

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]

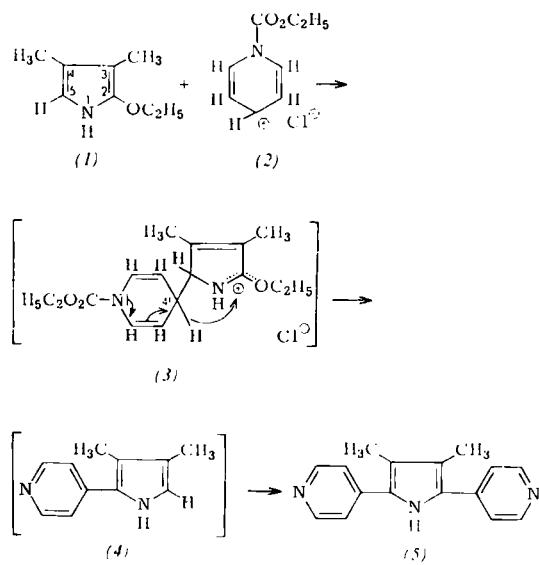
- [1] L. Friedman u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 81, 5512 (1959).
 [2] W. Kirmse u. W. v. E. Doering, Tetrahedron 11, 266 (1960).
 [3] L. Friedman u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 83, 3159 (1961).

Hydrid-Übertragung bei Heterocyclen

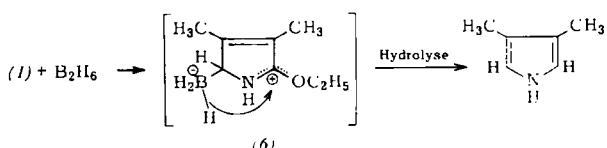
Von Prof. Dr. H. Plieninger, Dipl.-Chem. U. Lerch und Dipl.-Chem. J. Kurze

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).

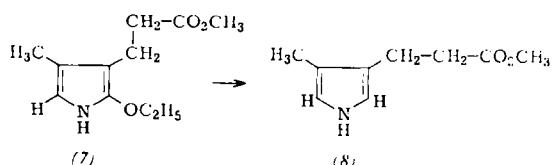


Läßt man Diboran angreifen, so entsteht aus dem Äthoxypyrrol (1) über ein ähnliches Zwischenprodukt (6) 3,4-Dimethylpyrrol in 70-proz. Ausbeute.



Da die Äthoxypyrole aus den gut zugänglichen α -Pyrrolonen mit Triäthyloxonium-fluoroborat dargestellt werden können [1], ergibt sich durch die neue Reaktion eine leichte Darstellungsmöglichkeit für α,α' -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]

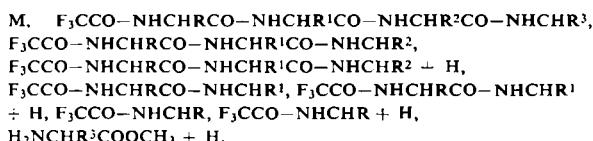
- [1] H. Plieninger, H. Bauer u. A. R. Katritzky, Liebigs Ann. Chemie 654, 165 (1962).
 [2] H. Plieninger u. H. Bauer, Angew. Chem. 73, 433 (1961).

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 Gas chromatogramm 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. Stenhammar, 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. Spittel, 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.

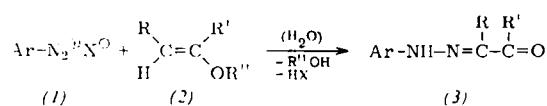
- [5] F. Weygand, A. Prox, E. C. Jorgensen, R. Axén u. P. Kirchner, Z. Naturforsch. 18b, 93 (1963) und frühere Arbeiten.

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.

p-Nitro-phenyl-diazonium-chlorid oder -fluoroborat kuppeln mit Vinyläthyläther ($R=R'=H$, $R''=C_2H_5$) in Wasser bei $0-10^\circ C$ zu Glyoxal-mono-p-nitro-phenyl-hydrazen (Fp 188 bis $190^\circ C$, Zers.); mit p-Nitro-phenylhydrazin erhält man daraus das Glyoxal-di-p-nitro-phenylhydrazen (Fp $310^\circ C$, $311^\circ C$ [1]).

Propenyläthyläther ($R=CH_3$, $R'=H$, $R''=C_2H_5$) und Isopropenyläthyläther ($R=H$, $R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$) kuppeln zu isomeren Methylglyoxal-p-nitro-phenyl-hydrazenen, die mit p-Nitro-phenylhydrazin das Dihydrazen des Methylglyoxals (Fp $270^\circ C$, $276-277^\circ C$ [2]) ergeben.

Dihydrofuran reagiert mit p-Nitro-phenyl-diazoniumsalz zum 2-p-Nitro-phenyl-hydrazen des 2-Oxo-4-hydroxy-butyrdehyds (Fp $118-120^\circ C$, Zers.).

Eingegangen am 28. Juni 1963 [Z 532]

- [1] A. Wohl u. C. Neuberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3107 (1900).
[2] V. Wolf, Chem. Ber. 86, 843 (1953).

