

gen dementsprechend keine F–F-Kopplung. Nach Vergleich mit Molekülmodellen treten in den meisten anderen Konformationen erhebliche Abstoßungen auf. (1a) scheint etwas flexibler als (1b) zu sein.

Das Gleichgewicht (1b)/(1a) = 0,35 erwies sich im Bereich +25 bis 126 °C als temperaturunabhängig (Signalschwerpunkt konstant bei 400 Hz), eine Beobachtung, die schon beim 1,2-*trans*-Dibromcyclohexan^[4] gemacht wurde. Eine rechnerische Simulierung der Bandenform lieferte die Austausch-Lebensdauern τ_a und τ_b ($\tau_a:\tau_b = 74:26$); für die Koaleszenztemperatur, –114 °C, war $\tau_a = 0,0077$ sec.

Die Eyringschen Aktivierungsgrößen für (1a) → (1b) lauten für –77 bis –126 °C: $\Delta H^\ddagger = 9,8 \pm 0,3$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = 15 \pm 3$ cal/(grad·mol). Die verhältnismäßig hohe positive Aktivierungsentropie läßt vermuten, daß der Übergangszustand eher den Übergang zur flexiblen Wannenform als eine Pseudorotation (die über hochgespannte intermediäre Konformationen laufen müßte) anzeigt.

5,5-Difluorocyclohepten gewannen wir aus *trans*-4,5-Dibrom-1,1-difluorocycloheptan durch Debromieren mit Zinkstaub. Die ¹⁹F–NMR-Aufnahme (Protonen entkoppelt) einer 10-proz. Lösung in Propen ergab für den Bereich –92 °C (Koaleszenztemp.) bis –147 °C ein einziges AB-Spektrum (unterhalb –115 °C: Signale bei 3280 und 4882 Hz; $J_{F-F} = 248$ Hz), oberhalb –92 °C ein Einzelsignal bei 4080 Hz, gegenüber dem inneren Standard Brom-trifluormethan zu höherem Feld verschoben. Die Austausch-Lebensdauer bei –92 °C beträgt $\tau = 0,00023$ sec; die Eyringschen Aktivierungsgrößen für den Bereich –44 °C bis –147 °C lauten: $\Delta H^\ddagger = 7,4 \pm 0,1$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -0,2 \pm 2$ cal/(grad·mol) und sind denen ähnlicher Systeme vergleichbar^[5, 6].

Die Ergebnisse sprechen somit für die Sessel-Konformation (2) und ein Äquivalentwerden der Fluoratome durch Ringinversion, analog zum Verhalten des 1,1-Difluorocyclohexans^[2b].

Eingegangen am 10. April 1967 [Z 487]

[*] Dr. R. Knorr, Dr. C. Ganter und Prof. Dr. J. D. Roberts
California Institute of Technology, Gates and Crellin
Laboratories of Chemistry [**]
Pasadena, California, USA

[**] Contribution No. 3511.

[1] J. B. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. 83, 4537 (1961); 84, 3355 (1962).

[2a] J. D. Roberts u. R. Knorr, unveröffentlichte Versuche an 1,1,3,3-Tetrafluorocycloheptan.

[2b] J. D. Roberts, Chem. in Britain 2, 529 (1966).

[3] E. S. Glazer, Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, 1965.

[4] L. W. Reeves u. K. O. Strömme, Trans. Faraday Soc. 57, 390 (1961).

[5] E. Grunwald u. E. Price, J. Amer. chem. Soc. 87, 3139 (1965).

[6] H. Friebolin, R. Mecke, S. Kabuss u. A. Lüttringhaus, Tetrahedron Letters 1964, 1929.

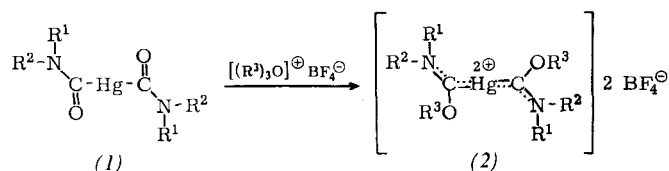
Komplexe von Alkoxy-dialkylamino-carbenen mit Hg²⁺-Ionen aus Bis(carbamoyl)-quecksilber-Verbindungen

Von U. Schöllkopf und F. Gerhart[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Fischer und Maasböl^[1] erhielten Metall-Carben-Komplexe durch Abwandlung von Carbonyl-Metall- π -Komplexen. Wir untersuchten, ob sich auch Carbonyl-Metall- σ -Verbindungen in Metall-Carben-Addukte umwandeln lassen.

