

IR: $=\text{CH}_2$ 3100, 1629, 941; $-\text{CHO}$ 2700, 1702; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 972 cm $^{-1}$; NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}'$ (d) $\delta = 1,13$; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=$ (aufgespaltenes d) 1,65; HC' (m) um 3,3; $-\text{CH}=\text{CH}-$ (m) um 5,3; $=\text{CH}_2$ (m) 5,85, (m) 6,10; $-\text{CHO}$ (s) 9,42 ppm; Dinitrophenylhydrazone: Fp = 137 °C]. Mit PBr_3 in Petroläther erhält man aus (2) mit 50 % Ausbeute 2-Brommethyl-3-methyl-1,4-hexadien (5) [Kp = 80 °C (Badtemperatur)/18 Torr; IR: $=\text{CH}_2$ 3095, 1641, 912; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 970 cm $^{-1}$; NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}'$ (d) $\delta = 1,16$; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=$ (d) 1,67; HC' (m) 2,8 bis 3,3; $-\text{CH}_2\text{Br}$ (s) 3,90; $=\text{CH}_2$ (m) 4,94, (m) 5,13; $-\text{CH}=\text{CH}-$ (m) um 5,3 ppm] und daraus durch 3,5-stündiges Kochen mit LiAlH_4 in Äther mit 80 % Ausbeute 2,3-Dimethyl-1,4-hexadien (6) [Kp = 107 °C; IR: $=\text{CH}_2$ 3090, 1642, 892; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 970 cm $^{-1}$; NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}'$ (d) $\delta = 1,06$; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=$ (m) 1,65 (6H); HC' (m) 2,4 bis 3,0; $=\text{CH}_2$ (m) 4,62 (2H); $-\text{CH}=\text{CH}-$ (m) um 5,3 ppm; Massenspektrum: M $^+$ bei m/e = 110,10996; Fragmente bei m/e = 95 ($\text{M} - \text{CH}_3$, m $^* = 82,0$), 93 (95 - 2H, m $^* = 91,0$), 91 (93 - 2H, m $^* = 89,0$), 67 (95 - C_2H_4 , m $^* = 47,3$), 41 (67 - C_2H_2 , m $^* = 25,1$), 39 (41 - 2H, m $^* = 37,1$)].

Zur Kontrolle wurde (6) auch auf folgendem Wege dargestellt: Methylierung von (1) gibt den Dialkylmalonester (7) [Kp = 100 °C (Badtemperatur)/0,1 Torr; NMR: neues (s) $\delta = 1,23$, kein (d) mehr bei 3,08 ppm], der verseift [Fp = 142 °C] und zu (8) [Kp = 100 °C (Badtemperatur)/18 Torr; IR: $-\text{CO}_2\text{H}$ 1710; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 969 cm $^{-1}$] decarboxyliert wird. Reduktion des daraus bereiteten Dimethylamids (9) [Kp = 50 °C (Badtemperatur)/0,1 Torr; IR: $-\text{CON}'$ 1650; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 970 cm $^{-1}$] führt zum *N,N*-Dimethyl-*N*-(2,3-dimethyl-4-hexenyl)amin (10) [Kp = 90 °C (Badtemperatur)/18 Torr]. Das NMR-Spektrum von (10) [4 Dubletts von

[4] E. Bergmann, Helv. chim. Acta 20, 590 (1937); R. J. Lewina u. N. N. Godowikow, Ž. obšč. Chim. 24, 1572 (1954).

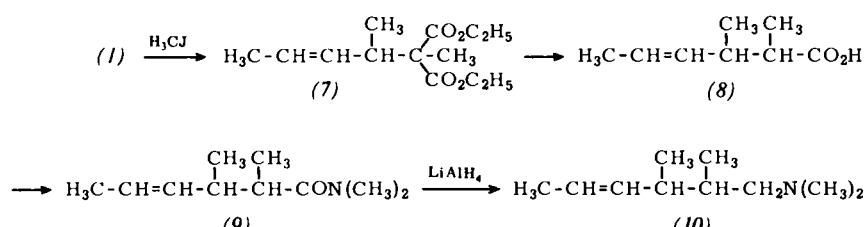
[5] A. C. Cope u. C. L. Bumgardner, J. Amer. chem. Soc. 79, 960 (1957).

Wehrstoffe des Prothorakalwehrdrüsensekrets einer mexikanischen Cybister-Art^[1]

Von H. Schildknecht und W. Körning^[*]

In den Wassergräben der schwimmenden Gärten von Xochimilco (Mexico City) gelang es, bei einem Bootsausflug neben viel Hydrophilden auch vier Cybister zu fangen. Drei der Schwimmkäfer konnten lebend nach Heidelberg gebracht werden. Ihr milchiges Nackensekret wurde mit Glaskapillaren aufgesaugt. Durch mehrfache präparative Dünnschicht-Chromatographie an Kieselgel (GF₂₅₄, Merck) konnten daraus mit Cyclohexan/Essigester (1:1) 1,5 mg einer kristallinen Substanz mit Fp = 196 °C isoliert werden.

