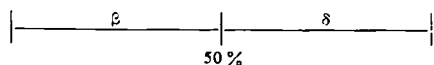
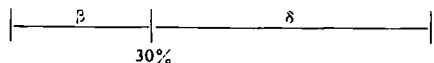


Das Ergebnis wird dahin gedeutet, daß eine „Zwitterstruktur“

„Lepore“ (Boston)



„Lepore“ (Hollandia)



vorliegt und als molekulares „Crossing over“ angesehen werden muß. Die beiden „Lepore-Typen“, mit sehr ähnlichen Krankheitssymptomen, unterscheiden sich lediglich hinsichtlich des Anteils des β - und δ -Typs (*Baglioni*, Cambridge/Mass.).

Von den Übersichtsreferaten seien genannt: *L. Pauling* (Pasadena) über die Phylogenie (Paleobiochemie) des Hämoglobin-Moleküls; *Benesch* (Columbia Univers. N.Y.) über die SH-Gruppen und den Bohreffekt; *P. S. Gerald* (Cambridge/Mass.) über die Evolution der Peptidketten der Hämoglobine; *H. Dintzis* (Baltimore) und *A. Rich* (Cambridge, Mass.) wie auch *F. Lipmann* (New York) sprachen über die Biosynthese des Hämoglobins.

[VB 669]

Neuartige Isonitrile

Ilse Hagedorn, Freiburg/Brsg.

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 18. Januar 1963

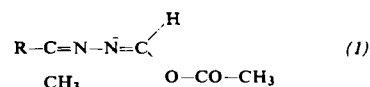
Durch Wasserabspaltung aus formylierten Aminen (Hydrazonen) wurden neue Isonitril-Klassen hergestellt und ihre Eigenschaften am Beispiel $R = 4$ -Methoxyphenyl erläutert:

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1. $R-CO-CH_2-N \equiv C$ | 5. $R-CH=C-N \equiv C$ |
| 2. $R-CHOH-CH_2-N \equiv C$ | $R-CH=C-N \equiv C$ |
| 3. $R-CHCl-CH_2-N \equiv C$ | 6. $R-C=N-N \equiv C$ |
| 4. $R-CH=CH-N \equiv C$ | CH_3 |

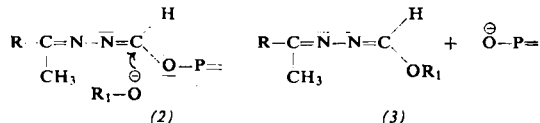
Das β -Keto-isonitril ist kristallisiert und geruchlos. Es läßt sich durch Erwärmen mit Eisessig nicht – wie bisher für Isonitrile charakteristisch – wieder in die Formylamino-Verbindung überführen, sondern schließt den Ring zum 5-(*p*-Methoxyphenyl)-oxazol. Dementsprechend cyclisiert das β -Hydroxy-isonitril zum Oxazolin-Derivat. Das Halogenatom im β -Chlor-isonitril ist hydrolyseempfindlich und wird leicht durch ein Hydroxyl-Ion substituiert. Erwartungsgemäß liegt die IR-Absorption der Isonitril-Gruppe des α,β -ungesättigten Isonitrils im Vergleich mit dem gesättigten (2140 cm^{-1}) langwellig verschoben bei 2105 cm^{-1} .

Das kristallisierte und geruchlose α,β -ungesättigte 1,2-Di-isonitril weicht in mehreren Reaktionen vom klassischen Verhalten der Isonitrile ab: Hydrolyse führt nicht zu primärem Amin, sondern zum 1,4-Di-(4-methoxyphenyl)-butandion-2,3, und bei Hydrierung entsteht kein sekundäres Amin, sondern 2,3-Di-(4-methoxybenzyl)-pyrazin. Als einziges Isonitril addiert es, basisch katalysiert, Alkohol an die Isonitrilgruppen (1,1-Addition) unter Bildung des N-substituierten Formimidooesters.

