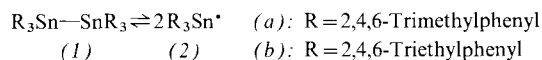


- [1] a) U. Wannagat, H. Kuckertz, Angew. Chem. 74, 117 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 113 (1962); O. J. Scherer, Organomet. Chem. Rev. A3, 281 (1968); b) vgl. aber D. Hünssgen, W. Roelle, J. Organomet. Chem. 63, 269 (1973).
- [2] H. W. Roesky, M. Diehl, M. Banek, Chem. Ber., im Druck.
- [3] A. Kálmán, Acta Crystallogr. 22, 501 (1967); A. Kálmán, B. Duffin, A. Kucsman, ibid. B27, 586 (1971); A. Kálmán, K. Sasvári, A. Kucsman, ibid. B29, 1241 (1973); G. W. Cox, T. M. Sabine, V. M. Padmanabhan, N. Tu Ban, M. K. Chung, A. J. Surjadi, ibid. 23, 578 (1968).
- [4] H. W. Roesky, G. Holtschneider, H. Wiezer, B. Krebs, Chem. Ber. 109, 1358 (1976).
- [5] J. W. Bats, H. Fuess, M. Diehl, H. W. Roesky, Inorg. Chem., im Druck.

Erste reversible thermische Dissoziation von Distannanen, $R_3Sn-SnR_3$

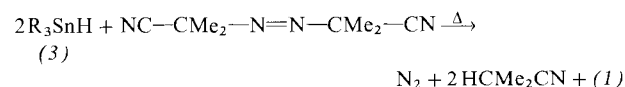
Von Hans U. Buschhaus und Wilhelm P. Neumann^[*]

Hexaalkyldistannane galten bisher als thermisch stabil zumindest bis 170°C^[1] oder gar bis 235°C^[2]. Bei höheren Temperaturen wurde irreversible Bildung von Alkylradikalen und Polymeren sowie Zinnabscheidung beobachtet. Ähnlich wie bei hochsubstituierten Ethanen und deren reversibler Dissoziation zu Alkyl-^[3] oder Ketylradikalen^[4] sollten aber „Front-Strain“- und „Back-Strain“-Effekte sperriger Gruppen auch die Sn-Sn-Bindung soweit schwächen, daß reversible thermische Dissoziation möglich wird. Dies fanden wir nun im Falle der Arylderivate (1) erstmals bestätigt:



Lösungen von (1a) zeigen oberhalb 180°C, Lösungen von (1b) schon ab 100°C gleichartige ESR-Singulets von (2a) bzw. (2b), die beim Abkühlen sofort verschwinden ($g=2.0075$, Linienbreite 5 G). Der Einfluß der größeren Ethylgruppen in (1b) ist also beträchtlich. Intensitätsmessungen der ESR-Signale ergaben als Dissoziationsenergie D_{Sn-Sn} für (1a) 190 ± 8 , für (1b) nur 125 ± 5 kJ/mol, also deutlich weniger als für $Me_3Sn-SnMe_3$ mit 210–240 kJ/mol^[5].

Die noch nicht bekannten Distannane (1) erhielten wir nach einem neuen Verfahren aus den entsprechenden Monostannanen (3):



Bei diesen Umsetzungen (in Nonan, 100°C) kann man zwischenzeitlich die ESR-Signale der Stannylnradikale (2) beobachten.

Somit sind zwei weitere kurzlebige Radikale R_3Sn^{\bullet} der Messung in Lösung zugänglich geworden, nachdem kürzlich das Tris(2-methyl-2-phenylpropyl)stannyln-Radikal als erstes genauer untersucht wurde^[6].

Arbeitsvorschrift

Darstellung von (1a): 1.5 g (3.1 mmol) (3a)^[7] werden unter Argon in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst, dazu gibt man 0.37 g (2.2 mmol) Azoisobutyronitril und rührt 8 h bei 60°C. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der unter Luftausschluß abgetrennt, zweimal mit heißem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 1.3 g (87%) (1a), identifiziert durch CH-Analyse, IR- und Massenspektren; Kristalle

($Zp > 300^\circ C$) sehr schwer löslich in gebräuchlichen Solventien, wenig löslich in Phenanthren oder 1-Methylnaphthalin.

