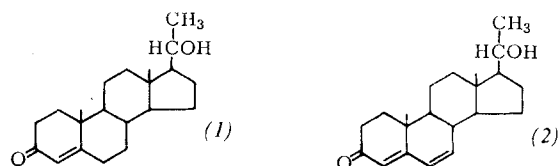


Nach Lage und Feinstruktur des Maximums bei 331 nm sollte ein Δ^4 -3-Ketosteroid vorliegen^[6]. Übereinstimmend hiermit fanden wir im Massenspektrum eine für ein solches Steroid charakteristische Spitze bei $m/e = 124$ ^[7]. Durch Vergleich mit dem Massenspektrum eines Steroids, das wir aus den Prothorakalwehrrüsen des Schwimmkäfers *Acilius sulcatus* isoliert hatten^[5], konnte das Dytiscus-Steroid mit der Masse 316 als 20 α -Hydroxy-4-pregnen-3-on (1) identifiziert werden.

Die Vermutung, daß das zweite Nebensteroid wie bei *Acilius sulcatus* und *Cybister lateralmarginalis*^[8] die entsprechende



6-Dehydro-Verbindung ist, wurde IR-spektroskopisch bestätigt. Dieses 20 α -Hydroxy-4,6-pregnadien-3-on (Cybisteron) (2) liegt aber neben (1) nur in verschwindend kleiner Menge vor.

Eingegangen am 24. Juli 1967 [Z 584]

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dipl.-Chem. D. Hotz
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] 29. Mitteilung über Arthropoden-Abwehrstoffe. — 28. Mitteilung: H. Schildknecht, H. Winkler, D. Krauß u. U. Maschwitz, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. Wiechert (Fa. Schering, Berlin) danken wir für Substanzproben.

[3] H. Schildknecht, R. Siewerd u. U. Maschwitz, Angew. Chem. 78, 392 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 421 (1966).

[4] H. Schildknecht: Symposium über tierische Gifte, Sao Paulo 1966, im Druck.

[5] H. Schildknecht, D. Hotz u. U. Maschwitz, Z. Naturforsch., im Druck.

[6] L. Velluz u. M. Legrand, Angew. Chem. 73, 603 (1961).

[7] R. H. Shapiro u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 86, 2825 (1964).

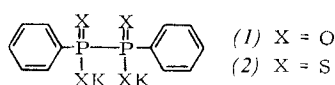
[8] H. Schildknecht, R. Siewerd u. U. Maschwitz, Liebigs Ann. Chem. 703, 182 (1967).

Dikalium-diphenylhypophosphonat und Dikalium-diphenyltetraathiohypophosphonat

Von E. Fluck und H. Binder^[*]

Hypophosphonsäuren sowie Tetraathiohypophosphonsäuren und ihre Derivate waren bislang unbekannt.

Die Darstellung der Kaliumsalze der Diphenylhypophosphonsäure (1) und der Diphenyltetraathiohypophosphonsäure (2) gelang uns durch Reduktion des Phenylphosphonsäureanhydrids $[C_6H_5PO_2]_n$ ($n = 2$ oder 3)^[1] (3) bzw. des Phenylthiophosphonsäureanhydrids $[C_6H_5PS_2]_2$ ^[3] (4) mit elementarem Kalium.



Setzt man einer Lösung von 3,9 g (0,1 Grammatom) Kalium in 100 ml flüssigem Ammoniak 14,0 g (0,05 mol) Phenylphosphonsäureanhydrid zu, so verschwindet die blaue Farbe rasch. Nach dem Abdampfen des Solvens kann (1) aus dem Rückstand mit 80-proz. Äthanol herausgelöst werden. Beim Einengen der Lösung fällt (1) in Form farbloser, leicht wasserlöslicher Nadeln aus. Ausbeute 47,5 %. Im ³¹P-NMR-Spektrum tritt ein Singulett auf, das die Äquivalenz der

Phosphoratome beweist. Chemische Verschiebung (bezogen auf 85-proz. wäßrige H_3PO_4): $\delta_P = -5,2$ ppm.

