

- [9] C. EABORN, «Organosilicon Compounds», Butterworths Scientific Publicat., London 1960.
- [10] A. M. COLEMAN & H. FREISER, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4127 (1961); J. V. SWISHER, *Dissert. Abstr.* **27**, 2496 (1961); A. H. KONSTANT, *ibid.* **23**, 72 (1962).
- [11] R. WEST & C. S. KRAIHANZEL, *Inorg. Chemistry* **1**, 967 (1962).
- [12] J. J. EISCH & J. T. TRAINOR, *J. org. Chemistry* **28**, 487 (1963); E. A. V. EBSWORTH & S. G. FRANKISS, *J. chem. Soc.* **1963**, 661; R. D. CAVELL, G. URRY & S. I. WEISSMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 822 (1963).
- [13] J. A. BEDFORD, J. R. BOLTON, A. CARRINGTON & R. H. PRINCE, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 53 (1963).
- [14] J. KNIZEK, M. HORAK & V. CHVALOVSKY, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **28**, 3079 (1963).
- [15] J. CHATT & A. A. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1954**, 4403.
- [16] R. A. BENKESER, C. E. DE BOER, R. E. ROBINSON & D. M. LAUVE, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 53 (1963).
- [17] D. N. HAGUE & R. H. PRINCE, *Proc. chem. Soc.* **1962**, 300.
- [18] H. OIKAWA, *J. chem. Soc. Japan* **84**, 453 (1963).
- [19] G. GIACOMELLO, *Gazz. chim. ital.* **68**, 422 (1938); V. S. GRIFFITHS & G. A. N. DERWISH, *J. mol. Spectroscopy* **3**, 165 (1959); D. P. CRAIG, *J. chem. Soc.* **1954**, 332.
- [20] O. BUCHMAN, M. GROSJEAN & J. NASIELSKI, *Helv.* **47**, 1695 (1964).
- [21] O. BUCHMAN, M. GROSJEAN & J. NASIELSKI, *Bull. Soc. chim. belges* **71**, 467 (1962).
- [22] L. PAULING, «The Nature of the Chemical Bond», Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. 1940, p. 64.
- [23] A. L. ALLRED & E. G. ROCHOW, *J. inorg. nuclear Chemistry* **5**, 269 (1958).
- [24] M. L. HUGGINS, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4123 (1953).
- [25] W. GORDY, *Discuss. Faraday Soc.* **19**, 14 (1955).
- [26] R. T. SANDERSON, *J. chem. Physics* **23**, 2467 (1955).
- [27] H. O. PRITCHARD & H. A. SKINNER, *Chem. Rev.* **55**, 745 (1955).
- [28] E. A. CHERNYSHEV & N. G. TOLSTIKOVA, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1967**, 455.
- [29] C. EABORN, R. V. BOTT & J. A. WATERS, *J. chem. Soc.* **1963**, 681.

225. Recherches expérimentales sur l'ozonation des fumarate, maléate et cinnamate d'éthyle, suivie par spectrographie d'absorption IR.

par E. Briner, S. Fliszár et G. P. Rossetti

(3 IX 64)

Introduction. Des recherches expérimentales faites sur l'ozonation de nombreuses oléfines ont montré qu'à côté des ozonides, il se produit aussi des aldéhydes, en proportions plus ou moins élevées, se manifestant déjà peu après le début de l'ozonation par leur bande carbonyle¹⁾.

L'ozonation d'une oléfine de structure symétrique par rapport à la double liaison donne, à côté d'un ozonide, un seul aldéhyde en raison de cette symétrie même; alors que celle d'une oléfine dissymétrique en donne deux. En voici plusieurs exemples:

¹⁾ Nous ne retiendrons ici que les données expérimentales obtenues au cours des années 1956–59 dans le Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Genève. Quant aux mécanismes de l'attaque, par l'ozone, de la liaison éthylénique des oléfines, nous y reviendrons plus bas en rappelant les vues du Prof. R. CRIEGEE.

