

- [8] Bei mittleren und hohen D-Konzentrationen ist dieser Überlagerungseffekt wesentlich stärker, die Feinstruktur verschwindet und die Verschiebung der Maxima der Iw,II-Emissionsbanden nimmt mit der Donorkonzentration zu.
- [9] In Fällen, wo $E_D^+ \cdot A^- \leq E_D^+ \cdot A^-$ ist, konnte keine X-Bildung festgestellt werden (z. B. bei A = (1), D = Tetramethyl-*p*-phenylenediamin).
- [10] In extenso; auch im Hinblick auf Komplexe mit A = (2) oder (3), s. in G. Briegleb u. D. Wolf, noch unveröffentlicht.

- [3] E. Stahl u. H. Kaldeney, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 323, 182 (1961).
- [4] Spr. Salom. 6, 6 8.
- [5] H. Markl in: Grzimeks Tierleben, Enzyklopädie des Tierreiches. Kindler Verlag, Zürich 1969, Bd. II, S. 503.
- [6] W. Sexton: Chemische Konstitution und biologische Wirkung. Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 364.
- [7] Vgl. [6], S. 379.

Pflanzliche Bioregulatoren als Inhaltsstoffe der Metathorakaldrüsen der Knotenameisen (*Myrmicinae*)^(**)

Von Hermann Schildknecht und Knut Koob^[*]

Atta sexdens, die Blattschneiderameise, ist evolutionistisch gesehen eine hochentwickelte Form staatenbildender Ameisen. Ihr Verhalten ist gut untersucht — ihre Drüsenschemie nur zum Teil^[11], obwohl man beides kaum trennen kann. Waren wir schon überrascht, in den Metathorakaldrüsen Phenyllessigsäure zu finden^[21], so noch mehr durch ein neues Analysenergebnis der in Wasser schwer löslichen Inhaltsstoffe dieser Drüsen.

Dünnschichtchromatographisch konnte das Reinskret von 60 Drüsen auf Kieselgel GF (Merck) in Petroläther — Äther — Eisessig (67 : 30 : 3) in zwei fluoreszenzlöschende Zonen aufgetrennt werden, wobei es sich bei der frontnahen ($R_F = 0.5$) um die Phenyllessigsäure und bei der anderen ($R_F = 0.3$) um eine noch unbekannte Substanz handelte. Da sich diese aber rasch unter Verfärbung von rosa nach braun zersetzt, isolierten wir sie aus dem Metathorakaldrüsenextrakt von 40 g Ameisen mit einer Sephadexsäule (LH-20). Nach dem UV-Spektrum und der Reaktion mit dem van-Urk-Reagens^[33] mußte die unbekannte Drüsensubstanz ein Indolderivat sein. Eine Carboxylgruppe wurde aufgrund der Polarität vermutet; wegen der Zersetzung der Säure wurde der Methylester gereinigt und identifiziert.

Von mehreren Vergleichssubstanzen zeigte nur die 3-Indolyllessigsäure die gleichen R_F -Werte, die gleiche Farbreaktion und die gleiche UV-Absorption wie die gelchromatographisch isolierte unbekannte Komponente. Auch im veresterten Sekret konnten wir die über die Sephadexsäule erhaltene entsprechende Fraktion massenspektrometrisch als 3-Indolyllessigsäure-methylester identifizieren. Die quantitative UV-Spektrometrie ergab pro Drüse 10^{-7} bis $5 \cdot 10^{-7}$ g oder $5.7 \cdot 10^{-10}$ bis $2.8 \cdot 10^{-9}$ mol 3-Indolyllessigsäure; das entspricht einer 1- bis 6-proz. Lösung in den Drüsen.

3-Indolyllessigsäure haben wir außerdem bei der roten Knotenameise *Myrmica laevinodus* nachgewiesen. Dieser Befund ist hochinteressant, weil sich die Knotenameisen ihre Winternahrung sammeln^[4] wie einst die primitiven Menschen. Die Blattschneiderameisen gehen noch einen Schritt weiter: Sie kultivieren Pilze^[5]. Die „Sammel“ und die „Züchter“ haben also sehr wahrscheinlich viel früher als der Mensch Wuchsstoffe zum Züchten und Lagern ihrer Nahrung verwendet. Das Heteroauxin (3-Indolyllessigsäure) beeinflußt nämlich nicht nur das Wachstum, sondern es hemmt auch das Keimen von Samen^[6]. Ob dabei die Phenyllessigsäure und die 3-Indolyllessigsäure synergistisch wirken^[7], wollen wir noch klären.

