

„Gyplure“, beschrieben, das ebenso wirksam wie der Schwammspinnerlockstoff sein sollte. Wir haben auch diese Substanz stereospezifisch synthetisiert und als völlig unwirksam befunden. Demnach kann die angegebene Konstitution für den Schwammspinnerlockstoff nicht richtig sein!

Der Sexuallockstoff der amerikanischen Küchenschabe (*Periplaneta americana*) wurde ebenfalls von Jacobson et al. als isoliert und in seiner Konstitution aufgeklärt angegeben; nach der Totalsynthese dieses Cyclopropanderivates durch Day und Whiting^[4], das sich als biologisch unwirksam erwies, haben sie ihre Befunde als unrichtig zurückgezogen.

Der Sexuallockstoff der roten Baumwollkapselraupe (*Pectinophore gossypiella* S.) „Pink bollworm moth“ ist laut Jacobson et al.^[5] 10-Propyl-5-trans, 9-tridecadien-1-ol, „Propylure“. Eine sterisch uneinheitlich durchgeführte Synthese lieferte uns ein biologisch völlig unwirksames Material. Jacobson^[6] hat die Synthese nachgearbeitet und aus dem Isomerengemisch die reine trans-Verbindung mit voller Aktivität abgetrennt. Es sollten 15–20 % cis-Verbindung den Lockstoff völlig inaktivieren! Dieser Befund ist der gleiche wie beim Schwammspinnerlockstoff und daher nicht sehr wahrscheinlich, vor allem, wenn die Wirksamkeit von Propylure im Feldversuch von der Anwesenheit von Aktivatoren (*N,N*-Diäthyl-m-tolusäureamid = Mückenrepellens Autan®) abhängen soll^[7] und gezeigt wurde, daß 7-cis-Hexadecenylacetat, „Hexalure“, weitaus wirksamer als Propylure sein sollte und hier die trans-Verbindung nicht die Lockwirkung inhibiert^[8]!

Die Pheromone anderer Insekten, die vielleicht nur ein quantitativ definiertes Gemisch von drei oder vier synergistisch wirkenden Komponenten sind, können bei der Ungeklärten

heit der Wirkungsweise kaum als Modelle für die Untersuchung des Problems dienen, ob Schadinsekten durch Sexuallockstoffe spezifisch und zentral angelockt werden können oder nicht. Diese Kardinalfrage des modernen Pflanzenschutzes kann bei der herrschenden Konfusion auf diesem Forschungsgebiet zur Zeit immer noch nicht beantwortet werden.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 16. April 1970 und GDCh-Ortsverband Erlangen, am 29. Mai 1970] [VB 238]

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Eiter
Farbenfabriken Bayer,
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] M. Jacobson, M. Beroza u. W. A. Jones, Science (Washington) 132, 1011 (1960); J. Amer. chem. Soc. 83, 4819 (1961).

[2] K. Eiter, E. Truscheit u. M. Boneß, Liebigs Ann. Chem. 709, 29 (1967).

[**] Unter einem Elektroantennogramm versteht man die Aufzeichnung der elektrischen Potentiale, die an den Antennenrezeptoren nach Auftreffen von Lockstoffmolekülen ablesbar sind (Mikroelektroden).

[3] D. Stefanovic, B. Grujić u. D. Mičić, Jästtia Bilja 73, 235 (1963).

[4] A. C. Day u. M. C. Whiting, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 368; 1966, 64.

[5] W. A. Jones, M. Jacobson u. D. F. Martin, Science (Washington) 152, 1516 (1966).

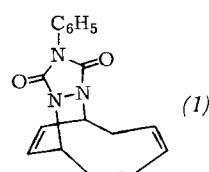
[6] M. Jacobson, Science (Washington) 163, 190 (1969).

[7] W. A. Jones u. M. Jacobson, Science (Washington) 159, 99 (1968).

[8] N. Green, M. Jacobson u. J. C. Katter, Experientia 25, 682 (1969).