Oléfine «symétrique»: production d'aldéhyde benzoïque dans l'ozonation du *trans*-stilbène [1]²⁾.

Oléfines «dissymétriques»: production des aldéhydes anisique et acétique dans l'ozonation de l'anéthole [2], des aldéhydes vératric et acétique dans celle de l'*o*-méthylisoeugénol [3], et des aldéhydes benzoïque et formique dans celle du styrène [4].

La question s'est alors posée de savoir si cette production d'aldéhydes à côté des ozonides³⁾ est générale. Des recherches antérieures [5], faites sur l'ozonation des esters oléfiniques mentionnés dans le titre, nous avaient conduits à penser que, dans ces cas, il ne se formait peut-être pas d'aldéhydes. Mais les constatations spectrographiques faites alors ne nous ont pas semblé suffisantes. En effet, dans l'ozonation des esters oléfiniques, les conditions de détection d'une bande carbonyle sont beaucoup moins favorables que dans le cas des oléfines ne possédant pas de groupe ester, où la région des bandes carbonyle est pauvre en bandes.

Dans le cas des oléfines à double liaison conjuguée avec un groupe C=O (fumarate, maléate et cinnamate d'éthyle), il y aura même possibilité d'apparition d'une nouvelle bande carbonyle à la suite de l'ozonation: la saturation par l'ozone de la double liaison éthylénique détermine un déplacement de la bande carbonyle de l'ester [5] [6], si bien que, dans les degrés intermédiaires d'ozonation⁴⁾, on sera en présence de deux bandes carbonyle, celle de la molécule ozonée et celle de la molécule non ozonée.

Nous avons repris dans le présent travail l'étude du problème, apportant à l'investigation expérimentale diverses améliorations d'ordre spectrographique et chimique.

Pour les déterminations spectrographiques, nous avons utilisé, parallèlement au spectrophotomètre PERKIN-ELMER, Mod. 21 (abréviation: Mod. 21), le modèle 521, pourvu de réseaux optiques remplaçant le prisme de NaCl et d'un dispositif permettant l'expansion des spectres dans les deux dimensions (abréviation: Mod. 521). La résolution et la sensibilité accrues du modèle 521 se traduisent par le fait que les épaulements observés avec le modèle 21 sur les bandes carbonyle des oléfines ozonées ont fait place à de petites bandes répondant assez exactement aux fréquences carbonyle des aldéhydes attendus.

Quant au glyoxylate d'éthyle prévu, nous en avons révélé la formation par la réaction colorée rouge qu'il donne à l'air en présence d'ammoniaque.

Ces constatations ont été faites sur les produits d'ozonation des trois esters oléfiniques étudiés; les trois esters oléfiniques donnent donc bien lieu aussi à la production d'aldéhydes lors de leur ozonation.

I. *Sur l'intervention de la scission des ozonides et de l'autoxydation des aldéhydes.* Comme il s'agit de vérifier la production éventuelle d'aldéhydes dans l'ozonation des oléfines, il importe de tenir compte, à côté de l'attaque de la liaison éthylénique par

²⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2049.

³⁾ Précisons que la formation d'une molécule d'aldéhyde implique la fixation de deux O, et celle d'une molécule d'ozonide la fixation de 3 O, par O₃ consommé.

⁴⁾ Nous appelons «degré d'ozonation» le nombre de millimoles d'ozone consommé pour 100 millimoles d'oléfine. Mais cette appellation n'est exacte que si tout l'ozone est consommé pour la formation d'ozonide. Autrement le degré d'ozonation n'a qu'une signification conventionnelle renseignant sur l'avancement de la réaction.

l'ozone, de deux autres processus: la scission spontanée des ozonides qui produit des aldéhydes, et l'autoxydation des aldéhydes qui les détruit.

La *scission* d'un ozonide en un aldéhyde et en un acide est un processus spontané, mais relativement lent (voir par ex. [7]). Dès lors, on doit s'assurer que les aldéhydes formés ont bien pour origine l'attaque par l'ozone de la liaison éthylénique et non la scission spontanée de l'ozonide. Nous verrons plus loin la méthode suivie pour démontrer qu'il en est bien ainsi.

