

Zur Bestimmung der Redoxgleichgewichte und Dissoziationsverhältnisse von Cysteinylpeptiden eignet sich besonders die Impuls-Fourier-Transform-¹³C-NMR-Spektroskopie. Die enantiomere Reinheit von Aminosäuren lässt sich unabhängig von anderen Methoden vorteilhaft aus den ¹⁹F-NMR-Spektren von Derivaten mit fluorhaltigen chiralen Sensoren bestimmen. Die Reinheit kann auch gaschromatographisch an chiralen Dipeptidphasen ermittelt werden.

Die Aminoisoxazol-Pyrazolon- und Retro-Aminoisoxazol-Umlagerung

Von Hans Junek^[*]

Eine Überprüfung der aus Benzhydrosäurechloriden oder Nitriloxiden mit Cyanessigsäure-Derivaten erhaltenen Produkte zeigt, daß nicht die erwarteten 5-Amino-3-phenyl-isoxazol-4-carbonitrile vorliegen, sondern die dazu isomeren Pyrazolone. Dies läßt sich durch Acylierungsversuche, Abbau und Umlagerung sowie durch vergleichende IR- und NMR-Spektroskopie beweisen. Für die Bildung der Pyrazolone wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der auf einer Umlagerung der primär gebildeten, instabilen Isoxazole beruht. Die solcherart vorliegende Aminoisoxazol-Pyrazolon-Umlagerung ist auf einen spezifischen Einfluß der Nitrilgruppe zurückzuführen. Durch Hydrolyse der Nitrilgruppe wird dieser Effekt aufgehoben, so daß eine Retro-Aminoisoxazol-Umlagerung eintreten kann.

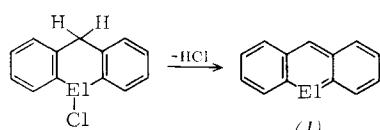
[*] Prof. Dr. H. Junek
Institut für Organische Chemie der Universität
A-8010 Graz, Heinrichstraße 28 (Österreich)

Systeme mit π -Bindungen zu den Elementen Bor, Silicium und Arsen

Von Peter Jutzi^[*]

Bindungstheoretisch interessante (p-p) π -Bindungen zwischen Kohlenstoff und den Elementen Bor, Silicium und Arsen sind bis heute nahezu unbekannt. 9,10-Dihydroanthracen-Derivate mit Heteroatomen statt C-9 bilden unter spezifischen Reaktionsbedingungen resonanzstabilisierte C-Element-(p-p) π -Bindungen aus:

Durch intramolekulare HCl-Eliminierung entstehen aus 9-Chlor-9,10-dihydro-9-bora- und -9-arsa-anthracen neuartige Heteroaromatene (*1a*) bzw. (*1b*).

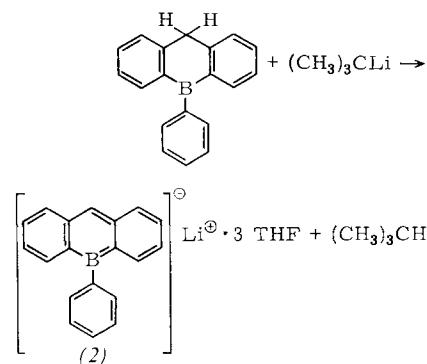


(*1a*), El = B-*S*(CH₃)₂
(*1b*), El = As

Metallierung von 9-Phenyl-9,10-dihydro-9-bora-anthracen in 10-Stellung führt zum 9-Phenyl-9-bora-anthracen-Anion (*2*).

UV- und Kernresonanzspektren sowie chemische Reaktionen bestätigen die postulierten Strukturen.

[*] Dr. P. Jutzi
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr



Ein 9-Sila-anthracen wird nur unter massenspektrometrischen Bedingungen gefunden. Raumerfüllende Liganden R und R' im 9 R-10 R'-9,10-dihydro-9-sila-anthracen-System haben entscheidenden Einfluß auf die HCl-Abspaltung.

