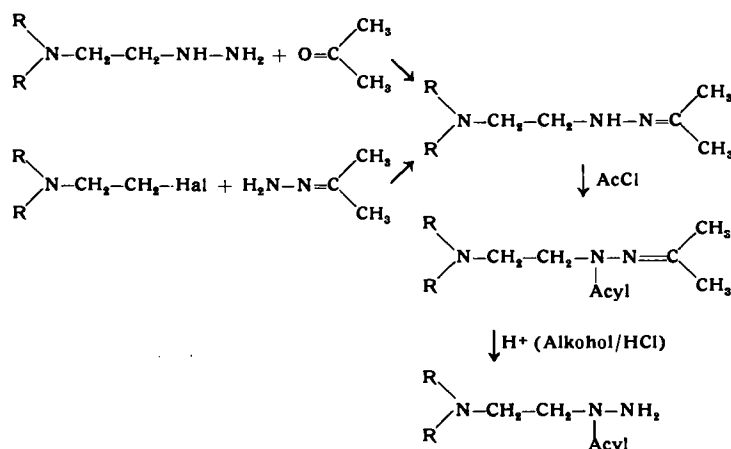
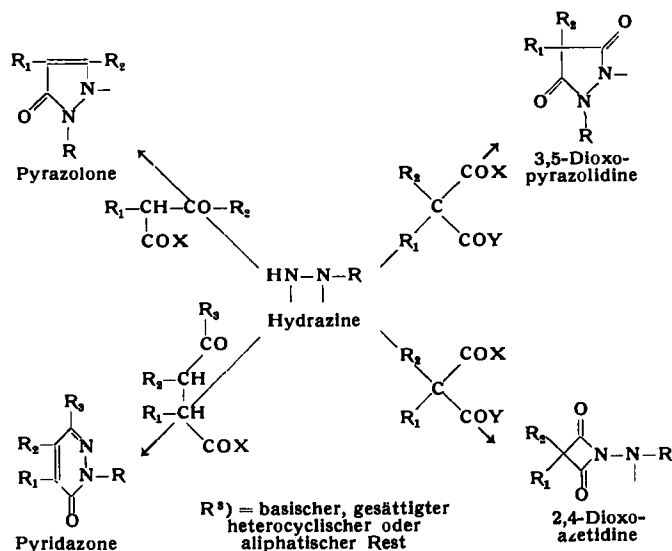


Unsymmetrisch disubstituierte Hydrazine erhält man nach:



Diese basisch substituierten, aliphatischen oder heterocyclischen Hydrazine sind in verschiedener Hinsicht interessant: einzelne der Verbindungen haben eigene physiologische Wirkungen, andere eignen sich als Zwischenprodukte zur Herstellung von z. B. Pyrazolonen, Pyridazonen, 3,5-Dioxo-pyrazolidinen und einer neuen Gruppe von Heterocyclen, 1-Amino-2,4-dioxo-azetidinen.



Verschiedene dieser Heterocyclen zeichnen sich im Tierexperiment durch analgetische bzw. antiphlogistische Eigenschaften aus. [VB 145]

<sup>3)</sup> Bei den 2,4-Dioxo-azetidinen kann R auch einen beliebigen aromatischen Rest, z. B. Phenyl, Carbazolyl usw., bedeuten.

