

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 Methyleneblau-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 Fluorenol (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 anionisierte 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

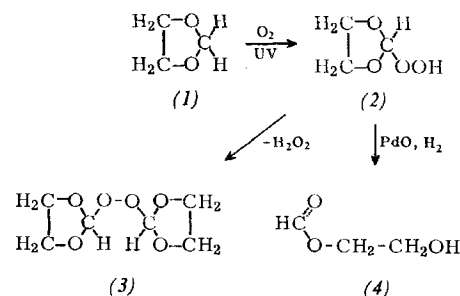
Von Prof. Dr. A. Rieche, Dr. H.-E. Seyfarth und Dipl.-Chem. A. Hesse

Institut für technische Chemie der Universität Jena

1,3-Dioxolan (Glykolfomal) (*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.

Die Summenformel des Ecdysterons ergibt sich aus dem Massenspektrum zu $C_{27}H_{44}O_6$. Ecdysteron enthält eine α,β -ungesättigte Ketogruppe (UV: $\lambda_{\max} = 240 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 13600$). Das IR-Spektrum des Ecdysterons ist dem des Ecdysons sehr ähnlich, zeigt aber Unterschiede in der Feinstruktur. Die Carbonylbande liegt bei 1645 cm^{-1} , die Doppelbindungsbande bei 1612 cm^{-1} (Aufnahme in KBr). Im NMR-Spektrum ist bei $8,66 \tau$ das Signal für die Isopropanol-Endgruppe der Steroid-Seitenkette vorhanden. Die angulären Steroid-Methylgruppen an C-10 und C-13 zeigt das Spektrum ebenfalls.

Ecdysteron ist wahrscheinlich ein C_{27} -Steroid mit einer Seitenkette wie im Cholesterin. Im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel) verhält sich das Ecdysteron polarer als Ecdyson. Das Hormon wird beim Besprühen mit Vanillin/Schwefelsäure intensiv türkisfarben.

Eingegangen am 12. November und 21. Dezember 1965 [Z 121]

- [1] A. Butenandt u. P. Karlson, Z. Naturforsch. 9b, 389 (1954).
- [2] P. Karlson, H. Hoffmeister, W. Hoppe u. R. Huber, Liebigs Ann. Chem. 662, 1 (1963).
- [3] P. Karlson, Vitamine u. Hormone 14, 227 (1956).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

8. Europäischer Kongreß für Molekülspektroskopie

Vom 14. bis 20. August 1965 wurden in Kopenhagen im Rahmen des 8. Europäischen Kongresses für Molekülspektroskopie für etwa 800 Teilnehmer 400 Vorträge in bis zu zehn Parallelsitzungen geboten. Diese große Vortragszahl wurde — wie B. Bak (Kopenhagen, Dänemark) in der Eröffnungsansprache mitteilte — in Kauf genommen, um möglichst vielen Wissenschaftlern aus aller Welt Gelegenheit zur Pflege des fachlichen und persönlichen Kontakts zu geben.

An jedem der vier Vortragstage fanden vier oder fünf Hauptvorträge[*] statt.

R. Daudel (Paris, Frankreich): Le Rôle de la Mécanique Ondulatoire dans l'Interprétation des Spectres Moléculaires; I.M. Mills (Reading, England): Potential Functions and Coriolis Interactions in Polyatomic Molecules; H. Kuhn (Marburg): Optische und elektrische Effekte an Systemen monomolekularer Schichten; H. Preuss (München): Approximative Potentialkurven für Moleküle; M. Kasha (Tallahassee, Fla., USA): The Exciton Model in Molecular Spectroscopy; Th. Förster (Stuttgart): Polarisationspektren der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz; G. J. Hoijtink (Amsterdam, Niederlande): Electronic Spectra of Aromatic Hydrocarbon Molecules and Ions; W. Gordy (North Carolina, USA): Microwave Spectroscopy in the Region of 0,4–4 Millimeters; D. Hadzi (Ljubljana, Jugoslawien): Infrared Spectra of Strongly Hydrogen Bonded Systems; R. L. Mössbauer (München): Recoilless Absorption of Gammaradiation and its Application to Problems of Electronic Shielding in Rare Earths; J. Sheridan (Bangor, North Wales, G.B.): Recent Results and Future Trends in Microwave Spectroscopy; L. A. Woodward (Oxford, England): Raman Spectra of some Species in Aqueous Solution; J.T. Hougen (Ottawa, Canada): The Vibrational Problem in Molecules with Nearly Free Rotation; D. Hummel (Köln): Fortschritte bei der infrarotspektroskopischen Analyse makromolekularer Systeme; B. Stoicheff (Toronto, Canada): Molecular Spectroscopy with Optical Masers; P. L. Richards (Murray Hill, N.Y., USA): Developments in the Detection of Far Infrared Radiation; R. A. Hoffman (Uppsala, Schweden): Analysis of High-Resolution NMR Spectra; G. Pimentel (Berkeley, USA): Infrared Detection of Reactive Species Produced through Flash Photolysis; A. Kuppermann (Pasadena, Calif., USA): Electronic Spectra of Simple Molecules by Electron Impact.

