

2-[α -Benzosulfonyl-N-(*p*-chlorbenzoyl)-glycyl]-thiophen (3a**)**

Unter Rühren wurde zur Suspension von 1,64 g (10 mMol) Na-Benzolsulfonat in je 7 ml trockenem Tetrahydrofuran und Dimethylformamid die Lösung von 3,14 g (10 mMol) Chlorverbindung **2**³ in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran innerhalb 20 min zuge- tropft und darauf das Gemisch kurz zum Sieden er- hitzt. Die, nach Zugabe von 30 ml Petroläther (40–60 °C) abgesaugte Fällung, ergab durch Umkristalli- sieren aus Dioxan/Äther, unter Abfiltrieren des Na- triumchlorids, 3,12 g (74 %) Sulfon **3a**; Schmp. 192–195 °C.

$C_{19}H_{14}ClNO_4S_2$ (419,9) Ber. Cl 8,44 N 3,34 S 15,27, Gef. Cl 8,39 N 3,22 S 15,19. IR(KBr): 3345 cm^{-1} (NH), 1670 cm^{-1} (CO), 1653 cm^{-1} (CONH), 1329 cm^{-1} (SO₂ asym.), 1143 cm^{-1} (SO₂ sym.).

2-[α -Benzylmercapto-N-(*p*-chlorbenzoyl)-glycyl]-thiophen (5b**)**

Zur Suspension von 0,62 g (1,5 mMol) **3a** in 6 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde die Lösung äqui- valenter Mengen Benzylmercaptan und Triäthylamin in 6 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur mit gelegent- lichem Umschwenken, wobei eine homogene Lösung entstand, erfolgte Aufarbeitung: Abdunsten des Lö- sungsmittels im Vakuum, Aufnehmen des Rückstandes mit 15 ml Essigester, Extrahieren mit 1,5 mMol 0,1 N Natronlauge, nach Trocknen über Natriumsulfat Ab- destillieren des Essigesters im Vakuum. Der verblei- bende Rückstand kristallisierte nach Anreiben. Die Ausbeute des durch Vergleich mit authentischem Ma- terial nach l. c.⁴ identifizierten Produktes betrug 0,45 g (75 %).

2-[α -Imidazolyl-N-(*p*-chlorbenzoyl)-glycyl]-thiophen (4**)**

Die Suspension von 0,58 g (1,4 mMol) **3a** in 5 ml Methanol wurde mit der Lösung von 0,10 g (1,4 mMol) Imidazol und 0,14 g (1,4 mMol) Triäthylamin in 3 ml Tetrahydrofuran versetzt und analog vorstehender Vorschrift behandelt. Die Aufarbeitung ergab 0,32 g kristallinen Rückstand, der durch Vergleich mit au- thentischem Material³ als **4** identifiziert werden konn- te. Ausbeute: 62 %.

2-[α -Phenylmercapto-N-(*p*-chlorbenzoyl)-glycyl]-thiophen (5a**)**

Die Lösung von 1,04 g (3 mMol) **4** und 0,33 g (3 mMol) Thiophenol im Gemisch von 10 ml Methanol und 5 ml Tetrahydrofuran wurde 2,5 d verschlossen bei Raumtemperatur belassen, dann im Vakuum ein- geengt, der Rückstand in ca. 20 ml Essigester aufge- nommen und mit der äquivalenten Menge 5-proz. Chlorwasserstoffsäure extrahiert. Die neutralgewasche- ne organische Phase hinterließ nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdunsten des Lösungsmittels im

Vakuum ein kristallines Rohprodukt, das durch Um- kristallisieren aus Benzol/Petroläther 0,75 g (64 %) reines Material vom Schmp. 110–112 °C ergab.

$C_{19}H_{14}ClNO_4S_2$ (387,9) Ber. Cl 9,14 N 3,61 S 16,53, Gef. Cl 9,20 N 3,49 S 16,75. IR(KBr): 3285 cm^{-1} (NH), 1670 cm^{-1} Schulter(CO), 1650 cm^{-1} (CONH).

