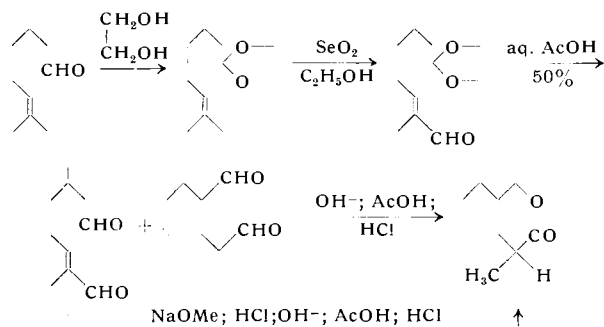


## Eine Synthese des D- und L-Iso-Iridomyrmecins<sup>1)</sup>

Von Dr. K. J. CLARK, Dr. G. I. FRAY, Dr. R. H. JAEGER  
und Prof. SIR ROBERT ROBINSON

Research Laboratory, Shell Chemical Company Limited, Egham/  
Surrey (England)

Ausgehend von D-, beziehungsweise L-Citronellal wurde D- und L-Isoiridomyrmecin nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt:



Das von L-Citronellal erhaltene Lacton, Fp 57,5–58 °C,  $[\alpha]_D^{25} -56^\circ$ , war mit dem von der Ameisenspezies *Iridomyrmex nitidus* isolierten Lacton Isoiridomyrmecin (Iridolacton)<sup>2)</sup> vollkommen identisch (Mischschmelzpunkt, Infrarot-Spektrum).

Eingegangen am 24. Oktober 1958 [Z 685]

<sup>1)</sup> U.K.-Patentanm. No. 18, 220/57. — <sup>2)</sup> G. W. K. Cavill, D. L. Ford u. H. D. Locksley, Chem. and Ind., 1956, 465; Austr. J. Chem. 9, 288 [1956]; G. W. K. Cavill u. H. D. Locksley, ebenda 10, 352 [1956].

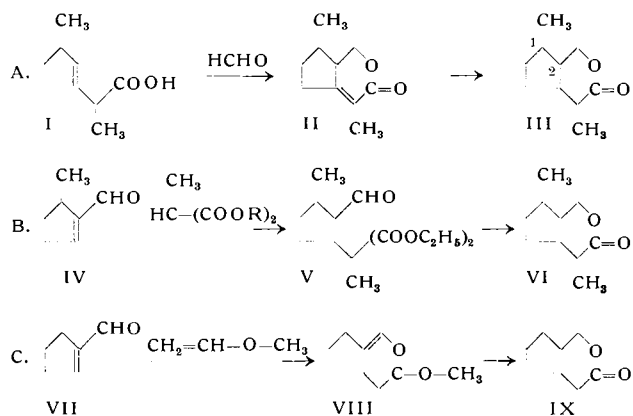
## Synthese des D,L-Iridomyrmecins und verwandter Lactone

Von Doz. Dr. F. KORTE, Dipl.-Chem. J. FALBE  
und Dipl.-Chem. A. ZSCHOCKE

Chemisches Institut der Universität Bonn

Kürzlich isolierte M. Pavan<sup>1)</sup> aus der Ameise *Iridomyrmex humilis* den „Kampfstoff“ Iridomyrmecin. Dieser ist insektizid und zeigt Wirksamkeit gegenüber Typhus-, Paratyphus-, Cholera- und Tuberkel-Erregern. Fusco, Trave und Vercellone<sup>2)</sup> schlugen dafür die Struktur III vor.

Bicyclische Lactone dieses Typs wurden auf den folgenden drei Wegen synthetisiert:



Nach A entstehen durch Prins-Reaktion bicyclische 5-, 6- und 7-gliedrige  $\delta$ -Lactone. Das aus (I) erhaltene D,L-Iridomyrmecin entspricht in Mischschmelzpunkt, IR-Spektrum sowie den chemischen und biologischen Eigenschaften dem optisch aktiven Iridomyrmecin (Substituenten an C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> trans). Die durch Michael-Addition (B) synthetisierte Verbindung unterscheidet sich vom Iridomyrmecin (wahrscheinlich Substituenten an C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> cis). Durch Anwendung der Dien-Synthese (C) wurde das Grundskelett IX erhalten.

Eingegangen am 24. Oktober 1958 [Z 684]

<sup>1)</sup> M. Pavan, Ricerca sci. 19, 1011 [1949], 20, 1853 [1950], 26, 177 [1956]; Chim. e Ind. [Milano] 37, 625, 714 [1955]; vgl. auch diese Ztschr. 70, 115 [1958]. — <sup>2)</sup> R. Fusco, R. Trave u. A. Vercellone, Chim. e Ind. [Milano] 37, 251, 958 [1955].

## Untersuchungen am Selenstickstoff

Von Doz. Dr. J. JANDER und cand. chem. V. DOETSCH  
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.  
Anorganische Abteilung

Schneller und einfacher als nach dem Verfahren von W. Strecker und H. E. Schwarzkopf<sup>1)</sup> und mit gleicher Ausbeute (25 %) erhält man Selenstickstoff, wenn man SeO<sub>2</sub> mit flüssigem Ammoniak im Stahlautoklaven bei 70–80 °C direkt der Ammonolyse unterwirft. Nicht umgesetztes SeO<sub>2</sub> kann erneut verwendet werden. — Auch die entspr. Ammonolyse von SeCl<sub>4</sub> und SeBr<sub>4</sub> führt zu reinem Selenstickstoff (Ausb. 60 bzw. 75 %).

