

Die photoelektronenspektroskopische Untersuchung^[9] von (2b) manifestierte ein hohes Maß cyclischer Homokongjugation. Nimmt man für die *exo*-Isopropyliden- π -Bindung in (2b) eine andere Basisenergie ($E = -3\beta/2$) als für die beiden anderen Doppelbindungen ($E = 0$) an, wie es den tatsächlichen Verhältnissen nahekommt, so ändert sich der Energieausdruck der beiden höchsten besetzten Orbitale zu $E = \beta/4(-5 \pm \sqrt{1+32(\beta'/\beta)^2})$. Rein qualitativ bleibt das in Abbildung 1 für (2a) angegebene Schema erhalten, d. h. für die Energiedifferenzen $\Delta E_{1,2}$ und $\Delta E_{2,3}$ zwischen den drei höchsten besetzten Orbitalen gilt $\Delta E_{1,2} \approx 4 \cdot \Delta E_{2,3}$. β und β' sind von gleicher Größenordnung. – Das Niveauschema des Ions (3) dürfte ähnlich sein.

Eingegangen am 10. August 1971, ergänzt am 22. November 1971
[Z 533]

[1] P. Bischof, R. Gleiter u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 1425 (1970); S. Winstein in: *Aromaticity*, Spec. Publ. No. 21, Chem. Soc., London 1967; R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.* 4, 1 (1971); P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach u. H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* 54, 1072 (1971).

[2] M. J. Goldstein u. R. Hoffmann, *Symmetry, Topology and Aromaticity*, Internat. Symposium on the Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Sendai, August 1970.

[3] E. Haselbach, E. Heilbronner u. G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* 54, 153 (1971).

[4] H. Prinzbach u. J. Rivier, *Helv. Chim. Acta* 53, 2201 (1970).

[5] H. Prinzbach, T. Hink u. D. Stusche, unveröffentlicht.

[6] C. H. DePuy u. P. R. Story, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 627 (1960).

[7] C. F. Wilcox, S. Winstein u. W. G. McMillan, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 5450 (1960); H. E. Zimmerman u. R. M. Paufler, *ibid.* 82, 1514 (1960).

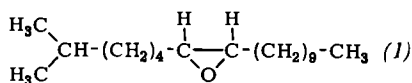
[8] Nach präparativer gaschromatographischer Reinigung erweist sich (2b) als einheitlich. Eine Verunreinigung mit gleicher Retentionszeit kann jedoch nicht ausgeschlossen werden; laut NMR-Spektrum liegt ihr Anteil unter 1%.

[9] E. Heilbronner u. H.-D. Martin, noch unveröffentlicht.

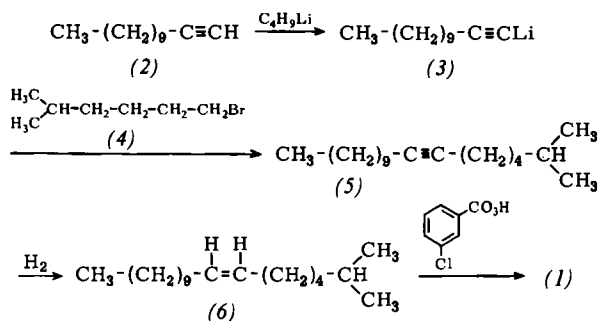
Neue Totalsynthese des Sexuallockstoffes von *Porthetria dispar* (7,8-*cis*-Epoxy-2-methyloctadecan)

Von Karl Eiter^[*]

Bierl, Beroza und Collier^[1] isolierten den Sexuallockstoff des Schwammspinners (*Porthetria dispar*, *Lymantria dispar*, gypsy moth), bestimmten seine Konstitution als 7,8-*cis*-Epoxy-2-methyloctadecan (1) und führten eine Totalsynthese durch.



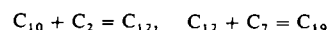
Wir haben nun versucht, diese Substanz in größeren Mengen sterisch einheitlich zu synthetisieren, um sie u. a. im



[*] Priv.-Doz. Dr. K. Eiter
Farbenfabriken Bayer AG, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

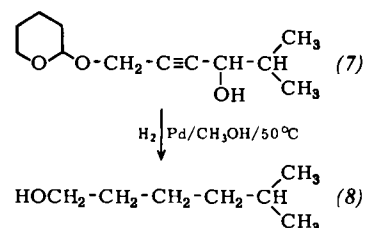
Freilandversuch auf ihre Eignung testen zu können, dieses auch in der Bundesrepublik Deutschland beheimatete Schadinsekt anzulocken. Diese Methodik ist angesichts der Forderungen des modernen Umweltschutzes außerordentlich bedeutsam.