Der Zerfall der Isomere des Rheniums-190

Von Norbert Kaffrell (Vortr.) und Norbert Trautmann^[*]

Die β - und γ -Strahlung des 2.8-min-^{190g}Re und 2.8-h-^{190m}Re wurden mit Szintillations- und Halbleiterdetektoren untersucht. Für γ - γ -Koinzidenzmessungen standen zwei Ge(Li)-Dioden und eine Speichermatrix von 1000 × 1000 Kanälen zur Verfügung. Beide Isomere wurden durch Bestrahlung von natürlichem Osmium mit 14-MeV-Neutronen und anschließender chemischer Abtrennung der Rheniumfraktion dargestellt. Das 2.8-min-Isomere konnte auch durch Aktivierung von angereichertem ¹⁹²Os mit Bremsstrahlung erzeugt werden.

Für den 2.8-min-Grundzustand werden Spin und Parität von $J^\pi=2^+$ und die Konfiguration pn [402↑]-[505↓] angenommen. Der β^- -Zerfall erfolgt fast ausschließlich in ein $J^\pi=3^-$ -Niveau des ¹⁹⁰Os bei 1387 keV. Diesem Niveau wird die Konfiguration pp [402↑]-[505↑] zugeschrieben, da es sich nach dem log ft-Wert des β -Überganges um einen erlaubten, unbehinderten Übergang handeln muß. Die 2.8-h-Aktivität zerfällt hauptsächlich durch einen isomeren Übergang in den Grundzustand des ¹⁹⁰Re. Ein geringerer Anteil speist durch direkten β -Zerfall Niveaus im ¹⁹⁰Os. Hierbei werden die Grundzustandsrotations- und γ -Vibrationsbande bis zu Spins von $J=8$ angeregt. Ein Zerfallschema für beide Isomere wird vorgeschlagen und diskutiert.

[*] Dr. N. Kaffrell und Dr. N. Trautmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

Zur Bedeutung chemischer Oberflächenreaktionen bei Elektrodenvorgängen

Von Bertel Kastening^[*]

Viele Elektrodenvorgänge sind mit chemischen Reaktionen gekoppelt, die den Ladungsübergängen vor- oder nachgelagert sind. Solche Vorgänge können als Homogenreaktionen oder als Heterogenreaktionen ablaufen. Für die

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Kastening
Forschungsabteilung Angewandte Elektrochemie,
Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich, Postfach 365

Reaktionsgeschwindigkeit sind in letzterem Falle andere Voraussetzungen maßgeblich als bei reinen Homogenreaktionen:

- Der Umsatz hängt von der Oberflächenkonzentration und damit von der Adsorptivität ab.
- Die Reaktion verläuft unter veränderten äußeren Bedingungen, nämlich in einer vom Lösungsmitteln abweichen den Umgebung und unter dem Einfluß eines sehr starken elektrischen Feldes.
- Die Reaktion verläuft unmittelbar an der Elektrode, wodurch sekundäre Ladungsübergänge möglich sind, die eine Gleichgewichtseinstellung verhindern.

Aus dem letztgenannten Grunde sind solche Reaktionen in mehreren Fällen auch dann noch maßgeblich beteiligt, wenn grenzflächenaktive Stoffe, die am Geschehen selbst unbeteiligt sind („Inhibitoren“), das Substrat weitgehend verdrängen und seine Adsorptivität stark vermindern, wie Untersuchungen der Reduktion von Nitrobenzol oder auch von Sauerstoff in protonischen Lösungsmitteln (H_2O) gezeigt haben. Wegen Außerachtlassung von Heterogenreaktionen kamen andere Autoren etwa im Falle des Sauerstoffs zu einer Fehlbeurteilung des Reaktionsmechanismus und der thermodynamischen und kinetischen Parameter.

Strahleninduzierte Kettenvernetzungen in Polyisopren

Von Hans Katzer (Vortr.) und Helmut Heusinger^[*]

Polyisopren wurde nach der „living-polymer“-Methode dargestellt. Dabei tritt vorwiegend 1,2- und 3,4-Addition auf. Die strahleninduzierte Vernetzung wurde im Pregel- und Gel-Bereich untersucht. Die aus den Geldosen und den entsprechenden Molekulargewichten berechneten G-Werte für Vernetzung reichen von 13.5 bis 38 und sind vom Molekulargewicht abhängig. Unsere experimentellen Ergebnisse können qualitativ beschrieben werden, wenn man annimmt, daß die Vernetzungen, ähnlich wie bei den von Charlesby untersuchten ungesättigten Polyester, über eine Kettenreaktion unter Verbrauch von Doppelbindungen verlaufen. Die Abnahme der Doppelbindungen während der Bestrahlung wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Der G-Wert für die Doppelbindungsabnahme erweist sich jedoch um den Faktor 13 größer als der für die Vernetzung. Wir nehmen an, daß bei der Bestrahlung eine kationische Kettenreaktion auftritt, die bei intramolekularer Reaktion zu cyclisierten Einheiten und bei intermolekularer Reaktion zu Vernetzungen führt.