## Rundschau

**Radioisotope bei metallurgischen Untersuchungen.** Geschwindigkeit und Art der Metallbewegung wurden von N. G. Bogdanova, P. L. Gruzin, G. I. Yermolayev und I. D. Nikulinsky mit Hilfe radioaktiver Indikatoren im Kuznetsk-Eisen- und Stahlwerk in Siemens-Martin-Öfen von 25, 190 und 390 t untersucht. Durch eine günstige Form der Proben wurden bei einer Meßgenauigkeit von 5 % je t Stahl nur geringe Aktivitätsmengen benötigt, und zwar  $^{32}\text{P} = 0,01 \text{ mc}$ ,  $^{61}\text{Cr}$  und  $^{102}\text{Ir} = 1 \text{ mc}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  und  $^{60}\text{Co} = 0,02 \text{ mc}$ . Es ergab sich, daß die normale Diffusion der Elemente die Homogenisierung des Stahlbades nicht merklich beeinflusst, sondern daß Konvektionsströme bestimmter Richtung mit einem Diffusionsgleichgewichtskoeffizienten von  $10^2$ – $10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  auftreten, deren Geschwindigkeit in der reinen Kochperiode zwischen 1 und 4 m/min schwankt. Den Konvektionsströmen am Boden des SM-Ofens entsprechen solche umgekehrter Richtung in den oberen Schichten der Schmelze. Daneben läuft eine starke Durchwirbelung durch Gasblasen, die zur Folge hat, daß auf den Boden des Stahlbades gebrachte Isotope bereits nach weniger als einer Minute auch in den oberen Schichten nachweisbar sind. Künstliches Rühren mit einem Rührer oder mit Preßluft verkürzt die Gesamtzeit zur Homogenisierung einer Schmelze um etwa 35 min. Ohne diese Maßnahme zeigte sich bei Zusatz der Isotope bei Beginn der reinen Kochperiode Gleichmäßigkeit der Radioaktivität an allen Stellen des Bades schon nach 20–45 min. Daraus folgt, daß diese Periode auf 45 min beschränkt werden kann. Bei der anschließenden Desoxydation wurde Gleichmäßigkeit schon nach 7–12 min, bei schwach legiertem Material nach 10–30 min erreicht. Auffallend ist, daß in silicium-beruhigten Bädern trotz des Fehlens der Kochbewegung durch eine fast turbulente Mischung Gleichmäßigkeit oft schon in 10 min erreicht wird. Wenn der Stahl im Ofen noch nicht völlig gemischt ist, erfolgt die Homogenisierung beim Abstich in der Pfanne. Das gilt auch für den Zusatz von Ferrochrom, das sich im Ofen in 5–10 min löst, aber nicht gleichmäßig verteilt, jedoch beim Abgießen in der Pfanne homogen wird. Die Standzeit im Ofen nach dem Lösen kann deshalb auf 10–15 Minuten verkürzt werden. Durch die Untersuchungen konnte die Produktion um 75000 t im Jahr gesteigert werden. (Atom-Konferenz Genf 1958, P 2218). – Gre. (Rd 453)

**Die Existenz niedriger Wismutchloride** war bisher umstritten, da lediglich aus den Phasendiagrammen von Bi–BiCl<sub>3</sub>-Schmelzen auf niedrigere Wertigkeitsstufen von Bi geschlossen wurde. J. C. Corbett konnte nun BiCl als schwarze, kristallisierte Verbindung (Dichte 6,95/cm<sup>3</sup>; orthorhombische Symmetrie; Gitterdimensionen der Elementarzelle 23·15·8 Å) mit 99proz. Reinheit fassen: aus Bi–BiCl<sub>3</sub>-Schmelzen erhält man es unterhalb 323 °C. Durch Sublimation oder Benzol-Extraktion wird es von Bi und BiCl<sub>3</sub>

abgetrennt. BiCl disproportioniert bei 323 °C in Bi und BiCl<sub>3</sub>, an der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur recht stabil. BiCl ist wahrscheinlich zu Ringen mit Bi–Bi-Bindung polymerisiert. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4757 [1958]). – Gä. (Rd 478)

**Die Darstellung der neutralen Silbersilicate** Ag<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, (Ag<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, (Ag<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> und des „Silberglimmers“ AgAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> gelang E. Thilo und F. Wodtke. Suspensiert man Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> in geschmolzenem AgNO<sub>3</sub> so erhält man rotes Ag-orthosilicat (Olivinstruktur), unlöslich in H<sub>2</sub>O, löslich in HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> und CN<sup>−</sup>-Lösung (thermisch stabil bis 400 °C). Die Suspension von (faserigem) (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> in schmelzendem AgNO<sub>3</sub> unter Luftabschluß ergibt nach 30 h faseriges, gelbes, kristallines (Ag<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, ein Polysilicat mit Kettenstruktur, das am Licht unbeständig ist. Wird (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> mit AgNO<sub>3</sub> bei 280 °C getempert, so bilden sich nach 2 Tagen gelbe Blättchen von (Ag<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> mit Schichtstruktur (Ag-phyllsilicat) (stabil gegen H<sub>2</sub>O, löslich in HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> und CN<sup>−</sup>-Lösung). Silberglimmer wird durch Schmelzen von Muscovit, KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> mit AgNO<sub>3</sub> dargestellt. Es sind farblose, perlmutterglänzende, biegsame Blättchen, die mit HNO<sub>3</sub> wohl die „Glimmersäure“, HAl[AlSi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>, in Form seidenglänzender weißer Blättchen geben. (Z. anorg. allg. Chem. 295, 247 [1958]). – Gä. (Rd 443)