L'*autoxydation* d'un aldéhyde donne lieu d'abord à la fixation d'une molécule d'oxygène sur l'aldéhyde, engendrant un peracide; celui-ci réagit ensuite sur une

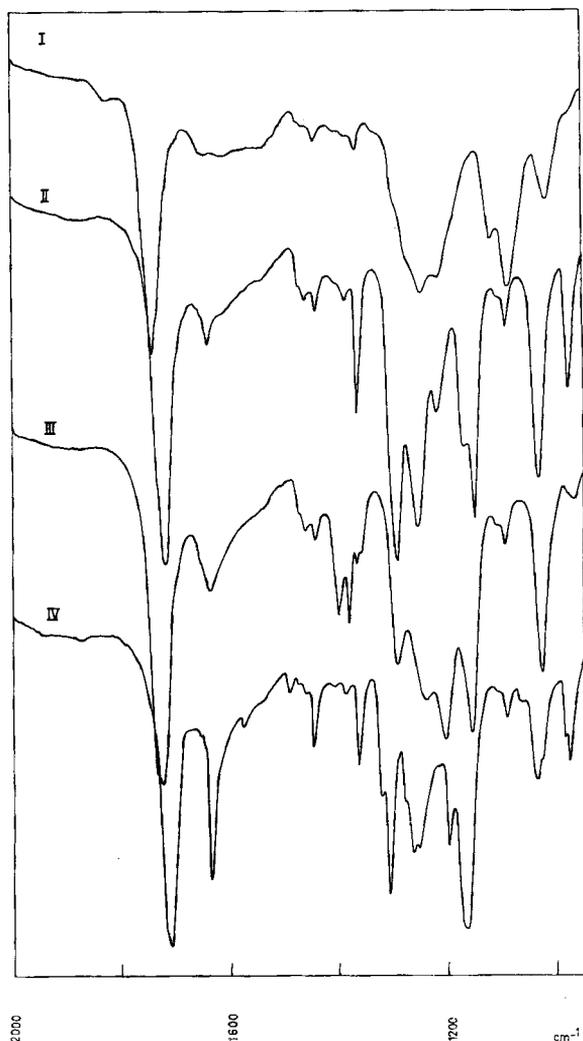


Fig. 1. Solutions 0,1M dans CCl_4 d'esters éthyliques: sp. I, de glyoxylate; sp. II, de malate; sp. III, de fumarate; sp. IV; de cinnamate

autre molécule d'aldéhyde avec la production de deux molécules de l'acide correspondant. L'apparition, sur les spectres, des bandes caractérisant un peracide constitue donc également une preuve de la formation d'aldéhyde.

Mais dans l'ozonation d'une oléfine dans les conditions habituelles, celle-ci est en présence du mélange O_2-O_3 . Or, l'ozone est un puissant catalyseur de l'autoxydation [8]. Dès lors, il y aura consommation des aldéhydes s'il s'en est produit.

Quant aux conditions favorisant l'autoxydation, elles sont réalisées lorsque la concentration de l'oléfine aura diminué au point que la forte affinité de l'ozone pour la liaison éthylénique cesse pratiquement de protéger les molécules d'aldéhyde contre l'autoxydation, c'est-à-dire à un degré d'ozonation suffisamment élevé.

II. *Exposé des résultats.* Dans le cas du fumarate et du maléate, oléfines «symétriques», l'attaque par l'ozone de la liaison éthylénique donne un seul aldéhyde, le glyoxylate d'éthyle; tandis que pour le cinnamate, oléfine «dissymétrique», cette attaque donne encore de l'aldéhyde benzoïque. Toutefois, à la suite des constatations faites lors de l'ozonation du cinnamate (voir plus loin), la production du glyoxylate est seule à prendre en considération.

En vue de l'identification du glyoxylate d'éthyle, nous en avons étudié le spectre d'absorption IR. en le comparant à ceux des trois oléfines mises en œuvre (voir fig. 1, spectres des solutions 0,1M dans CCl_4).

