

weiteren 10 min ist die Reaktion beendet, das Gemisch erstarrt. Durch Zugabe von 33,6 g (0,6 mol) KOH in 50 ml Wasser werden die Basen freigesetzt. Man extrahiert das Gemisch 20 Std. mit Benzol. Fraktionierende Destillation liefert 12,9 g (40,3 %) Tryptamin ($K_p = 143\text{--}146^\circ\text{C}/0,75$ Torr, $F_p = 118^\circ\text{C}$, Hydrochlorid: $F_p = 251\text{--}253^\circ\text{C}$) neben 1,3 g (4 %) 1-(2-Aminoäthyl)indol (6) [$K_p = 125\text{--}126^\circ\text{C}/0,75$ Torr, $n_D^{20} = 1,6092$; IR: 3370 cm^{-1} (ν_{NH_2}); UV (Äthanol): $\lambda = 219\text{ nm}$ ($\epsilon = 28900$), 273 (5080), 280 (5130), 292 (4100); $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 9,25$ (s); NH_2 : $\tau = 7,25$ (t); $\text{CH}_2\text{--NH}_2$: $\tau = 6,15$ (t); $\text{CH}_2\text{--N}$ (Indol): $\tau = 3,50$ (d); Indol- β -H: $\tau = 2,95$ (d); Indol- α -H: $\tau = 2,85\text{--}2,50$ (m); Hydrochlorid: $F_p = 213\text{--}214^\circ\text{C}$ (Zers.); Monopikrat (gelb): $F_p = 211$ bis 212°C ; Dipikrat (rot) $F_p = 160\text{--}162^\circ\text{C}$].

2-Methyltryptamin

20,0 g (0,15 mol) (3) ergeben nach Eintragen in 20,0 g (0,15 mol) (2) bei 110°C , Freisetzen mit 25,2 g (0,45 mol) KOH in 50 ml Wasser, 10-stünd. Extraktion mit Benzol und Destillation 23,3 g (87 %) 2-Methyltryptamin (4) vom $K_p = 155^\circ\text{C}/0,05$ Torr, $F_p = 107^\circ\text{C}$, Pikrat: $F_p = 218^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 19. Dezember 1966 [Z 404]

[*] Prof. Dr. E. Pfeil und Dr. U. Harder
Chemisches Institut der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

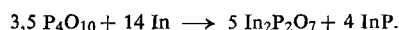
[1] U. Harder, E. Pfeil u. K. F. Zenner, Chem. Ber. 97, 510 (1964).

Synthese von Indiumphosphid aus Indium und Phosphorpentoxid

Von M. Kuisl[*]

Indiumphosphid besitzt als A^{III}B^V-Verbindung Interesse als Halbleitermaterial^[1]. Die erstmalige Darstellung gelang Iandelli^[2] durch 350- bis 400-stündige Reaktion der Elemente im verschlossenen Rohr bei 700°C . Wir haben gefunden, daß Phosphorpentoxid in wesentlich kürzerer Zeit mit Indium zu Indiumphosphid reagiert.

Die Reaktion verläuft bei 850°C innerhalb 8 Stunden nach der Gleichung



Indiumspäne und Phosphorpentoxid werden unter Feuchtigkeitsausschluß in eine Quarzampulle eingewogen und vermischt, die Ampulle abgeschmolzen und erhitzt. Die Produkte können durch Sublimation des InP oberhalb 650°C im Hochvakuum getrennt werden. Bei nicht-stöchiometrischem Verhältnis der Ausgangssubstanzen erhält man keine weiteren Indium-Phosphat-Verbindungen. Setzt man mehr Metall zu, so bleibt der Überschuß auch nach 100 Stunden unangegriffen. Ist zuviel P_4O_{10} vorhanden, so entsteht Phosphor, der sich als gelber bis roter Beschlag an den Ampullenwänden absetzt und sich beim Öffnen der Ampulle entzünden kann. Um reines InP zu erhalten, wird man daher von einem Überschuß an Indium ausgehen, da Indium bei 650°C noch keinen merklichen Dampfdruck aufweist, während Phosphor bei dieser Temperatur ins Sublimat gelangen kann.

Charakterisiert wurde InP durch Debye-Scherrer-Diagramme. $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht in Form weißer Kristalle, die sich in Säuren langsam unter Gasentwicklung lösen. Für das Vorliegen eines P_2O_7 -Anions spricht neben der Elementaranalyse das IR-Spektrum. Lage und Intensität der IR-Banden stimmen bis auf 20 bis 30 cm^{-1} mit denen von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ^[3] überein. In der Formel $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist das Indium formal zweiwertig, analog zu In_2Br_4 und Ga_2Cl_4 kann man aber die Zusammensetzung $\text{In}^{\text{III}}\text{In}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ annehmen. ESR-Messungen^[4] scheinen das zu bestätigen.

