

20-HYDROXY-ECDYSON, ISOLIERT AUS INSEKTEN<sup>1)</sup>

P. Hocks und R. Wiechert

Hauptlaboratorium der Schering A.G., Berlin

(Received 18 April 1966)

Nach der Isolierung<sup>2)</sup> des Insektenhäutungshormons Ecdyson und der Strukturermittlung<sup>3)</sup> als  $\Delta^7$ -5 $\beta$ -Cholesten-2 $\beta$ .3 $\beta$ .14 $\alpha$ .22 $\beta$ .25-pentol-6-on konnten wir kürzlich über die erste gelungene Synthese berichten<sup>4)</sup>. Eine weitere Synthese wurde kurz darauf von anderer Seite mitgeteilt<sup>5)</sup>.

In diesem Zusammenhang haben wir, zur genauen Identifizierung des synthetischen Ecdysons, nach dem Verfahren von Karlson<sup>6)</sup> aus 2,8 Tonnen Trockenpuppen<sup>7)</sup> des Seidenspinners (*Bombyx mori*) 206 mg reines Ecdyson isoliert.

Bei diesem Ansatz war das nach der abschließenden Gegenstromverteilung<sup>6)</sup> kristallisierende Rohecdyson noch von einer Substanz begleitet, die sich im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel PF<sub>254</sub> (Fa. Merck A.G.) System: Chloroform/Methanol 9:1, 4 x Entwicklung )

geringfügig polarer als Ecdyson verhielt. Nach dreimaliger präparativer Schichtchromatographie kristallisierten aus Tetrahydrofuran/Essigester 48 mg plattenförmige Kristalle vom Schmp. 237.5-239.5°C.

( 1 Stunde bei 50°/2 mm vorgetrocknet.)

Das IR-Spektrum ähnelt dem des Ecdysons.

( $\nu_{\text{OH}}$  3440  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  1650  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  1610  $\text{cm}^{-1}$  (in KBr)), ebenso die UV-Absorption ( $\lambda_{\text{max}}$  242 m $\mu$ ;  $\epsilon = 12\ 400$  ( in Methanol ) ).

Das Molekulargewicht ergibt sich aus dem Massenspektrum zu 480 (Ecdyson + O). Weitere charakteristische peaks erkennt man bei m/e 462 (M-H<sub>2</sub>O), 444 (M-2 H<sub>2</sub>O), 426 (M-3 H<sub>2</sub>O), 408 (M- 4 H<sub>2</sub>O) und die für die Ecdyson-Seitenkette typischen Spaltstücke bei m/e 99 und 81.

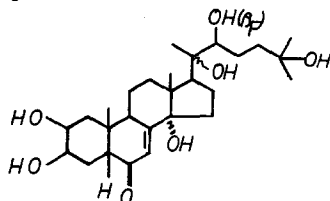
Das NMR-Spektrum gestattet die Lokalisierung der zum Ecdyson hinzugetretenen OH-Gruppe in 20.

	$\delta$ 18-CH <sub>3</sub>	$\delta$ 19-CH <sub>3</sub>	$\delta$ 21-CH <sub>3</sub>	$\delta$ 26.27-CH <sub>3</sub>	$\delta$ H-7
Ecdyson	0.69	1.04	1.24 D. J = 6 Hz	1.35	6.22
20-Hydroxy-Ecdyson	1.19	1.05	1.55	1.35	6.20

NMR-Daten ( $\delta$  (ppm) )

Gemessen am Varian HA 100 in Deuteropyridin<sup>8)</sup>

Die isolierte Verbindung ist also das  $\Delta^7$ -5 $\beta$ -Cholesten-2 $\beta$ .3 $\beta$ .14 $\alpha$ .20.22 $\beta$ <sub>F</sub>.25-hexol-6-on. Unter der Voraussetzung des Konfigurationserhalts am C<sub>20</sub> des Cholesterins würde eine 20 $\alpha$ <sub>F</sub>-OH-Gruppe vorliegen.



Ein öliges 20-Hydroxy-Ecdyson wurde kürzlich von Hampshire und Horn<sup>9)</sup> aus Abfällen des Seewasserkrebsses (*Jasus lalandei*) isoliert. Die Verbindung hatte ein Drittel der Aktivität des Ecdysons im Häutungstest.

Nach den dort angegebenen physikalischen Daten (UV, IR, MS, NMR) ist die von den Autoren Crustecdyson genannte Verbindung möglicherweise mit der hier beschriebenen Substanz identisch. Nach der UV-Absorption zu urteilen wäre die Verbindung dort zu 60% angereichert gewesen.

Das von uns isolierte kristalline 20-Hydroxy-Ecdyson ist im *Calliphora*-Test<sup>10)</sup> etwas aktiver als das Ecdyson<sup>11)</sup>.

Obwohl ein direkter Vergleich der Verbindungen noch nicht möglich ist, bleibt als neue Tatsache festzuhalten, daß in  $C_{20}$  hydroxyliertes Ecdyson sowohl in Krebsen als auch in relativ erheblichen Mengen in Insekten vorkommt.

Wir danken Herrn Watzke, Schering A.G., für präparative Mitarbeit.

Summary:

50 mg 20-hydroxy-ecdysone was crystallized from the mother liquors during the isolation of ecdysone from 2,8 tons of dried *Bombyx mori* pupae.

- 1) V. Mitteilung über Insektenhormone,  
IV. Mitteilung: Helv.chim.Acta in Vorbereitung
- 2) A. Butenandt und P. Karlson; Z.Naturforsch. 9b, 389 (1954)
- 3) R. Huber und W. Hoppe; Chem.Ber. 98, 2403 (1965)
- 4) U. Kerb, P. Hocks, R. Wiechert, A. Furlenmeier, A. Fürst,  
A. Langemann und G. Waldvogel; Tetrahedron Letters (London)  
1966, 1387
- 5) J.B. Siddall, A.D. Cross und J.H. Fried; J.Amer.chem.Soc.  
88, 863 (1966)
- 6) P. Karlson, H. Hoffmeister, W. Hoppe und R. Huber;  
Liebigs Ann.Chem. 662, 1 (1963)
- 7) Die Aufarbeitung der Puppen bis zum wässrigen Konzentrat<sup>6)</sup> war bei der F. Hoffmann La-Roche & Co. A.G., Basel, vorgenommen worden.
- 8) Herrn Prof. F. Bohlmann sei für die Aufnahme der NMR-Spektren gedankt.
- 9) F. Hampshire und D.H.S. Horn; Chem.Comm. 1966, 37
- 10) P. Karlson; Vitamine und Hormone 14, 227 (1956)
- 11) Wir danken Herrn Dr. Jäger, Schering A.G., für die biologische Prüfung.