A. *Spectres d'absorption des solutions 0,1M des maléate, fumarate, cinnamate et glyoxylate d'éthyle.* Nous avons préparé le glyoxylate d'éthyle selon RIGBY [9].

Les bandes principales du glyoxylate sont: deux dans la région 1100 cm^{-1} , deux dans l'intervalle $1200-1250\text{ cm}^{-1}$ et la bande carbonyle vers 1750 cm^{-1} , de beaucoup la plus intense.

Les bandes dans la région de 1100 cm^{-1} - c'est la région de la bande de la liaison ozonique - ne pourraient se manifester nettement, englobées qu'elles seraient dans celle de l'ozonide, laquelle se développe fortement avec l'ozonation croissante.

Quant au groupe des deux bandes entre 1200 et 1250 cm^{-1} , la présence dans cette région d'assez fortes bandes dans les spectres des trois esters rend incertaine la détection d'une bande du glyoxylate.

Dans la région des bandes carbonyle, vers 1750 cm^{-1} , il y a la bande carbonyle de chacun des esters à côté de celle du glyoxylate; de plus, lors de l'ozonation des esters la bande carbonyle sera dédoublée. On ne peut donc envisager l'apparition dans cette région d'une bande du glyoxylate bien séparée des autres.

En revanche, en raison de la bande carbonyle assez forte du glyoxylate à 1750 cm^{-1} ($\epsilon = 370$), une production, même minime, de ce corps doit se manifester tout au moins sous forme d'un épaulement sur une des bandes carbonyle des esters.

Effectivement, nous avons déjà trouvé de tels épaulements dans de nombreux spectres de produits d'ozonation des trois esters oléfiniques en question. Ces épaulements répondent tous à des fréquences très voisines de 1750 cm^{-1} .

B. *Spectres des produits d'ozonation des maléate, fumarate et cinnamate d'éthyle.* Les mesures faites mettent en évidence la part tout à fait négligeable pouvant revenir dans les spectres aux aldéhydes issus de la scission des ozonides, de sorte que les aldéhydes qui se manifestent doivent provenir de l'attaque par l'ozone de la liaison éthylénique (voir plus loin sous ozonation du maléate, fig. 3).

Rappelons ici les vues de CRIGEE [10] sur le mécanisme de l'ozonation d'une oléfine, selon lesquelles il se forme, tout d'abord, un aldéhyde et un ion peroxydique bipolaire (Zwitterion); ce dernier s'additionne ensuite à l'aldéhyde pour former un ozonide monomère. En raison de la lenteur de la scission de l'ozonide, les molécules d'aldéhyde (ici le glyoxylate) produites par cette scission se manifesteront chronologiquement bien après celles issues de l'attaque de la liaison éthylénique.

1. *Spectres des solutions ozonées de maléate d'éthyle 0,1M dans CCl₄ (fig. 2).* Les spectres I et II se rapportent aux degrés d'ozonation (d. oz.) 86% et ont été pris avec le Mod. 21. I représente la bande carbonyle de l'ester ozoné, II la bande de l'ozonide. Les spectres III et IV, se rapportant respectivement aux d. oz. 25 et environ 100%, ont été enregistrés avec le Mod. 521.