Für die Synthese wählen wir das Aufbauprinzip



Ein geringe Mengen 1-Dodecin (2) enthaltendes Gemisch ist bereits beschrieben worden^[2]. Wir erhielten reines, halogenfreies 1-Dodecin in über 70% Ausbeute auf folgendem Wege: Molare Mengen frisch aus Na-Suspension in wasserfreiem THF hergestelltes Na-Acetylid wurden mit 1-Bromdecan umgesetzt, das in der gleichen Menge über CaH_2 destilliertem Dimethylformamid gelöst war. Unter reinstem N_2 wurde solange THF abdestilliert, bis bei 110°C Innentemperatur die Reaktion exotherm abliefe. Das destillierte 1-Dodecin (2) war laut Gaschromatogramm 96-prozentig. (2) ergab unter Zerewitinoff-Bedingungen nur etwa 0.28% aktiven Wasserstoff (ber. 0.605%). Zur Alkylierung wurde (2) in Diäthylenglykol-dimethyläther mit der berechneten Menge *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt; anschließend destillierte man das *n*-Hexan unter reinstem N_2 ab und vervollständigte die Metallierung zu (3) durch 8 Std. Erhitzen auf 120–130°C. Eintragen von Isoheptylbromid (4) und weitere Reaktion bei 130°C (8 Std.) ergaben nach Aufarbeitung 96-proz.^[3] 2-Methyl-7-octadecan (5) in 50-proz. Ausbeute. Im Massenspektrum trat das Molekülion mit nur geringer Intensität auf; die weiteren Fragmente beweisen einen Abbau vom unverzweigten Kettenende zur Dreifachbindung. Das NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 2.1$ ppm (4H/m) ein für $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ -Protonen charakteristisches Multiplett, die CH_3 -Protonen erscheinen bei 0.80 (3H/s) und 0.89 ppm (6H/s), und die restlichen 23 Protonen zwischen 1.02 und 1.75 ppm. Das IR-Spektrum [1460(s), 1360, 1380, 1330, 760 und 725 cm^{-1}] zeigt, wie vorherzusehen, im Bereich um 2100 cm^{-1} keine Acetylenbande.

Das Isoheptylbromid (4) wurde aus 5-Methyl-1-hexanol (8) hergestellt, das wir durch eine neuartige Reaktion – Hydrierung von 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-2-methyl-4-hexin-3-ol (7) – direkt in 50-proz. Ausbeute erhielten. (7) ist durch Organometall-Reaktion aus 3-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-1-propin und Isobutyraldehyd in ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich.



Die spezifische *cis*-Hydrierung der Dreifachbindung des 2-Methyl-7-octadecins (5) mit einem modifizierten Lindlar-Katalysator (5 g 1-proz. Pd/CaCO_3 -Katalysator mit 0.02 g Bleiacetat vergiftet) verlief hier besonders gut. In tiefsiedendem Petroläther als Lösungsmittel wurde bei etwa 25°C die berechnete Menge H_2 aufgenommen, wonach die Hydrierung von selbst zum Stillstand kam; das in quantitativer Ausbeute erhaltene ca. 96-proz.^[3] 2-Methyl-7-*cis*-octadecan (6) ist ein im Hochvakuum destillierbares Öl, das im Gebiet um 960 cm^{-1} keine Bande zeigt – ein Beweis, daß keine *trans*-ständige symmetrisch substituierte Äthy-

lenbindung vorliegt. Weder das 60-MHz- noch das 220-MHz- ^1H -NMR-Spektrum gestatten eine Entscheidung über die Stereochemie, da die olefinischen Protonen magnetisch äquivalent sind. Im NMR-Spektrum werden bei $\delta=0.91$ (s) sowie 0.81 ppm (s) drei Methylgruppen beobachtet; bei 1.06 bis 1.07 ppm liegen die Signale für elf CH_2 -Gruppen sowie eine C—H-Gruppe als Multiplett, bei 2.93 ppm finden sich die Signale für die der *cis*-Äthylen-Gruppe benachbarten beiden Methylengruppen als Dublett, bei 5.37 ppm liegt das Triplet der olefinischen Protonen mit $J=5$ Hz. Die IR-Spektren von (5) und (6) unterscheiden sich nur wenig; das Massenspektrum von (6) zeigt das Molekülion.

Die Epoxidierung des 2-Methyl-7-*cis*-octadecens (6) mit *m*-Chlorperbenzoesäure verlief problemlos und gab in praktisch quantitativem Umsatz 97-proz.^[3] 7,8-*cis*-Epoxy-2-methyloctadecan (1). Das IR-Spektrum zeigt um 1270 cm^{-1} eine Bande der Epoxidgruppe; im NMR-Spektrum

findet man die *cis*-Protonen des Dreiringes nunmehr als Multiplett bei 2.88 ppm. Im Verein mit der Elementaranalyse konnte so die Struktur gesichert werden. Das Massenspektrum zeigte unter den angewandten Bedingungen völlige Fragmentierung.

