

Eingegangen am 24. Juni 1963 [Z 529]

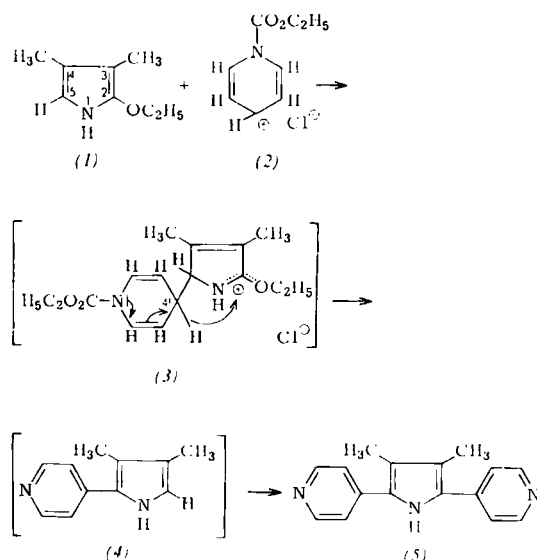
[1] *L. Friedman u. H. Shechter*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5512 (1959).

[2] *W. Kirmse u. W. v. E. Doering*, Tetrahedron **11**, 266 (1960).

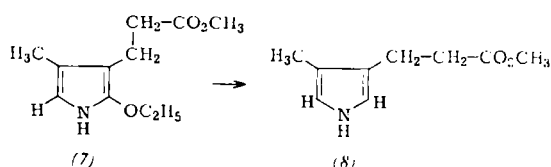
[3] *L. Friedman u. H. Shechter*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3159 (1961).

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

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).


$$(I) + B_2H_6 \rightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \quad \text{N}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{B} \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \right] \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$$

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



[2] H. Plieninger u. H. Bauer, Angew. Chem. 73, 433 (1961).

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule  
München

$$\begin{aligned} & \text{M}, \quad \text{F}_3\text{CCO}-\text{NHCHR}^1\text{CO}-\text{NHCHR}^1\text{CO}-\text{NHCHR}^2\text{CO}-\text{NHCHR}^3, \\ & \text{F}_3\text{CCO}-\text{NHCHR}^1\text{CO}-\text{NHCHR}^1\text{CO}-\text{NHCHR}^2, \\ & \text{F}_3\text{CCO}-\text{NHCHR}^1\text{CO}-\text{NHCHR}^1\text{CO}-\text{NHCHR}^2 + \text{H}, \\ & \text{F}_3\text{CCO}-\text{NHCHR}^1\text{CO}-\text{NHCHR}^1, \text{F}_3\text{CCO}-\text{NHCHR}^1\text{CO}-\text{NHCHR}^1 \\ & + \text{H}, \text{F}_3\text{CCO}-\text{NHCHR}, \text{F}_3\text{CCO}-\text{NHCHR} + \text{H}, \\ & \text{H}_2\text{NCHR}^3\text{COOCH}_3 + \text{H}. \end{aligned}$$

Bei der Sequenzanalyse längererkettiger 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 Tempera-turprogrammierung 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 aufge-fangen und massenspektrometrisch identifiziert werden.

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

$$\begin{array}{ccccc} \text{Ar-N}_2^{+}\text{X}^{-} + \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{OR}'' \end{array} & \xrightarrow[\text{-HX}]{\text{(H}_2\text{O)}} & \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ | \quad | \\ \text{Ar-NH-N}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array} \\ (1) \quad (2) & & (3) \end{array}$$

Angew. Chem. / 75. Jahrg. 1963 / Nr. 15

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-hydrazon (Fp  $188$  bis  $190^\circ C$ , Zers.); mit p-Nitro-phenylhydrazin erhält man daraus das Glyoxal-di-p-nitro-phenylhydrazon (Fp  $310^\circ C$ ,  $311^\circ C$  [1]).

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

Dihydrofuran reagiert mit p-Nitro-phenyl-diazoniumsalz zum 2-p-Nitro-phenyl-hydrazon des 2-Oxo-4-hydroxy-butyaldehyds (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).

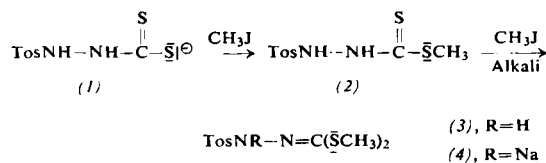
### Bismethylmercapto-carben (Kohlenmonoxyd-methylmercaptal) aus Bismethylmercapto-diazomethan

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

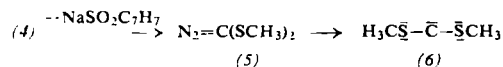
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

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-dithiokohlensäure-tosylhydrazon (3) (Fp  $151^\circ C$ ) methylieren läßt.

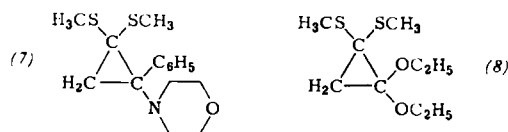
Rührt man (3) mit Natriumhydrid in aprotischen Solventien, so erhält man (4), das bei rd.  $120^\circ C$  in Natrium-toluolsul-



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 Dubletts 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-mercapto-äthylen bei der Umsetzung von Methylorthothioformiat mit  $\text{NaNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  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 Anreicherungs-effekte 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 Vortr. 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  $\text{H}_2\text{O}$  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-