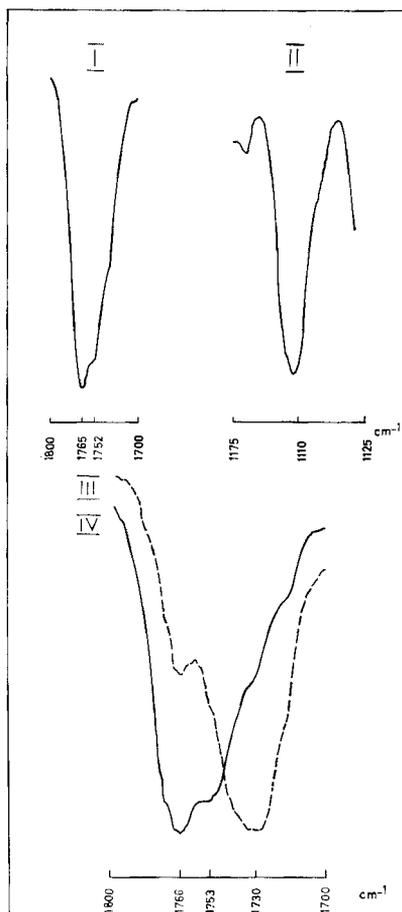


Fig. 2

Sur le spectre I, un épaulement se manifeste vers 1752 cm^{-1} sur la bande carbonyle de l'ozonide.

Le spectre II met en évidence les caractéristiques de la bande de l'ozonide qui se trouve vers 1100 cm^{-1} pour les trois esters ozonés. Relativement étroite et suffisamment forte même pour les d. oz. modérés, cette bande se prête bien aux mesures de la densité optique.

Le spectre III montre la double bande carbonyle: celle vers 1730 cm^{-1} est attribuable à l'ester non ozoné et celle à 1766 cm^{-1} à l'ester ozoné. Aucun épaulement ou petite bande ne se manifeste.

Le spectre IV, repondant au d. oz. d'environ 100%, présente une forte et large bande de l'ester ozoné (1766 cm^{-1}) et une petite bande nette vers 1753 cm^{-1} qui doit revenir au glyoxylate d'éthyle; elle correspond à l'épaulement signalé dans le spectre I.

Le fait que la part qui revient à l'aldéhyde issu de la scission de l'ozonide est tout à fait négligeable par rapport à celle provenant de l'attaque par l'ozone de la liaison éthylénique résulte des observations suivantes, faites sur une solution 0,1M de maléate d'éthyle ozonée au degré 86%.

Après un temps suffisamment long – après l'ozonation nous avons attendu 7 jours – la diminution de la densité optique de la bande de l'ozonide a été de 0,14, soit 18% de la densité optique du début (0,79); ce qui atteste la lenteur de la scission spontanée de l'ozonide.

D'autre part, le laps de temps écoulé depuis le début de l'ozonation jusqu'à la fin de la prise du spectre est largement compté à 1 heure. La diminution de la densité optique survenant en 1 heure est $0,14/168 = 0,0007$. Cette valeur, extrêmement faible, est d'un ordre de grandeur bien inférieur à celui des erreurs d'expérience que nous estimons à $\pm 0,02$.

2. *Spectres des solutions ozonées de fumarate d'éthyle 0,1M dans CCl_4 (fig. 3)*. Le spectre I, se rapportant au d. oz. 50% environ, a été pris avec le Mod. 21, tandis que II et III, se rapportant respectivement aux d. oz. 42 et 100% environ, ont été enregistrés avec le Mod. 521.

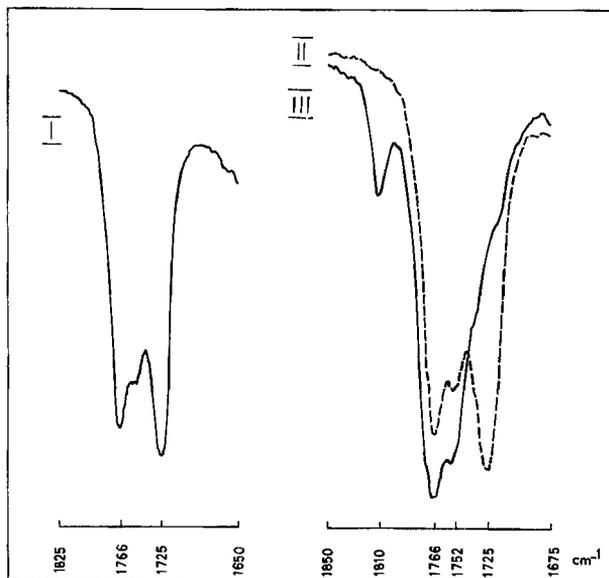


Fig. 3

Le spectre I accuse vers 1750 cm^{-1} un épaulement bien marqué sur la bande carbonyle de l'ester ozoné. Les spectres II et III présentent une petite bande vers 1752 cm^{-1} . Cet épaulement et cette petite bande révèlent ici encore la production d'un aldéhyde à côté d'un ozonide. Par ailleurs on voit, dans le spectre se rapportant au d. oz. 42%, la bande carbonyle de l'ester ozoné vers 1766 cm^{-1} à côté de celle de l'ester non ozoné vers 1725 cm^{-1} .