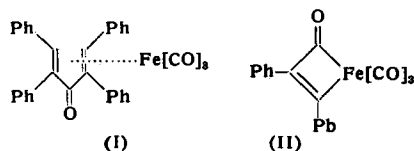
**Schwefeloxydfluoride** wurden von D. D. Coffman und E. L. Muetterties dargestellt. Barium- und Strontiumfluosulfonat zerfallen bei 500 °C pyrolytisch und geben in guten Ausbeuten Sulfurylfluorid, während das Calciumsalz reversibel in CaF<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> zerfällt. Das sehr giftige Pyrosulfurylfluorid FSO<sub>2</sub>–O–SO<sub>2</sub>F bildet sich in guter Ausbeute bei Einwirkung von einem großen Überschuß von SO<sub>3</sub> auf CaF<sub>2</sub>. Arsentrifluorid reagiert mit SO<sub>3</sub> in einer exothermen Reaktion und es entsteht bei Raumtemperatur eine flüchtige, reaktionsfähige Substanz. Die entsprechende Antimon-Verbindung bildet sich bei 120 °C. (134. Meeting, Amer. chem. Soc. 29 N, Nr. 74 [1958]). – Ost. (Rd 466)

**Die Bestimmung von Spurenelementen in reinen Stoffen mittels Aktivierungsanalyse** studierten Y. V. Yakovlev, A. I. Kulak, V. A. Ryabukhin und R. S. Rytchkov. Besonderer Wert wurde auf Elemente gelegt, die in Mengen von 10<sup>−6</sup> bis 10<sup>−7</sup> % vorkommen. Es wurde eine Methode entwickelt, nach welcher alle Elemente aus einer einzigen Einwaage (etwa 1 g) bestimmt werden können. Untersuchte Stoffe: Si, Ge, Al, Bi, Sb, Ag, Ni, Au, Se, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Man kann einmal radiochemisch aufarbeiten durch Zugabe von Trägern, Abtrennung der einzelnen Elemente und Aktivitätsbestimmung. Zum anderen wird die bestrahlte Analysenprobe ohne Trennung im γ-Spektro-

meter untersucht und aus der Lage und Intensität der einzelnen Linien die Art und Menge der vorhandenen Elemente bestimmt. Die erste Methode liefert genauere Ergebnisse und die Zahl der nachweisbaren Elemente ist größer als bei der zweiten. Letztere erfordert jedoch einen weit geringeren Arbeits- und Zeitaufwand. (Atomkonferenz Genf 1958, P 2023). — Hei. (Rd 474)

**Anorganische Ionenaustauscher.** Viele schwer lösliche anorganische Verbindungen, insbes. wasserhaltige Oxyde zeigen nach neuen Untersuchungen, über die K. A. Kraus und Mitarbeiter berichtet, als Ionenaustauscher hervorragende Eigenschaften<sup>1</sup>). Bemerkenswert ist, im Vergleich mit organischen Harzaustauschern, ihre ungewöhnliche und manchmal nur für eine Ionenart vorhandene Selektivität. Basische Oxyde wie  $ZrO_2$ , aq oder  $TiO_2$ , aq wirken als Anionenaustauscher, saure Oxyde, auch schwerlösliches Zirkonphosphat, -molybdat oder -wolframat, als Kationenaustauscher. An Zirkonwolframat werden Alkalimetallionen bevorzugt festgehalten, extrem stark  $Cs^+$ -Ionen. Unter geeigneten Versuchsverhältnissen läßt sich damit Caesium von allen anderen Elementen des Periodensystems isolieren. Außerdem können an Zirkonwolframat die Alkalimetalle mit Ammoniumchlorid getrennt werden. An Zirkonmolybdat lassen sich die Erdalkalimetalle nacheinander austauschen. Zwischen  $Ba^{2+}$  und  $Ra^{2+}$  ist der Unterschied in der Adsorbierbarkeit so groß, daß beide an einer Säule getrennt werden können, die nur wenige Zentimeter lang ist ( $0,2\text{ cm}^2 \times 3\text{ cm}$ , Fließrate  $1\text{ cm/min}$ ). Auch sind an anorganischen Ionenaustauschern Trennungen der Alkalimetalle von den Seltenen Erden, die Trennung von  $Co^{2+}$ -Ionen wie der Austausch von Kupfer aus ammoniakalischer Lösung möglich. (Atom-Konferenz Genf 1958, P 1832). — Ge. (Rd 454)