RUNDSCHEAUF

Die Cycloaddition von *cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraen* an **4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion** untersuchten A. G. Anastassiou und R. P. Cellura. Bei –78 °C erhielten sie in

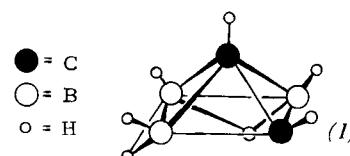


ca. 60-proz. Ausbeute ausschließlich das Addukt (1), Fp = 181–183 °C, das sich NMR-spektroskopisch von den ebenfalls denkbaren Isomeren unterscheiden ließ. / Tetrahedron Letters 1970, 911 — Kr. [Rd 181]

Die photochemischen Primärprozesse von **Tetramethyl-p-phenylen diamin** (TMPD) untersuchten J. T. Richards und J. K. Thomas in Cyclohexan, Äthanol und Wasser. In Cyclohexan beobachtet man Singulettfluoreszenz der Halbwertszeit 3.2 ns sowie das Absorptionsspektrum des Triplettzustandes, der durch Triplett-Triplett-Lösung mit verzögter Fluoreszenz entleert wird. N₂O, SF₆ und CO₂ löschen die Singulettfluoreszenz; N₂O reagiert auch mit Triplett-TMPD zu einem Charge-transfer-Komplex. In Äthanol hat die Singulettfluoreszenz eine Halbwertszeit von 5.1 ns; auch der Triplettzustand wird beobachtet, verschwindet aber schon in einigen hundert Nanosekunden. Bei der Photolyse von TMPD in Wasser wird weder Fluoreszenz noch Triplettabsorption beobachtet, sondern das TMPD-Kation (Wursters Blau) und hydratisierte Elektronen. Die Energiedifferenz zwischen Anregungslicht (3.6 und 4.75 eV entsprechend 3472 und 2650 Å) und Ionisationsenergie von gasförmigem TMPD (etwa 7 eV) wird hier durch den Energiegewinn bei der Solvatation der entstandenen Ionen aufgebracht. Zweiquantenzprozesse wurden auch mit Laseranregung nicht beobachtet. / Trans. Faraday Soc. 66, 621 (1970) — Hz. [Rd 195]

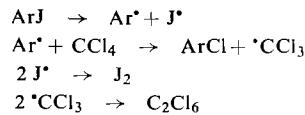
Adamantan als Matrix zur Herstellung und Konservierung von Radikalen empfehlen D. E. Wood und R. V. Lloyd. Beispiele für die durch Röntgenbestrahlung erzeugten Radikale sind tert.-Alkyl, Benzyl, Phenoxy, Semichinon und Tropyl; ihre Halbwertszeit bei Raumtemperatur liegt in der Größenordnung von 10 Std. Da Adamantan eine unpolare Matrix mit praktisch kugelförmigen Hohlräumen ist, können die Radikale ziemlich frei rotieren; ihre ESR-Spektren sind daher im allgemeinen bei Temperaturen von –120 bis +80 °C isotrop. Eine neue Klasse von Radikalen wurde durch Röntgenbestrahlung aliphatischer Amine erhalten; ein Proton in α -Stellung zur Aminogruppe tritt dabei aus. Die Spindichte am trigonalen Kohlenstoff beträgt bei dieser Art von Radikalen im Durchschnitt etwa 0.63; demnach ist etwa 1/3 der Spindichte delokalisiert, vermutlich zum Stickstoff hin. / J. chem. Physics 52, 3840 (1970) — Hz. [Rd 192]

Ein neues Carboran-Käfigsystem, 1,2-C₂B₃H₇, beschreiben D. A. Franz und R. N. Grimes. Die Verbindung 1,2-Dicarbanido-pentaboran (1), Vertreter einer neuen Klasse kleiner Carborane, ist mit Pentaboran, B₅H₉, isoelektronisch und isostrukturrell. (1) wird in 3–4 % Ausbeute durch Gasphasenreaktion von Tetraboran mit überschüssigem Acetylen bei



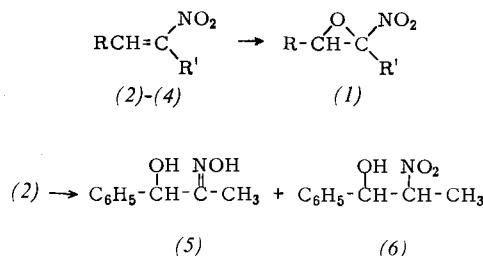
50 °C erhalten und gaschromatographisch gereinigt. Die Konstitution wurde aufgrund von IR-, NMR- und Massenspektrum festgelegt. (1) ist in der Dampfphase bei 50 °C beständig, polymerisiert aber rasch bei Raumtemperatur in flüssiger Phase. Bei 50 °C reagiert es rasch mit B₂H₆, nicht aber mit B₄H₁₀. / J. Amer. chem. Soc. 92, 1438 (1970) — Ma. [Rd. 189]