[*] Dipl.-Chem. H. Katzer und Dr. H. Heusinger
Institut für Radiochemie der Technischen Universität München
8046 Garching

Aldolkondensationen von Trihalogenacetalddehyden mit aliphatischen Ketonen

Von Eberhard Kiehlmann (Vortr.), B. C. Menon und F. Masaro^[*]

Fluoral und Chloral, aber nicht Bromal, reagieren mit aliphatischen Ketonen in Eisessig unter Bildung von 1,1,1-Trihalogen-2-hydroxy-4-alkanonen. Mit Diäthylketon und Cyclohexanon erhält man zwei chromatographisch trenn-

[*] Prof. Dr. E. Kiehlmann, B. C. Menon und F. Masaro
Simon Fraser University, Department of Chemistry
Burnaby 2, British Columbia (Canada)

bare diastereomere Ketole, die bei Reaktionen im präparativen Maßstab epimerisieren. Die Geschwindigkeitskonstante für die Epimerisierung wurde gemessen. Methyläthylketon kondensiert sich sowohl an der α -ständigen CH_2 -Gruppe als auch an der α -ständigen CH_3 -Gruppe unter Bildung von drei isomeren Ketolen, wobei die erstgenannte Kondensation bevorzugt ist. Methylisobutylketon reagiert mit Chloral ausschließlich an der α -ständigen Methylgruppe, während sich Fluoral auch an die Methylengruppe anlagert. Aus sterischen Gründen reagieren auch höhere Methylalkylketone hauptsächlich an der α -Methylgruppe.

Die Orientierung bei der Aldolkondensation von Trihalogenacetalddehyden mit unsymmetrischen aliphatischen Ketonen ist kinetisch kontrolliert; es bilden sich keine α,β -ungesättigten Ketone.

Ein Vergleich der obengenannten Ergebnisse mit den Geschwindigkeitskonstanten für den Austausch der α -ständigen Wasserstoffatome der entsprechenden Ketone gegen Deuterium zeigt, daß die Addition der Enolform des Ketons an die Carbonylgruppe des Aldehydmoleküls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen von gesättigten Fettsäuren und ihren Methylestern

Von H.-J. Kleinau^[*]

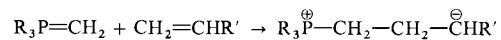
Bei Oxidationsversuchen mit gesättigten Fettsäuren und ihren Methylestern konnten bereits früher zahlreiche Reaktionsprodukte identifiziert werden. Gaschromatographisch wurden aber auch unbekannte Substanzen registriert. Neuere Untersuchungen zeigten, daß es sich hierbei u.a. um Kohlenwasserstoffe handelt. Kohlenwasserstoffe wurden auch bei Abwesenheit von Sauerstoff unter dem Einfluß thermischer Belastung des Untersuchungsmaterials festgestellt. Ihre Entstehung kann daher auf eine thermische Zersetzung der Fettsäuren zurückgeführt werden.

[*] Dr. H.-J. Kleinau
Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität
33 Braunschweig, Fasanenstraße 3

Phosphorylide als Polymerisationsinitiatoren

Von Heinz Klippert (Vortr.) und Helmut Ringsdorf^[†]

Phosphorylide, $R_3P=CH-X$ und $R_3P=CH_2 \cdot LiBr$ ($R =$ Alkyl und Aryl, $X = H, Si(CH_3)_3$ und $CO-R$), können als basische Verbindungen die anionische Polymerisation von Vinylmonomeren starten. Dabei werden im Falle des Methacrylnitrils und des Methylmethacrylates die Ylide als Endgruppen in die Polymeren eingebaut, was analytisch sowie IR- und massenspektroskopisch gezeigt werden konnte.



Bei den salzfreien Yilden hängt die Initiatorfähigkeit von der Basizität des Ylidcarbanions ab; die Struktur dieser Ylide hat aber keinen messbaren Einfluß auf das Molekular-

[*] Dipl.-Chem. K. Klippert und Prof. Dr. H. Ringsdorf
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15
und Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20