(1b) entsteht analog aus 5.0 g (8.3 mmol) (3b), dargestellt in Anlehnung an (3a), in 50 ml Nonan mit 1.40 g (8.3 mmol) Azoisobutyronitril. Nach Zentrifugieren erhält man farblose Nadeln aus Nonan, $Zp > 300^\circ C$, löslich in heißem Nonan und 1-Methylnaphthalin.

Dissoziationsexperimente: In einem ESR-Proberöhrchen werden unter Argon 50 mg (1a) in 1 ml 1-Methylnaphthalin suspendiert oder mit 3 h Phenanthren verschmolzen – bzw. 50 mg (1b) in 1 ml 1-Methylnaphthalin oder 1 ml Nonan suspendiert – und in einem Varian-E6-X-Band-EPR-Spektrometer erhitzt. Intensitätsmessungen werden von (2a) im Bereich 180–230°C (oberhalb zersetzt sich (1a) irreversibel unter Rotfärbung) und von (2b) im Bereich 100–160°C durchgeführt. Die Signalintensitäten sind abhängig von der eingestrahlten Mikrowellenenergie. UV-Belichtungen von (1a) und (1b) liefern (2a) und (2b) schon bei tieferer Temperatur.

Eingegangen am 10. Oktober,
ergänzt am 3. November 1977 [Z 878]

- [1] W. P. Neumann, E. Petersen, R. Sommer, Angew. Chem. 77, 622 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 599 (1965).
- [2] E. J. Bulten, H. A. Budding, J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. 22, C5 (1970).
- [3] K. Ziegler, Angew. Chem. 61, 168 (1949); H. D. Beckhaus, Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 878 (1977); zit. Lit.
- [4] W. P. Neumann, B. Schroeder, M. Ziebarth, Justus Liebig's Ann. Chem. 1975, 2279; zit. Lit.
- [5] Übersicht: W. P. Neumann: The Organic Chemistry of Tin. Wiley, London 1970, S. 9.
- [6] H. U. Buschhaus, M. Lehnig, W. P. Neumann, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 129.
- [7] D. H. Lorenz, P. Shapiro, A. Stern, E. I. Becker, J. Org. Chem. 28, 2332 (1963).

Bombykal, eine zweite Pheromonkomponente des Seidenspinners *Bombyx mori* L.

Von Gerhard Kasang, Karl Ernst Kaifling, Otto Vostrowsky und Hans Jürgen Bestmann^[*]

Professor Adolf Butenandt zum 75. Geburtstag gewidmet

Butenandt et al. berichteten 1959 über die Isolierung und Strukturaufklärung des ersten Insektenlockstoffes^[1]. Es handelte sich um (E)-10,(Z)-12-Hexadecadien-1-ol (Bombykol), das von den Hinterleibsdrüsen (sacculi laterales) der weiblichen Tiere des Seidenspinners *Bombyx mori* L. an die Luft abgegeben wird und nur auf die männlichen Artgenossen anlockend wirkt. Seither war man der Meinung, daß Bombykol das einzige Pheromon im chemischen Kommunikationssystem zwischen den Geschlechtern von *Bombyx mori* sei^[2].

