

tronengelbes, kristallines $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$, $\text{Fp} = 157^\circ\text{C}$ (Zers.), gefällt werden. Dieses in Äthanol, Aceton und Tetrahydrofuran lösliche Komplexsalz stimmt nach Analyse und IR-Spektrum überein mit dem Produkt aus $\text{W}(\text{CO})_6$, Azid und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$. Nach Leitfähigkeits- sowie Ionen-gewichtsbestimmungen ist das Salz $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$ in Nitrobenzol weitgehend dissoziiert ($\text{MG}_{\text{gef.}} = 377$). Das IR-Spektrum des $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ -Anions (in Aceton) zeigt, wie für C_{4v} -Symmetrie zu erwarten, drei CO-Banden bei 2067 (s), 1927(st) und 1868(m) cm^{-1} , sowie die pseudoasymmetrische und symmetrische NCO-Valenzschwingung bei 2236(m) und 1323(m) cm^{-1} [4]. Die Lage der $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ - und $\nu_{\text{s}}\text{NCO}$ -Schwingungen weist das Anion $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ als Isocyanatokomplex mit W-NCO-Bindung aus.

Wahrscheinlich verläuft die Reaktion des $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Azid unter nucleophilem Angriff des Azids an einem CO-Liganden, Abspaltung von Stickstoff und Umlagerung zum stabilen Isocyanat (analog zum Säureazidabbau nach Curtius). Reaktionen von Metallcarbonylen mit nucleophilem Angriff am komplex gebundenen Kohlenmonoxid wurden in jüngster Zeit mehrfach — mit $\text{W}(\text{CO})_6$ erstmals bei der Umsetzung mit Carbanionen [5] — beobachtet [6].

Eingegangen am 15. Dezember 1965 [Z 124]

[1] 13. Mitteilung über Pseudohalogen-Metall-Verbindungen. — 12. Mitteilung: W. Beck, E. Schuierer u. K. Feldt, Angew. Chem. 78, 267 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, (1966), Heft 2.

[2] E. O. Fischer u. K. Öfele, Chem. Ber. 93, 1156 (1960); E. W. Abel, I. S. Butler u. J. G. Reid, J. chem. Soc. (London) 1963, 2068; A. Wojcicki u. M. F. Farona, J. inorg. nuclear Chem. 26, 2289 (1964).

[3] Dargestellt nach V. Gutmann, G. Hampel u. O. Leitmann, Mh. Chem. 95, 1034 (1964).

[4] $\nu_{\text{s}}\text{NCO}$ aus dem IR-Spektrum von festem $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$ (in KBr).

[5] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964).

[6] Th. Kruck u. M. Noack, Chem. Ber. 97, 1693 (1964).

Neue Tieftemperatur-Initiatoren

Von Priv.-Doz. Dr. Ch. Rüchardt, Dipl.-Chem. H. Böck und Dipl.-Chem. I. Ruthardt

Institut für Organische Chemie der Universität München

Peroxy-carbonsäure-tert.butylester (1), die in α -Stellung zur Carboxylgruppe Aryloxy- oder Alkyloxygruppen oder die entsprechenden Schwefelfunktionen tragen, wurden aus den Säurechloriden und tert. Butylhydroperoxid nach Schotten-Baumann oder mit Pyridin in Petroläther, Äther, Methylenchlorid oder Benzol bei -20°C in guten Ausbeuten erhalten und durch Spektren und Elementaranalyse charakterisiert. Sie thermolysieren bis zu 50000-mal rascher als tert. Butylperoxyacetat oder andere einfache Perester und besitzen daher als Tieftemperatur-Initiatoren Bedeutung. Produktanalysen, Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsparameter und Polymerisationsversuche mit Styrol oder Acrylnitril sprechen für eine homolytische Fragmentierung [1] als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Da die Verbindungen mit einem sauerstoff-haltigen Substituenten rascher zerfallen als die entsprechenden Schwefelderivate und die Alkoxyverbindungen rascher als die Aryloxyverbindungen, ist anzunehmen, daß ein polarer Effekt [1] für die thermische Labilität dieser Verbindungen verantwortlich ist. Acyloxygruppen üben den gleichen Einfluß schwächer aus.

Die Verbindungen sollten nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen und in kleinen Mengen (Gramm) hergestellt werden, da einige von ihnen bereits bei Raumtemperatur verpuffen können. Explosionen traten bisher nicht auf [2].

