UV-Spektrum $\lambda_{\max} = 212 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 3,97$) in Methanol.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (196,3) Ber. C 73,43 H 10,27.
Gef. C 73,12 H 10,01.

2.2-Dimethyl-3-isobutenyl-cyclopropan-carbonsäure IV (*cis*- und *trans*-DL-Chrysanthemum-mono-carbonsäure)

5 g Ester III werden nach l.c.² verseift. Die rohe Carbonsäure (3,7 g) wird i. Vak. destilliert. Sdp._{0.2} 83–86°, das erhaltene Destillat kristallisiert.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 210 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 3,93$) in Methanol.

IR-Spektrum: Identisch mit authentischer *cis*- und *trans*-DL-Chrysanthemumsäure.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Äthylacetat erhält man *cis*-Chrysanthemumsäure vom Schmp. 112 bis 114°. Aus den Mutterlaugen kristallisiert nach langem Stehen im Kühlschrank eine weitere Fraktion vom Schmp. 40–55°, die hauptsächlich aus der *trans*-Säure besteht. (Schmp. der reinen *trans*-Säure 54°².)

XI. Mitteilung * über Insektenabwehrstoffe α , β -ungesättigte Aldehyde als Inhaltsstoffe der Stinkblasen der Blattwanze *Dolycoris baccarum* L.

Von H. SCHILDKNECHT, K. H. WEIS und H. VETTER

Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforschg. 17 b, 350–351 [1962]; eingegangen am 4. April 1962)

Die Mitteilung von WATERHOUSE und Mitarbb.¹ veranlaßte uns, kurz auch unsere Ergebnisse der im Frühjahr 1960 begonnenen Untersuchungen über die Abwehrstoffe europäischer Blattwanzen mitzuteilen.

Dolycoris baccarum, eine in Süddeutschland weitverbreitete Blattwanzenart, drückt beim Berühren aus einer auf der Brust befindlichen Stinkblase ein öliges Sekret aus, das nach ungesättigten aliphatischen Aldehyden riecht².

Zur Aufklärung der Abwehrstoffe haben wir 50 Wanzen dekaptiert, die Beine entfernt und die an der Innenseite der Brustdecke gelegene, rote Stinkblase herausgeschnitten. Bereits beim Zerdrücken weniger Blasen unter einer salzsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung bildete sich ein orangefarbener Niederschlag, welcher nach Entfernen der Blasenhäute und nach 3–4stdg. Stehen abgesaugt werden konnte. Wir isolierten insgesamt 70 mg des rohen 2,4-Dinitrophenylhydrazons (DNPH).

Die Abtrennung des überschüssigen Fällungsreagenzes und der sonstigen Verunreinigungen geschah durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule unter Verwendung von Chloroform als Elutionsmittel. Das Eluat wurde nach dem Einengen zur Dünnschichtchromatographie verwendet, wobei es auf die mit Kieselgel G belegten Platten in Form von Streifen aufgetragen wurde. Die mit Chloroform/Benzol (1:1) ausgeführte Entwicklung (ca. 1 Stde.) erbrachte eine Auftrennung des Roh-DNPH in drei Fraktionen (R_f :

0,75, 0,42 und 0,19), die wir gesondert von der Schicht abgeschabt und in einer Säule mit Chloroform eluiert haben. Zur weiteren Reinigung wurde ein zweites Mal unter den genannten Bedingungen dünn-schichtchromatographiert. Trotzdem blieb die braungelbe Fraktion III so stark verunreinigt, daß aus der Chloroformlösung kein fester Rückstand zu erhalten war. Aus der Lösung von Fraktion II schieden sich nach dem Eindunsten des Lösungsmittels rote Kristalle vom Schmp. 258 °C (Zers.) ab. Aus Fraktion I erhielten wir eine orangefarbene Kristallmasse, welche sich bei der nachfolgenden Papierchromatographie als aus drei verschiedenen Verbindungen bestehend erwies.

