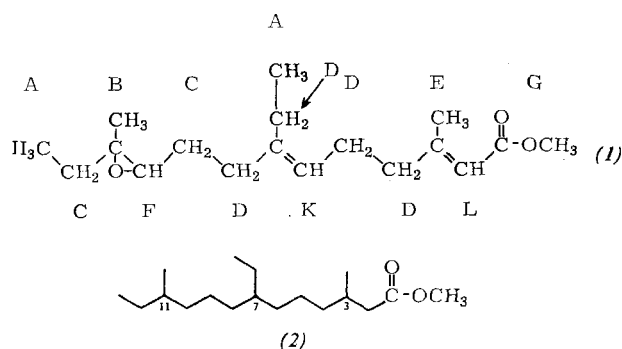


tifiziert. Ein zweites Abbauprodukt sollte nach seinem chromatographischen Verhalten ein Homologes des Lävulin-aldehyds sein.



Das NMR-Spektrum von 200 μg (1) enthält folgende Signale (angegeben sind δ -Werte bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard): A: 0,96 ppm, Triplett, 6 H; B: 1,16 ppm, Singulett, 3 H; C: 1,22–1,70 ppm, nicht aufgelöstes Multi-plett, 4 H; D: 1,80–2,30 ppm, breite Absorption; E: 2,12 ppm, schmales Dublett, $J = 0,8$ Hz, D und E zusammen 11 H; F: 2,46 ppm, Triplett, 1 H; G: 3,59 ppm, Singulett, 3 H; K: 4,96 ppm, nicht aufgelöstes Multi-plett, 1 H; L: 5,46 ppm, breites Singulett, 1 H.

Da die Verzweigungsstellen und die Positionen der Doppelbindungen durch Massenspektren und Abbau bestimmt sind, läßt sich damit das Juvenilhormon als 7-Äthyl-3,11-dimethyl-10-epoxy-2,6-tridecadiensäure-methylester identifizieren. Nach der Kopplungskonstanten J_{EL} und der chemischen Verschiebung von E hat die konjugierte Doppelbindung *trans*-Konfiguration. Vergleich der Halbwertsbreite des vom Proton K stammenden Signals mit dem entsprechender Terpendervative läßt auch für die zweite Doppelbindung *trans*-Konfiguration vermuten. Über die Stellung der Substituenten am Oxiranring können wir noch keine Aussagen machen.

Eingegangen am 22. Dezember 1966 [Z 402]

[*] Dr. H. Röller und Dr. K. H. Dahm
Dept. of Zoology, University of Wisconsin
1117 West Johnson Street, Madison 53706, Wisc. (USA)
Dr. C. C. Sweeley
Dept. of Biochemistry and Nutrition,
Graduate School of Public Health, University of Pittsburgh
Pittsburgh 15213, Pa. (USA)
Dr. B. M. Trost
Dept. of Chemistry, University of Wisconsin
1112 West Johnson Street, Madison 53706, Wisc. (USA)

[1] P. Karlson, H. Hoffmeister, H. Hummel, P. Hocks u. G. Spitteler, Chem. Ber. 98, 2394 (1965); R. Huber u. W. Hoppe, Chem. Ber. 98, 2403 (1965); U. Kerb, P. Hocks, R. Wiechert, A. Furlenmeier, A. Füst, A. Langemann u. G. Waldvogel, Tetrahedron Letters 1966, 1387; J. B. Siddall, A. D. Cross u. J. H. Fried, J. Amer. chem. Soc. 88, 862 (1966).

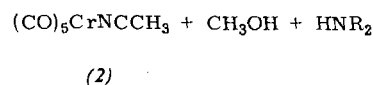
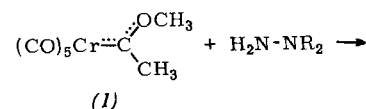
[2] H. Röller u. J. S. Bjerke, Life Sciences 4, 1617 (1965); H. Röller, J. S. Bjerke, D. W. Norgard u. W. H. McShan: Proceedings of the International Symposium on Insect Endocrinology, Brno, Czechoslovakia, 1966. Academic Press, New York-London (im Druck).

Neuartige Umlagerungen an Übergangsmetall-Carben-Komplexen

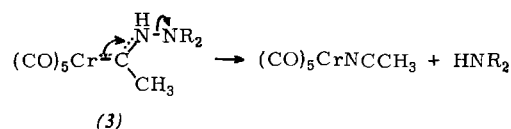
Von E. O. Fischer und R. Aumann[*]

Bei der Umsetzung von (Methoxy-methylcarben)-penta-carbonyl-chrom(0) (1) [1] mit substituierten Hydrazinen des Typs $\text{H}_2\text{N}-\text{NR}_2$ in wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur entsteht Acetonitril-pentacarbonyl-chrom(0) (2) in hoher Ausbeute. Die Verbindung bildet gelbe Kristallblättchen vom

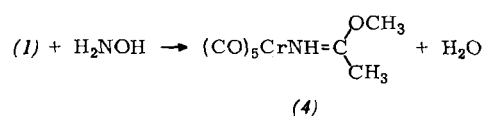
Fp = 71 °C und zeigt dasselbe IR- und NMR-Spektrum wie der schon früher aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und CH_3CN dargestellte Komplex [2].



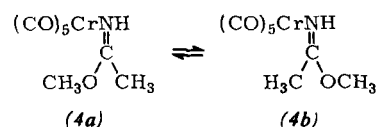
Die Reaktion verläuft vermutlich über den Hydrazino-methylcarben-Komplex (3), der sofort Amin abspaltet.



Bei der Einwirkung von wasserfreiem Hydroxylamin auf (1) in Äther bei Raumtemperatur entsteht mit nahezu quantitativer Ausbeute gelbes Acetiminomethylester-pentacarbonyl-chrom(0) (4), das man durch Ausfällen mit Pentan isoliert.



Die Struktur dieses neuartigen Komplextyps wurde durch Elementaranalyse, NMR-, IR- und Massenspektrum [3] festgelegt. Acetiminomethylester läßt sich durch Erhitzen von (4) auf ca. 200 °C abspalten und kann gaschromatographisch nachgewiesen werden. Wir nehmen an, daß der Ligand über den Stickstoff gebunden ist, da das Massenspektrum Cr–N-Fragmente aufweist. Die Verbindung (4) existiert in zwei Formen, die im Gleichgewicht stehen. NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigten, daß sich die beiden Formen reversibel ineinander umlagern. Das Isomerenverhältnis (4a): (4b) beträgt bei 30 °C 1,1:1; bei 50 °C 1,8:1; bei 70 °C 2:1.



Das NMR-Spektrum [4] von (4a) (gesättigte Lösung in C_6D_6 , bezogen auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels bei 436 Hz) zeigt zwei Signale gleicher Intensität bei 142 Hz und bei 100 Hz; im NMR-Spektrum der Verbindung (4b) beobachtet man zwei Signale bei 167 Hz und bei 44 Hz.

Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 413]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. R. Aumann
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] A. Maasböl, Dissertation, Technische Hochschule München, 1965.

[2] W. Strohmeier u. K. Gerlach, Z. Naturforsch. 15b, 622 (1960).

[3] Untersuchungen von J. Müller.

[4] Arbeitsfrequenz 60 MHz.