**Tetraphenyl-cyclopentadienon-eisen-tricarbonyl (I)** erhielt G. N. Schrauzer. Es ist der erste Vertreter einer neuen Gruppe von Metallkomplexen. Die Verbindung wurde durch Reaktion von Eisen-tetracarbonyl mit Diphenylacetylen in inerten Lösungsmitteln in



12proz. Ausbeute dargestellt: Gelbe Kristalle, Fp  $174^\circ\text{C}$ , die beim Schmelzen Pyrolyse zu Tetraphenyl-cyclopentadienon erleiden. Als Zwischenprodukt entsteht eine Verbindung (rote Kristalle), der wahrscheinlich die Struktur II zukommt. Sie zersetzt sich bei  $158^\circ\text{C}$ . (Chem. and Ind. 1958, 1403). — Ost. (Rd 465)

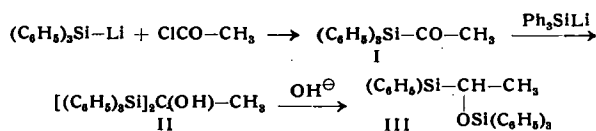
**Synthese und Eigenschaften von Cyclopentadienyl-titantrichlorid, I**, beschreibt R. D. Gorsich. Die Verbindung entsteht aus Bis-cyclopentadienyl- $TiCl_2$  und  $TiCl_4$  in p-Xylol bei  $115-120^\circ\text{C}$  nach 24 h; Fp  $185^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 84%. Mit Cyclopentadienyl-Na liefert I Bis-cyclopentadienyl- $TiCl_2$ . Chlor spaltet I in Pentachloreycyclopentan und  $TiCl_4$ , während NaOH (in Aceton) die  $Ti-Cl$ -Bindungen aufspaltet. I entsteht auch durch Chlorieren von Bis-cyclopentadienyl- $TiCl_2$  bei  $55-60^\circ\text{C}$  (Nebenprodukt Pentachlor-cyclopentan). Die Reaktion wird durch UV-Licht beschleunigt. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4744 [1958]). — Gä. (Rd 480)

**Die Einwirkung von  $AlCl_3$  auf Hexafluorpropen** untersuchten J. D. Park, S. L. Hopwood jr. und J. R. Lacher.  $AlCl_3$  (2 Mol) reagiert mit Hexafluorpropen (1 Mol) bei  $50^\circ\text{C}$  unter Bildung von  $CF_3CF=CFCl$ ,  $CF_3CF=CCl_2$  (I),  $CF_2ClCF=CCl_2$ ,  $CFCl_2CF=CCl_2$ ,  $CCl_3CF=CCl_2$  (II) und  $CCl_2CCl=CCl_2$ . I und II entstehen hierbei bevorzugt. Das F-Atom am zentralen C-Atom setzt dem Ersatz durch Cl den größten Widerstand entgegen. Bei  $450^\circ\text{C}$  ist nur  $CCl_3CF=CCl_2$  isolierbar; daneben entstehen vorwiegend Teerprodukte. Die Methode kann zur Herstellung verschiedener Chlorfluor-propene dienen. (J. org. Chemistry 23, 1169 [1958]). — Ma. (Rd 452)

**N,N'-Carbonyl-dlmidazol<sup>2</sup>) für Peptid-Synthesen** schlagen G. W. Anderson und R. Paul vor. Die Verbindung reagiert leicht mit Carbonsäuren unter Bildung von Acyl-imidazolen, die mit Aminen glatt Amide geben. Zur Peptid-Synthese wird eine Acylaminosäure in trockenem Tetrahydrofuran mit der äquivalenten Menge Reagens und nach beendeter Reaktion mit Aminosäure- oder Peptidester bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Racemisierung ist beim Arbeiten bei tiefer Temperatur, z. B.  $-10^\circ\text{C}$  (in Dimethylformamid), gering. Beispiele: Carbobenzoxy-glycyl-L-tyrosin-äthylester, Fp  $126-127^\circ\text{C}$ , Ausbeute 83%; tert. Butylhydroxy-