Als wir Biscarbamoylquecksilber-Verbindungen (1)^[2] in Methylenchlorid bei Zimmertemperatur mit 2 mol Trimethyl- oder Triäthylxonium-fluoroborat umsetzten, isolierten wir beim Einengen der Lösungen kristalline Verbindungen^[3], die wir als Addukte von Alkoxy-dialkylamino-carbenen an Hg²⁺-Ionen (2) formulieren.



	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)	NMR (τ) [c]	
					N-CH	-O-CH
(2a)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	207 [a]	5,99 (q); 6,21 (q)	5,43 (s)
(2b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	202 [a]	6,02 (q); 6,25 (q)	5,14 (q)
(2c)	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	228 [b]	5,06 (s); 6,37 (s)	5,02 (q)

[a] Umgefällt aus Methylenchlorid oder Nitromethan mit Äther.

[b] Eines der möglichen Isomere (12 %), durch Umfällen des Rohproduktes aus Nitromethan mit Äther kristallin erhalten.

[c] In CD₃NO₂ oder CD₃OD.

Die NMR-Spektren sind gut mit dieser Struktur vereinbar. Die Nicht-Äquivalenz der N-Alkyl-Gruppen läßt auf erschwerte Rotation um die C–N-Bindung schließen. Sie könnte auch von einer gehemmten Drehung um die Hg–C-Bindung – bei freier Rotation um die N–C-Bindung – herühren, doch sollten dann auch die Gruppen R³ ungleichwertig sein. Weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, welches Gewicht der mesomeren Grenzstruktur mit Quecksilber-Kohlenstoff-Doppelbindung zukommt, d.h. wie weit es berechtigt ist, die Verbindungen als Metall-Carben-Addukte zu bezeichnen.

Wie die zu Quecksilber, N,N-Diäthylurethan, Diäthylformamid und Äthanol führende Umsetzung von (2b) mit wäßriger Natronlauge zeigt, reagieren die Komplexe glatt mit Hydroxid-Ionen. Diese Reaktion eignet sich zu ihrer maßanalytischen Bestimmung. Sie läßt sich als Angriff der Base an einem der beiden elektrophilen Kohlenstoffatome formulieren.

Aus der wäßrigen Lösung von (2b) läßt sich mit Lithiumperchlorat oder Perchlorsäure das entsprechende Perchlorat fällen [ClO₄[–] statt BF₄[–] in (2b)].

Eingegangen am 8. Mai 1967 [Z 509]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. F. Gerhart
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); vgl. auch O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Angew. Chem. 77, 1142 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1082 (1965). Zum intermediären Auftreten eines Metall-Carben-Komplexes siehe P. W. Jolly u. R. W. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 5044 (1966).

[2] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 78, 675 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 664 (1966).

[3] Die Elementaranalyse hatte für alle Verbindungen zufriedenstellende Ergebnisse.

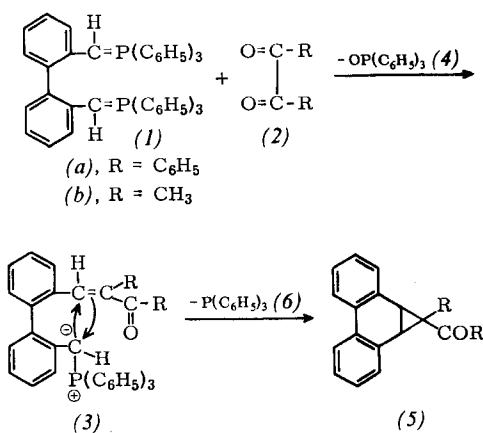
Ein neuer Zugang zu Dibenzonorcaradien-Derivaten

Von H. J. Bestmann und H. Morper[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Das aus 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl^[1] leicht zugängliche Bisylid (1)^[2] setzt sich mit 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen (2) in Benzol oder Dioxan zu Dibenzonorcaradien-Derivaten (5), Triphenylphosphinoxid (4) und Triphenylphosphin (6) um.