Elektrophysiologische Einzelzellaufbauten an den Riechhaaren der männlichen Tiere ergaben jedoch, daß von den beiden morphologisch verschiedenen Rezeptorzellen^[3] nur eine auf Bombykol anspricht, während der Weibchenduft beide Zellen erregt^[4]. Dies deutete auf die Existenz einer weiteren Pheromonkomponente hin. Es zeigte sich dann, daß die durch Bombykol nicht erregbare Zellart auf kürzlich von uns synthetisiertes (E)-10,(Z)-12-Hexadecadien-1-al (Bombykal)^[5] antwortet^[4]. Dies regte die Suche nach dem Vorkommen von Bombykal in den Drüsen der weiblichen Tiere von *Bombyx mori* an^[6]. Es ist uns nun gelungen, im Extrakt der Hinterleibs-

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. O. Vostrowsky
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Dr. G. Kasang, Dr. K. E. Kaifling
Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie
D-8131 Seewiesen über Starnberg

[*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dipl.-Chem. H. U. Buschhaus
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50

drüsen weiblicher Seidenspinner, die in Taiwan und Italien gezüchtet wurden, Bombykal nachzuweisen.

Die Hinterleibsspitzen von 460 frisch geschlüpften Weibchen wurden abgetrennt und mit Benzol extrahiert. Der konzentrierte Extrakt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel gereinigt und getrennt. Die Zonen, die Bombykal und Bombykol entsprachen ($R_f=0.53$ und 0.29 , Hexan/Ethylmethylketon = $80:20$), wurden abgeschabt^[7], mit Chloroform/Ethanol ($99:1$) eluiert, eingedampft, in $30\mu\text{l}$ Heptan gelöst und gaschromatographiert (Stahlsäule, 4 m Länge, $1/8''$ innerer Durchmesser, 3% SE-30 auf Chromosorb W-AW-DMCS-80/100 mesh, 200°C , isotherm). Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Gehalt von Bombykal und Bombykol [8] im Extrakt von 460 Hinterleibsspitzen weiblicher Seidenspinner [9].

Verbindung	Retentionszeit [min]	Gesamtmenge [μg]	Gehalt pro Drüse [ng]	Anteil [%]
Bombykal	5.6	7	15.2	7.2
Bombykol	6.8	90	195.7	92.8

Die Retentionszeiten des natürlichen Bombykals und Bombykols waren identisch mit denen der synthetischen Verbindungen^[5]. Die GC-Analysen der beiden DC-Fractionen wurden an einer 50 m -Glasdünnfilmkapillare (0.32 mm innerer Durchmesser, OV 101) mit Massenspektrometer-Kopplung^[10] wiederholt (70 eV , EI-Spektrum, 2.5 s/Scan). Wiederum waren die Retentionszeiten von natürlichem und synthetischem Bombykal und Bombykol identisch (Cochromatographie) und betrugen 19.90 bzw. 22.30 min (splitlos, $5\text{ min } 25^\circ\text{C}$, 80 bis 220°C , $8^\circ/\text{min}$). Das Massenspektrum der Fraktion mit $t_R=19.90\text{ min}$ war identisch mit dem Spektrum des synthetischen Bombykals [$m/e=236$ (M^+ , 6%), 235 (M^+-H , 2%), 192 ($\text{M}^+-\text{CH}_3\text{CHO}$, 0.9%), 67 (100%) und 44 (CH_3CHO^+ , 30%)].

Da Bombykal in den Hinterleibsdrüsen der Weibchen von *Bombyx mori* vorkommt und die Antennen der Männchen spezifische und hochempfindliche Rezeptorzellen für diese Ver-

bindung besitzen, ist Bombykal eine zweite Pheromonkomponente des Seidenspinners. Damit ist gezeigt, daß auch *Bombyx mori*, das klassische „Haustier“ der Pheromonforschung^[1, 11], für die zwischengeschlechtliche Informationsübertragung wie andere Lepidopteren-Arten^[12] ein Mehrkomponentensystem benutzt. Für Wirkungsweise und Artspezifität eines solchen Pheromonkomplexes ist das Mengenverhältnis seiner Komponenten ausschlaggebend^[13].

