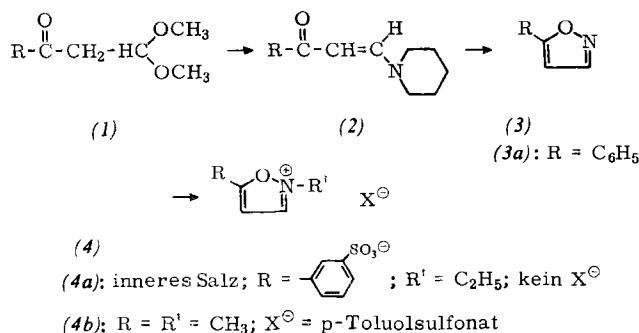
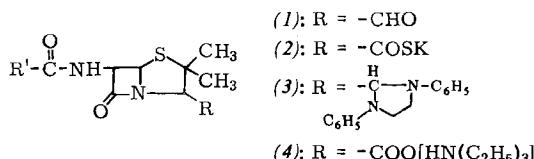


Die Synthese von in 3-Stellung unsubstituierten Isoxazoliumsalzen (4) konnten B. D. Wilson und D. M. Burness erheblich verbessern. Diese Verbindungen, z. B. das von R. B. Woodward eingeführte (4a), vermögen ähnlich wie Carbodiimide unter milden Bedingungen Peptidbindungen zu knüpfen. Die leicht zugänglichen Ausgangssubstanzen (1) werden mit Piperidin über (2) und Hydroxylamin in die zu über 98% isomerenfreien Isoxazole (3) übergeführt, die zu den Isoxazoliumsalzen (4) alkyliert werden.



Für die Darstellung des Woodwardschen Reagens (4a) ($F_p = 209,5\text{--}211^\circ\text{C}$ (Zers.)) ist es zweckmäßig, (3a) ($F_p = 21\text{ bis }22^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1,5832$) mit Chloroschwefelsäure zu sulfonieren und anschließend zu äthylieren. (4a) konnte so in 70% Gesamtausbeute, (4b) ($F_p = 111\text{--}112^\circ\text{C}$) in 80% Ausbeute dargestellt werden. / J. org. Chemistry 31, 1565 (1966) / -Bu. [Rd 542]

Penicillinaldehyde (1) können nach einer neuen dreistufigen Synthese in 30–40% Gesamtausbeute dargestellt werden. Nach L. C. Cheney et al. lassen sich Thiocarbonsäuresalze (2) mit handelsüblichem Raney-Nickel in die Aldehyde (1) überführen, ohne daß der empfindliche Ring-Schwefel angegriffen wird. Die Weiterreduktion von (1) wird durch die Anwesenheit von N,N'-Diphenyläthylendiamin verhindert, das (1) in (3) umwandelt. Die kristallinen Imidazolidine (3) werden mit *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat in einem feuchten Gemisch von Äther, Aceton und Methylenechlorid (3:1:1) wieder in die Aldehyde (1) gespalten.



Die Thiocarbonsäuresalze (2) können aus den Ammoniumsalzen (4) mit Chlorameisensäureäthylester und Alkalihydrosulfid hergestellt werden. / J. org. Chemistry 31, 1922 (1966) / -Bu. [Rd 548]

Das neue Nuklid ^{52}Ti wurde von J. Facetti, J. Flegenheimer und E. Trabal identifiziert. Dazu wurden Probenmengen von ca. 1 g an ^{6}Li angereichertem Li_2TiF_6 im Reaktor bei einem Neutronenfluß von $10^{12} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ bestrahlt, wobei die Kernreaktionen $^{6}\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ (2,67 MeV) und – trotz der hohen Potentialbarriere für $\text{T} = {}^{50}\text{Ti}(\text{T},\text{p})^{52}\text{Ti}$ ablaufen. Nach „nasser“ chemischer Trennung zeigte die Ti-Fraktion (Nebenbestandteile: ^{18}F , ^{56}Mn) eine typische β -Abklingkurve mit $\tau_{1/2} = 49 \pm 3$ min, die dem Nuklid ^{52}Ti zugeordnet werden muß, da 1. das bekannte ^{52}V als Tochternuklid chemisch abgetrennt werden kann (Fällung mit Tetraphenylarsoniumchlorid), 2. das 1,42 MeV- γ -Maximum des ^{52}V in der Titanprobe mit $\tau_{1/2} = 49$ min abklingt und 3. bei periodischem „Abmischen“ des Vanadins aus der Ti-Lösung stets die γ -Zerfalls-Halbwertszeit des ^{52}V von $\tau_{1/2} \approx 4$ min beobachtet wird. / Radiochim. Acta 5, 143 (1966) / -Jg. [Rd 595]