Eingegangen am 13. Dezember, ergänzt am 23. Dezember 1966 [Z 400]

[*] Dr. M. Kuisl
Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft
AEG-Telefunken, Forschungsinstitut
79 Ulm, Postfach 627

[1] H. Welker, Z. Naturforsch. 7a, 744 (1952); 8a, 248 (1953).

[2] A. Iandelli, Gazz. chim. ital. 71, 58 (1941).

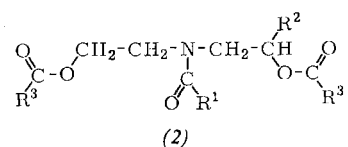
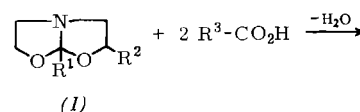
[3] W. Bues u. H. W. Gehrke, Z. anorg. allg. Chem. 288, 291 (1956).

[4] Für die Messung und Diskussion der ESR-Spektren danke ich Prof. H. Ch. Wolf und Dr. D. Schmid, Technische Hochschule Stuttgart.

Reaktion bicyclischer Amidacetale mit Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden

Von R. Feinauer[*]

Kürzlich berichteten Brechbühler et al.^[1] über eine neue Veresterungsmethode durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Acetalen des *N,N*-Dimethylformamids. Die aus Epoxiden und Δ^2 -Oxazolinen neuerdings gut zugänglichen bicyclischen Amidacetale (1)^[2] reagieren mit Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden analog unter Bildung von Esteramiden (2) des Diäthanolamins.

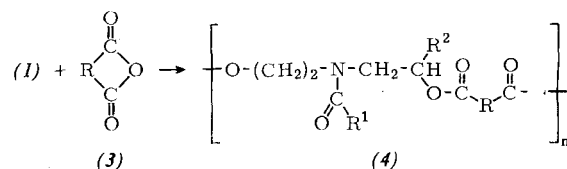


Man erhitzt die Komponenten unter Anwendung eines 5-fachen Überschusses an Carbonsäure oder Anhydrid ohne Lösungsmittel 2 Std. auf 120°C und isoliert die Esteramide durch Destillation. Die Produkte sind zähflüssige Öle, deren Strukturen sich aus Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und den IR-Spektren ergeben.

R ¹	R ²	R ³	(2), Ausb. (%)	(2), Kp (°C/Torr)	(2), n_D^{20}
—C ₂ H ₅	—C ₆ H ₅	—H	60	198/0,4	1,5152
—C ₂ H ₅	—C ₆ H ₅	—CH ₃	95 [a]	177/0,1	1,5052
—C ₂ H ₅	—C ₆ H ₅	—C ₂ H ₅	66	179/0,1	1,5038
—C ₂ H ₅	—CH ₂ OC ₆ H ₅	—H	92	228—230/1,7	1,5159
—C ₂ H ₅	—CH ₂ OC ₆ H ₅	—CH ₃	92 [a]	205/0,3	1,5052
—C ₂ H ₅	—CH ₂ OC ₆ H ₅	—C ₂ H ₅	84	207/0,1	1,5055
—C ₆ H ₅	—C ₆ H ₅	—CH ₃	82	245/1	1,5450

[a] Bei Verwendung von Essigsäureanhydrid

Erwärmt man äquimolare Mengen der bicyclischen Amidacetale (1) mit Dicarbonsäureanhydriden (3) 2 Std. unter Rühren und Überleiten von trockenem Stickstoff auf 120 bis 140°C , so erhält man in einer rasch und ohne Katalysator ablaufenden Polyadditionsreaktion lineare Polyesteramide der Struktur (4). Sie werden zur Reinigung aus Chloroform/Äther (1:10 v/v) umgefällt. Ihre Struktur ergibt sich aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektren.