Wir nehmen an, daß zunächst durch eine Wittig-Reaktion die Verbindung (3) entsteht, die dann durch intramolekularen nucleophilen Angriff des Ylids an der Doppelbindung^[3] unter Bildung des Cyclopropanringes und Austritt von Triphenylphosphin in (5) übergeht. Über die sterische Anord-



nung der Substituenten R und R-CO in den Verbindungen (5) können wir noch keine Aussagen machen. (5a): Ausbeute 60 %, Fp = 157 °C, Massenspektrum: M⁺ bei m/e = 372. Protonenresonanz: Singulett für die beiden Protonen am Cyclopropanring bei τ = 6,08; Multipletts für die aromatischen Protonen bei τ = 3,34, 2,71 und 2,39. UV-Spektrum (in Cyclohexan): λ_{max}: 217 nm, 236 (Schulter), 245 (Schulter), 270, 278 (Schulter), 301, 313. IR-Spektrum: λ_{max} = 6,1 μ.

(5b): Ausbeute 25 %, Fp = 129 °C, Massenspektrum: M⁺ bei m/e = 248. Protonenresonanz: Je ein Singulett für die Methylprotonen bei τ = 9,32 und 7,72; Singulett für die Cyclopropanprotonen bei τ = 6,77; Multipletts für die aromatischen Protonen bei τ = 2,72 und 2,09. UV-Spektrum: λ_{max}: 223 nm, 241, 272, 280 (Schulter), 299, 312. IR-Spektrum: λ_{max}: 5,97 μ. Die Elementaranalyse ergibt für die Verbindungen (5) die richtigen Werte.

Darstellung von (5):

Zu einer Lösung von (1) [das Bisphosphoniumsalz, aus dem man (1) gewinnt, sorgfältig im Hochvakuum über P₂O₅ trocknen!] in wasserfreiem Benzol oder Dioxan gibt man (2) und kocht so lange unter Rückfluß, bis die rote Ylidfarbe verschwunden ist. Anschließend wird ein Überschuß an Methyljodid zugegeben, erneut 1 Stunde gekocht und das abgeschiedene Triphenyl-methylphosphoniumjodid abgesaugt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in wenig heißem Äthanol auf. Beim Abkühlen kristallisiert (5) aus.

Eingegangen am 4. April und 5. Mai 1967 [Z 510]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. H. Morper
Institut für Organische Chemie der Universität
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] D. M. Hall, M. S. Lesslie u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1950, 711.

[2] H. J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner u. O. Kratzer, Chem. Ber. 99, 2848 (1966).

[3] R. Mechoulam u. F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 80, 4386 (1958); J. P. Freemann, Chem. and Ind. 1959, 1254; J. org. Chemistry 31, 538 (1966); H. J. Bestmann u. F. Seng, Angew. Chem. 74, 154 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 116 (1962).

Testosteron als Abwehrstoff des Schlammschwimmers *Ilybius* ^[1]

Von H. Schildknecht, H. Birringer und U. Maschwitz ^[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

In der Randzone süddeutscher Seen und Tümpel konnten wir neben anderen Dytisciden (Schwimmkäfern) zwei Arten der Gattung *Ilybius*, *I. fenestratus* und *I. fuliginosus*, fangen. Es gelang uns durch Präparieren unter einer Insekten-Ringerlösung, die im Körperende liegenden Pygidial- und die im Brustabschnitt liegenden Prothorakal-Wehrblasen freizule-

gen (vgl. Abb. 1). Die in den Drüsen produzierten Substanzen dienen den Käfern als Wehrstoffe gegen Mikroorganismen und wechselwarme Wirbeltiere.

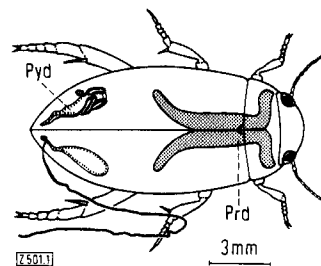


Abb. 1. *Ilybius* mit Prothorakal- (Prd) und Pygidial-Wehrblasen (Pyd); links oben: Drüsenschlauch in natürlicher Lage; links unten: Drüsenschlauch herauspräpariert.

