

über Wasserstoffbrücken. Es kondensiert leicht beim Umkristallisieren oder unter Druck zum Hexaphenyldistannoxan. *H. Kriegsmann* und *K. Ulbricht* konnten feststellen, daß die Trialkylzinnhydride sich mit CCl_4 bzw. CHCl_3 zu den Chloriden umsetzen. Triphenylzinnhydrid zeigt diese Reaktion nicht. Die Verschiebung der Frequenz und der Intensität der $\text{Sn}-\text{H}$ -Valenzschwingung durch Substituenten wird auf Grund des induktiven Effektes der Alkyl- bzw. Phenylgruppen erklärt.

An Hand der OH-Frequenzen von Silanolen $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}, (\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}, (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOH}, (\text{CH}_3)_3\text{SiOD}, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOD}, (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5-\text{SiOH}, \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}]$ und mittels kryoskopischer Messungen konnten *K. Licht* und *H. Kriegsmann* nachweisen, daß der Assoziationsgrad in der Reihe der Alkylsilanole mit steigender Kettenlänge der Alkylgruppen in der Reihe der Aryl-Methyl-Silanole mit Zunahme der Benzolringe im Molekül abnimmt. Die OH-Valenzfrequenz der entassoziierten Silanole zeigt, daß zumindest bei den Arylverbindungen dafür im wesentlichen sterische Effekte verantwortlich sind.

K.-H. Schowtka, G. Kefler, P. Reich und *H. Kriegsmann* haben eingehend die Beeinflussung der SiCl - bzw. SiH -Bindungen in einer großen Reihe von Organosilanen bzw. Chlorosilanen durch infrarot- und raman-spektroskopische Frequenz- und Intensitätsmessungen studiert. Es zeigen sich

deutlich Zusammenhänge zwischen den Substitutionskonstanten von *Taft* und den Frequenzen bzw. Intensitäten. Ebenso bestehen Zusammenhänge zu den Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der SiH -Bindungen. Dabei zeigt sich, daß die Intensitäten in der Regel viel empfindlicher auf Substitutionseffekte reagieren als die Frequenzen.

G. Engelhardt und *H. Kriegsmann* haben an einer großen Reihe von Disiloxanen außer der Frequenz und der Intensität der antisymmetrischen SiOSi -Schwingung die Verschiebung der OH-Valenzschwingung des Phenols studiert, die durch eine Wechselwirkung zwischen dem Siloxan-Sauerstoff und dem Wasserstoff des Phenoles zustandekommt. Alle drei Effekte stehen in Übereinstimmung und zeigen, daß sich unter Substituenteneinfluß der π -d- π -Doppelbindungsanteil in der SiOSi -Bindung systematisch ändert.

Ein Verfahren, mit dem es möglich ist, praktisch quantitativ aus einem analytischen Gaschromatographen die einzelnen Fraktionen zur Infrarotaufnahme zu bringen, beschrieben *W. Ecknig, H. Kriegsmann* und *H. Rotzsche*. Mit dieser Methode wurden erstmals die Spektren aller Methyl-tetracyclosiloxane mit 1 bis 3 SiH -Bindungen aufgenommen. Es konnte entgegen Literaturangaben eindeutig gezeigt werden, daß von Hexamethyl-dihydrogen-cyclotetrasiloxan zwei Stellungsisomere existieren. Die Spektren gestatten eine Konstitutionsaufklärung beider Isomere.

[VB 672]

Hämoglobin-Symposium

Zu diesem Symposium vom 5. bis 7. November 1962 an der Columbia Universität in New York waren ca. 50 Wissenschaftler, hauptsächlich aus den USA und England, eingeladen worden. Es wurden Übersichtsreferate gehalten und in einigen Vorträgen neuere Arbeiten diskutiert.

J. C. Kendrew (Cambridge) berichtete über die $2,2 \text{ \AA}$ und $1,5 \text{ \AA}$ Auflösung des Myoglobins. Bei $1,5 \text{ \AA}$ ist das Auflösungsvermögen wesentlich gesteigert, besonders Seitenketten können besser erkannt werden. Durch Kombination mit chemischen Arbeiten konnten weitere Einblicke in die Struktur gewonnen werden. Die interionische Wechselwirkung in den Seitenketten ist gering; es werden meist *van der Waals*-sche Wechselwirkungen nachgewiesen. Die apolaren Reste ragen in das Innere des Moleküls, die polaren fast nur nach außen. Besonders wurden die Helices diskutiert. Sie stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Daten von *L. Pauling*.

Helix	Anzahl der Reste	α	$h \text{ \AA/Rest}$
A	16	1,73	1,50
B	16	1,69	1,47
D	7	1,73	1,45
E ₁	10	1,74	1,52
E ₂	10	1,71	1,49
F	9	1,70	1,46
G	19	1,75	1,53
H	24	1,73	1,49
α -Helix		1,74	1,50 (Pauling)

α = Axiale Rotation je Rest

h = Axiale Translation je Rest

Die röntgenographischen Untersuchungen geben besonders bei Proteinen vom α -Helix-Typ klare Ergebnisse. Bei anderen Typen wird wahrscheinlich erst die $2,2 \text{ \AA}$ Auflösung dieselbe Information liefern wie an den Hämoproteinen bei 6 \AA .

M. F. Perutz (Cambridge) gelang die 3-dimensionale Fourier-Synthese des reduzierten Human-Hämoglobins. Durch neue mathematische Methoden konnte der Vergleich bereits mit einem einzigen Derivat erreicht werden.