Die Kurzvorträge waren in die Sektionen Elektronenspektren, Ultraviolett-Spektren, Elektronenstoß-Spektren, Infrarot- und Raman-Spektren, Fern-IR-Spektren, Mikrowellen-, Elektronenspinresonanz- und magnetische Kernresonanz-Spektroskopie, intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Spektren im kristallinen

sierten Zustand und Zirkulardichroismus aufgeteilt. Im folgenden sollen einige Vorträge erwähnt werden, wobei die kleine Auswahl natürlich subjektiv sein muß.

In der Elektronenspektroskopie interessiert noch immer die systematische Änderung der Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden bei systematischer Variation des Grundsystems, z. B. bei der ein- und mehrfachen Anellierung von Carbazol, die in 2,3- und 6,7-Stellung zu einer stärkeren bathochromen Verschiebung, in 3,4- und 5,6-Stellung aber nur zu einer geringen spektralen Verschiebung führt (M. Zander, Castrop-Rauxel). Zur Klassifizierung der Spektren und damit der Elektronenanregungszustände werden in zunehmendem Maße die Übergangsmomentrichtungen der einzelnen Banden bestimmt. J. H. Eggers und Mitarbeiter (Aarhus, Dänemark) verwenden dazu den Dichroismus der Absorption von in Folien orientierten Molekülen. F. Dörr und G. Hohlneicher (München) bestimmen die relativen Übergangsmomentrichtungen aus der Anisotropie der Emission speziell an Biphenylenverbindungen und vergleichen diese Daten mit den Ergebnissen von Modellrechnungen. Während bis vor wenigen Jahren nur die Energien der angeregten Molekülzustände bekannt waren, versucht man jetzt weitere physikalische Größen auch in Anregungszuständen zu ermitteln. So konnten D. E. Freeman und W. A. Klemperer (Cambridge, USA) das Dipolmoment des 1A_2 -Zustands von Formaldehyd (Anregung bei $339 \text{ m}\mu$) aus der Stark-Verschiebung individueller Rotationslinien zu $1,57 \text{ D}$ (Grundzustand $2,34 \text{ D}$) bestimmen. Über die intramolekularen Übergänge zwischen den Energieniveaus eines Moleküls haben wir bisher noch keine ausführlichen Kenntnisse. Diese setzen detaillierte quantitative Untersuchungen voraus, wie sie von H. Labhart (Zürich, Schweiz) zur Bestimmung der Singulett-Triplett-Umwandlungswahrscheinlichkeit bei der Desaktivierung optisch angeregter Moleküle durchgeführt wurden. Diese neue Methode erlaubt auch eine Messung von Triplett-Triplett-Absorptionsspektren. Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Singulett-Triplett-Übergangswahrscheinlichkeiten liefert die Beeinflussung der Phosphoreszenz durch eine Störung, z. B. durch eingebaute Schweratome oder durch Resonanzeffekte in einem Gastgitter (M. A. El-Sayed, Los Angeles, USA). Die Gitterstörungen bewirken häufig auch eine Linienaufspaltung, die z. B. von R. M. Hochstrasser (University of Pennsylvania, USA) bei Singulett-Triplett-Übergängen in Kristallen von Benzol- und Naphthalinderivaten untersucht wurde. Zur Interpretation der Elektronenspektren werden in zunehmendem Maß theoretische Berechnungen herangezogen, z. B. auf Grundlage der Pariser-Parr-Pople-Methode von H. H. Jaffé (Cincinnati, USA) für trans-Stilben und trans-Azobenzol.

Die Ergebnisse der Pariser-Parr-Pople-Rechnungen oder ähnlicher Näherungsverfahren hängen immer stark von der Wahl der Parameter (Ein-Elektronen-Ein- und Zweizentren-

[*] Die Hauptvorträge sollen in einer Sondernummer von „Pure and Applied Chemistry“ in Kürze erscheinen.