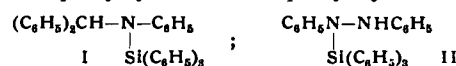
carbonyl-L-phenylalanyl-glycin-äthylester, Fp  $88-89,5^\circ\text{C}$ , 78%; Carbobenzoxy-glycyl-L-leucin, Fp  $103-104^\circ\text{C}$ , 68%; Carbobenzoxy-glycyl-L-phenylalanin, Fp  $126,5-127,5^\circ\text{C}$ , 40%; Carbobenzoxy-L-alanyl-glycin-äthylester, Fp  $98-99^\circ\text{C}$ , 65%. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4423 [1958]). — Ma. (Rd 455)

**Umsetzung von Triphenylsilyl-Li mit Acetylchlorid** liefert hauptsächlich drei Verbindungen: Acetyl-triphenylsilylan (I), 1,1-Bis-(triphenylsilyl)-äthanol (II) und Triphenyl-(1-triphenylsiloxy-äthyl)-silylan (III). Bei  $-10$  bis  $-20^\circ\text{C}$  entsteht neben 22% II, Fp  $216^\circ\text{C}$ , auch Triphenylsilylan (31%) und wenig I. Bei  $-40$  bis  $-50^\circ\text{C}$  entstehen (mit Überschuß an Acetylchlorid) I, Fp  $126^\circ\text{C}$  (8,5%), Triphenylsilylan (29%), II (26%) sowie III, Fp  $158^\circ\text{C}$



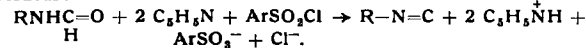
(2%). — Durch  $LiAlH_4$  wird Keton I zum entspr. Alkohol reduziert, der mit Triphenylsilyl-chlorid ebenfalls III liefert. Versuche aus II durch  $H_2O$ -Abspaltung Vinyliden-bis-(triphenylsilylan) herzustellen schlugen bis jetzt fehl. Durch NaOH wird I in Acetaldehyd und Triphenylsilylan gespalten. (H. Gilman u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 80, 4529 [1958]). — Gä. (Rd 477)

**Addition von Triphenylsilyl-Kalium bzw. -Lithium an Azo- und Azomethin-Verbindungen** untersuchen H. Gilman und Mitarb. Eine ungewöhnliche Addition tritt auf bei der Reaktion mit Benzophenonanil: es entsteht N-Triphenylsilyl-N-diphenylmethyl-anilin I, Fp  $194^\circ\text{C}$ , Ausbeute 81%. Addition an Azobenzol ergibt N,N'-Diphenyl-N-(triphenylsilyl)-hydrazin II, Fp  $140^\circ\text{C}$ , 70%. Letztere Verbindung wurde auch durch Umsetzung von N,N'-Dilithium-N,N'-diphenylhydrazin mit Triphenylsilyl-chlorid zu 67%



erhalten (Nebenprodukt: N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(triphenylsilyl)-hydrazin). (J. Amer. chem. Soc. 80, 4532 [1958]). — Gä. (Rd 476)

**Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Isonitrilen** beschreiben W. R. Hertler und E. J. Corey. Bei Behandlung eines Formamids mit p-Toluolsulfonylethanol und Pyridin findet Dehydratisierung zum Isonitril statt. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur:



Sie ist anscheinend allgemeiner Anwendung fähig. Die erforderlichen Formamide sind leicht zugänglich. Beispiele: N-Formyl-pyridin  $\rightarrow$  2,5-Dimethylbenzo-isonitril, Kp  $12$ ,  $87,5-90^\circ\text{C}$ , Ausbeute 50%;  $\beta$ -Acetoxy-20 $\alpha$ -formamido-pregnen-(5)  $\rightarrow$   $\beta$ -Acetoxy-20 $\alpha$ -isocyno-pregnen-(5), Fp  $149-150^\circ\text{C}$ , 84%; 3 $\alpha$ -Formamido-cholestan  $\rightarrow$  3 $\alpha$ -Isocyno-cholestan, Fp  $141-143^\circ\text{C}$ , 93%. (J. org. Chemistry 23, 1221 [1958]). — Ma. (Rd 451)