Trockener Selenstickstoff, Dichte 4,2, neigt, gelegentlich sogar spontan, zu heftigen Explosionen. Er ist in Wasser und flüssigem Ammoniak sowie in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (darunter auch Eisessig<sup>2)</sup>) völlig unlöslich.

Hinweise auf Struktur und Molekülgröße des Selenstickstoffs liefern Farbbetrachtungen, Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer sowie IR-Aufnahmen zwischen 5 und 37  $\mu$ . Die rote Farbe des Selenstickstoffs sowie die Farbaufhellung nach gelborange beim Abkühlen mit flüssiger Luft und die Farbvertiefung nach dunkelrot beim Erwärmen ähneln weitgehend den Farben bzw. Farbveränderungen des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> bei entspr. Behandlung<sup>3)</sup>, nicht jedoch denen des S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> oder des (SN)<sub>x</sub><sup>4)</sup>. Die Röntgenaufnahme ähnelt ebenfalls stark derjenigen des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, nicht dagegen denen von S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und (SN)<sub>x</sub><sup>4)</sup>. Das IR-Spektrum schließlich [in Wellenzahlen: 277 (st), 288 (m), 302 (st), 434 (st), 459 (sw), 528 (s. sw), 575 (s. st), 625 (m), 770 (sw)] zeigt durch die Lage seiner Banden das Fehlen von Doppelbindungen und 1/2-fachen Bindungen zwischen Selen und Stickstoff an. Die Zahl der Banden schließt überdies die monomere Form und die dimeren Formen aus. Man wird daher zu der Annahme ketten- bzw. ringförmiger oder netzförmig verzweigter Selenstickstoff-Molekeln mit weitestgehendem Valenzausgleich geführt. Ein Ring aus vier Molekeln wie beim Schwefelstickstoff<sup>5)</sup> ist mit diesem Ergebnis vereinbar.

Wir danken Prof. Dr. J. Goubeau und Prof. Dr. R. Mecke für die Genehmigung zur Anfertigung von IR-Aufnahmen in ihren Instituten sowie den Dozenten Dr. W. Lüttke und Dr. H. Siebert für die Diskussion dieser Aufnahmen.

Eingegangen am 27. Oktober 1958 [Z 687]

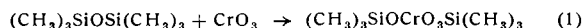
<sup>1)</sup> W. Strecker u. H. E. Schwarzkopf, Z. anorg. allg. Chem. 221, 193 [1935]. — <sup>2)</sup> Vgl. H. B. v. Valkenburgh u. J. C. Bailar, J. Amer. chem. Soc. 47, 2136 [1925]. — <sup>3)</sup> E. R. Lippincott u. M. C. Tobin, J. chem. Physics 21, 1559 [1953], Fußnote. — <sup>4)</sup> M. Goehring u. D. Voigt, Z. anorg. allg. Chem. 285, 181 [1956]. — <sup>5)</sup> M. Goehring: Ergebnisse u. Probleme der Chemie der Schwefelstickstoff-Verbb., Akademie-Verlag, Berlin 1957, S. 5, Formeln VIII u. IX.

## Chromsäureester von Methyl-silanolen

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT  
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Analog zu den von einer nachfolgenden Umlagerung zu Estern begleiteten Additionen von Schwefeltrioxyd an  $\text{Si-Cl}^1$ ,  $\text{Si-O-R}^2$ ,<sup>3)</sup> und  $\text{Si-NR}_2^4$ ) haben wir Chromtrioxyd mit Hexamethyldisiloxan umgesetzt. CrO<sub>3</sub> löst sich in am Rückfluß auf 100 °C erhitztem trockenen (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O ziemlich rasch mit orangefarbener Farbe. Gleichzeitig trübt sich die Lösung infolge von Oxydationsreaktionen. Bei vorsichtigem Arbeiten kann nach dem Abziehen von überschüssigem Siloxan im Vakuum das nach:



entstandene Trimethyl-silylchromat (I) überdestilliert werden. I stellt ein orangefarbenes Öl vom Kp.  $\sim 75^\circ\text{C}$  dar. Es ist in organischen Lösungsmitteln wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gut löslich. Von Wasser wird es augenblicklich hydrolysiert unter Bildung von Chromsäure und Trimethylsilanol. Vor der Darstellung größerer Mengen I wird gewarnt, da örtliche Überhitzung bei der Destillation zu äußerst heftigen Explosionen führen kann.

Chromtrioxyd löst sich bei etwa 150 °C auch in Dimethylpolysiloxan mit gelber Farbe. Dabei gebildetes Dimethyl-silylchromat ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCrO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> konnte wegen der Schwerflüchtigkeit des Silicons nicht von diesem getrennt werden.

Lösungen von I in Hexamethyl-disiloxan eignen sich gut als neutrale Oxydationsmittel für organische Verbindungen (Toluol  $\rightarrow$  Benzylalkohol, der als Benzylchromat gefaßt werden kann).

Eingegangen am 5. November 1958 [Z 693]

<sup>1)</sup> M. Schmidt u. H. Schmidbaur, diese Ztschr. 70, 657 [1958]. — <sup>2)</sup> L. H. Sommer u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 68, 156 [1946]. — <sup>3)</sup> M. Schmidt u. H. Schmidbaur, diese Ztschr. 70, 469 [1958]. — <sup>4)</sup> M. Schmidt u. H. Schmidbaur, ebenda 70, 657 [1958].