Die Lösung von Fraktion I in Chloroform wurde nach LYNN und Mitarbb.³ auf mit Phenoxyäthanol/Aceton (1:4) imprägnierten Papier aufgetragen und mit n-Heptan 12 Stdn. lang absteigend entwickelt. Dabei konnten drei Flecken (A, B und C in der Tab.) erhalten werden, welche im R_f -Wert (bezogen auf Hexenal) und Farbe mit denen der Vergleichssubstanzen Δ^2 -n-Hexenal-DNPH ($R_f = 1$), Δ^2 -n-Octenal-DNPH ($R_f = 1,54$) und Δ^2 -n-Decenal-DNPH ($R_f = 2,15$) übereinstimmten.

Substanz	Schmp. [°C]	$\lambda_{\max}$ Äthanol [m μ]	$\lambda_{\max}$ Äthanol/ NaOH (0,25%) [m μ]
A	142	374	455
Δ^2 -n-Hexenal-DNPH	144	374	455
B	126	374	460
Δ^2 -n-Octenal-DNPH	126	372	455
C	120	372	455
Δ^2 -n-Decenal-DNPH	124	374	455

Tab. 1. UV-Absorptionsmaxima und Schmelzpunkte von drei Fraktionen A, B und C des mit dem Sekret gewonnenen DNPH-Gemisches und von synthetischen Produkten.

* X. Mitt.: Z. Naturforschg. 17 b, 81 [1962].

¹ D. F. WATERHOUSE, D. A. FORSS u. R. H. HACKMAN, J. Insect. Physiol. 6, 113 [1961].

² Vgl. auch M. S. BLUM, R. D. CRAIN u. J. B. CHIDESTER, Nature [London] 189, 245 [1961]; M. S. BLUM, Ann. entomol. Soc. America 54, 110 [1961]; M. S. BLUM, J. G. TRAYNHAM,

J. B. CHIDESTER u. J. D. BOGGUS Science [Washington] 132, 1480 [1960]; M. S. CHADHA, T. EISNER u. J. MEINWALD, Ann. entomol. Soc. America 54, 642 [1961].

³ W. S. LYNN, L. A. STEELE u. E. STAPLE, Analytic. Chem. 28, 132 [1956].

Ein kleiner Anteil der Fraktion I wurde zur Ermittlung der UV-Absorptionsmaxima und der Schmelzpunkte (s. Tab. 1) in der eben beschriebenen Weise präparativ in die Komponenten getrennt. Vor dem Extrahieren der Chromatogramme muß jedoch die Imprägnierung durch mehrstdg. Erwärmen auf ca. 100 °C im Hochvakuum entfernt werden. Da hierbei wiederum eine leichte Zersetzung der DNPH eintritt, reinigten wir das Eluat der Papierstreifen mit Chloroform noch einmal an einer Kieselgelsäule.

Alle verglichenen Daten führen zu dem Ergebnis, daß in Übereinstimmung mit den Befunden von WATERHOUSE und Mitarbb. auch in den Abwehrblasen der von uns untersuchten Wanzenart neben zwei anderen DNP-aktiven Stoffen Δ^2 -n-Hexenal, Δ^2 -n-Octenal und

Δ^2 -n-Decenal gespeichert wird. Quantitative Aussagen über die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten können noch nicht gemacht werden; nach Augenschein lassen sich aber dieselben wie folgt grob abschätzen:

	[%]
Hexenal	50
Octenal	20
Decenal	5
unbekannte Verbindung der Fraktion II . .	20
unbekannte Verbindung der Fraktion III . .	5

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeiten und Herrn HEINZ REMOLD für die Bestimmung der Wanzenart.

Zur strahlenchemischen Dimerisierung des Thymins

VON ADOLF WACKER und ERNST-RANDOLF LOCHMANN

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität Frankfurt (Main) und I. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Abt. Biophysik

(Z. Naturforsch., 17 b, 351—352 [1962]; eingeg. am 19. Februar 1962)

Im Verlauf unserer Arbeiten über die durch UV-Licht bewirkte Thymin-Dimerisierung¹ untersuchten wir auch die mögliche Bildung des Thymin-Dimeren mit Röntgenstrahlen; weiterhin die Abhängigkeit der Dimerisierung und Thymin-Dimeren-Spaltung von der Wellenlänge des UV-Lichtes.

