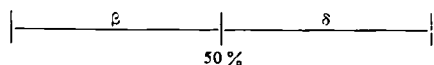
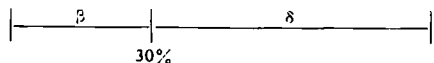


Das Ergebnis wird dahin gedeutet, daß eine „Zwitterstruktur“

„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

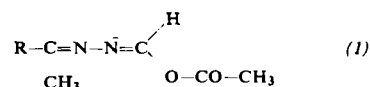
Durch Wasserabspaltung aus formylierten Aminen (Hydrazonen) wurden neue Isonitril-Klassen hergestellt und ihre Eigenschaften am Beispiel $R = 4$ -Methoxyphenyl erläutert:

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 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 |

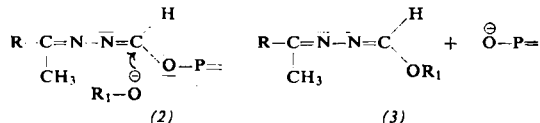
Das β -Keto-isonitril ist kristallisiert und geruchlos. Es läßt sich durch Erwärmen mit Eisessig nicht – wie bisher für Isonitrile charakteristisch – wieder in die Formylamino-Verbindung überführen, sondern schließt den Ring zum 5-(*p*-Methoxyphenyl)-oxazol. Dementsprechend cyclisiert das β -Hydroxy-isonitril 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.

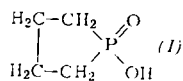
[Rd 422]

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-

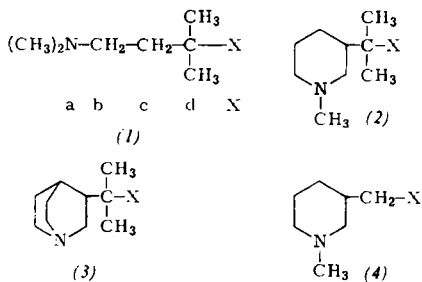
Dichloroctan (3). Behandelt man das Gemisch aus (2) und (3) mit Alkoholen und einem tert. Amin (z. B. mit Äthanol und Dimethylanilin oder mit n-Butanol und Pyridin), so geht (2) in 4-Chlorbutyl-phosphonigsäuredialkylester über. Diese



werden durch intramolekulare Michaelis-Arbusow-Reaktion unter Abspaltung von Alkylchlorid in Tetramethylenphosphinsäure-alkylester umgewandelt, deren Verseifung die freie Säure (1) ergibt. (1) kristallisiert in farblosen Nadeln vom Fp 53 bis 54,5°C. / Liebigs Ann. Chem. 658, 100 (1962) / -Ko. [Rd 419]

Dichlornitrosyl-nickel erhielten C. C. Addison und B. F. G. Johnson durch Umsetzung von Ni-Carbonyl mit Nitrosylchlorid in der Gasphase in Argon-Atmosphäre. Ni(NO)Cl₂ ist ein graugrünes Pulver, paramagnetisch (2 unpaare Elektronen/Ni-Atom) und zersetzt sich ab 150°C unter Bildung von Stickoxyd. Mit Triphenylphosphin im Einschlußrohr bei 100°C wird Cl₂ abgespalten; es entstehen tiefblaue Nadeln der Verbindung (Ph₃P)₂Ni(NO)Cl. In Lösungsmitteln, die als Liganden für das Metallatom dienen können (Äthanol, Dimethylsulfoxyd, Acetonitril, Wasser) wird aus Ni(NO)Cl₂ NO abgespalten. Die Verbindung ist in keinem Lösungsmittel löslich und liegt wahrscheinlich polymer vor. / Proc. chem. Soc. 1962, 305 / -Ma. (Rd 394)