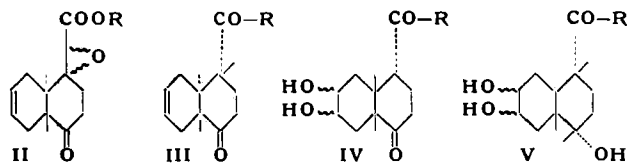
**Den Einfluß der Ascorbinsäure auf die Hydroxylierung von Steroiden** untersuchten H. Kersten, S. Leonhäuser und H. Staudinger. Es wurde gefunden, daß Ascorbinsäure in einem Gesamthomogenat von Nebennieren die  $11\beta$ -Hydroxylierung von zugefügtem Desoxycoortecosteron aktiviert. Ascorbinsäure wird dabei vermutlich unter der Mitwirkung des in den Mikrosomen vorkommenden Cytochrom  $b_5$  — durch molekularen Sauerstoff zu Monodehydro-ascorbinsäure oxydiert, wobei Hydroxyl-Radikale entstehen sollen, die durch Hydroxylasen auf die Steroidmolekeln übertragen werden. Monodehydroascorbinsäure übernimmt von reduziertem Diphosphopyridin-nucleotid Wasserstoff unter Rückbildung von Ascorbinsäure, die dann erneut unter Bildung von Hydroxyl-Radikalen oxydiert wird. Möglicherweise ist ein ähnlicher Mechanismus für die durch Ascorbinsäure aktivierte Hydroxylierung aromatischer Verbindungen in der Leber anzunehmen. (Biochim. Biophys. Acta 29, 350 [1958]). — Hg. (Rd 463)

**Die Totalsynthese des Aphrodisiakums Yohimbin** geben E. E. van Tamelen und Mitarbb. bekannt: cis- $\Delta^8$ -Octalin-1,4-dion wird nach Darzens mit Chloressigester und K-tert. butylat zum Glycidester II (R = Äthyl) gekuppelt. Verseifung liefert die (diastereomere Mischung der) Glycidinsäuren II (R = H), die durch Erhitzen zum Ketoaldehyd III (R = H) decarboxylieren. Mit  $Ag_2O$  wird zur Carbonsäure oxydiert (III, R = OH). Die Ketsäure III wird in das Säurechlorid verwandelt, welches Tryptamin zum Amid III (R =  $\beta$ -Ind.-( $CH_2$ )<sub>2</sub>-NH) acyliert. Letzteres wird (durch  $OsO_4$ ) zum Ketodiol IV hydroxyliert;  $H_2$ /Pt-Hydrierung

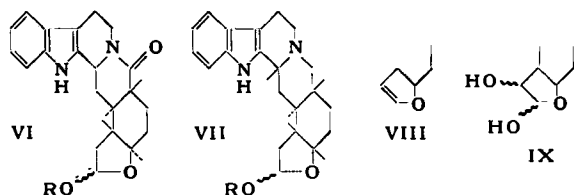
<sup>1</sup>) Vgl. auch O. Glemser u. Mitarb., diese Ztschr. 69, 91 [1957].

<sup>2</sup>) Synthese und Reaktionsfähigkeit vgl. H. A. Staab, diese Ztschr. 68, 754 [1956].

führt dann zum Triol V ( $R = \beta\text{-Ind. (CH}_2\text{)}_2\text{-NH}$ ). Glykol-Spaltung (mit Perjodat) und Cyclisierung des Triols V (mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ergibt das hexacyclische Lactol-lactam VI ( $R = \text{H}$ ). Letzteres wird mit Methanol veräthert VI ( $R = \text{CH}_3$ ) und durch  $\text{LiAlH}_4$  zur

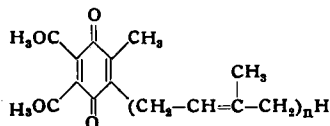


Lactol-äther-Base VII ( $R = \text{CH}_3$ ) reduziert. Das Acetat von VII liefert durch Pyrolyse ( $280^\circ\text{C}$ ) einen Enoläther VIII, der über ein Diol IX mit Perjodat in den *n*-Pseudo-yohimbinaldehyd übergeht;  $\text{CrO}_3$ -Oxydation führt schließlich zum *n*-Pseudo-yohimbinaldehyd, dessen Trennung mit *n*-Camphersulfonsäure gelingt. Synthetisches



*n*-Pseudoyohimbinaldehyd stimmt mit dem natürlichen Produkt in Drehung, IR-Spektrum und Fp überein. Die Epimerisierung von Pseudoyohimbinaldehyd zu Yohimbinaldehyd ist bekannt<sup>1)</sup>. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5006 [1958]). — GÄ. (Rd 475)