Bei den Versuchen mit Röntgenstrahlen wurde Thymin-[2-¹⁴C] in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur oder eingefroren in Eis bestrahlt. — Die Abhängigkeit der Dimerenbildung- und Spaltung von der Wellenlänge des UV-Lichtes wurde mit dem Dinucleotid TpT* und Thymin-Dimeren unter Verwendung einer XBO-Lampe und eines Doppelmonochromators untersucht.

Methodik

Thymin-Dimer (T_D) wurde nach BEUKERS und BERENDS² durch UV-Bestrahlung (5·10⁵ erg/mm²) einer eingefrorenen Thyminlösung (400 γ/ml) dargestellt.

Thymidyl-(3' → 5')-thymidin (TpT) wurde nach der Methode von GILHAM und KHORANA³ von Herrn Dipl.-Ing. E. LODEMANN synthetisiert.

Thymin-[2-¹⁴C]: spez. Akt. 10 mC/mMol.

Röntgenbestrahlung: Strahlenquelle: Machlett-Röntgenröhre, Typ OEG 60, W-Anode, Be-Fenster (Fa. R. Seifert &

Co., Hamburg). 3 ml Thymin-[2-¹⁴C] (50 γ/ml, p_H 5,5) wurden in Petrischalen (ϕ 3,5 cm) bei Zimmertemperatur oder eingefroren mit 1200 kr (50 kV, 9 mA) bestrahlt.

UV-Bestrahlung: TpT-Lösung Konzentration (12 γ/ml p_H 5,5), T_D-Lösung (200 γ/ml p_H 5,5). Die Lösungen wurden in einer Quarzküvette 3·3·0,5 cm bestrahlt. Lampe XBO 450 (Fa. Osram); Doppelmonochromator (Fa. Leiss, Berlin-Steglitz). Es wurde jeweils bei der angegebenen Wellenlänge solange bestrahlt, bis bei der Dimerisierung 1,0·10³ erg/mm², bei der Dimeren-Spaltung 0,5·10³ erg/mm² erreicht wurden; Energiemessung: UV-Quantenflußmesser⁴.

Papierchromatographie: Lösungsmittel-System: n-Butanol/Wasser (86 : 14).

Ergebnisse und Diskussion

Bestrahlt man eine 4·10⁻⁴-m. wäßrige Lösung von Thymin-[2-¹⁴C] in gefrorenem Zustand mit einer hohen Dosis Röntgenstrahlen, so tritt kein Verlust in der Extinktion der Lösung auf. Nach dem Chromatographieren der bestrahlten Lösung findet man nur einen radioaktiven Fleck, der mit Thymin identisch ist. Wird jedoch die Thymin-Lösung bei Zimmertemperatur bestrahlt, so sinkt die Extinktion beträchtlich ab, und es lassen sich eine Anzahl radioaktiver Bestrahlungsprodukte nachweisen. Eine dieser aus Thymin-[2-¹⁴C] durch Röntgenstrahlen entstandenen Verbindungen ist Harnstoff⁵. Die Stelle im Chromatogramm, an der sich das Thymin-Dimere befinden müßte, ist jedoch nicht radioaktiv. Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich daher, daß unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen Thymin nicht dimerisiert.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, liegt in wäßriger Lösung das Maximum der Thymin-Dimerenbildung bei einer Wellenlänge über 265 mμ. Das Maximum des Aktions-

* Abkürzungen: TpT = Thymidyl-(3' → 5')-thymidin, T_D = Thymin-Dimer.

¹ A. WACKER, H. DELLWEG u. D. WEINBLUM, Naturwissenschaften 47, 477 [1960]; A. WACKER, H. DELLWEG u. E. LODEMANN, Angew. Chem. 73, 64 [1961].

² R. BEUKERS u. W. BERENDS, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 41, 550 [1960].

³ P. T. GILHAM u. H. G. KHORANA, J. Amer. chem. Soc. 80, 6212 [1958].

⁴ Diplomarbeit W. JÜNGER, Freie Universität Berlin, Berlin 1961.

⁵ Vgl. hierzu A. WACKER, Dtsch. Med. Wsch. 86, 735 [1961].