La comparaison avec les spectres de solutions ozonées du maléate montre que la formation de l'aldéhyde se manifeste à un d. oz. bien plus faible que dans le cas du maléate.

Sur le spectre III apparaît vers 1810 cm^{-1} une bande assez faible, mais très bien marquée. Nous l'attribuons à l'intervention de l'autoxydation de l'aldéhyde formé (le glyoxylate d'éthyle).

En effet, lors de l'ozonation du glyoxylate, on observe également l'apparition d'une petite bande à 1810 cm^{-1} . Il s'agit bien d'un corps peroxydique, puisque le produit traité par une solution de KI libère de l'iode. Enfin, la forte acidité du produit atteste que le premier stade de l'autoxydation, la formation d'un peracide, a été atteint.

3. *Spectres des solutions ozonées de cinnamate d'éthyle 0,1M dans CCl_4 (fig. 4)*. Le spectre I (Mod. 21) se rapporte au cinnamate ozoné à 35%. Les spectres II, III et IV, répondant au cinnamate ozoné respectivement à 35, 55 et 100% environ, ont été pris avec le Mod. 521.

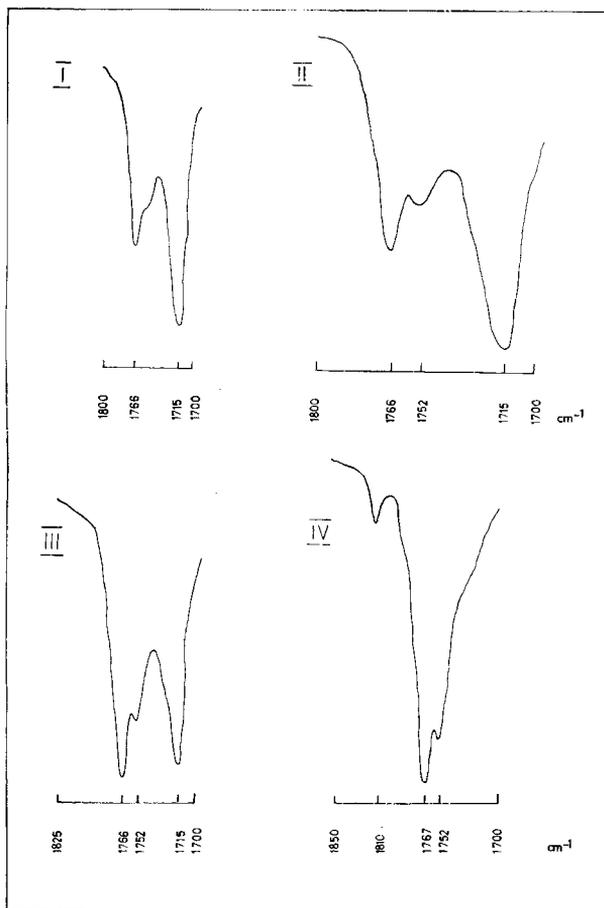


Fig. 4

Le spectre I présente un épaulement vers 1750 cm^{-1} (correspondant à la fréquence carbonyle du glyoxylate) sur la bande carbonyle à 1766 cm^{-1} de l'ester ozoné.

Dans les spectres II, III et IV, on observe vers 1752 cm^{-1} une petite bande attestant de façon mieux marquée la production de l'aldéhyde attendu. Ici cette production apparaît à un d. oz. de 35%, encore plus faible que dans le cas du fumarate.