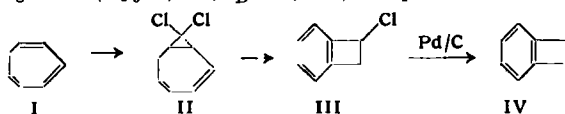
**Coenzym  $\text{Q}_{10}$** , isoliert aus Rinderherz-Mitochondrien, ist ein 2,3-Dimethoxy-5-methyl-benzochinon-Derivat, das an  $\text{C}_8$  eine Seitenkette mit 10 Isopren-Einheiten trägt. Das Enzym dürfte bei der oxydativen Phosphorylierung eine wichtige Rolle spielen. — Coenzym  $\text{Q}_{10}$ , Fp  $50^\circ\text{C}$ , absorbiert 11 Mole  $\text{H}_2$ , liefert ein Dihydrodiacetat, Fp  $40^\circ\text{C}$ ; Reduktion und Methylierung ergibt das entspr.



Tetramethoxy-Derivat, Fp  $39^\circ\text{C}$ . In Mitochondrien wurden außerdem 4 weitere Homologe von Coenzym  $\text{Q}_{10}$  mit enzymatischer Aktivität gefunden. Ihre Seitenkette besteht aus 6, 7, 8 und 9 Isopren-Einheiten. Weitere Untersuchungen über Synthese und enzymatische Aktivität der Coenzyme  $\text{Q}$  sind im Gange. (R. L. Lester, F. L. Crane, Y. Hatefi, J. Amer. chem. Soc. 80, 4751 [1958]; K. Folkers u. Mitarb., ebenda 80, 4752, 4753 [1958]). — GÄ. (Rd 479)

**Indol-2-essigsäure**, das Isomere des bekannten Heteroauxins, wurde von W. Schindler dargestellt. 7,5 g Indol-2-acetonitril wurden in 75 ml absol. Äther + 2,3 g absol. Alkohol gelöst, unter starker Eiskühlung 1,85 g Salzsäuregas eingeleitet und die Lösung 8 Tage im Eisschrank stehengelassen. Man erhielt 7,8 g Indol-2-acetiminäther-hydrochlorid (Fp  $156\text{--}158^\circ\text{C}$ ). In 40 ml Wasser gelöst und 10 min auf dem Dampfbad erwärmt scheidet sich Indol-2-essigsäure-äthylester als farbloses Öl ab, das ausgeäthert wird. Es wurden nach Hochvakuumdestillation 4,8 g eines Öles vom Kp  $118\text{--}120^\circ\text{C}/0,003$  Torr erhalten. 3 g dieses Öles erwärmt man in 10 ml 30proz. Natronlauge 10 min auf dem Dampfbad, wobei der Ester in Lösung geht. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure fällt die Säure aus, die man aus Essigester-Petroläther und anschließend aus Äther-Pentan umkristallisiert. Rosarote Blättchen, die beim Schmelzen Decarboxylierung erleiden und an der Luft leicht oxydieren. Im Avena-Test ist ihre Wirkung viel geringer als die von Indol-3-essigsäure und 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure. (Helv. chim. Acta 41, 1441 [1958]). — Ost. (Rd 464)

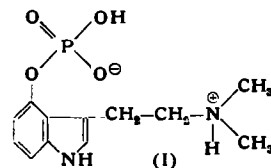
Eine neue Synthese von Benzocyclobuten fanden A. P. Ter Borg und A. F. Bickel. Cycloheptatrien (I) reagiert bei  $33^\circ\text{C}$  mit Chloroform in Gegenwart einer Natriummethylat-Suspension unter Bildung von II (Kp  $35,5^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5396$ ) in 20proz. Ausbeute. Beim



<sup>1)</sup> W. O. Godfredsen u. S. Vandegai, Acta chem. scand. 10, 1414, [1956].

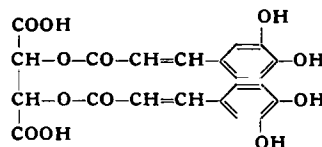
Erhitzen von II in Äthylbenzol auf  $140^\circ\text{C}$  und anschließender Destillation wurde als Hauptprodukt III erhalten (Kp  $18^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,5593$ ), das sich leicht katalytisch in Benzocyclobuten überführen lässt. (Proc. chem. Soc. [London] 1958, 285). — Ost. (Rd 509)

**Psilocybin** (Rauschpflanzkaloid) wurde von A. Hofmann, A. Frey, H. Ott, Th. Petrzilka und F. Troxler in seiner Struktur aufgeklärt und synthetisch dargestellt (I). Zur Synthese wurde 4-Benzoyloxy-indol nach der Oxalylchlorid-Methode<sup>1)</sup> in 4-Hydroxy-dimethyltryptamin überführt, das mit dem Hydrolyseprodukt identisch war. Anschließend wurde die phenolische