Die Fragmentierungsreaktion a-b-c-d-X → a-b + c = d + X untersuchten C. A. Grob und F. Ostermayer am Beispiel von γ-Aminoalkyl-halogeniden und -arylsulfonaten. Somit ist es möglich, an cyclischen Beispielen die stereo-elektronischen Voraussetzungen der Reaktion, und an verschiedenen N-substituierten Produkten den induktiven bzw. mesomeren Einfluß von a auf den Reaktionsablauf zu studieren. Untersucht wurden die Beispiele (1) bis (4) in wäßriger NaOH. Die als Fragment a-b entstehenden Carbimmonium-Ionen unterliegen unter den Versuchsbedingungen der Hydrolyse zu Formaldehyd und sek. Aminen. Durch die Bestimmung letzterer kann

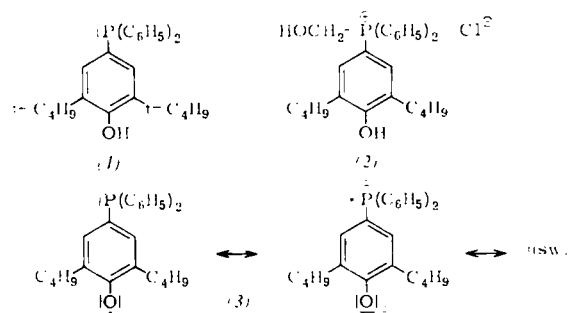


das Ausmaß der Fragmentierung ermittelt werden. Neben Substitution (S_N) und 1.2-Eliminierung wurde für X = Br bei (1) 48 %, bei (2) 60 % und bei (3) 62 % Fragmentierung ermittelt, dagegen trat bei (4) keine Fragmentierung auf. Die Resultate legen das Auftreten eines Carbonium-Ions als Zwischenstufe der Fragmentierung nahe. In dieser Sicht stellt diese als Konkurrenz zu Eliminierung und Substitution eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung eines Carbonium-Ions dar. / Helv. chim. Acta 45, 1119 (1962) / -Bs. [Rd 434]

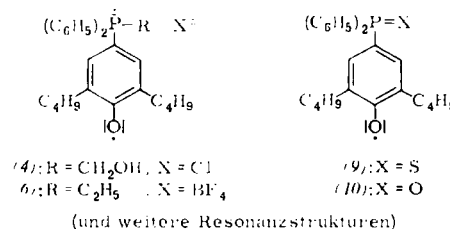
Erycanosid, ein neues Herzglykosid, wurde von Š. Bauer, O. Bauerová, L. Masler und D. Šíkl aus den oberirdischen Teilen von *Erysimum canescens* Roth (Schöterich) durch Gegenstromverteilung der polaren Extraktionsanteile gewonnen. Erycanosid (C₃₅H₅₂O₁₅, Fp = 249–253°C (Isopropanol-Äther), [α]_D²⁰ = +50,4 ± 2° (c = 1; Methanol), λ_{max} (log ε) 217 (4,20), 302 mμ (1,50)) bildet ein kristallines Hexa-O-acetyl-Derivat (Fp = 234–237°C) und liefert bei saurer Hydrolyse (0,1 n H₂SO₄) Strophanthidin als Aglucon und als was-

serlöslichen Anteil 2-Desoxycellobiose (C₁₂H₂₂O₁₀, Fp 206 bis 214°, [α]_D²⁵ = +30,9 ± 2° (c = 1,9; Pyridin)). Somit erwies sich I als Strophanthidin-β-2-desoxy-D-glucosidogluco- sid. / Experientia 18, 441 (1962) / -De. [Rd 404]