Helix	Pferde β -Kette	Human reduziert	Myoglobin
GH	158 °	157 °	162 °
GE	91 °	96 °	92 °
EF	151 °	154 °	139 °
FG	113 °	98 °	114 °

Der Vergleich der Winkel zwischen den Helices ergibt, daß besonders der Winkel der β -Kette zwischen der F- und G-Helix sehr stark verändert ist. Der Vergleich der Lage der Schwermetalle und des Eisen-Atoms zeigt ebenfalls eine starke Abweichung gegenüber dem oxydierten (Pferde)-Hämoglobin. Aus den Ergebnissen muß geschlossen werden, daß sowohl die Tertiär- wie die Quartär-Struktur während der Oxydation bzw. Reduktion geändert werden.

Die Untersuchungen der Rockefellergruppe (*W. Konigsberg*, New York) am Human-Hämoglobin über die Primärstruktur sind nun abgeschlossen und stimmen in sämtlichen Details mit den Ergebnissen des Münchenkreises überein (*Braunitzer* und Mitarbeiter). Das Myoglobin der Menschen zeigt überraschenderweise sehr große Ähnlichkeit mit dem Wal-Myoglobin; es werden nur ca. 8 Austausche festgestellt, was auf eine sehr kleine „Evolutionsrate“ dieses Moleküls hinweist (*R. L. Hill*, Salt Lake City).

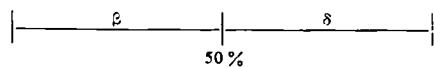
Systematische Untersuchungen am Hämoglobin der Affen (ca. 30) haben ergeben, daß die Primärstruktur große Unterschiede aufweist (*R. L. Hill*). Das foetale Humanhämoglobin F_1 besitzt einen Acetylrest, womit ein erstes unsymmetrisches Hämoglobin gefunden wurde (*W. A. Schroeder*, Pasadena).

Untersuchungen zur Phälogenie der Hämoglobine haben ergeben, daß der Proteinanteil bei Säugern relativ konstant ist, bei Fischen (Karpfen) und beim Neunaugen (*Lampetra fl.*) sind die Unterschiede beträchtlich. Die Peptidketten sind länger, es konnte sogar gezeigt werden, daß die „Sequenzlücken“ geschlossen sind. Die respiratorischen Proteine der Avertebraten scheinen einfacher gebaut zu sein.

Das pathologische Hämoglobin „Lepore“ enthält im Gegensatz zu den bisherigen Befunden an anderen abnormalen Hämoglobinen viele Austausche. Mit der Fingerprinttechnik konnte gezeigt werden, daß die tryptischen Peptide teils der β -, teils der δ -Kette angehören: die α -Ketten sind identisch.

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.).

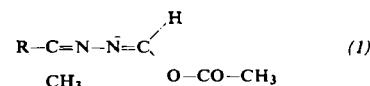
Von den Übersichtsreferaten seien genannt: L. Pauling (Pasadena) über die Phylogenie (Paleobiochemie) des Hämoglobin-Moleküls; Benesch (Columbia Univers. N.Y.) über die SH-Gruppen und den Bohreffekt; P. S. Gerald (Cambridge/Mass.) über die Evolution der Peptidketten der Hämoglobine; H. Dintzis (Baltimore)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

[VB 669]

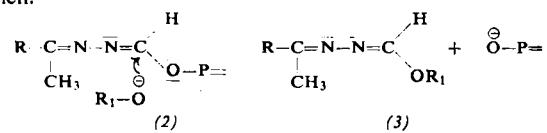
Das β -Keto-isonitril ist kristallisiert und geruchlos. Es läßt sich durch Erwärmen mit Eisessig nicht – wie bisher für Isonitrile charakteristisch – wieder in die Formylamino-Verbindung überführen, sondern schließt den Ring zum 5-(p-Methoxyphenyl)-oxazol. Dementsprechend cyclisiert das β -Hydroxy-isonitril 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-Disonitril 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 Formylhydrazen 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 Formylhydrazone-ester (3), die nicht durch 1,1-Addition von Alkohol an primär gebildetes N-Isonitril, sondern wahrscheinlich direkt aus dem phosphorylierten Formylhydrazen (2) entstehen.



[VB 682]

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 $\text{R} = 4$ -Methoxyphenyl erläutert:

- | | |
|---|---|
| 1. $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$ | 5. $\text{R}-\text{CH}=\text{C}-\text{N}=\text{C}$ |
| 2. $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$ | $\quad $ |
| 3. $\text{R}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$ | $\quad \text{R}-\text{CH}=\text{C}-\text{N}=\text{C}$ |
| 4. $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}=\text{C}$ | $\quad $ |
| | $\quad \text{CH}_3$ |

RUNDSCHEAUF

Fluktuationen des Grundwasserspiegels stellte als Folge der durch Kernwaffenexplosionen hervorgerufenen Luftdruckänderungen J. Ineson fest. Die Messungen, die in verschiedenen Brunnen Südd Englands ausgeführt wurden, ergaben am 23. und 30. Oktober 1961 Unstetigkeiten in den Mikrofluktuationen. Die Ausschläge betragen 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]

Mangan-tetrafluorid, 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_3 folgt das Curie-Weissche 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-Zentrifugenröhren, 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 Polyäthylenröhren 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-