



gensatz zu den bisherigen Bildungsweisen der Carbene gibt es daher keine Lösungsmitteleinflüsse auf die Produktverteilung: Die thermische Zersetzung von (1) und (2) ergab in hydroxyl-haltigen und in hydroxyl-freien Lösungsmitteln die gleichen Ausbeuten an Cyclopropanen und Olefinen.

eingegangen am 24. Juni 1963 [Z 529]

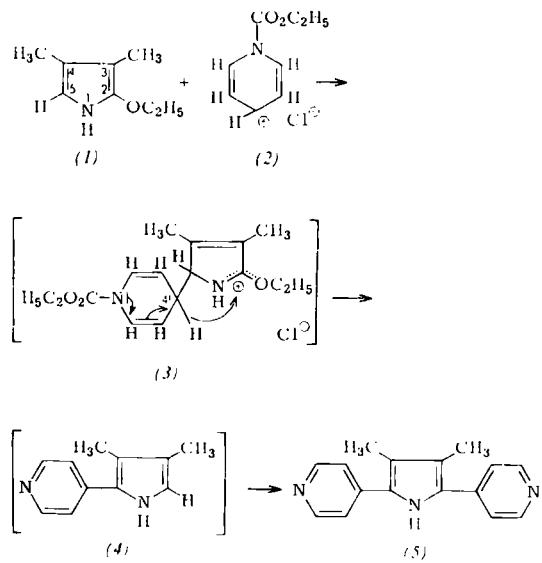
- [1] L. Friedman u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 81, 5512 (1959).  
 [2] W. Kirmse u. W. v. E. Doering, Tetrahedron 11, 266 (1960).  
 [3] L. Friedman u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 83, 3159 (1961).

## Hydrid-Übertragung bei Heterocyclen

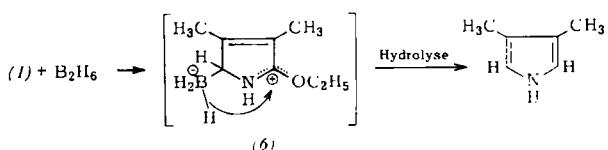
Von Prof. Dr. H. Plieninger, Dipl.-Chem. U. Lerch und Dipl.-Chem. J. Kurze

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Umsetzung des Äthoxypyrrols (1) mit Chlorameisensäure-äthylester und Pyridin entsteht in guter Ausbeute das Dipyridylpyrrol (5). Den vermutlichen Reaktionsablauf zeigen die Formeln (1) bis (5).

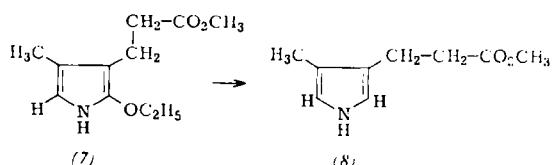


Läßt man Diboran angreifen, so entsteht aus dem Äthoxypyrrol (1) über ein ähnliches Zwischenprodukt (6) 3,4-Dimethylpyrrol in 70-proz. Ausbeute.



Da die Äthoxypyrole aus den gut zugänglichen  $\alpha$ -Pyrrolonen mit Triäthyloxonium-fluoroborat dargestellt werden können [1], ergibt sich durch die neue Reaktion eine leichte Darstellungsmöglichkeit für  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierte Pyrrole, wichtige Bausteine in der Porphyrin-, Chlorophyll- und Gallenfarbstoff-Chemie.

So gelang die Synthese des sog. Opsopyrrolcarbonsäure-methylesters (8) aus dem gut zugänglichen (7) in 60-proz. Ausbeute.



Mit Diboran läßt sich auch 2-Äthoxyindol [2] in Indol verwandeln (1,2-Hydrid-Verschiebung).

eingegangen am 25. Juni 1963 [Z 530]

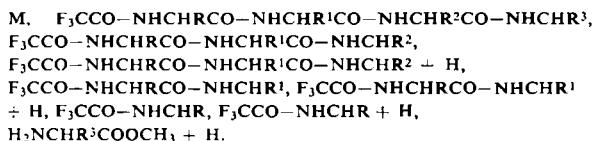
- [1] H. Plieninger, H. Bauer u. A. R. Katritzky, Liebigs Ann. Chemie 654, 165 (1962).  
 [2] H. Plieninger u. H. Bauer, Angew. Chem. 73, 433 (1961).

## Massenspektrometrische und gaschromatographische Sequenzanalyse von Peptiden

Von Prof. Dr. F. Weygand, Dr. A. Prox, Dipl.-Chem. W. König und Dipl.-Chem. H. H. Fessel

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Die relativ hohen Dampfdrucke von N-TFA-Peptid-estern [1] ließen erwarten, daß sich Massenspektren nicht nur von N-TFA-Dipeptid-estern [2], sondern auch noch von höheren Peptiden aufnehmen lassen würden. Mit dem Massenspektrometer CH 4 [3] konnten zahlreiche N-TFA-Tri- und N-TFA-Tetra-peptid-methylester untersucht werden [4]. Bei einem N-TFA-Tetrapeptid-methylester findet man z. B. die charakteristischen Ionen:



Damit ist eine eindeutige Sequenzanalyse von niederen Oligopeptiden auch in Gemischen möglich.

Bei der Sequenzanalyse längerkettiger Peptide treten nach Partialhydrolyse, Veresterung mit Methanol/HCl und N-Tri-fluoracetylierung nicht nur Dipeptide [5], sondern auch viele Tri- und Tetrapeptide auf, die bei Anwendung der Temperaturprogrammierung gaschromatographierbar sind. Im Gaschromatogramm eines Partialhydrolysates von Leu-Leu-Val-Val erkennt man neben den beiden Aminosäuren die drei möglichen Dipeptide, die beiden möglichen Tripeptide und unverändertes Tetrapeptid. Die Fraktionen können aufgefangen und massenspektrometrisch identifiziert werden.

eingegangen am 2. Juli 1963 [Z 533]

- [1] F. Weygand, R. Geiger u. W. Swodenk, Angew. Chem. 68, 307 (1956); F. Weygand, G. Klipping u. D. Palm, Chem. Ber. 93, 2619 (1960).

- [2] E. Stenhamer, Z. analyt. Chem. 181, 462 (1961).

- [3] Atlas Meß- und Analysentechnik, Bremen. Die Substanzen wurden durch eine Vakumschleuse (TO4-Ofen) in die Ionenquelle eingebracht; vgl. G. Spitteler, C. Brunné, K. Heyns u. H. F. Grützmacher, Z. Naturforsch. 17b, 856 (1962).

- [4] Auch von einem N-TFA-Pentapeptid-methylester konnte ein Spektrum aufgenommen werden.

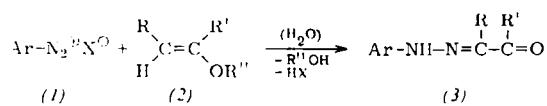
- [5] F. Weygand, A. Prox, E. C. Jorgensen, R. Axén u. P. Kirchner, Z. Naturforsch. 18b, 93 (1963) und frühere Arbeiten.

## Kupplung von Diazoniumsalzen mit Enoläthern

Von Dr. M. Seefelder und Dr. H. Eilingsfeld

Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Diazoniumsalze (1) kuppeln mit Enoläthern (2) zu Monoarylhydrazen von 1,2-Dicarbonylverbindungen (3).



Die Monoarylhydrazone (3) können mit p-Nitro-phenylhydrazin in die Osazone übergeführt werden.