Da wir im entsprechenden Sekret des vor allem in Südeuropa vorkommenden *Cybister lateralmarginalis* als Wehrstoff Cybisteron^[2] gefunden hatten, nahmen wir an, daß der Inhaltsstoff der Prothorakaldrüsen des noch nicht näher bestimmten mexikanischen Cybisters auch ein Steroid ist. Bereits das Absorptionsmaximum bei 284 nm in Äthanol und die Absorptionsbanden bei 1655 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1612 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$) und 1580 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) bestätigten diese Annahme. Ferner zeigte die Bande bei 1680 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) eine zweite, aber exocyclic liegende Carbonylgruppe an. In



$\text{H}_3\text{C}-$ an gesättigtem C bei $\delta = 0,73, 0,75, 0,84, 0,93$ ppm; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=$ (d) 1,61; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (s) 2,08; $-\text{CH}=\text{CH}-$ (m) um 5,3 ppm] zeigt, daß (8), (9) und (10) als Gemische von *threo*- und *erythro*-Formen vorliegen. Oxidation von (10) zum Aminoxid und Cope-Abbau^[5] gibt (6) [40 % bezogen auf (1)]. IR- und NMR-Spektren wurden in CCl_4 gemessen.

Eingegangen am 10. November 1967 [Z 642]

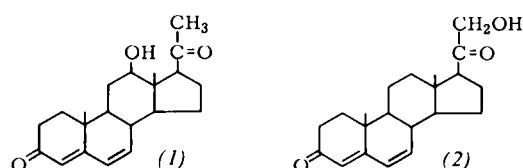
[*] Priv.-Doz. Dr. W. Sucrow
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

[1] J. A. Marshall, N. H. Andersen u. A. R. Hochstetler, J. org. Chemistry 32, 113 (1967).

[2] J. A. Marshall u. N. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 87, 2773 (1965).

[3] N. A. Poulos, Diss. Abstr. 17, 2824 (1957); W. Sucrow, Chem. Ber. 99, 3559 (1966).

Übereinstimmung damit registrierten wir einen positiven Cotton-Effekt mit zwei circular dichroischen Maxima bei 363 und 303 nm. Eine durch Acetatbildung identifizierte Hydroxygruppe machte sich durch eine starke Absorptionsbande bei 3350 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{O}-\text{H}}$) und durch die $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$ Schwingung bei 1038 cm $^{-1}$ (s) und 1070 cm $^{-1}$ (m) bemerkbar. Aus dem massenspektrometrisch ermittelten Molekulargewicht von 328 konnte geschlossen werden, daß der Wehrstoff aus dem mexikanischen Cybister – wie das Cybisteron – ein C_{21} -Steroid ist. Auf Grund der Fragmentierung im Massenspek-



trometer mußte die Seitenkette des Steroids eine CH_3CO -Gruppe sein. Diese Ergebnisse ließen ein im Ring C hydroxyliertes 4,6-Pregnadien-3,20-dion vermuten.

Eine 11β - und 12α -Stellung für die OH-Gruppe war ausgeschlossen, weil solche Steroide in Pyridin/Acetanhydrid kein Acetat bilden. Durch Vergleich der IR-Spektren von 11α -Hydroxy-4,6-pregnadien-3,20-dion und vom Naturprodukt konnte auch die 11α -Stellung ausgeschlossen werden. Schließlich ergab das Studium der Absorptionsdaten, die Heller^[3] für mehrere hydroxylierte Progesterone angibt, für das Cybister-Steroid die Struktur eines 12β -Hydroxy-4,6-pregnadien-3,20-dions (1). Wir nennen dieses neue Insektensteroid, von dem der Käfer über 1 mg speichern kann, Cybisterol. Daneben findet man in den Prothorakalwehrdrüsen in Spuren noch das 21-Hydroxy-4,6-pregnadien-3,20-dion (2), das nach der dünnenschicht-chromatographischen Isolierung spektroskopisch identifiziert wurde.

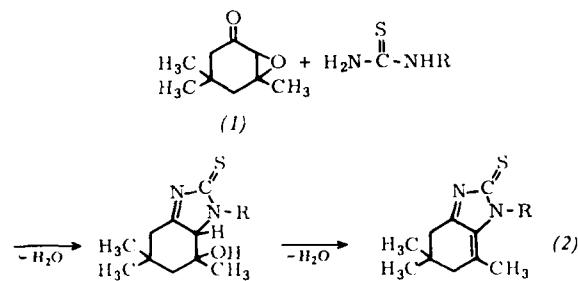
Eingegangen am 8. November 1967 [Z 643]

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

[1] XXX. Mitteilung über Arthropoden-Abwehrstoffe. — XXIX. Mitteilung: H. Schildknecht u. D. Hotz, Angew. Chem. 79, 902 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 881 (1967). — Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch Beihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Herrn Dr. M. Molina, Facultad de Química U.N.A.M., danken wir für die Führung bei einer Sammeltour.

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

[3] K. Heller, Z. Naturforsch. 14b, 300 (1959).



sprechende Umsetzungen von Cyclohexenepoxiden sind bekannt^[3].