Konjugierte N-Isonitrile mit einer IR-Absorption um 2080 cm^{-1} wurden durch Wasserabspaltung aus Formylhydrazonen von Acetophenonen erhalten. Das 4-Methoxy-Derivat ist kristallisiert und geruchlos. Es addiert Essigsäure zum kristallisierten Acetyl-formimidyl-anhydrid (1)



Hauptprodukt der Umsetzung der Formylhydrazone mit $POCl_3$ in Alkoholaten sind kristallisierte, orange Formylhydrazono-ester (3), die nicht durch 1,1-Addition von Alkohol an primär gebildetes N-Isonitril, sondern wahrscheinlich direkt aus dem phosphorylierten Formylhydrazon (2) entstehen.



[VB 682]

RUNDSCHAU

Fluktuationen des Grundwasserspiegels stellte als Folge der durch Kernwaffenexplosionen hervorgerufenen Luftdruckänderungen *J. Ineson* fest. Die Messungen, die in verschiedenen Brunnen Sünglands ausgeführt wurden, ergaben am 23. und 30. Oktober 1961 Unstetigkeiten in den Mikrofluktuationen. Die Ausschläge betrugen maximal etwa 7 mm. Sie stimmen zeitlich mit dem Eintreffen der direkten Druckwellen von zwei russischen Kernwaffenversuchen auf Nowaja Semlja überein (Barometerausschläge bis ca. 1 mb). Reflektierte Druckwellen des Versuches vom 30. 10. 1961 wurden an den folgenden Tagen barometrisch wie auch im Grundwasserspiegel festgestellt. Nach dem Kernwaffenversuch vom 5. August 1962 wurden sogar etwa doppelt so große Ausschläge des Grundwasserspiegels (bei Barometerausschlägen von etwa 1,3 mb) gemessen. / *Nature* (London) 195, 1082 (1962) / -Ko.

[Rd 425]

Mangantetrafluorid, das erste binäre Halogenid des vierwertigen Mangans, stellten *R. Hoppe*, *W. Dähne* und *W. Klemm* dar. MnF_3 wurde im F_2 -Strom auf über 400°C erhitzt; dabei verflüchtigt sich MnF_4 , das an einem gekühlten Gold-Finger abgeschieden wurde. Auch MnF_2 , $MnCl_2$ und $MnSO_4$ liefern unter diesen Bedingungen über MnF_3 schließlich MnF_4 . Erhitzt man rotes $LiMnF_5$ im F_2 -Strom, so sublimiert gleichfalls MnF_4 ab, und es hinterbleibt gelbes Li_2MnF_6 . MnF_4 sieht hell blaugrau aus, ist röntgenamorph und sehr reaktionsfähig. So reagiert es schon mit Spuren Wasser äußerst

heftig und mit trockenem Petroleum unter Feuererscheinungen. MnF_4 befolgt das *Curie-Weiss*sche Gesetz; das magnetische Moment beträgt 3,82 Bohrsche Magnetonen, $\Theta \approx -10^\circ\text{C}$. Die Verbindung ist auch unter Vakuum oder Schutzgas nur wenig beständig und scheint bereits bei Zimmertemperatur einen relativ hohen F_2 -Gleichgewichtsdruck zu besitzen. / *Liebigs Ann. Chem.* 658, 1 (1962) / -Ko.

[Rd 422]

Hahnlose Mikro- und Halbmikroscheidetrichter mit selbsttätiger Phasentrennung sind aus abgeschnittenen Polyäthylen-Zentrifugenröhrchen, die beidseitig mit Polyäthylenstopfen (mit Paßringen) verschlossen werden, herstellbar. In den unteren, durchbohrten Stopfen wird ein Polyäthylenschlauch, der am Ende zu einer Kapillare ausgezogen ist, eingeschweißt und unten abgeschmolzen. Auf die Durchbohrung wird ein Filterscheibchen aufgeklebt. Wasser und organische Phase trennen sich auf Grund der unterschiedlichen Grenzflächenkräfte. An Stelle einer Hahnbetätigung schneidet man das verschlossene Ende der Ablaufkapillare ab. Bei der Mikroausführung wird ein Polyäthylenröhrchen zu einer Kapillare ausgezogen und oben abgeschmolzen. / *Mikrochim. Acta* 1962, 913 / -Ma.

[Rd 395]

Tetramethylenphosphinsäure (1) synthetisierten *B. Helferich* und *E. Aufderhaar*. 1-Chlor-4-brombutan wurde über die cadmium-organische Verbindung mit PCl_3 in 4-Chlorbutyl-dichlorphosphin (2) übergeführt, gleichzeitig entstand 1,8-