Phosphor-haltige Radikale wurden von Eugen Müller, H. Eggenesperger und K. Scheffler dargestellt und durch das Elektronenspinresonanz-Spektrum nachgewiesen. Ausgangspunkt war das 3.5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-diphenylphosphin (1), das aus Diphenylphosphin-kalium und 4-Jod-2.6-tert.-butyl-phenol zugänglich ist. (1) ist äußerst luftempfindlich und wurde daher mit Formaldehyd und Salzsäure in das Hydroxymethyl-phosphoniumchlorid (2) übergeführt, aus dem es bei Bedarf durch verd. NaOH freigesetzt wurde. Dehydrierung von (1) mit K₃Fe(CN)₆ ergibt das leuchtend rote Radikal (3), das sich in Benzol löst. Sein ESR-Spektrum besteht aus zwei gleich starken 1:2:1-Tripletts; die drei Linien jedes Triplets kommen durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Kernspins der beiden meta-ständigen Protonen zustande, die Verdoppelung des Triplets wird durch den ³¹P-Kern (I = 1/2) hervorgerufen. Dehydriert man



(2) mit 4-Carbomethoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl, so entsteht ein Gleichgewichtsgemisch, welches das Phosphonium-Radikal (4) enthält. Auch das Äthylphosphonium-fluoroborat (5), das aus (1) und Triäthylphosphonium-fluoroborat entsteht, kann zum Phosphonium-Radikal (6) dehydriert werden. Mit Schwefel bildet (1) das Phosphinsulfid (7), mit Peressigsäure das Phosphinoxid (8). Beide lassen sich zu den entspr. Radikalen (9) (dunkelblau) bzw. (10) (grün) dehydrieren. Die ESR-Spektren zeigen auch für (4), (6), (9) und

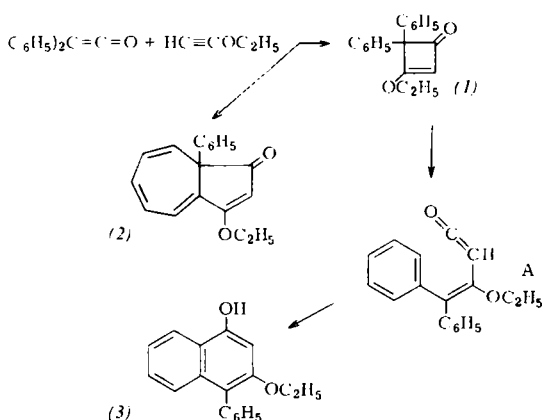


(10) jeweils zwei Tripletts. / Liebigs Ann. Chem. 658, 103 (1962) / -Ko. [Rd 420]

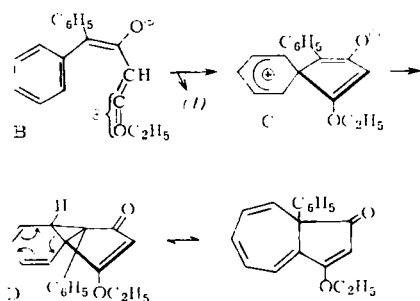
Ringerweiterungen von Acenaphthenchinon mit Diazoalkanen studierten B. Eistert et al. sowie A. Schönberg und G. Schütz; es entstehen Verbindungen der Perinaphthen-Reihe. Besonders geeignet sind Diazoäthan und Phenyl diazomethan. Man erhält nicht die bereits bekannten 2-Methyl- bzw. 2-Phenyl-perinaphthandione, sondern in 3-Stellung substituierte 1.2-Diketone (enolisiert): 3-Methyl-perinaphthen-(2)-ol-(2)on-(1), orangefarbene Nadeln, Fp = 190–191°C bzw. 3-Phenyl-perinaphthen-(2)-ol-(2)on-(1), braunrote Kristalle, Fp = 179 bis 181°C. Sie geben im Gegensatz zu den trans-fixierten β-Diketonen mit FeCl₃ eine Farbreaktion und bilden schwerlösliche Kupferchelatekomplexe. Das Diazo-Kohlenstoffatom tritt also nicht zwischen die beiden CO-Gruppen wie bei den alicyclischen α-Diketonen, sondern wie beim Isatin zwischen eine CO-Gruppe und den aromatischen Rest. / Chem. Ber. 95, 2416 (1962) / -W. [Rd 423]