Sowohl im Laboratorium als auch im Freiland besitzt 7,8-*cis*-Epoxy-2-methyloctadecan (1) hervorragende biologische Aktivität^[4].

Eingegangen am 27. September 1971 [Z 532]

[1] B. A. Bierl, M. Beroza u. C. W. Collier, *Science* 170, 87 (1970); zur Vorgeschichte s. K. Eiter in R. Wiegler: *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*. Bd. 1, Springer, Berlin 1970, S. 497; K. Eiter, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* 28, 204 (1971), und dort zit. Lit.

[2] E. A. Bried u. G. F. Hennion, *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 1717 (1938).

[3] Gaschromatographisch ermittelt.

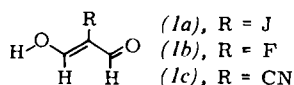
[4] Noch unveröffentlicht.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

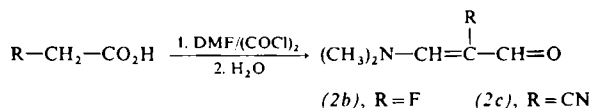
Darstellung und Reaktionen von Halogenmalondialdehyden

Von Klaus Halbritter, Wolf-Dieter Kermer und Christian Reichardt (Vortr.)^[*]

Die Reihe der Halogenmalondialdehyde wurde durch Synthese der noch fehlenden Glieder Jod- und Fluormalondialdehyd ergänzt^[1]. Die Darstellung des Jodmalondialdehyds (1a) gelingt durch Substitution des Malondialdehyds mit Jod(I)-chlorid in 85-proz. Ausbeute.



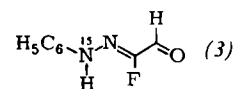
Der Fluormalondialdehyd entsteht durch alkalische Hydrolyse des 2-Fluor-3-dimethylamino-acroleins (2b), das durch Vilsmeier-Formylierung von Natriumfluoracetat in Gegenwart von Triäthylamin mit 40- bis 50-proz. Ausbeute nach einem im Prinzip von Arnold^[2] angegebenen Verfahren erhalten wurde.



Die Vilsmeier-Formylierung von Cyanacetylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin führt zunächst zum 3-Dimethylamino-acrylonitril, das bei erneuter Formylierung 2-Cyan-3-dimethylaminoacrolein (2c) ergibt und aus dem der Cyanmalondialdehyd (1c) durch Hydrolyse erhalten werden kann. Acetonitril läßt sich mit DMF/ POCl_3 in 32-proz. Ausbeute direkt zu (2c) umsetzen.

Alle drei Dialdehyde liegen in Lösung in den durch intermolekulare Wasserstoffbrücken stabilisierten Enolformen (1a)–(1c) mit Z-Konfiguration vor, wie IR- und NMR-spektroskopische Messungen ausweisen.

Die Kondensation des Fluormalondialdehyds mit heterocyclischen *N*-Alkyl-immoniumsalzen ergibt neuartige γ -Fluor-pentamethincyanin-Farbstoffe; die Kupplung mit Aryldiazoniumsalzen führt unter Japp-Klingemann-Spaltung zum 2-Fluor-glyoxal-2-phenylhydrazon (3), dessen Konstitution und Konfiguration durch die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren einer $[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]$ -markierten Verbindung gesichert wurde.



Im ^{19}F -NMR-Spektrum von markiertem (3) wurde erstmals eine über drei Bindungen vermittelte ^{19}F — ^{15}N -Kopplung von 11 Hz beobachtet.

Halogenmalondialdehyde sind wichtige Ausgangsverbindungen zur Gewinnung halogen-substituierter Heterocyclen. Aus (1b) und (2b) konnte durch Kondensation mit geeigneten bifunktionellen Reaktionspartnern eine große Zahl von Fluor-Heterocyclen erhalten werden, die bisher nicht oder nur schwer zugänglich waren: 4-Fluor-pyrazole, 2-substituierte 5-Fluor-pyrimidine ($\text{R}^2=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2$), 3-Fluor-2*H*-indazolo[2,3-*a*]pyrimidin aus (1b) und 3-Amino-indazol sowie 1,4-Diphenyl-6-fluor-2,3-dihydro-1,4-diazepiniumsalze aus (1b) und 1,2-Dianilinoäthan.

[GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 21. Oktober 1971 in Stuttgart] [VB 323]

[*] Dr. K. Halbritter, Dipl.-Chem. W.-D. Kermer und Prof. Dr. C. Reichardt
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[1] C. Reichardt u. K. Halbritter, *Liebigs Ann. Chem.* 737, 99 (1970).

[2] Z. Arnold, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 26, 3051 (1961).