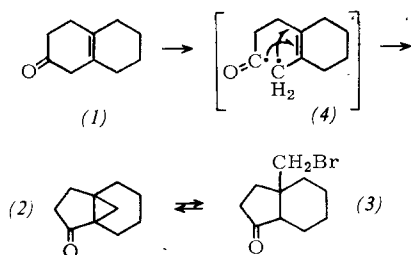


Die Arylierung aromatischer und heterocyclischer Verbindungen durch aromatische Nitroverbindungen bei hohen Temperaturen beschreiben E. K. Fields und S. Meyerson. Die Komponenten werden in einem Durchflußreaktor, gefüllt mit Quarzstücken, in 2–30 sec. umgesetzt. Nitrobenzol/Benzol (Molverhältnis 1:5) liefert bei 600 °C im N<sub>2</sub>-Strom ein Gemisch aus 62% Biphenyl und 13,9% Terphenyl (Gesamtausbeute 85 Mol-%). Die Phenylierung von Pyridin mit Nitrobenzol bei 600 °C gibt mit 72% Ausbeute ein Gemisch der 2-, 3- und 4-Phenylisomeren (63,6:26,3:10,1). Thiophen/Nitrobenzol liefert in 60 Mol-% Ausbeute 2- und 3-Phenylthiophen (75:25). Aus *m*-Dinitrobenzol und Benzol werden bei 450 °C mit 40% Ausbeute 3-Nitrobiphenyl und *m*-Terphenyl (7:1) erhalten. Arylierungen wurden ferner mit Trinitrobenzol, 1-Nitronaphthalin, *m*-Nitrobenzotrifluorid und *p*-Nitrobenzoesäuremethylester durchgeführt. Die Reaktion verläuft über freie Radikale. / J. Amer. chem. Soc. 89, 724 (1967) / -Ma. [Rd 649]

Eine neue photochemische Umlagerung von  $\beta,\gamma$ -ungesättigten cyclischen Ketonen beschreiben J. R. Williams und H. Ziffer. Bestrahlung von 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydronaphthalin-2-on

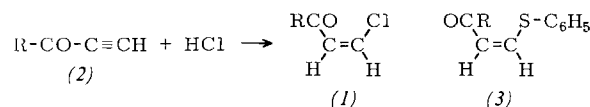


(1) (Hg-Hochdruckbrenner, N<sub>2</sub>, tert. Butanol) gab das tricyclische Keton (2) (60% Ausbeute), das sich mit HBr in Eisessig in guter Ausbeute in (3) überführen ließ. Alkali bildete (2) zurück. Die Reaktion verläuft möglicherweise über (4). 17 $\beta$ -Hydroxyöstr-5(10)-en-3-on erleidet die gleiche Umlagerung. / Chem. Commun. 1967, 194 / -Ma. [Rd 650]

Der Protein-Sequenator nach P. Edman und G. Begg ist ein Gerät zur automatischen Aminosäure-Sequenzanalyse. Mit ihm wurde der „Edman-Abbau“ automatisiert, also der Umsatz der *N*-terminalen Aminosäure eines Peptids mit Phenylisothiocyanat und die Überführung des Additionsproduktes in die um eine Aminosäure kürzere Peptidkette und das 2-Anilino-thiazolin-5-on-Derivat der abgespaltenen Aminosäure. Dieses wird an einen Fraktionssammler abgegeben, außerhalb des Sequenators in das 3-Phenyl-2-thiohydantoin übergeführt und dünnschichtchromatographisch identifiziert. Ein Reaktionscyclus, d. h. die Verkürzung eines Proteins um eine Aminosäure, umfaßt 30 Teiloperationen und beansprucht 93,6 min. Die durchschnittliche Ausbeute pro Cyclus beträgt bisher 98,5%; das ermöglicht ca. 100 Cyclen und damit die Sequenzanalyse eines Proteins mit 100 Einheiten. Das auf 50 °C temperierte Reaktionsgefäß besteht aus einem ständig mit 1425 Umdrehungen/min rotierenden Glasbecher, in dem die Reaktionslösung als Film die Wand bedeckt. Diese Anordnung erlaubt es, die nötigen technischen Operationen wie Lösen, Einengen, Vakuumtrocknen und Ausschütteln so durchzuführen, daß das Protein immer im Reaktionsgefäß bleibt.

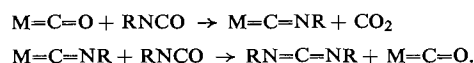
Der Sequenator wurde zur Sequenzanalyse des Buckelwal-Apomyoglobins eingesetzt; 5,0 mg Protein genügten. Man ließ 60 Cyclen ablaufen und stellte fest, daß im Bereich dieser 60 Aminosäuren gegenüber dem Pottwal-Myoglobin sechs Aminosäuren ausgetauscht waren. / Europ. J. Biochem. 1, 80 (1967) / -Hö. [Rd 683]

*cis*-(2-Chlorvinyl)-Ketone (1), im Gegensatz zu den *trans*-Verbindungen bisher unbekannt, lassen sich nach D. Landini und F. Montanari durch Addition der stöchiometrischen Menge von HCl an Äthynylketone (2) in wasserfreiem Chloroform bei -40 °C in Gegenwart von CuCl als Katalysator



