

Tabelle 1. Isomerisierungsparameter $\Delta G_{\text{1,3}}^{\ddagger}$ der S,N-Silylwanderung [3] und $\Delta G_{\text{rot}}^{\ddagger}$ der Rotation.

Verb.	R	$\Delta G_{\text{1,3}}^{\ddagger}$ [kcal/mol]	$\Delta G_{\text{rot}}^{\ddagger}$ [kcal/mol]
(2a)	i-C ₃ H ₇	22.6	11.4
(2b)	CH ₂ C(CH ₃) ₃	21.4	13.9
(2c)	CH ₃		16.7
(2d)	C ₂ H ₅		16.7

Aus diesen Beobachtungen und aus den Angaben in Tabelle 1 schließen wir, daß die N-silylierten Formen von (2a) und (2b) beim Abkühlen aufgrund der behinderten Rotation um die partielle Doppelbindung isomerisieren (E/Z-Isomerie); andere silylierte Thioamide verhalten sich ebenso. Für die E/Z-Isomerie spricht auch die Verschiebung der neu aufgetretenen Signalgruppen bei Verdünnung mit Arenen. Die Isomerisierung beim Erwärmen kann dann nur auf 1,3-S,N-Silylwanderung zurückzuführen sein. Beide Vorgänge sind reversibel.

Die im Gleichgewicht auftretenden S-silylierten Derivate scheinen nur in einer Konfiguration zu existieren. Die Fernkopplungskonstante $J_{\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2} = 1.4 \text{ Hz}$ in (2b) beweist das Vorliegen in der Z-Form.

Eingegangen am 21. Februar 1975 [Z 206]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 5310-11-2 / (1b): 54986-09-3 / N-Silyl-(2a): 54986-10-6 / S-Silyl-(2a): 54986-11-7 / N-Silyl-(2b): 54986-12-8 / S-Silyl-(2b): 54986-13-9.

- [1] C. H. Yoder, W. C. Copenhafer u. B. Du Beshter, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4283 (1974); J. Pump u. E. G. Rochow, Chem. Ber. 97, 627 (1964); J. F. Klebe, Accounts Chem. Res. 3, 299 (1970); M. Fukui, K. Itoh u. Y. Ishii, J. C. S. Perkin II 1972, 1043.
- [2] W. Walter, H.-W. Lüke u. J. Voß, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- [3] Die freien Enthalpien ΔG^{\ddagger} der Isomerisierung wurden nach einem Näherungsverfahren bestimmt (H. S. Gutowsky u. C. H. Holm, J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956)). Der Fehler wird mit $\pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ angenommen (D. Kost, E. H. Carlson u. M. Rahan, Chem. Commun. 1971, 656).

Das Spreitungsalkaloid Stenusin aus dem Kurzflügler *Stenus comma* (Coleoptera: Staphylinidae)^[**]

Von Hermann Schildknecht, Dietlinde Krauß, Jutta Connert, Hans Essenbreis und Nicolas Orfanides^[*]

Stenus comma, ein 2.5 mg schwerer und nur 5 mm großer Kurzflügler, lebt am sandigen Ufer stehender und schwach

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht [+], Dr. D. Krauß, Dr. J. Connert, Dipl.-Chem. H. Essenbreis und N. Orfanides
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270

[+] Korrespondenzautor.

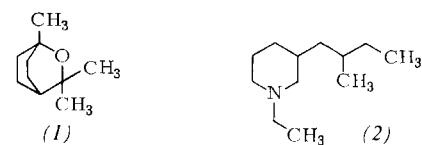
[**] 60. Mitteilung über Arthropodenabwehrstoffe. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn V. Puthz (Schlitz/Hessen) für die Bestimmung des Spreitungsschwimmers sowie Prof. Dr. H. Kuhn und Dr. D. Möbius (Göttingen) für die Ermittlung von Schub-Zeitdiagrammen. – 59. Mitteilung: H. Schildknecht, H. Holtkotte, D. Krauß u. H. Tachezi, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

fließender Gewässer. Bei der Jagd nach Springschwänen fällt er manchmal ins Wasser und müßte ertrinken, könnte er nicht – wie auf Wasserskiern – mit einer Geschwindigkeit von 40 bis 75 cm/s über das Wasser hin zum rettenden Ufer flitzen. Dabei gebraucht er seine Beine nicht – er taucht nur kurz seine Abdomenspitze ins Wasser und sondert dabei ein winziges Sekretträpfchen aus zwei paarigen Pygidialwehrblasen ab.

Aus den kleinen Reservoirs der Pygidialwehrdrüsen isolierten wir neben 6-Methyl-5-hepten-2-on und einem Isopiperitenol das Eucalyptol (1) (auch 1,8-Cineol genannt)^[11]. Wir hätten schon mit diesem Ergebnis das Spreitungsphänomen als gelöst betrachten können – (1) wurde nämlich schon sehr früh als Flotationshilfsmittel erkannt –, wäre nicht noch die gaschromatographische Hauptfraktion des Spreitungssekretes gewesen: 6 mg eines aus den 0.4 mm großen Sammelblasen von tausend Käfern isolierten Öles, das wir Stenusin nannten.