2-[α -Chlor-N-(*p*-chlorbenzoyl)-glycyl]-thiophen (2**) aus **5****

Das Gemisch von 1,36 g (3,5 mMol) **5a** und 0,73 g (3,5 mMol) Phosphor-(V)-chlorid in 12 ml Tetrachlor- methan wurde 2 Stdn. am Rückfluß zum Sieden er- hitzt, dabei hatte sich nach ca. 30 min eine klare, bräunliche Lösung gebildet. Beim Abkühlen im Eisbad erfolgte Kristallabscheidung. Das Produkt wurde un- ter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgesaugt und mit Äther/Petroläther (5 ml + 5 ml) nachgewaschen. Aus- beute 1,03 g (91 %); Schmp. 159–161 °C. Identisch mit Substanz in l. c.³.

Die analoge Darstellung aus **5b** ergab 70 % Aus- beute.

2-[α -Benzosulfonyl-N-(*p*-chlorbenzoyl)-glycyl]-thiophen (3a**) aus **5a** und entsprechende Benzyl- sulfonylverbindung **3b** aus **5b****

Die Suspension von 2,91 g (7,5 mMol) **5a** im Ge- misch von 15 ml Eisessig und 3,5 ml Acetanhydrid wurde unter Rühren bei Eiskühlung tropfenweise so mit 2,0 g 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt, daß die Reaktionstemperatur unter 10 °C blieb. Anschlie- ßend ließ man ohne Kühlung 1,5 Stdn.iterrühren, wobei nach 40 min die Höchsttemperatur von 32 °C erreicht war. Temperaturen über 40 °C sind zu ver- meiden! Während der ganzen Reaktionsdauer blieb das Zweiphasensystem bestehen. Jedoch war nach eini- ger Zeit eine deutliche Veränderung der feinen Kri- stalle des Ausgangsmaterials zu den Blättchen des Re- aktionsproduktes bemerkbar. Nach Absaugen und mehrmaligem Nachwaschen mit Äther wurden 2,97 g (95 %) des analysenreinen Sulfons **3a** erhalten (vgl. oben).

Analog erfolgte die Darstellung des Sulfons **3b** aus **5b**; Ausbeute: 2,2 g (68 %); Schmp. 147–148 °C; Um- krist. aus Dioxan/Äther.

$C_{20}H_{17}ClNO_4S_2$ (434,9) Ber. Cl 8,15 N 3,22 S 14,74, Gef. Cl 8,37 N 3,08 S 14,87. IR(KBr): 3305 cm^{-1} (NH), 1663 cm^{-1} Schulter(CO), 1645 cm^{-1} (CONH), 1329 cm^{-1} (SO₂ asym.), ein auf- fälliger Peak bei 1036 cm^{-1} ist der symmetrischen SO₂- Streckschwingung zuzuordnen.

Darstellung von **4 direkt aus **2** l. c.³**

Darstellung von **5a, b direkt aus **2****

Die Lösung von 2,20 g (7 mMol) **2** in 20 ml trocke- nem Tetrahydrofuran wurde innerhalb 15 min unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von 0,77 g (7 mMol) Thiophenol und 0,71 g (7 mMol) Triäthylamin in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran zu-

gerührt, dann filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Der Rückstand kristallisierte auf Anreiben und ergab nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 2,04 g (74 %) **5a**, Schmp. 110–112 °C (vgl. oben).

¹ D. MATTHIES, Arch. Pharmaz. **301**, 867 [1968].

² D. MATTHIES, Pharmazie **25**, 522 [1970].

³ D. MATTHIES, Synthesis **1972**, 380.

5b wurde analog aus **2** erhalten; Ausbeute: 2,61 g (92 %); Schmp. 121–122 °C (vgl. l. c. ⁴ und oben).

Frau R. WOLFF sei an dieser Stelle für zuverlässige experimentelle Mitarbeit besonders gedankt.

⁴ D. MATTHIES, und R. WOLFF, Pharmac. Acta Helvetiae, im Druck.

Zur Bioakustik des Waldmistkäfers, *Geotrupes stercorosus* Scriba

Sound production by *Geotrupes stercorosus* Scriba

A. NIKOLAY

Zoologisches Institut, Poppelsdorfer Schloß
Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **28c**, 102–103 [1973];
eingegangen am 27. November 1972)

Coleoptera, stridulation mechanisms, sound analysis

Sowohl die ♂♂ als auch die ♀♀ des Waldmistkäfers stridulieren mit zwei Instrumenten, die LANDOIS ¹ und VERHOEFF ² teilweise beschrieben haben. Bisher waren weder der Feinbau der Instrumente noch die Lautformen und deren biologische Bedeutung bekannt.