Epoxyde aus substituierten p-Chinonen durch Umsetzung mit Diazomethan erhielten B. Eistert, H. Fink und Anneliese Müller. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt vom Tetraiod- über Tetrabrom-, Tetrachlor- zum Tetrafluor-p-benzochinon zu. Auch Tetramethoxy-, Tetraacetoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-dibrom- sowie 2,6-Dimethoxy-p-benzochinon geben Epoxyde. 2,5-Dimethoxy-p-benzochinon, bei dem beide Methoxylgruppen in die vinyloge Estermesomerie einbezogen sind, reagiert nicht mit Diazomethan. Naphthochinone, die in 2- und 3-Stellung mit Chlor, Brom oder Methoxyl substituiert sind, geben ebenfalls Epoxyde. Lediglich in 2-Stellung substituierte Naphthochinone reagieren mit der Doppelbindung in 2,3-Stellung unter Bildung von Pyrazolin-Derivaten. Einige der gewonnenen Epoxyde lassen sich mit Bortrifluoridätherat zu den Aldehyden isomerisieren und zu den p-Hydroxybenzylalkoholen hydrieren. Verkochen mit 50 % Salpetersäure liefert Formaldehyd und die Ausgangschinone. / Chem. Ber. 95, 2403 (1962) / -W. [Rd 424]

Die Cycloaddition von Äthoxyacetylen an Diphenylketen verläuft nach Untersuchungen von J. Druey, E.F. Jenny, K. Schenker und R. B. Woodward bei -25°C unter Bildung von 1-Äthoxy-3-oxo-3a-phenyl-3,3a-dihydroazulen (2) und 1,1-Diphenyl-2-äthoxy-cyclobuten-(2)-on-(4)(1). (1) lagert sich bei gelin-



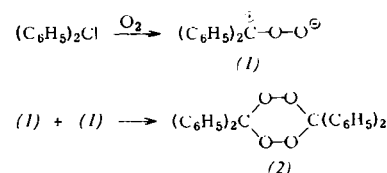
dem Erwärmen, vermutlich über das Vinylketen A in 1-Phenyl-2-äthoxy-4-hydroxynaphthalin (3) um. Die Existenz eines Fünfringes in (2) wurde durch Reduktionen, die Existenz eines Siebenringes durch Oxydationen am Fünfring, die 1,2-Beziehung zwischen Phenyl- und Oxo-Gruppe sowie die 1,4-Beziehung zwischen Phenyl- und Äthoxy-Gruppe durch



thermische Umlagerung nachgewiesen. In der ersten Reaktionsstufe lagert sich wahrscheinlich Äthoxyacetylen an die Carbonyl-Gruppe des Diphenylketens an. Das Zwitterion B liefert teils das Cyclobutenon (1), teils durch Verbrückung das Spirocarbonium-Ion C. Über das Norcaradien D entsteht schließlich das Dihydroazulen (2). / Helv. chim. Acta 45, 600 (1962) / -Ho. [Rd 436]

Das Auftreten von Benzophenon-oxyd (1) bei der Photo-oxydation von Diphenyl-diazomethan in Chlorbenzol konnten P. D. Bartlett und T. G. Taylor eindeutig sichern. Sie fanden in der entfärbten Reaktionslösung neben Benzophenon das Dimere des Benzophenonoxys (2), außerdem eine Spur Benzophenonazin. (1) liefert beim Erhitzen Benzophenon und O_2 .

Um zu sichern, daß das bei der Photooxydation gefundene Benzophenon nicht durch eine radikalartige Kopf-Kopf-Reaktion aus 2 Mol. (1) unter Ausstoß der beiden mittelständigen O-Atome entstanden ist, wurde die Photooxydation unter einem $^{32}\text{O}_2/^{36}\text{O}_2$ -Gemisch wiederholt. Da im Gasraum über der ausbleichten Lösung massenspektroskopisch nur wenig mehr $^{34}\text{O}_2$ nachgewiesen wurde, als sich im Kontrollversuch (Isotopengemisch für sich allein belichtet) bildete, kann die Zersetzung von (1) zu Benzophenon nur über (2) verlaufen. Das ist gleichzeitig eine Bestätigung für die polare Struktur von (1).