Die Rückstoß-Bromierung von Halogenbenzolen untersuchten M. Laser und E. Merz dahingehend, ob bei der „heißen“ Bromierung ausschließlich Brom-Radikale wirksam seien. Brombenzol/Halogenbenzol ($X = \text{F, Cl, J}$)-Gemische wurden einige Stunden einem Fluß thermischer Neutronen ausgesetzt ($3\text{--}5 \cdot 10^{11} \text{n/cm}^2$). Ein Toluolzusatz diente zum Abfangen „heißer“ und thermischer Brom-Radikale. Trotzdem fanden sich u.a. alle stellungsisomeren Bromierungsprodukte (gaschromatographische Trennung; radiochemische Mengenbestimmung) der Ausgangsverbindungen, so daß das in (n,γ) -Reaktion entstandene „heiße“ ^{82}Br wohl als $^{82}\text{Br}^\ddagger$ elektrophil substituierend wirksam geworden sein muß. Da die Kernbromierungsprodukte nicht in statistischen Mengenverhältnissen entstanden, müssen bei der hohen Temperatur gemäß Gl. (1) Aktivierungsentropieeinflüsse (kleines Energieglied!) maßgebend sein; diese werden durch Polarisations- und Polarisierbarkeitseffekte erklärt.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\alpha E_2 - \alpha E_1}{RT} - \frac{\alpha S_2 - \alpha S_1}{R} \quad (1)$$

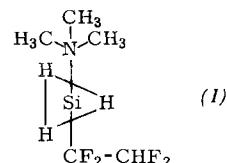
Bromierungsprodukte	relat. Geschwindigkeitskonstanten			relat. Gesamtbromierungs geschw.
	kortho	kmeta	kpara	
Bromfluorbenzole	1,00	0,92	1,55	0,4
Bromchlorbenzole	1,00	1,00	1,18	0,5
Dibrombenzole	1,00	0,54	0,55	1,0
Bromjodbenzole	1,00	0,60	0,35	2,5

/ Radiochim. Acta 5, 65 (1966) / -Hz.

[Rd 591]

Die Schwächung longitudinaler Schallwellen in einem NH_4Cl -Einkristall in (100)-Richtung in der Nähe der Temperatur des Lambda-Übergangs (ca. 242°K) maßen C. W. Garland und C. F. Yarnell. Beim Lambda-Übergang gehen die Ammoniumionen aus einem Zustand raumfester Orientierung zu statistischer Orientierung über. In unmittelbarer Nähe des Lambda-Punktes unterscheiden sich die Schwächungskoeffizienten, die während des Abkühlens gemessen werden, erheblich von den im Laufe des Erwärmens gefundenen (Erwärmungs- bzw. Abkühlgeschwindigkeit höchstens ca. 1 grad/h). Dieser Unterschied läßt sich durch ein Modell erklären, das eine mechanische Instabilität in der Nähe der Übergangstemperatur fordert. / J. chem. Physics 44, 3678 (1966) / -Hz. [Rd 592]

Ein Siliciumkomplex mit der Koordinationszahl 5, ein Addukt von Trimethylamin an 1,1,2,2-Tetrafluoräthylsilan, wurde im Arbeitskreis von R. N. Haszeldine dargestellt. Der Strukturbeweis beruht auf IR- und NMR-Spektren: Die Si–H-Streckschwingung ist von 2222 cm^{-1} im Ausgangssilan nach 2155 cm^{-1} verschoben, d.h. die Elektronendichte am Silicium ist erhöht; die C–H-Bande, die in Trimethylamin bei 2780



cm^{-1} auftritt, fehlt – dies ist immer der Fall, wenn der Stickstoff eine Donatorbindung eingeht –, schließlich sind im NMR-Spektrum alle Si–H-Wasserstoffatome gleichwertig, was nur mit der Struktur (1) einer trigonalen Bipyramide vereinbar ist. (1), eine stabile Flüssigkeit, kann im Vakuum destilliert werden (Dampfdruck: 84 Torr/ 20°C). Eine Molekulargewichtsbestimmung und das IR-Spektrum des Dampfes zeigen jedoch, daß der Komplex in dieser Phase in die Ausgangskomponenten dissoziiert ist. / J. chem. Soc. (London) A 1966, 889 / -Bu. [Rd 544]