Hydroxyl-Gruppe mit Dibenzyl-phosphorylchlorid verestert und durch reduktive Debenzylierung in ein Produkt überführt, dessen IR-Spektrum und chemische Eigenschaften mit dem des natürlichen Psilocybins übereinstimmen. Psilocybin ist die erste in der Natur gefundene phosphorylierte Indol-Verbindung. (Experientia 14, 397 [1958]). — Ost. (Rd 507)

**Zichorien-säure**, eine neuentdeckte Pflanzensäure, wurde von M. L. Scarpati und G. Oriente aus Zichorienblättern isoliert. Sie kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln vom Fp  $206^\circ\text{C}$ . Bei alkalischer Hydrolyse entstehen 2 Mol Kaffeesäure und 1 Mol



*n*(-)-Weinsäure; letztere wurde damit zum ersten Mal in der Natur gefunden. Die Struktur (I) wurde durch Synthese bewiesen. (Tetrahedron 4, 43 [1958]). — Ost. (Rd 508)

Die grüne Verfärbung von Fleisch bei der Sterilisierung durch Bestrahlung ist nach B. S. Schweigert und Mitarb. auf die Bildung von Sulfmyoglobin zurückzuführen. Bei der Bestrahlung von Fleischextrakten (50proz. wäsr. Ammoniumsulfat) in verschlossenen Gefäßen mit  $\gamma$ -Strahlen ( $\sim 5 \cdot 10^6$  rep) entsteht ein grüner Farbstoff mit  $\lambda_{\text{max}}$  616 m $\mu$ . Die Ausbeute ist bei pH 5,3 am größten; die Lösungen zersetzen sich jedoch im Laufe weniger Tage. Da die Verbindung das Porphyrin-Gerüst enthält, ist anzunehmen, daß es sich um ein strahlenchemisches Zersetzungsprodukt von Häm-Verbindungen handelt. Der gleiche Farbstoff bildet sich bei der Umsetzung von Myoglobin-Lösungen mit SH-haltigen Verbindungen (Cystein, SH-) in Gegenwart von Sauerstoff. Nach E. P. Marbach und Mitarb.<sup>2)</sup> wird bei der Bestrahlung von Proteinen, die SH-Gruppen enthalten, mit  $10^6$  rep  $\text{H}_2\text{S}$  frei. Diese Reaktion bleibt in Anwesenheit von Aldehyden aus. Entsprechend findet man sie auch nicht bei der Bestrahlung von Fleischextrakten, wenn diese 1% Glyoxal oder 5–10% Disaccharid enthalten. Vergleichende Versuche zeigten, daß das bei der Bestrahlung entstandene  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht für die Bildung des grünen Farbstoffes verantwortlich ist, da mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  allein kein Sulfmyoglobin gebildet wird. (Agric. Food Chem. 6, 692 [1958]). — Wo. (Rd 506)

**Altersbestimmung mit  $^{14}\text{C}$  bis 70 000 Jahre.** Die oberste Grenze für die  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmung kohlenstoffhaltiger Substanzen lag bisher bei etwa 50 000 Jahren. Ältere Proben enthalten nicht mehr genügend  $^{14}\text{C}$  (Halbwertszeit 5700 Jahre). Durch Isotopenanreicherung konnten A. Haring, A. E. de Vries und H. de Vries die Datierungsgrenze nun bis auf etwa 70 000 Jahre hinausschieben. Der Kohlenstoff der fossilen Probe wird in Kohlenmonoxyd übergeführt und das  $^{14}\text{CO}$  vor der Aktivitätsmessung in einem Trennrohr etwa 16fach angereichert. Das Verfahren ist aufwendig, denn es müssen jeweils etwa 350 l CO verarbeitet werden, was 2 Monate dauert. Die Mühe lohnt sich jedoch, weil die Erweiterung des Datierungsbereichs für die Erforschung des Ablaufes der letzten Eiszeit, und damit für die mögliche Klärung der Entstehungsweise der Eiszeiten überhaupt, von allergrößter Bedeutung ist. (Science [Washington] 128, 473 [1958]). — Mü. (Rd 497)

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 6209 [1954].

<sup>2)</sup> Agric. Food Chem. 4, 881 [1956].