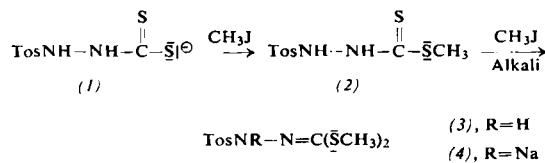
Bismethylmercapto-carben (Kohlenmonoxyd-methylmercaptal) aus Bismethylmercapto-diazomethan

Von Doz. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. E. Wiskott

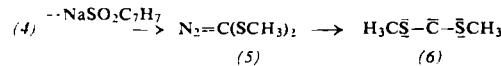
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Tosylhydrazid addiert sich in alkalischer Lösung an CS_2 zu (1), das sich mit Methyljodid zunächst zum (isolierten) Monoester (2) und dann zum S,S-Dimethyl-dithiokohlensäuretosylhydrazen (3) (Fp $151^\circ C$) methylieren lässt.

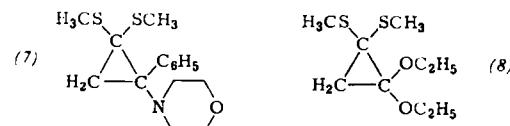
Röhrt man (3) mit Natriumhydrid in aprotischen Solventien, so erhält man (4), das bei rd. $120^\circ C$ in Natrium-toluolsul-



finat und (5) zerfällt. (5) spaltet Stickstoff ab, wobei sich offenbar Bismethylmercapto-carben (6) bildet.



Zersetzt man (4) in 1-Morpholino-1-phenyl-äthylen oder Ketendiäthylacetal, so lässt sich (6) in Form der Cyclopropan-Addukte (7) (32% , Fp = $60^\circ C$) bzw. (8) (30% , Kp = 114 bis $115^\circ C/12$ Torr) abfangen.



Daneben entstehen noch Tetramethylmercapto-äthylen [1] und Methylorthothioformiat. An Cyclohexen (in Diglyme) addiert sich das Carben nicht; offenbar ist seine Elektrophilie durch die beiden Schwefelatome mit ihren freien Doublets soweit herabgesetzt, daß es sich nur noch an besonders elektronenreiche Doppelbindungen addiert.

Eingegangen am 5. Juli 1963 [Z 538]

[1] J. Hine und Mitarbeiter erhielten Tetramethyl-mercaptop-äthylen bei der Umsetzung von Methylorthothioformiat mit NaNH_2 in flüssigem NH_3 und diskutieren Bismethylmercapto-carben als Zwischenstufe (J. Hine, R. P. Bayer u. G. G. Hammer, J. Amer. chem. Soc. 84, 1751 (1962)).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung französisch-deutscher Chemiker

Lyon-Tübingen, vom 25. bis 27. April 1963 in Tübingen

Aus den Vorträgen:

Anreicherung binärer Gasgemische durch das Abfließen der Adsorbate

Ch. Eyraud, Lyon

Statische Untersuchungsmethoden erlauben es nicht, an adsorbierten Phasen sämtliche Effekte, die auf einen dynamischen Vorgang zurückzuführen sind, vorauszusagen, z. B. die Durchlässigkeit mikro-poröser Festkörper für Dämpfe oder Anreicherungseffekte durch Abfließen von Adsorbat.

Die Permeabilitätsminima eines porösen Körpers gegenüber einem kondensierbaren Dampf bei einem relativen Druck, der einer monomolekularen Bedeckung entspricht, werden z. B. als „Verkleinerung des Porenradius“ oder „Verfestigung“ des Adsorbats erklärt.

Der Vortrag befaßte sich hauptsächlich mit dem Einfluß, den das Abfließen der Adsorbate auf den Trenneffekt von Gasdiffusionsmembranen ausübt. Die Experimente mit Kohlenwasserstoffisomeren zeigen die wesentliche Rolle der Molekülstruktur bei der Oberflächenbeweglichkeit der Moleküle. Die bei dem Gemisch $\text{H}_2\text{O}-\text{DHO}$ beobachtete Anreicherung wird auf die verschiedenartigen Wechselwirkungen zwischen

Molekül und Festkörper zurückgeführt, also eine spezifisch unterschiedliche Beweglichkeit von H_2O und DHO. Wenn ein Masseneffekt besteht, wird er im vorliegenden Falle wahrscheinlich um eine Größenordnung geringer sein.

Über die Einlagerung von Metallen in Graphit und in Dichalkogenide

W. Rüdorff und W. Ostertag, Tübingen

Vgl. Angew. Chem. 75, 421 (1963).

Darstellung feinkörniger Metallcarbide

R. A. Paris und E. Clar, Lyon

Metallcarbide werden im allgemeinen bei hohen Temperaturen hergestellt (Schmelzfluß im Ringofen oder Reaktionen zwischen festen Phasen). Diese Techniken sowie die Schmelzflußelektrolyse führen zu mehr oder weniger reinen, aber immer gut kristallisierten Carbiden. Die Überführung feinverteilter Metalle oder Metalloxyde in Carbide durch kohlen-