Halbwertszeiten der Perester (1) in Äthylbenzol.

$\text{X}-\text{CR}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (1)

X [a]	$t_{1/2}$ [min]
R = H; $70,5^\circ\text{C}$	
H (38; 17)	ca. 45000
2,4,5-Trichlor- $\text{C}_6\text{H}_2-\text{O}-$	200
4- $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ (31; 13)	171
2,4-Dichlor- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-$	123
4- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	72
4- $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	45
4- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	40
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-$	30
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-$ (27; 4)	26
4- $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	16
4- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ (25; -1)	8
R = H; $40,0^\circ\text{C}$	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{S}-$ (24; -2,5)	440
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-$ (24; 2)	86
$\text{CH}_3-\text{O}-$ (25; 4)	52
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-$ (25; 3,5)	39
i- $\text{C}_3\text{H}_7-\text{O}-$ (24; 2)	24
R = CH_3 ; $40,0^\circ\text{C}$	
4- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	16

[a] In Klammern sind ΔH^\ddagger [kcal/Mol] und ΔS^\ddagger [cal-Grad $^{-1}$ Mol $^{-1}$] angegeben.

Eingegangen am 14. Dezember 1965 [Z 125]

[1] Übersicht und Literatur: C. Rüchardt, Fortschr. chem. Forsch., im Druck.

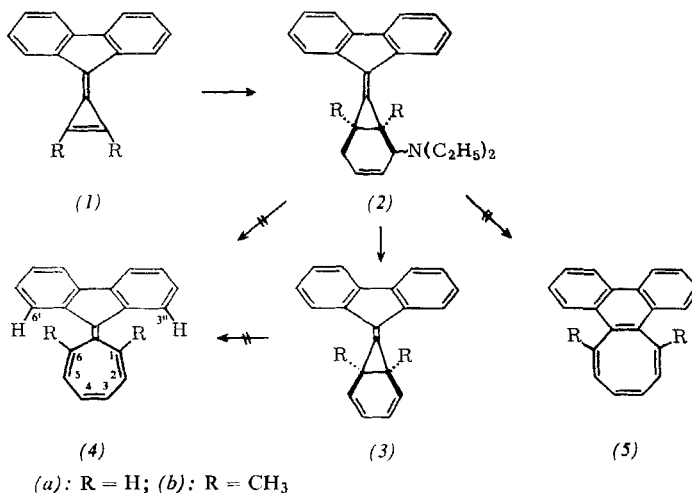
[2] Die in der Tabelle aufgeführten, bei 70°C zerfallenden Verbindungen lassen sich auch in Mengen von 50–100 g darstellen und handhaben, wenn man durch intensive Kühlung die Temperatur auf 0°C oder darunter hält. Größere Mengen wurden bisher nicht bereitet. Darstellung und Lagerung der labileren α -Alkoxyperacetate in größeren Ansätzen führe man nur in verdünnter Lösung und bei -20°C durch.

Ein stabiles Methylen-norcaradien

Von Prof. Dr. H. Prinzbach [1], Dipl.-Chem. U. Fischer und Dipl.-Chem. R. Cruse

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Berechnungen an einem einfachen Modell [2] für die Molekülgeometrie von Dibenzosquifulvalen (4a) [3] zeigen, daß sich die Wirkungssphären der H-Atome in den Stellungen 1 und 6 sowie 3' und 6' bei koplanarer Lage von Fluorenyliden- und Cycloheptatrienyliden-Teil der Molekel zwar beträchtlich durchdringen werden, daß eine angenähert ebene Konformation aber trotzdem nicht unwahrscheinlich ist. Dagegen kann das 1,6-Dimethyldibenzosquifulvalen (4b) nach einer analogen Modellrechnung eine auch nur angenähert ebene Konformation kaum mehr einnehmen. Der Versuch, (4b) zu synthetisieren, sollte daher die Methylen-norcaradien-Struktur (3b) ergeben. Wir haben hierfür die experimentelle Bestätigung erbracht.