Die Reduktion des Phenylthiophosphonsäure-anhydrids^[3] gelingt, wenn man es in eine Lösung von Kalium in Phosphorsäure-tris-dimethylamid einträgt, z.B. 17,2 g (0,05 mol) Anhydrid in eine Lösung von 3,9 g (0,1 Grammatom) Kalium in 50 ml $OP[N(CH_3)_2]_3$. Unter Erwärmung hellt sich die anfänglich blaue Farbe auf, bis nach etwa 30 min eine klare farblose Lösung entstanden ist. Nach dem Abdestillieren des Phosphorsäure-tris-dimethylamids im Vakuum bleibt (2) als hellgelbes Produkt zurück, das aus 80-proz. Äthanol umkristallisiert werden kann. Ausbeute: 35 %. Die chemische Verschiebung des im ³¹P-NMR-Spektrum auftretenden Singulett beträgt $\delta_P = -95,2$ ppm.

Aus den Kaliumsalzen lassen sich mit verd. HNO_3 die freien Säuren gewinnen^[2].

Eingegangen am 31. Juli 1967 [Z 587]

[*] Prof. Dr. E. Fluck und Dr. H. Binder
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 4

[1] E. Cherbuliez, B. Baehler, F. Hunkeler u. J. Rabinowitz, Helv. chim. Acta 44, 1812 (1961).

[2] E. Fluck u. H. Binder, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] R. Cölln u. G. Schrader, DBP. 1099 535 (1961); vgl. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Verlag Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XII/1, S. 616.

Schwefel- und Selenadsorbat auf Platinelektroden in saurem und alkalischem Elektrolyten

Von H. Binder, A. Köhling und G. Sandstedt^[*]

Da die Eigenschaften von Katalysatoren durch Adsorbate beeinflusst werden können, ist es von Interesse, die Bedingungen kennenzulernen, unter denen adsorbierte Substanzen auf der Katalysatoroberfläche existent sind. Zur Untersuchung der Adsorption von Schwefel und Selen an Platin wendeten wir die potentiodynamische Dreiecksspannungsmethode an. Eine poröse Platinelektrode^[1] (Raney-Platin) wird in einer Halbzellen-Meßanordnung (Abb. 1) einer stetig steigenden Bezugsspannung (gegen eine reversible Wasserstoff-Bezugs-

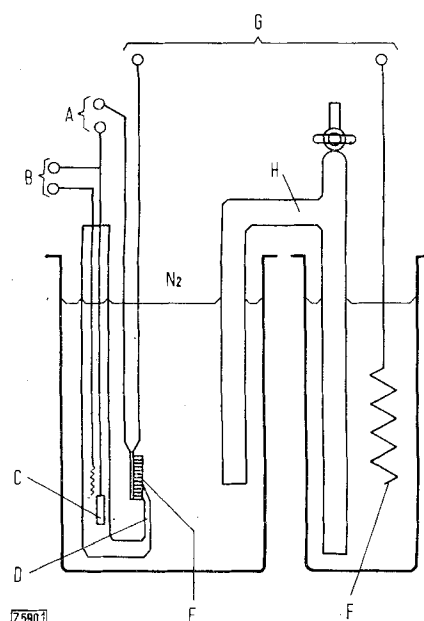


Abb. 1. Halbzelle für potentiodynamische Messungen. A: stetig steigende oder fallende Bezugsspannung; B: elektrolitische H_2 -Erzeugung für die H_2 -Bezugselektrode; C: H_2 -Bezugselektrode; D: Kapillare; E: Meßelektrode; F: Gegenelektrode; G: aufgrund der Änderung der Bezugsspannung fließender anodischer oder kathodischer Strom; H: Elektrolytbrücke.