahedron 18, 451 (1962) / —Ma. [Rd 148]

**Maackiain, ein neues natürliches Chromanocumaran**, isolierte H. Sugimoto außer dem bekannten Sophorol aus dem Herzholz von *Maackia amurensis* Rupr. et Maxim var. *buergeri* (Maxim.) C. K. Schneid. Maackiain, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, Fp 178,5 bis 179°C, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -251,7° (CHCl<sub>3</sub>), ist ein Phenol. Auf Grund der



Spektren, der katalytischen Hydrierung zu Dihydro-O-methylmaackiain und der Identifizierung des O-Methyläthers des letzteren durch Synthese als 2',7-Dimethoxy-4',5'-methylendioxyisoflavan wurde Maackiain Konstitution I zugeschrieben. Neben Pterocarpin und Homopterocarpin ist I das dritte natürliche Chromanocumaran. / Experientia 18, 161 (1962) / —Ma. [Rd 146]