Die photochemische Synthese aromatischer Chlorverbindungen aus aromatischen Jodverbindungen, die leicht zugänglich sind, beschreiben F. Kienzle und E. C. Taylor. Verdünnte Lösungen der Jodderivate in CCl_4 werden mit Licht der Wellenlänge 3000 Å bestrahlt, wobei Jodaustausch ohne Verunreinigung durch Stellungsisomere eintritt. Die Umwandlung beträgt bei 5 Std. Reaktionszeit 70–75% und verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:



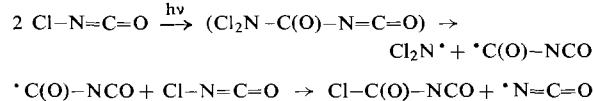
Hexachloräthan wurde in Ausbeuten bis 5% gefaßt. Elektronenabgebende Substituenten beschleunigen den Halogenaustausch, elektronenentziehende verlangsamen ihn. Beispiele: 4-Chloranisol (96% Ausbeute), 2-Chlorphenol (80%), 2-Chlorbenzoësäure (51%). / J. org. Chemistry 35, 528 (1970) / —Ma. [Rd 190]

α -Nitroepoxide, Nitrooxirane (1), eine neue Gruppe von Verbindungen, erhielten H. Newman und R. B. Angier aus Nitroolefinen und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Alkali. So gaben β -Methyl- β -nitrostyrol (2), $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{CH}_3$, *cis*- α -Nitrostilben ((3), $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5$) und 1-Cyclohexyl-2-nitroäthylen (4), $R = \text{Cyclohexyl}$, $R' = \text{H}$, die Nitroepoxide (1) in 67, 85 bzw. 91% Ausbeute. *trans*- α -Nitrostilben reagierte dagegen auf sterischen Gründen nicht. Gegenüber nucleophilen Reagentien verhält sich z.B. das Nitroepoxid aus (2) ähnlich wie ein α -Halogenketon. Mit Säuren, z.B.



verdünnter wäßriger H_2SO_4 , gibt es 1-Phenyl-1-hydroxyacetone und etwas Diketon. Reduktionsmittel wie Zn/wäßrige Essigsäure liefern das Oxim (5); katalytische Hydrierung mit PtO_2 führt zu (5) und 1-Phenyl-2-nitro-1-propanol (6). / Tetrahedron 26, 825 (1970) / —Ma. [Rd 188]

Über Isolierung, Eigenschaften und Reaktionen von Chlorcarbonylisocyanat (1) berichten W. Gottardi und D. Henn. Bei der Photolyse von gasförmigem Chlorisocyanat (2) mit Licht von $> 280 \text{ nm}$ im Vakuum entsteht neben N_2 , CO , Phosgen und einem orangefarbenen Produkt (1), das nach Reinigung als farblose Flüssigkeit, $F_p = -68^\circ\text{C}$, $K_p = 63^\circ\text{C}$, erhalten wird. Die Bildung von (1) verläuft wahrscheinlich über die radikalbildenden Primärreaktionen:



(1) ist sowohl Isocyanat als auch Säurechlorid und daher feuchtigkeitsempfindlich. Mit einem Wasserunterschluß entsteht neben Cyansäure und CO_2 das bisher unbekannte Iminodiformylchlorid, $\text{Cl}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$, $F_p = 88$ bis 89°C . / Mh. Chem. 101, 11 (1970) / —Ma. [Rd 191]

