

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

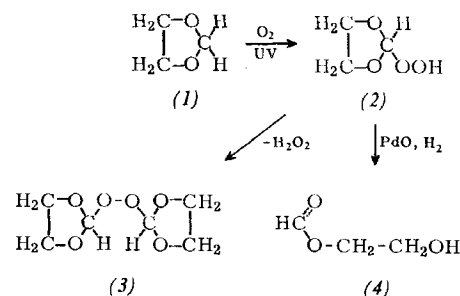
Von Prof. Dr. A. Rieche, Dr. H.-E. Seyfarth und Dipl.-Chem. A. Hesse

Institut für technische Chemie der Universität Jena

1,3-Dioxolan (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.