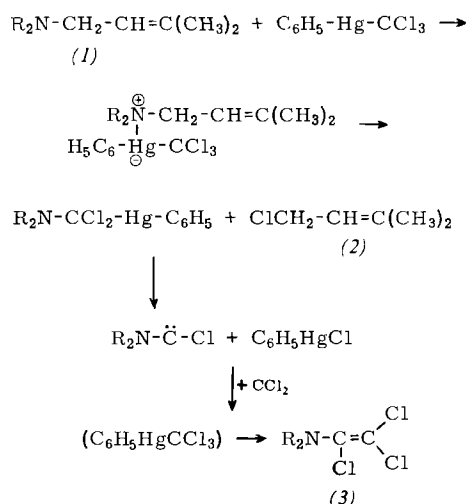
erhalten. Die Umwandlung ist in 6–24 Std. beendet und durch das IR-Spektrum nachweisbar. Geringer Säureüberschuß oder höhere Reaktionstemperatur bewirkt *cis*  $\rightarrow$  *trans*-Umwandlung. Die Ketone (1) lassen sich mit Thiophenolat-Ion in Aceton/Wasser bei 0 °C in *cis*-Phenylthiovinylketone (3) überführen. Die *trans*-Sulfide sind thermodynamisch weniger stabil und durch Basenkatalyse in die *cis*-Verbindungen überführbar. / Chem. Commun. 1967, 180 / -Ma. [Rd 651]

Metallcarbonyle, wie Fe(CO)<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, W(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>, katalysieren (in ca. 1 Gew.-%) die Umwandlung von Isocyanaten in Carbodiimide. Aus *o*-Tolylisocyanat wurde so beim Erhitzen unter Rückfluß Bis(*o*-tolyl)carbodiimid in Ausbeuten von 82,3–85,6% erhalten. Die Reaktion verläuft nach:



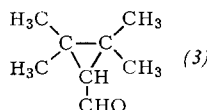
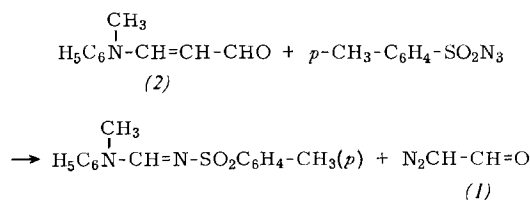
/ Tetrahedron Letters 1967, 1731 / -Ma. [Rd 698]

Trichlorvinylamine (3) werden neben Cyclopropanderivaten durch Reaktion von Allylaminen (1) mit Phenyl-trichlormethyl-quecksilber erhalten, wie W. E. Parham und J. R. Potoski fanden. Dabei findet wahrscheinlich folgende Reaktion statt:



Als weitere Reaktionsprodukte können Isopren, Chloroform, sowie Additionsprodukte von Dichlorcarben an Isopren und an (2) nachgewiesen werden. Mit steigender Basizität des Amins (1) nimmt die Cyclopropanausbeute ab, während der Anteil am Vinylamin (3) und Chloroform zunimmt. Die Allylkette muß zumindest vier C-Atome enthalten, damit die Reaktion in dieser Art ablaufen kann. / J. org. Chemistry 32, 278 (1967) / -WG. [Rd 705]

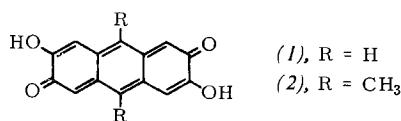
**Diazoacetaldehyd** (1) synthetisierte *Z. Arnold* durch Erhitzen von  $\beta$ -*N*-Methylanilinoacrolein (2) mit überschüssigem *p*-Toluolsulfonylazid im Vakuum auf 70–80 °C, wobei Diazoacetaldehyd (1) abdestilliert (reines (1) detoniert heftig beim Überhitzen!) (Ausbeute ca. 70 %). (1) läßt sich durch Vakuumdestillation (Bad <50 °C) oder Methylenchlorid-Extraktion aus wäßriger Lösung reinigen; gelbe Flüssigkeit, Kp = 40 °C/10 Torr; bei –70 °C beständig. Bei Zersetzung



von (1) in Tetramethyläthylen in Gegenwart von Cu-Acetylacetonat wird mit 25 % Ausbeute Tetramethylcyclopropan-carbaldehyd (3) gebildet, wobei intermediär die Bildung von Formylcarben anzunehmen ist. / *Chem. Commun.* 1967, 299 / –Ma. [Rd 699]