Über die Synthese von [$1-^{13}\text{C}$]-Naphthalin und Automerisationsversuche mit dieser Verbindung berichten H. A. Staab und M. Haenel. 1-Brom-3-phenylpropan wurde über die Grignardverbindung mit $^{13}\text{CO}_2$ (aus $[^{13}\text{C}]$ -Bariumcarbonat) zu [$1-^{13}\text{C}$]-4-Phenylbuttersäure umgesetzt. Dem Ringschluß des Säurechlorids zum [$1-^{13}\text{C}$]-Tetralon folgten Clemmensen-Reduktion und Dehydrierung (Ausbeute 55%, bezogen auf $[^{13}\text{C}]$ -Bariumcarbonat). Die ^{13}C -Anreicherung betrug 50.6%. Die NMR-Spektren sowie das ESR-Spektrum des Radikal-anions beweisen die selektive α -Markierung. Unter den von Balaban und Fărcașiu^[1] für [$1-^{14}\text{C}$]-Naphthalin angegebenen Bedingungen (Erhitzen mit AlCl_3 in Benzol auf 60°C) ließ sich keine Automerisation nachweisen. / Chem. Ber. 103, 1095 (1970) / —Kr. [Rd 202]

[1] A. T. Balaban u. D. Fărcașiu, J. Amer. chem. Soc. 89, 1958 (1967); Tetrahedron Letters 1968, 1273.

LITERATUR

Chemie heißer Atome. Von G. Stöcklin. Band 6 der „Chemischen Taschenbücher“, herausgegeben von W. Foerst und H. Grünwald. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., IX, 284 S., 49 Abb., 53 Tab., brosch. DM 18.—.

Die Reaktionen der „heißen Atome“, d.h. die chemischen Reaktionen im Bereich von 1 bis 10 eV (0.025 eV entsprechen $300^\circ\text{K}!$), sind an sich ein sehr heterogenes und von Kontroversen erfülltes Arbeitsgebiet. Die bisherigen Zusammenfassungen in wissenschaftlichen Handbüchern kamen deshalb in den meisten Fällen nicht über eine Anhäufung experimenteller Fakten und die Wiedergabe von mehr oder weniger spekulativen Interpretationsversuchen hinaus. Ein „Chemisches Taschenbuch“, das sowohl Einführung für den interessierten Studenten als auch Überblick für den Fachmann sein will, stellt deshalb ein Unternehmen dar, dem der Eingeweihte zuerst sicher mit Skepsis begegnet. Umso mehr wird man deshalb bei der Lektüre für dieses Buch eingenommen. Der Autor hat sich nicht dazu hergegeben, alle Für und Wider der zahlreichen Hypothesen über die hochenergetischen Reaktionen zu zitieren, die besonders für den Anfänger so verwirrend sind, sondern er bewegt sich mit seiner Darstellung im wesentlichen innerhalb gesicherter Tatsachen, oder er weist ausdrücklich auf den hypothetischen Charakter zitiertener Behauptungen hin. Außerdem gelang es dem Autor, in einer

didaktisch sehr guten Darstellung und in einer sehr verständlichen Sprache die zahlreichen experimentellen Befunde, trotz ihrer Verschiedenartigkeit, in eine übersichtliche Form zu bringen.

Zuerst wird der Leser mit den sicheren physikalischen Tatsachen bei den heißen Reaktionen vertraut gemacht. Im zweiten Teil folgen dann die experimentellen Befunde an zahlreichen chemischen Systemen und dazu die wichtigsten Theorien. Aus der Gesamtmenge von vielleicht 2000 Publikationen auf diesem Arbeitsgebiet wurden rund 370 für die Erläuterung ausgewählt. Die Mehrzahl entfällt dabei auf die Tritium- und ^{14}C - sowie ^{11}C -Reaktionen. Die beiden anderen Themenkreise, nämlich „Reaktionen heißer Halogenatome“ und „heiße Reaktionen in anorganischen Festkörpern“, sind weniger ausführlich behandelt, — mit der nur z.T. berechtigten Behauptung, daß diese Gebiete noch nicht so sichere Aussagen wie das Gebiet der T- und C-Reaktionen geliefert haben.

Auch ältere Modellvorstellungen, soweit sie von Einfluß auf die Entwicklung waren, sind kurz erläutert. Mit Befriedigung ist dabei festzustellen, daß die in der Literatur manchmal verwischten Prioritäten hier richtig dargestellt sind (vgl. S. 213).

Insgesamt betrachtet läßt sich das vorliegende Buch als eine gelungene Darstellung der „Reaktionen heißer Atome“ be-