Nach der Umsetzung von Dimethyldibenzocalicen (*1b*)^[4] (6,85 mMol) mit 1-Diäthylaminobutadien (10,3 mMol) in 60 ml wasserfreiem Benzol bei 90 °C (20 Std.) erhält man bei Zusatz von 2 N HCl das Hydrochlorid des Adduktes (*2b*) mit 70 bis 75 % Ausbeute. Das freie Amin, dessen Struktur durch Elementaranalyse sowie durch IR-, UV-, NMR- und Massenspektren^[5] gesichert wurde, läßt sich aus dem rohen Hydrochlorid mit NaOH freisetzen (ca. 60 %). Sein Triäthylacetat spaltet beim Erhitzen auf 160–180 °C (0,1 Torr) Diäthylamin ab, gleichzeitig sublimiert eine farblose Verbindung (feine Nadeln aus Äthanol, Fp = 208–209 °C), die nach Elementaranalyse und Massenspektrum^[5] die Zusammensetzung C₂₂H₁₈ (MG 282) hat und der wir die Struktur (*3b*) zuordnen.

Für diese Struktur sprechen folgende Daten:

Das NMR-Spektrum (CDCl₃) besteht aus einem Multiplett zwischen 2,10 und 2,90 τ ; einer A₂B₂-Signalgruppe um 3,64 τ und einem Singulett bei 7,73 τ (Flächenverhältnis 8:4:6). Das UV-Spektrum [in CH₃CN; λ_{\max} = 325 m μ (ϵ = 9000), 312,5 (10700), 296,5 (10400), 279 (16000), 267 (16200), 258 (33500), 249 (31500) und 230,5 (51500)] zeigt u. a. die Maxima des Methylenfluoren-Chromophors. Im IR-Spektrum finden sich C=C-Absorptionsbanden mittlerer Intensität bei 6,1 und 6,26 μ ; es fehlt die intensive Bande des Sesquifulvalen-Systems bei 6,3–6,4 μ . Die wichtigsten Spitzen im Massenspektrum^[5] sind bei m/e = 282, 267, 252, 202 und 165.

Im Gegensatz zu (*4a*) wird (*3b*) in CF₃CO₂H nicht protoniert.

Nach Ozonolyse (Essigester, –15 °C) und oxidativer Aufarbeitung erhält man Fluorenon (52 %). Die Hydrierung (Pd, Äthanol, 20 °C) führt zu einem Gemisch, dessen NMR-Spektrum sich aus zwei Multipletts zwischen 2,13 und 2,95 τ sowie zwischen 7,25 und 9,47 τ (Flächenverhältnis 8:18) zusammensetzt und dessen UV-Spektrum dem des Fluorens praktisch gleicht.

Die Sesquifulvalen-Struktur (*4b*) und die mechanistisch plausible Cyclooctatetraen-Struktur (*5b*) sind damit ausgeschlossen.

Das Norcaradien (*3b*) ist bis mindestens 275 °C stabil, sein NMR-Spektrum bleibt bis 200 °C unverändert. Bestrahlung mit Vycor-gefiltertem UV-Licht verursacht keine Isomerisierung zu (*4b*). Der Photolyse des Cyclohexadienringes steht der ancondensierte Dreiring entgegen, der eine conrotierende Ringöffnung^[6] verhindert. Bis 200 °C reagiert (*3b*) weder mit Maleinsäureanhydrid noch mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. Die Umsetzung mit Tetracyanäthylen führt zu einem in Lösung beständigen π -Komplex [λ_{\max} in C₆H₁₂ = 545 m μ , λ_{\max} in CH₂Cl₂ = 570 m μ].

Eingegangen am 9. Dezember 1965 [Z 126]

[1] Anschrift Laboratoire de Chimie organique de l'Université Lausanne, Place du Château, Lausanne/Schweiz.

[2] H. Prinzbach, W. Rosswog u. R. Cruse, unveröffentlicht; W. Rosswog, Dissertation, Universität Freiburg, 1965.

[3] H. Prinzbach u. W. Rosswog, Tetrahedron Letters 1963, 1217; D. Seip, Dissertation, Universität Freiburg, 1965.

[4] H. Prinzbach u. U. Fischer, Angew. Chem. 77, 621 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 598 (1965).

