

Zur Bestimmung der Redoxgleichgewichte und Dissoziationsverhältnisse von Cysteinylpeptiden eignet sich besonders die Impuls-Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Die enantiomere Reinheit von Aminosäuren läßt sich unabhängig von anderen Methoden vorteilhaft aus den  $^{19}\text{F}$ -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<sup>[\*]</sup>

Eine Überprüfung der aus Benzhydroxamsäurechloriden 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.

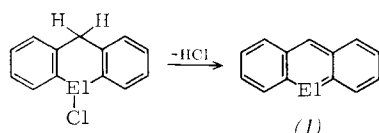
[\*] Prof. Dr. H. Junek  
Institut für Organische Chemie der Universität  
A-8010 Graz, Heinrichstraße 28 (Österreich)

### Systeme mit $\pi$ -Bindungen zu den Elementen Bor, Silicium und Arsen

Von Peter Jutzi<sup>[\*]</sup>

Bindungstheoretisch interessante (p-p) $\pi$ -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) $\pi$ -Bindungen aus:

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



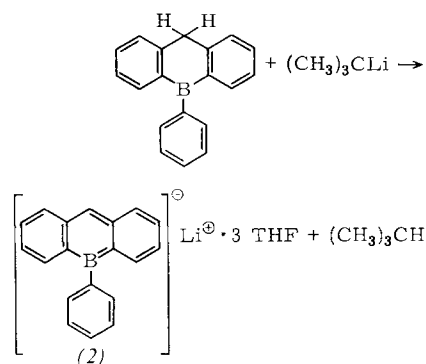
(1a), E1 = B-S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(1b), E1 = 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<sup>[\*]</sup>

Die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung des 2.8-min- $^{190g}\text{Re}$  und 2.8-h- $^{190m}\text{Re}$  wurden mit Szintillations- und Halbleiterdetektoren untersucht. Für  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessungen standen zwei Ge(Li)-Dioden und eine Speichermatrix von 1000  $\times$  1000 Kanälen zur Verfügung. Beide Isomere wurden durch Bestrahlen 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  $^{192}\text{Os}$  mit Bremsstrahlung erzeugt werden.

Für den 2.8-min-Grundzustand werden Spin und Parität von  $J^\pi = 2^-$  und die Konfiguration pn [402 $\uparrow$ ]-[505 $\downarrow$ ] angenommen. Der  $\beta^-$ -Zerfall erfolgt fast ausschließlich in ein  $J^\pi = 3^-$ -Niveau des  $^{190}\text{Os}$  bei 1387 keV. Diesem Niveau wird die Konfiguration pp [402 $\uparrow$ ]-[505 $\uparrow$ ] zugeschrieben, da es sich nach dem log ft-Wert des  $\beta$ -Überganges um einen erlaubten, unbehinderten Übergang handeln muß. Die 2.8-h-Aktivität zerfällt hauptsächlich durch einen isomeren Übergang in den Grundzustand des  $^{190}\text{Re}$ . Ein geringerer Anteil speist durch direkten  $\beta$ -Zerfall Niveaus im  $^{190}\text{Os}$ . Hierbei werden die Grundzustandsrotations- und  $\gamma$ -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<sup>[\*]</sup>

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