Die Morphologie des äußeren Lautapparates untersuchte ich mit Hilfe von Kolloidiumabzügen und Stereoscanaufnahmen. Beim Coxo-metasternalen Instrument fungiert der nach cranial gebogene Hinterrand des III. abdominalen Sterniten, der über eine Strecke von ca. 0,7 mm verstärkt ist, als Plectrum (Stärke: ca. 15 µm gegenüber ca. 8 µm an den Seiten). Die Pars stridens an den Hintercoxen, die bei ♂♂ eine Fläche von je 2,1 × 0,4 mm aufweist (\bar{x} von $n = 10$), ist aus 80–100 Rippen aufgebaut. Die Abstände der Rippen nehmen von distal nach proximal erst zu, dann stark ab, bei ♂♂ beträgt der maximale Abstand 23,9 µm (\bar{x} von $n = 10$). Die Rippen tragen Zähnen, die distal 1–12 µm, proximal nur 1–3 µm lang sind. Das Abdomino-elytrale Instrument besteht aus einem paarigen Haarfeld von einer Fläche von je 1,8 × 0,5 mm, das sich an den lateralen Rändern des III. abdominalen Sterniten befindet, der auch Träger des Plectrums des Coxo-metasternalen Instrumentes ist, und der Unterseite der Elytren. Letztere sind mit Chitinschuppen besetzt, die im Bereich des Instrumentes besonders dicht und regelmäßig stehen (ca. 10 000 pro mm²). Die Instrumente können einzeln oder zusammen angestrichen werden; das Zusammenspiel ist aufgrund der morphologischen Koppelung nur im gleichen Rhythmus möglich.

Sonderdruckanforderungen an Frl. A. NIKOLAY, Zoologisches Institut d. Universität, D-5300 Bonn, Poppelsdorfer Schloß.

Die Waldmistkäfer erzeugen verschiedene Lauttypen, die sich in ihrer Silbenzahl und in der Impulsfrequenz pro Silbe unterscheiden. Im Gegensatz zu den spontanen Lauten, die sie hauptsächlich während des Sexualverhaltens und fast ausschließlich durch das Coxo-metasternale Instrument hervorbringen, ist der Protestlaut jederzeit durch künstliche Stimulation (z. B. Kneifen) auslösbar; hierbei werden in der Regel beide Instrumente eingesetzt. Durch Ausschalten eines Instrumentes bestimmte ich den Anteil des anderen am Aufbau dieses Lauttyps. Die Doppelsilbe aller Laute entsteht beim Anwinkeln des Abdomens nach cranial und dorsal (Silbe A) und folgender Rückbewegung (Silbe B) (Abb.). Beim Coxo-metasternalen Instrument ist der Amplitudenverlauf unregelmäßig, zeigt aber die Tendenz bei der Hinbewegung (A) zu- und bei der Rückbewegung (B) abzunehmen (Abb.). Ein Impuls entspricht dem Anstreichen einer Rippe der Pars stridens; diese Zuordnung wurde durch Ausschalten einzelner Rippen nachgewiesen. Da eine Silbe aus maximal 50 Impulsen aufgebaut ist, wird folglich nur 1/4 der Rippen (25 je Pars stridens) pro Silbe angestrichen. Es zeigte sich, daß der Bereich zwischen der 30. und 60. Rippe (von proximal nach distal) bevorzugt wird und daß die Tiere die äußersten distalen und proximalen Rippen nicht benutzen. Die Impulsfrequenz liegt zwischen 300 und 1600 Hz. Sie wird

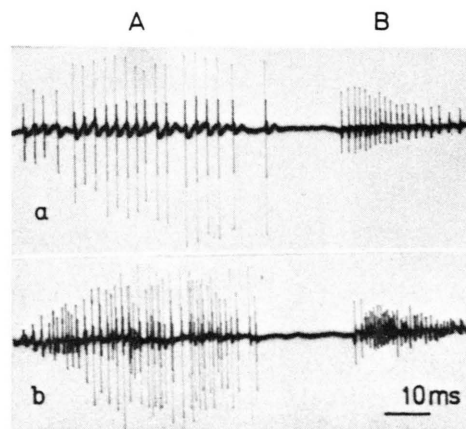


Abb. 1. Doppelsilbe des Coxo-metasternalen Instrumentes: a) Mit nur einseitig intakter Pars stridens, b) mit vollständigem Instrument. A Silbe A, B Silbe B.