Eingegangen am 15. Januar 1970 [Z 140]

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Gößwald, Würzburg, für die Überlassung von Blattschneiderameisen.

[1] A. Butenandt, B. Linzen u. M. Lindauer, Arch. Anat. microsc. Morph. exp., 48, 13 (1959).

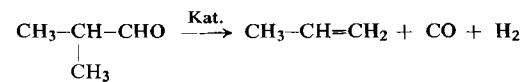
[2] U. Maschwitz, K. Koob u. H. Schildknecht, Insect Physiol. 1970, im Druck.

Katalytische Aldehyd-Spaltung zu Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff

Von Jürgen Falbe, Hans Tummes und Heinz-Dieter Hahn^[*]

Bei der Olefin-Hydroformylierung (Oxosynthese) nach Roelen^[1] werden in den meisten Fällen Aldehyd-Isomeren-gemische gebildet. Versuche zur Verbesserung der Selektivität zugunsten geradkettiger Produkte hatten bisher nur begrenzten Erfolg. So entsteht bei der heute technisch ($>10^6$ t/a!) durchgeführten Hydroformylierung von Propen zu Butyraldehyd bei der Mehrzahl der Verfahren neben vier Teilen Butyraldehyd mindestens ein Teil Isobutyraldehyd^[2]. Die große Menge Isobutyraldehyd findet nur in geringem Maße chemische Verwendung; der überwiegende Teil muß zur Zeit verbrannt werden.

Unsere Versuche, diesen unbefriedigenden Zustand zu ändern, führten zu einer selektiven Spaltung des Isobutyraldehyds bei 250—350 °C an Platinmetalle enthaltenden Festbett-katalysatoren in der Gasphase mit Umsätzen von 80 bis 100%^[3] in die Reaktanden der Oxosynthese — Propen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff.



Nur wenig Propen wird dabei zu Propan hydriert.

In einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage zeigten die Katalysatoren eine technischen Ansprüchen genügende Aktivitätsdauer; sie lassen sich außerdem mehrmals regenerieren. Abscheidungen von Kohlenstoff oder anderen Zersetzungssprodukten auf dem Katalysator können im Reaktor mit Luft abgebrannt werden.

Durch Rückführung der genannten Spaltprodukte in die Oxosynthese ist es also möglich, Propen nahezu ausschließlich in den erwünschten Butyraldehyd überzuführen.

Die Spaltreaktion gelingt auch mit anderen Aldehyden (vgl. Tabelle). Benzaldehyd ergibt das Decarbonylierungsprodukt Benzol.

Anwendungsbeispiele (T = 280—300 °C; Verweilzeit [a] 3—4 s).

| Aldehyd | Umsatz (%) | Ausbeute in mol/100 mol umgesetzten Aldehyd (Selektivität) | | |
|-----------------|---------------|--|-----|----------------|
| | | Olefin | CO | H ₂ |
| Isobutyraldehyd | 82 | 93 (Propen) | 100 | 84 |
| Butyraldehyd | 76 | 87 (Propen) | 100 | 83 |
| 3-Methylbutanal | 97 | 83 (Isobuten) | 97 | 81 |
| 2-Äthylhexanal | 85 | 89 [b] (Hepten) | 98 | 82 |
| Benzaldehyd | 67 | 100 (Benzol) | 100 | — |

[a] Bezogen auf Aldehyd. [b] Gemisch stellungs- und konfigurationsisomerer Heptene.

Eingegangen am 13. Januar 1970 [Z 141]

[*] Dr. J. Falbe, Dr. H. Tummes und Dr. H.-D. Hahn
Ruhrchemie AG
42 Oberhausen-Holten, Postfach 35

[1] O. Roelen, DBP 849 548 (1938), Ruhrchemie AG; Chem. Zbl. 1953, 927; US-Pat. 2 327 060 (1943); Chem. Abstr. 38, 550 (1944).

[2] J. Falbe: Synthesen mit Kohlenmonoxid. Springer, Berlin 1967.

[3] J. Falbe, H. Tummes u. H. D. Hahn, Dt. Pat.-Anm. 1917244 P (1969).