Zerdrückt man die Prothorakal-Wehrblasen in Methanol, so erhält man eine gelbe Lösung, die dünn-schicht-chromatographisch (Kieselgel GF₂₅₄ (Merck); Cyclohexan/Äthylacetat (1:1)) getrennt werden kann. Durch mehrfache Chromatographie gelang es, die Hauptkomponente als zähflüssiges Öl zu isolieren, das nach einigen Tagen kristallin erstarrt. Unmittelbar nach der Isolierung haben wir die Analyse aller Wirkstoffe des *Ilybius* begonnen.

Die Hauptkomponente: Durch ein UV-Absorptionsmaximum bei 241 mμ wurde ein Enon-Chromophor angezeigt, das sich auch im IR-Spektrum durch Banden bei 1660 (ν_{C=O}) und 1610 cm⁻¹ (ν_{C=C}) zu erkennen gab. Eine durch ihre Bande bei 3360 cm⁻¹ nachgewiesene OH-Gruppe konnte durch eine ν-C-OH-Schwingung bei 1055 cm⁻¹ näher charakterisiert werden, da diese im Erwartungsbereich für alicyclische sekundäre Alkohole mit Fünf- oder Sechsringergerüst liegt. Eine Bande bei 3020 cm⁻¹ deutete auf ein oder mehrere Wasserstoffatome an der C=C-Doppelbindung hin. Das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht beträgt 288. Aufgrund der Erfahrungen, die wir bei der Analyse der Wehrsekrete anderer Schwimmkäfer gemacht haben [2,3], war es mit diesen Daten möglich, die Hauptkomponente des Wehrsekretes als Testosteron (Δ⁴-Androsten-17β-ol-3-on) zu identifizieren. Zur weiteren Charakterisierung wurde aus der nativen Substanz mit Acetanhydrid/Pyridin ein Acetat hergestellt, dessen Schmelzpunkt nach dünn-schicht-chromatographischer Reinigung bei 134,5–136 °C lag (Lit.: 135–138 °C). Die IR-Spektren dieses Acetats und einer Vergleichssubstanz waren identisch.

Die Tatsache, daß *Ilybius* wie andere Dytisciden beim Anfassen das milchige Prothorakaldrüsen-Sekret absondert, weist darauf hin, daß es sich auch in diesem Fall um Abwehrstoffe handelt. Um dies zu beweisen, verfütterten wir *I. fenestratus* an Erdkröten, Knoblauchkröten und Grasfrösche. Die Wirkung war eindrucksvoll. So erbrach eine hungrige Erdkröte, die innerhalb 5 min vier Käfer gefressen hatte, nach 20 min unter Schreien zwei lebende Käfer, die in blutigen Schleim gehüllt waren. Auch die Knoblauchkröten und Frösche erkrankten nach der Fütterung schwer und erbrachen zum Teil die lebenden Schwimmkäfer. Nach ein- bis zweimaliger Fütterung mit *Ilybius* nahmen diese Tiere trotz Hungers keine Käfer mehr an. Damit dürfte dieser Dytiscide gegen Amphibien, die in der Uferregion leben, hervorragend geschützt sein.

Um Testosteron als Sekretbestandteil auf seine Wirksamkeit zu prüfen, setzten wir Goldfische in eine wäßrige Testosteron-Lösung (10 mg/ml). Bereits nach wenigen Minuten trat Erregung und Muskelschwäche auf. Nach 25 min verloren die Fische das Gleichgewicht und lagen schließlich regungslos am Boden, erholten sich in frischem Wasser aber wieder vollständig. Damit ist gezeigt, daß Testosteron wie andere von uns geprüfte Steroide [2–4] auf Fische betäubend wirkt. Es ist erstaunlich, daß Testosteron die gleichen Erscheinungen wie Cortexon hervorruft, obwohl ersteres bei Wirbeltieren als männliches Sexualhormon, letzteres als Corticosteroid fungiert.