Eingegangen am 11. Oktober,
in geänderter Fassung am 30. November 1977 [Z 879]

- [1] A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm, E. Hecker, Z. Naturforsch. B 14, 283 (1959).
- [2] Vgl. hierzu jedoch F. Anders, E. Bayer, Biol. Zentralbl. 78, 584 (1959).
- [3] R. A. Steinbrecht, Z. Zellforsch. 139, 533 (1973).
- [4] K. E. Kaßling, H. J. Bestmann, G. Kasang, O. Vostrowsky, Nature, im Druck.
- [5] H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, H. Paulus, W. Billmann, W. Stransky, Tetrahedron Lett. 1977, 121.
- [6] Bombykal wurde auch als wahrscheinliches Zwischenprodukt der enzymatischen Inaktivierung von Bombykol auf der Männchenantenne von *Bombyx mori*, gefunden: G. Kasang, Int. Congr. Biochem., Hamburg, 25.–31. Juli 1976.
- [7] G. Kasang, G. Göldner, N. Weiss, J. Chromatogr. 59, 393 (1971).
- [8] Zum elektrophysiologisch bestimmten Gehalt von Bombykol in den Duftdrüsen vgl. R. A. Steinbrecht, Verh. Physiol. 48, 341 (1964).
- [9] Wir können aufgrund der Extraktion und Vorreinigung einen Verlust von ungefähr 50% des Bombykals sowie das Vorkommen sehr geringer Mengen anderer Stereoisomere des Aldehyds in den Duftdrüsen nicht ausschließen.
- [10] Finnigan 3200E Quadrupol-Massenspektrometer mit Datensystem Finnigan 6000.
- [11] D. Schneider, J. Insect Physiol. 8, 15 (1962).
- [12] M. Silverstein in M. Beroza: Pest Management with Insect Sex Attractants, ACS Symp. Ser. No. 23. American Chemical Society, Washington 1970.
- [13] H. J. Bestmann, Vortragstagung Dtsch. Ges. Fettwissenschaft, Würzburg, 20.–23. September 1977. – Vgl. hierzu die Ergebnisse von Feldversuchen mit Gemischen von (Z)- und (E)-Alkenolacetaten sowie Alkenolen und Alkenalen: J. A. Klun, O. L. Chapman, K. C. Mattes, P. W. Wojtkowski, M. Beroza, P. E. Sonnet, Science 181, 661 (1973); A. K. Minks, S. Voerman, Entomol. Exp. Appl. 16, 541 (1973); C. R. Gentry, M. Beroza, J. L. Blythe, B. A. Bierl, J. Econ. Entomol. 67, 607 (1974); C. J. Sanders, Environ. Entomol. 5, 868 (1976).

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Einen Mechanismus für den Transport und die Reduktion von Nitrat schlagen R. G. Butz und W. A. Jackson vor. Ein tetraedrisches Aggregat von vier Nitrat-Reduktase-Molekülen ist so in der Membran verankert, daß ein Monomer nach außen, die drei anderen zum Cytoplasma hin gerichtet sind. Dadurch werden Transport und Reduktion eines Nitrat-Ions vom

Transport zweier weiterer Nitrat-Ionen begleitet. Die Nitrat-Reduktase ist eng an eine nitrat-aktivierbare ATPase gekoppelt. ADP kann daher, über eine Anlagerung an die Adenylat-Bindungsstelle der ATPase, die Nitrat-Reduktion hemmen. Ein analoges, aus Nitrat-Reduktase-Dimeren mit assoziierter ATPase bestehendes System wird für Nitrat-Transport und -Reduktion in manchen Algen und in Chloroplasten vorgeschlagen [A Mechanism for Nitrate Transport and Reduction. Phytochemistry 16, 409–417 (1977); 119 Zitate]

[Rd 978]

Die hormonabhängige Lipase des Fettgewebes ist das Thema eines Aufsatzes von D. Steinberg und J. C. Khoo. Dieses Enzym unterscheidet sich, wie neuere Untersuchungen zeigen, funktionell und immunchemisch von der Lipoprotein-Lipase, die die Aufnahme von Triglyceriden des Plasmas besorgt. Letzteres Enzym wird außerdem nicht von der cyclo-AMP-abhängigen Proteinkinase beeinflusst, die dagegen die Hydrolasen aus Fettgewebe aktiviert, die Tri-, Di- und Monoglyceride sowie Chole-