Beim Erwärmen äquimolarer Mengen (1) und Thioharnstoff in Methanol (2 Std., 70°C) bildet sich jedoch das 5,5,7-Trimethyl-2,4,5,6-tetrahydrobenzimidazol-2-thione (2), $\text{R}=\text{H}$, Nadeln aus Methanol, $\text{Fp} = 189-190^\circ\text{C}$, Ausbeute 70 %.

Monosubstituierte Thioharnstoffe ließen sich ebenfalls umsetzen, z.B. 1-Phenylthioharnstoff zu (2), $\text{R} = \text{Phenyl}$, Kristalle vom $\text{Fp} = 125-127^\circ\text{C}$ (aus Essigester), 1-Naphthylthioharnstoff zu (2), $\text{R} = \alpha\text{-Naphthyl}$, $\text{Fp} = 178-180^\circ\text{C}$. Bei Verwendung von Thiosemicarbazid bildet sich ein Aminoderivat (2), $\text{R} = \text{NH}_2$, Nadeln aus Essigester, $\text{Fp} = 163$ bis 164°C . Dicyandiamid oder Harnstoff reagierten nicht zu den entsprechenden 2-Imino- bzw. 2-Oxo-Derivaten.

Das schwach acide H-Atom der NH-Gruppe in (2), $\text{R} = \text{H}$, kann durch Erhitzen mit NaNH_2 in inertnen Lösungsmitteln durch Na ersetzt werden. Die angegebene Konstitution stimmt mit dem IR-Spektrum und dem chemischen Verhalten überein. Verbindungen dieses neuen Typs können als Antimetabolite von Interesse sein.

Eingegangen am 25. Oktober 1967 [Z 651]

[*] Dr. H.-D. Dell
Troponwerke, Chemische Abteilung
5 Köln-Mülheim, Berliner Straße 220-232

[1] 5. Mitteilung über methylsubstituierte Cyclohexanderivate. — 4. Mitteilung: K.-H. Boltze u. H.-D. Dell, Arzneimittelforsch., im Druck.

[2] R. Ketcham u. V. P. Shah, J. Chem. Engng. Data 11, 106 (1966).

[3] C. C. J. Culvenor, W. Davies u. N. S. Heals, J. chem. Soc. (London) 1949, 278.

5,5,7-Trimethyl-2,4,5,6-tetrahydrobenzimidazol-2-thione, eine neue Gruppe von Benzimidazolderivaten^[1]

Von H.-D. Dell^[*]

In Zusammenhang mit Untersuchungen über das Dihydroisophoron versuchten wir das entsprechende Epoxid (1) in die Episulfidverbindung zu überführen. Die Umwandlung von Epoxiden in S-Analoga gelingt mit Thioharnstoff^[2], ent-

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zweite internationale Tagung über Brennstoffzellen

vom 19. bis 23. Juni 1967 in Brüssel

Etwa 350 Wissenschaftler nahmen an dieser von der belgischen Forschungsvereinigung S.E.R.A.I. (Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie) vorbereiteten Tagung teil. Sie kamen aus 22 Ländern und vertraten 190 Firmen und Institute. Dies zeigt, daß die Brennstoffzelle als direkter Erzeuger elektrischer Energie aus chemischer Energie nichts von ihrer Faszination verloren hat. Aber auch die Problematik ist nicht kleiner geworden, die mit der direkten elektrochemischen Oxidation, insbesondere der kohlenstoffhaltigen Brennstoffe, verknüpft ist. Der folgende Bericht gibt eine Auswahl der insgesamt 55 Vorträge.

1. Untersuchungen zum Reaktionsablauf

In porösen Elektroden findet der Umsatz des Reaktionsgases in der Nähe der Elektrolytmeniskus statt, die sich in den Poren der Elektrode bilden. Ob der Reaktionsweg über eine Adsorption an der trockenen Porenwandung, Oberflächen-

diffusion zum elektrolytgefüllten Teil der Pore und anschließenden Ladungsaustausch oder aber über die Diffusion durch einen etwa $1\text{ }\mu$ dicken Elektrolytfilm oberhalb des sichtbaren Meniskus vor Adsorption und Ladungsdurchtritt verläuft, kann bisher nicht generell beantwortet werden. F. G. Will (General Electric Comp., Schenectady, USA) hat zur Klärung das vergrößerte Modell eines Meniskus mit Elektrolytfilm studiert. Er überdeckte eine 40 cm lange plan und horizontal liegende Platinfolie (die Porenwandung) mit einer 0,5, 1 oder 2 mm dicken Elektrolytschicht, dem vergrößerten Elektrolytfilm. Über den schwefelsauren Elektrolyten strich Wasserstoff als Reaktionsgas. In die Elektrolytschicht tauchten im Abstand von 2 cm platierte Platin spitzen als Bezugselektroden ein. Das gab die Möglichkeit, die Spannung und über den Widerstand zwischen den benachbarten Platin spitzen für jeden Bezirk die Konzentrationsänderung zu messen. Die Widerstandsänderungen während der anodischen Oxidation waren um Größenordnungen kleiner als die berechneten. Die Ursache wurde in der mit