Bei der Strukturaufklärung des Stenusins als ein N-Äthyl-3-(2-methylbutyl)piperidin (2) war vor allem die massenspektrometrische Analyse – und hier wieder das Studium der metastabilen Übergänge nach der DADI-Technik^[21] – richtungweisend. Wir erkannten ein Molekülion bei $m/e = 183$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$) und die Schlüsselbruchstücke $m/e = 30, 44, 58, 72$ und 113. Das 220-MHz-¹H-NMR-Spektrum zeigte die einer N-Äthylgruppe entsprechende Absorption bei $\delta = 2.3 \text{ ppm}$ ($\text{q}, J = 7 \text{ Hz}, \text{CH}_2$) und bei 1.05 ppm ($\text{t}, J = 7 \text{ Hz}, \text{CH}_3$), sowie eine Absorption bei 2.76 ppm für zwei Protonen in α -Stellung zum Stickstoff. Entscheidend für den Strukturvorschlag (2) war, daß nur im Massenspektrum des Naturstoffes – verglichen mit den Spektren synthetischer Piperidine und Perhydroazepine der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$ – das Ion bei $m/e = 113$ mit merklicher Intensität auftritt. Dieses ungeradzahlige Ion kann direkt aus dem Molekülion von (2) durch Abspaltung einer Pentenylgruppe in 3-Stellung und Wasserstoffwanderung entstehen. Die Pentylseitenkette mußte außerdem so verzweigt sein, daß ein Propylfragment nicht abspaltbar ist.

Wir haben (2) totalsynthetisch hergestellt; die IR-, ¹H-NMR- und MS-Spektren waren praktisch mit denen des Stenusins identisch; die spezifische Drehung $[\alpha]_{D}^{20} = 5.8 \pm 0.3$ des Synthesepro-



duktes^[3] lag bei $5.4 \pm 0.3^\circ$ ($c = 3 \text{ mg/ml}$ Äthanol) und die des Naturstoffes bei $5.8 \pm 0.3^\circ$ ($c = 1.15 \text{ mg/ml}$ Äthanol). Die absolute Konfiguration des Insektenalkaloids Stenusin wird derzeit bestimmt.

Das Verhältnis der Hauptkomponenten des Sekretes der Pygidialwehrblasen – 1,8-Cineol (1) und Stenusin (2) – liegt bei 1:14. Wir dürfen also annehmen, daß *St. comma* hauptsächlich mit den Eigenschaften des Stenusins überlebt. Die hervorragendste Eigenschaft des Stenusins aber ist seine enorm hohe Spreitwirkung. Nimmt man mit einer von Hans Kuhn (Göttingen)

gen) entwickelten Filmwaage bei konstanter Spreitfläche ein Schub-Zeitdiagramm auf, so ermittelt man für (2) den Spreitungsdruck $p = 28.5$ und für (1) nur 2.2 [dyn/cm]! Der große Unterschied ist bedingt durch die gegenüber dem 1,8-Cineol (1) zehnmal geringere Wasserlöslichkeit des Stenusins (2) (0.3 bzw. 0.03 %). Man kann aus diesen Werten den Schluß ziehen, daß (2) die eigentliche Spreitungssubstanz ist. Aus den Geschwindigkeits-Wegkurven, die wir mit einer Filmkamera ermittelt haben, entnimmt man für (2) die Ausbreitungs geschwindigkeit 32.5 cm/s und für (1) nur 18 cm/s. (2) spreitet also viel schneller als (1) und ist damit für den am Ufer lebenden Nichtschwimmer *St. comma* wertvoller. Beide Substanzen sind terpenoider Natur, nur wurde im Laufe der Evolution aus dem Sauerstoffheterocycus (1) der schneller spreitende Stickstoffheterocycus (2) – ein terpenoides Alkaloid. (1) richtet sich gegen Mikroben verschiedener Art^[4]. Daß der *ursprüngliche* (1) und der *abgeleitete* Wehrstoff (2) noch im gleichen Organismus vorkommen, ist der hochinteressante Befund einer umfassenden Analyse der Abwehrstoffe eines Staphyliniden.

Eingegangen am 24. Januar 1975.
in gekürzter Fassung am 17. März 1975 [Z 205]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 54985-88-5.

- [1] D. Berger, Dissertation, Universität Heidelberg 1968.
[2] J. Connert, Dissertation, Universität Heidelberg 1973.
[3] N. Orfanides, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1975.
[4] Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 14, S. 773. Urban und Schwarzenberg, München 1963.