Verwendet man an Stelle der Dicarbonsäureanhydride (3) Dicarbonsäuren, so erhält man niedermolekulare Kondensate der Struktur (4). Bei Temperaturerhöhung oder Ver-

R	R ¹	R ²	(4), Ausb. (%)	(4), Erw.-P. (°C)	(4), M _n [a]
—(CH ₂) ₂ —	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	96,6	65—73	9 100
—(CH ₂) ₂ —	C ₂ H ₅	CH ₂ OC ₆ H ₅	90,3	61—66	10 500
—(o-C ₆ H ₄)—	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	83,2	87—92	3 850
—(o-C ₆ H ₄)—	C ₂ H ₅	CH ₂ OC ₆ H ₅	94,5	75—83	5 880
—(o-C ₆ H ₄)—	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	71,0	134—138	4 250
—(o-C ₆ H ₄)—	CH ₃	CH ₂ OC ₆ H ₅	92,8	85—92	3 640

[a] Mittleres Molekulargewicht aus dampfdruckosmotischen Messungen.

längerung der Reaktionszeit reagieren diese unter Umamidierung und Abspaltung der Monocarbonsäuren R¹COOH zu vernetzten Harzen.

Eingegangen am 26. Oktober, ergänzt am 20. Dezember 1966 [Z 401]

[*] Dr. R. Feinauer

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG.
437 Marl

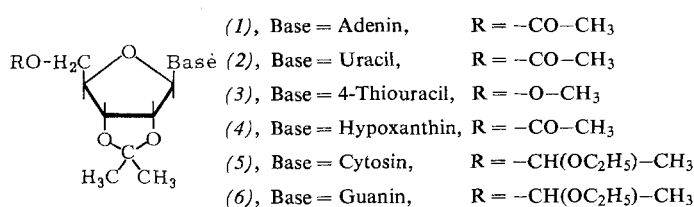
[1] H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber u. A. Eschenmoser, *Helv. chim. Acta* **48**, 1746 (1965).

[2] R. Feinauer u. W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 174 (1966).

NMR-Spektroskopischer Nachweis von Wasserstoffbrücken zwischen Inosin und anderen Nucleosiden

Von K. H. Scheit^[*]

Das Auftreten einer Wasserstoffbrücke läßt sich im NMR-Spektrum an einer Verschiebung der Signale der beteiligten Protonen nach niedrigeren Feldstärken erkennen^[1]. Penman et al.^[2] und Miles^[3] konnten so Wasserstoffbrücken zwischen Guanotin und Cytidin, Thymin und Adenin, Uracil und Adenin nachweisen. 4-Thiouridin und Inosin sind als seltene Nucleoside in t-RNS enthalten; über ihre Funktion herrscht noch Unklarheit. Wir versuchten festzustellen, mit welchen Nucleosiden sich 4-Thiouridin und Inosin über Wasserstoffbrücken assoziieren können. Zum Nachweis schwächerer Wasserstoffbrücken ist die Verwendung eines inerten Lösungsmittels, wie Deuteriochloroform (CDCl₃), unerlässlich. Wir bereiteten daher die geschützten Nucleoside (1)–(6), die in Deuteriochloroform genügend löslich sind.



Wir verglichen die NMR-Spektren von Gemischen aus jeweils zwei Nucleosiden in CDCl₃ mit den Spektren der Komponenten bei gleicher Konzentration. Dabei fanden wir in einigen Fällen eine Verschiebung von NH-Signalen nach niedrigeren Feldstärken. Diese Verschiebung (Wechselwirkungsverschiebung) zeigt eine Wasserstoffbrücke zwischen den Basen der Nucleoside an.

Aus der Tabelle geht hervor, daß 4-Thiouridin (3) in CDCl₃ die Fähigkeit zur Assoziation mit Adenosin (1) und Inosin (4), aber nicht zu Cytidin (5) oder Guanotin (6) besitzt. 4-Thiouridin hat hinsichtlich der Bildung von Wasserstoffbrücken mit anderen Nucleosiden die gleiche Spezifität wie Uridin^[2]. Offensichtlich erfolgt auch eine Assoziation zwischen Inosin (4) und Adenosin (1) sowie zwischen Inosin (4) und Uridin (2). Die Fähigkeit der Nucleobase Hypoxanthin, mit Purinen und mit Pyrimidinen Wasserstoffbrücken zu bilden, könnte ein Grund für das Vorhandensein von Inosin in t-RNS sein. Die Wechselwirkungsverschiebungen lassen ver-