Dans les spectres II et III, on a la double bande carbonyle, la bande à 1766 cm^{-1} de l'ester ozoné et celle à 1715 cm^{-1} de l'ester de départ.

La diminution après 7 jours de la bande de l'ozonide du cinnamate est plus petite qu'elle ne l'est dans le cas du fumarate. Rapportée à 1 heure, elle est de 0,00004, valeur de beaucoup inférieure à l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale.

La bande faible, mais très nette, à 1810 cm^{-1} met en évidence l'intervention de l'autoxydation du glyoxylate d'éthyle formé lors de l'ozonation à environ 100%.

Il peut être surprenant de constater que l'attaque par l'ozone de la liaison éthylénique du cinnamate ne produit pas d'aldéhyde benzoïque à côté du glyoxylate d'éthyle. Signalons cependant que dans l'ozonation d'autres oléfines « dissymétriques » [2], [3] et [4], les concentrations obtenues pour les deux aldéhydes peuvent être notablement différentes. Dans le cas présent, le glyoxylate d'éthyle semble donc se trouver en proportion fortement prépondérante.

C. *Scission spontanée des ozonides en aldéhyde plus acide.* Pour les maléate et fumarate d'éthyle (oléfines «symétriques»), il y a une seule possibilité: formation de glyoxylate d'éthyle et d'oxalate acide d'éthyle. Par contre, pour le cinnamate d'éthyle (oléfine «dissymétrique»), il y a deux possibilités: formation soit d'aldéhyde benzoïque et d'oxalate acide d'éthyle, soit de glyoxylate d'éthyle et d'acide benzoïque.

Or, c'est cette deuxième possibilité qui s'est réalisée. En effet, 8 mois après une ozonation du cinnamate d'éthyle, nous avons constaté, sur une prise de la solution conservée en tube scellé, deux bandes d'absorption bien marquées à 1692 et 1285 cm^{-1} , caractéristiques de l'acide benzoïque.

La scission spontanée des maléate et fumarate d'éthyle conduit à la formation progressive d'oxalate acide d'éthyle. Ce composé se transforme peu à peu en oxalate diéthylique, restant dans la solution de CCl_4 , et en acide oxalique, comme nous le montrerons dans un prochain mémoire.

D. *Mise en évidence du glyoxylate d'éthyle par une réaction colorée.* En présence d'ammoniaque et d'air, le glyoxylate d'éthyle donne une coloration rouge intense [11].

Cette coloration apparaît déjà pour les solutions 0,1M de cinnamate ozoné à 35% et de fumarate ozoné à 50%, tandis que pour les solutions 0,1M de maléate cette réaction est positive seulement à partir du degré d'ozonation de 85% environ. Ceci explique le faible épaulement obtenu vers 1750 cm^{-1} lors de l'ozonation du maléate et le fait que l'ozonation à un degré élevé ne produit pas une bande à 1810 cm^{-1} .

Nous remercions M. le Professeur B. P. Susz, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Genève, des grandes facilités qu'il nous a accordées dans nos recherches expérimentales. Nous sommes reconnaissants aussi à M. CH. HERSCHMANN, ancien Chef de Travaux de Chimie technique de l'Université de Genève, de son aide précieuse.

RÉSUMÉ

L'ozonation des fumarate, maléate et cinnamate d'éthyle a été étudiée en tenant compte des trois processus intervenant de façon plus ou moins marquée: 1) l'attaque par l'ozone de la liaison éthylénique, conduisant à la formation d'aldéhyde; 2) la scission spontanée des ozonides, aboutissant à la production d'aldéhyde et d'acide; 3) l'autoxydation des aldéhydes formés lors de l'attaque par l'ozone.

La formation d'un aldéhyde, le glyoxylate d'éthyle, a été mise en évidence dans les trois cas par des observations spectrographiques (épaulement, voire bande, vers 1750 cm^{-1} correspondant à la fréquence carbonyle du glyoxylate d'éthyle) ainsi que par une réaction colorée.