Aziridinimine, Diaziridinimine, Diaziridinone und Carbodiimide durch Photolyse von 2-Tetrazolinen^[**]

Von Helmut Quast und Lothar Bieber^[*]

Einen möglichen Zugang zu Heteroanalogen des Trimethylenmethans^[1, 2] können Ringsysteme (1) bieten, die bei der Photolyse in Methylencyclopropan-Analoga (2) übergehen. Durch Abspaltung von CO bzw. N_2 aus Verbindungen vom Typ (1a) gelang nämlich der Nachweis von Singulett- und Triplett-Trimethylenmethan^[11]. (1b) und (1c) ergaben jedoch keine ESR-spektroskopisch nachweisbare Spezies^[1a]. Während Methylencyclopropane^[1, 3] und Cyclopropanone^[4] aus (1) erhalten wurden und die photochemische Bildung von Cyclopropaniminen^[4] und Aziridinonen^[5] an Folgeprodukten zu erkennen war, entstand bei der Photolyse des thermisch wie photochemisch überraschend stabilen (1d) kein Cyclopropanon^[6]. Wir fanden nun eine photochemische Synthese mehrerer Hetero-Methylencyclopropane [(4), (7), (9)] aus 2-Tetrazolinen (3)^[7].

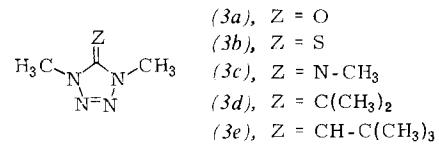


[*] Doz. Dr. H. Quast [+] und Dipl.-Chem. L. Bieber
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

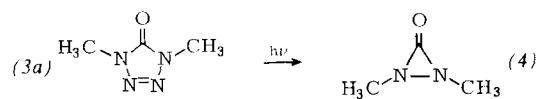
[+] Korrespondenzautor.

[**] Photochemische Bildung von Methylencyclopropan-Analoga. 1. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit von L. Bieber, Universität Würzburg 1972, und der geplanten Dissertation entnommen.

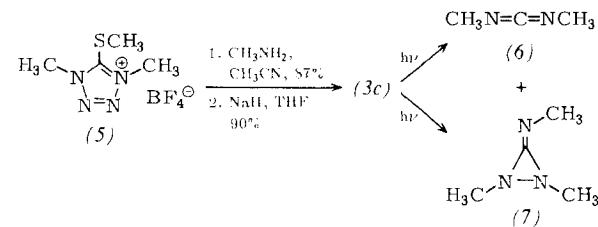
	A	X, Y	Z
(1)	–CO– oder $N=N$ –	C und/oder Heteroatom	
(1a)	–CO– oder $N=N$ –	C	C
(1b)	–CO–	$C(CH_3)_2$	O
(1c)	–CO–	CH_2	O
(1d)	$N=N$ –	$C(CH_3)_2$	O



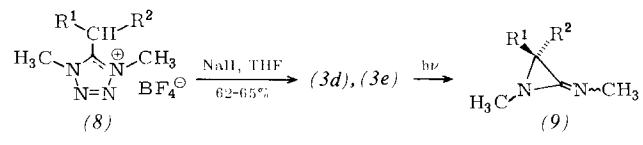
Die Photolyse des thermisch sehr stabilen Tetrazolons (3a) in Äther oder 2-Propanol ergab nur Folgeprodukte von Radikalreaktionen mit dem Solvens^[8]. Bei der Belichtung^[9] in CD_3CN fanden wir nun als einziges Produkt eine Verbindung, die wir aufgrund des 1H -NMR-Spektrums ($\delta = 2.96$ ppm) und einer IR-Bande bei 1882 cm^{-1} als 1,2-Dimethylaziridinon (4)^[10] ansprechen.



Das durch Entalkylierung von (5), CH_3OSO_3 statt BF_4^- ^[11], mit Triäthylamin in Acetonitril leicht zugängliche Thion (3b) geht unter den gleichen Bedingungen quantitativ in Schwefel und Dimethylcarbodiimid (6) über, das durch 1H -NMR- und IR-Spektrum^[12] sowie durch Hydrolyse zu N,N -Dimethylharnstoff identifiziert wurde. Diese Reaktion verläuft vielleicht über die gleiche Zwischenstufe, die kürzlich bei der Thermolyse von 5-Imino-1,2,3,4-thiatriazolinen durch [3+2]-Cycloaddition abgefangen wurde^[13].



Die Darstellung des sehr hygroskopischen Imins (3c) in zwei Schritten aus (5) ist ein Beispiel einer neuen Synthese, die leicht eine Variation der Substituenten am Iminostickstoffatom der 2-Tetrazolin-5-imine erlaubt. Die Photolyse^[9] von (3c) in D_8 -THF ergibt 14–17% (6) und 83–86% Diaziridinim (7), identisch mit einer authentischen Probe^[14]. Das neben (6) zu erwartende Methylazid zerfällt offenbar unter den Reaktionsbedingungen.



(3d), $R^1 = R^2 = CH_3$; (9d), $E/Z = 90 : 10$
(3e), $R^1 = H$, $R^2 = C(CH_3)_3$; (9e), $E/Z = 94 : 6$

Aus (8) erhielten wir mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran die Methylentetrazoline (3d) und (3e) als intensiv gelbe,