	Konz. (mol·l ⁻¹)	Wechselwirkungsverschiebung (τ-Werte [b])
(1) + (2) [a]	0,4 0,2	ANH ₂ —0,38; UN ₃ —H —3,34 [c] ANH ₂ —0,56; UN ₃ —H —3,08
(1) + (3)	0,4 0,2	ANH ₂ —0,38; TU _{N3} —H —2,90 ANH ₂ —0,54; TU _{N3} —H —2,70
(1) + (4)	0,4 0,2	ANH ₂ —0,18; HN ₁ —H +0,1 ANH ₂ —0,28; HN ₁ —H kein Signal
(2) + (4)	0,4 0,2	HN ₁ —H +0,37; UN ₃ —H —0,75 HN ₁ —H +0,32; UN ₃ —H —0,55
(2) + (3)	0,4	UN ₃ —H—; TU _{N3} —H—
(3) + (4)	0,4 0,2	HN ₁ —H +0,35; TU _{N3} —H —1,42 HN ₁ —H +0,32; TU _{N3} —H —1,22
(3) + (5)	0,4	CNH ₂ —; TU _{N3} —H—
(3) + (6)	0,4	GN ₁ —H—; GNH ₂ —; TU _{N3} —H—

[a] Molverhältnis in allen Fällen 1:1.

[b] Perkin-Elmer-Gerät, 32,4 °C, Tetramethylsilan (τCH₃ = 10) als innerer Standard. Negative Werte bedeuten Verschiebung nach niedrigerer, positive Werte Verschiebung nach höherer Feldstärke.

[c] ANH₂ = Adenin-6-NH₂; UN₃—H = Uracil-N₃—H; TU_{N3}—H = 4-Thiouracil-N₃—H; HN₁—H = Hypoxanthin-N₁—H; CNH₂ = Cytosin-4-NH₂; GN₁—H = Guanin-N₁—H; GNH₂ = Guanin-2-NH₂.

muten, daß die Wasserstoffbrücken Adenosin-Inosin, Uridin-Inosin und 4-Thiouridin-Inosin schwächer sind als die Wasserstoffbrücken Adenosin-Uridin oder Adenosin-4-Thiouridin.

Eingegangen am 14. Dezember, geändert am 23. Dezember 1966 [Z 405]

[*] Dr. K. H. Scheit

Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,
Chemische Abteilung
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*. McGraw-Hill, New York 1959, S. 5400.

[2] L. Katz u. J. Penman, *J. mol. Biol.* **15**, 220 (1966).

[3] R. R. Shoup, H. T. Miles u. E. D. Becker, *Biochem. biophys. Res. Commun.* **23**, 194 (1966).

Die Struktur des Juvenilhormons

Von H. Röller, K. H. Dahm, C. C. Sweeley und B. M. Trost^[*]

Die nachembryonale Entwicklung der Insekten wird durch das Häutungshormon (Ecdyson)^[1], das Juvenilhormon und einen adenotropen Faktor (Gehirnhormon) gesteuert. Wir haben das Juvenilhormon aus *Abdomina* männlicher Falter des Riesenseidenspinners *Hyalophora cecropia* isoliert^[2].

Katalytische Hydrierung von 20 µg Juvenilhormon (1) in Äthanol über Palladiumoxid lieferte ein Produkt (2), dem auf Grund des Massenspektrums (Molekülion bei m/e = 284) die Summenformel C₁₈H₃₆O₂ zugeordnet wurde. Die Fragmente höchster Intensität bei m/e = 101 und 74 sowie das Ion M-31 ließen auf eine Methoxycarbonylgruppe an einer aliphatischen Kette mit Methylverzweigung an C-3 schließen. Hinweise auf eine weitere funktionelle Gruppe waren dem Massenspektrum nicht zu entnehmen. Ionen mit verhältnismäßig hoher Intensität bei m/e = 143, 185 und 153 (185–32) deuteten auf eine Äthyl- oder Dimethylverzweigung an C-7. Das Massenspektrum von (1) enthält das Molekülion bei m/e = 294 und die Fragmente M-18, M-31 und M-32. Der Vergleich mit (2) führt für (1) zur Summenformel C₁₈H₃₀O₃. Das Hormon (1) enthält demnach drei hydrierbare Doppelbindungen oder Ringe sowie ein hydrogenolytisch leicht abspaltbares Sauerstoffatom. Katalytische Hydrierung von 30 µg (1) mit einem vergifteten Katalysator (Palladium auf Bariumsulfat mit Triäthylamin) ergab weitere Hydrierungsprodukte mit Molekülionen bei m/e = 296 und 298. In einem der Spektren deutete ein Ion hoher Intensität bei m/e = 211 (298–87) auf Verlust des Fragmentes C₅H₁₁O. Nach Abbau von 15 µg (1) mit Osmiumtetroxid und Periodsäure wurde Älinaldehyd gaschromatographisch iden-