Il est démontré que les quantités d'aldéhyde formé par scission spontanée des ozonides durant le temps des expériences est négligeable; la formation de glyoxylate est donc alors à attribuer à l'attaque, par l'ozone, de la liaison éthylénique.

L'autoxydation du glyoxylate d'éthyle est responsable de la bande apparue vers 1810 cm^{-1} lors des ozonations suffisamment poussées du fumarate et du cinnamate. Cette bande correspond à la fréquence carbonyle d'un perglyoxylate. L'absence de cette bande, dans le cas de l'ozonation du maléate, atteste une production beaucoup plus faible de glyoxylate.

Les proportions d'aldéhyde formé dans l'ozonation de ces trois esters sont beaucoup plus faibles que dans l'ozonation des oléfines sans fonction ester, où souvent les proportions d'aldéhydes formés sont de l'ordre de grandeur de celles des ozonides.

Laboratoire de Chimie Physique,
Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. BRINER & E. DALLWIGK, *Helv.* **39**, 1446 (1956); *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **243**, 630 (1956).
 [2] E. BRINER & M. RICCA, *Helv.* **41**, 2178 (1958).
 [3] E. BRINER & S. FLISZÁR, *Helv.* **42**, 2063 (1959).
 [4] E. BRINER, S. FLISZÁR & M. RICCA, *Helv.* **42**, 749 (1959).
 [5] E. DALLWIGK & E. BRINER, *Helv.* **41**, 1030 (1958).
 [6] S. M. GOODWIN, N. M. JOHNSON & B. WITKOP, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4273 (1953).
 [7] E. BRINER, *Helv.* **22**, 591 (1939); *Bull. Soc. chim. France* **1948**, 1; *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **246**, 1480 (1958).
 [8] E. BRINER, A. DEMOLIS & H. PAILLARD, *Helv.* **14**, 794 (1931).
 [9] W. RIGBY, *J. chem. Soc.* **1950**, 1907.
 [10] R. CRIEGEE, *Record chem. Progress* **78**, 111 (1957); P. S. BAILEY, *Chem. Rev.* **58**, 925 (1958); C. CRISTOL, Thèse, Montpellier, mars 1964.
 [11] W. TRAUBE, *Ber. deutsch chem. Ges.* **40**, 4942 (1907).

226. Fluoreszierende Stoffe aus Roten Waldameisen der Gattung *Formica* (*Ins. Hym.*)

2. Mitteilung

Isolierung einer Riboflavin-Formicapterin-Verbindung

von G. H. Schmidt¹⁾ und M. Viscontini²⁾

(2. IX. 64)

In unserer ersten Mitteilung [1]³⁾ über die fluoreszierenden Stoffe aus roten Waldameisen haben wir darauf hingewiesen, dass das Riboflavin, welches immer reichlich vorhanden war, teilweise in gebundener Form vorliegt. Die ausgesprochene Unbeständigkeit sowie die sehr geringe vorhandene Menge dieser Riboflavin-Verbindungen wirkten sich sehr erschwerend auf ihre Isolierung und Reindarstellung aus. In jüngster Zeit ist es uns jedoch gelungen, unter schonendster Aufarbeitung der äthanolischen Extrakte von Arbeiterinnen eine dieser Riboflavin-Verbindungen weitgehend rein darzustellen (ca. 60–80 μg), so dass wir in der Lage sind, das UV-Spektrum sowie einige Rf-Werte dieser Substanz mitzuteilen, die einer bisher unbekannteren Stoffgruppe angehört.

Zur Isolierung der Substanz gingen wir von 680 g *Formica rufa* L.-Arbeiterinnen aus. Nach Extraktion mit 50-proz. Äthanol und nochmaliger Behandlung des Extraktes mit reinem Wasser wurde die Verbindung mittels des bisher in unseren Laboratorien vielfach bewährten Verfahrens der Säulenchromatographie auf Cellulose isoliert. Die Unbeständigkeit der Substanz im basischen Bereich liess nur Reinigungs-

¹⁾ Institut für Angewandte Zoologie der Universität Würzburg.

²⁾ Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

³⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2052.