[5] Herrn Dr. J. Seibl, ETH Zürich und Herrn Dr. H. Achenbach, Freiburg, danken wir für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

[6] R. Woodward u. R. Hoffman, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

1,3-Dioxolan-2-ylhydroperoxid

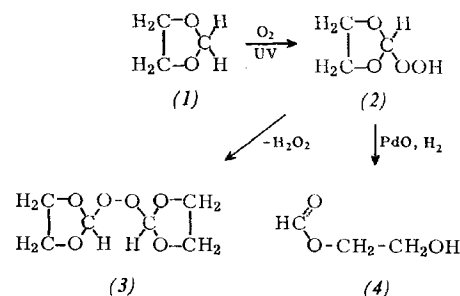
Von Prof. Dr. A. Rieche, Dr. H.-E. Seyfarth und Dipl.-Chem. A. Hesse

Institut für technische Chemie der Universität Jena

1,3-Dioxolan (Glykolformal) (*1*) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, kann aber wegen seiner starken Neigung zur Peroxidbildung mit Luftsauerstoff nicht immer verwendet werden^[1].

Es gelang uns, durch Peroxygenierung von (*1*) das 1,3-Dioxolan-2-ylhydroperoxid (*2*) zu isolieren. Nach Peroxygenierung bis zu 15 % Umsatz (18 °C, O₂, UV-Bestrahlung) wurde destillativ angereichert (10 Torr, 20 °C Badtemperatur). Der farblose ölige Rückstand bestand zu 90 % aus (*2*) (bestimmt durch jodometrische Titration); Hydroperoxy-OH-Bande: 3350 cm⁻¹.

Bei Destillation von (*2*) (0,2 Torr, 80 °C Badtemperatur) gingen H₂O₂ und wenig (*2*) über. Der kristalline Destillationsrückstand war Di-(1,3-dioxolan-2-yl)-peroxid (*3*), weiße Blättchen (aus Alkohol) Fp = 73,5–74,5 °C, Peroxidgehalt 97,8 %, Peroxidbanden bei 810 und 870 cm⁻¹.



Hydrierung von (*2*) (PdO in Äther, 20 °C) führte quantitativ zum Äthylenglykol-monoformiat (*4*). Nach der Hydrolyse von (*2*) (1 N H₂SO₄, 20 °C, 2 Std.) wurden 98 % H₂O₂ gefunden.

Die cyclischen Acetale des Acetaldehyds, Propionaldehyds und Isobutyraldehyds zeigten ähnliches Verhalten. Die (*2*) entsprechenden Hydroperoxide wurden in 90- bis 95-proz. Reinheit isoliert. Bei der Hydrierung entstanden die entsprechenden Glykolmonoester. Die Peroxide vom Typ (*3*) wurden nachgewiesen oder isoliert^[2].

Eingegangen am 20. Dezember 1965 [Z 120]

[1] A. Rieche, E. Schmitz und E. Beyer, Chem. Ber. 91, 1935 (1958).

[2] R. Criegee und M. Lederer beschrieben bereits das Di-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-peroxid. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1952, Bd. VIII/3, S. 23; M. Lederer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe 1950.

Ecdysterone, ein neues Häutungshormon der Insekten

Von Dr. H. Hoffmeister

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Marburg und I. Medizinische Universitätsklinik, Hamburg

1954 wurde als erstes Insektenhormon das Ecdyson isoliert^[1]. Es ist ein Häutungshormon der Seidenspinner (*Bombyx mori*) und zeigt Wirksamkeit bei allen bisher untersuchten Arthropoden.

Aus Ganztierextrakten von *Bombyx mori* wurde jetzt ein weiterer Stoff mit Häutungshormonaktivität gewonnen, den wir als Ecdysterone bezeichnen. Als Ausgangsmaterial diente der wäßrige Extrakt^[2], der nach Abtrennung des Ecdysons noch Hormonaktivität im Calliphoratest^[3] zeigte. Er wurde erschöpfend mit Essigester extrahiert. Der beim Abdampfen des Essigesters verbleibende Rückstand ließ sich an einer Al₂O₃-Säule mit einem Lösungsmittelgradienten aus Methanol und Benzol fraktionieren. Aus den hormonhaltigen Fraktionen wurde durch mehrfache Chromatographie an Kieselgelschichten das reine Hormon erhalten. Im Calliphoratest ist Ecdysterone drei- bis fünfmal so wirksam wie Ecdyson. Die Substanz ist in Wasser löslich und kristallisiert aus Essigsäureäthylester/Methanol in großen Platten, Fp = 226 °C.