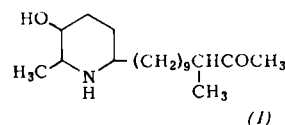


/ J. Amer. chem. Soc. 84, 3408 (1962) / -E. [Rd 405]

Das Allergen von Ipecacuanha-Wurzel und -Rhizom isolierten und charakterisierten L. Berrens und E. Young. Ein mit 0,9-proz. NaCl-Lösung erhaltener, dialysierter Extrakt gab bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Fraktionierung und Aceton-Fällung ein Pulver, das in Mengen von 0,01 μg intracutan injiziert bei Personen, die gegen Ipecacuanha-Staub allergisch waren, positive Hautreaktionen hervorrief. Das Allergen erwies sich als Protein-Kohlenhydrat-Komplex (10,4 % Protein-N, 8,5 % reduzierende Zucker). Im Hydrolysat wurden die Aminosäuren Cys, Lys, Arg, Asp, Glu, Thr, Gly, Ser, His, Ala, Pro, Val, Leu, Ileu, Tyr, Phe und Try sowie die Monosaccharide Galaktose, Glucose, Arabinose und Xylose nachgewiesen. Das Allergen ist aus wäßriger Lösung mit Trichloressigsäure, Sulfosalicylsäure und Pikrinsäure färbbar. Der isoelektrische Punkt liegt bei pH 5,0-5,5. Der Sedimentationskoeffizient s_{20} ist 3,39. Nach dem Verhalten bei Elektrophorese und Ultrasedimentation ist das gereinigte Allergen polydispers. Diese Inhomogenität beruht anscheinend auf einer unterschiedlichen Bindung von Kohlenhydrat an die Einzelmoleküle. / Biochim. Biophys. Acta 63, 559 (1962) / -Ma. (Rd 393)

Die Rolle der Sialinsäure des Fibrinogens bei der Blutgerinnung untersuchten N. Chandrasekhar, L. Wurren, A. J. Osbahr und K. Laki. Sie fanden, daß Fibrinogen beim Gerinnen (Verklumpen) 18 % des Sialinsäure-Gehaltes verliert und die verbleibende Sialinsäure durch Einwirkung von Neuraminidase (aus *Vibrio cholerae* isoliert) entfernt werden kann. Der Sialinsäuregehalt des Fibrinogens entspricht 7 Mol gebundener Sialinsäure, welche sich in terminaler Position von 7 Oligosaccharidketten des Fibrinogenmoleküls befinden müssen. Es wurde gezeigt, daß der Fortschritt der Vernetzbarkeit (gemessen in Beziehung zu Thrombin-Einheiten) eine direkte Beziehung zur, vom Fibrinogen abgespaltenen, Sialinsäure besitzt. / Biochim. Biophys. Acta 63, 337 (1962) / -De. [Rd 403]

Die Konstitution von Cassin, einem neuen, optisch aktiven Alkaloid aus *Cassia excelsa* Schrad., klärte R. J. Highet auf. Cassin, $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{NO}_2$, ist ein sek. Amin, das eine OH- und eine Methylketon-Gruppierung enthält. Dehydrogenierung führt zu einem racemisierten 3-Hydroxypyridin, $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_2$, das nach dem NMR-Spektrum in 4- und 5-Stellung Protonen und eine aromatische CH_3 -Gruppe aufweist. Cassin gibt ein N-Methylpiperidon-(3), das nach einer anomalen Beckmann-Umlagerung Acetaldehyd liefert. Kondensation mit Benzal-



dehyd führt zu einem Mono-, nicht zu einem Bis-benzyliden-Derivat. Hieraus läßt sich Konstitution (1) ableiten. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 53 Q / -Ma. [Rd 397]