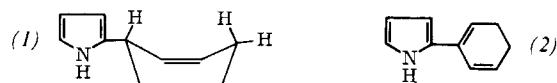
**Die Reaktion von Monosacchariden mit Thiocyanensäure** untersuchten *J. C. Jochims, A. Seeliger* und *G. Taigel*. D-Glucose, D-Xylose, D-Galaktose, L-Arabinose und D-Ribose setzen sich mit HSCN in saurer Lösung zu den 5-substituierten 2-Thioxo-6-hydroxy-hexahydro-*cis*-furo[2.3-*d*]oxazolen vom Typ (1) um. D-Lyxose gibt eine Pyranose (2). Aus dem bei Umsetzung der Fructose resultierenden Gemisch ließen sich als Hauptkomponenten (3) und (4) fassen. Aus D-Mannose wurde nach Erwärmen mit Alkohol und Acetylierung das peracetylierte Thiourethan (5) erhalten. Verbindungen (1) sind aus sterischen Gründen mit höchstens einem *endo*-ständigen Substituenten möglich. Daher bilden Mannose, Glucose und Lyxose keine Hexahydro-*cis*-furo[2.3-*d*]oxazole. / *Chem. Ber.* 100, 845 (1967) / –Ma. [Rd 687]

**Derivate des amphi-Anthrachinons, eines neuen Chinonsystems**, synthetisierte *P. Boldt*. 3,7-Dihydroxy-2,6-anthrachinon (1), erhalten aus 2,3,6,7-Tetrahydroxyanthracen durch Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon, ist eine blaß-



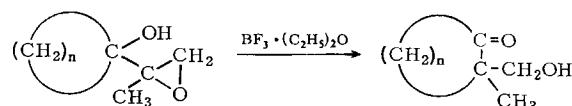
gelbe, sehr zersetzliche Verbindung. Sind die 9- und 10-Stellung durch Methylgruppen abgeschirmt, so erhält man analog das stabile orange 3,7-Dihydroxy-9,10-dimethyl-2,6-anthrachinon (2). / *Chem. Ber.* 100, 1270 (1967) / –Ma. [Rd 684]

**Eine 1,4-Photoaddition von Pyrrol an Benzol** beobachteten *M. Bellas, D. Bryce-Smith* und *A. Gilbert*. Die UV-Bestrahlung von Pyrrol in Benzol-Lösungen bei 25 °C unter N<sub>2</sub> führte zu einem Gemisch von 1:1-Addukten, das zu 95 % aus einer farblosen Verbindung der Konstitution (1), Fp = 15 °C, bestand. Die kaum basische Verbindung wird von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen; sie gibt bei katalytischer Hydrierung 2-Cyclohexylpyrrol und eine Spur 2-Phenylpyrrol, bei Behandlung mit Pd-Kohle oder Tetracyanäthylen



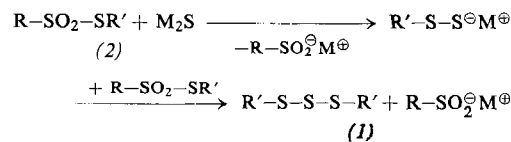
2-Phenylpyrrol. Kalium-*tert*-butanolat lagert (1) zu einem unbeständigen Dien, wahrscheinlich (2), um. Die angenommene Konstitution (1) steht mit UV- und NMR-Spektrum im Einklang. / *Chem. Commun.* 1967, 263 / –Ma. [Rd 685]

**Über eine Ringerweiterung bei 1-(Isopropenyl)-cycloalkanol-oxiden** (1) berichten *C. J. Cheer* und *C. R. Johnson*. Epoxide (1) werden aus dem Olefin durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform erhalten. Die Umlagerung



zum cyclischen Keton (2) gelingt katalytisch mit Bortrifluorid-Äther in Methylenchlorid bei –5 °C oder mit sauer gewaschenem Aluminium (Merck) in siedendem Benzol. Die Ausbeute an (2) fällt bei BF<sub>3</sub>-Äther-Katalyse von 63 % (n = 3) über 49 % (n = 4) auf 15 % (n = 5). / *J. org. Chemistry* 32, 428 (1967) / –WG. [Rd 704]

**Ein neuer Zugang zu symmetrischen Trisulfiden** (1) über Thio-sulfonate gelang *J. D. Buckman* und *L. Field* auf folgendem Weg:

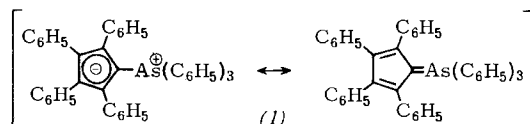


(a), R = R' = *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

(b), R = *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> M = K oder Na

So können symmetrische Trisulfide mit einem primären oder tertiären Alkyl- oder einem Arylrest in Ausbeuten von 82 bis 95 % in guter Reinheit dargestellt werden. (2a) gibt mit Kaliumsulfid in Methanol nach 30 min bei Raumtemperatur in 90-proz. Ausbeute Di-*p*-tolyltrisulfid (1a) (Fp = 81–82 °C). Hingegen setzt man *tert*-Butyl-*p*-toluolthiosulfonat (2b) besser in einem Äther/Wasser-Gemisch um, da (2a) (Kp = 108–110 °C/20 Torr) ansonsten durch Tetrasulfid verunreinigt wird. / *J. org. Chemistry* 32, 454 (1967) / –WG. [Rd 707]

**Ein Arsen-Ylid aus einem Carben und einem Arsin** stellten erstmals *D. Lloyd* und *M. I. C. Singer* her. Beim Erhitzen von Diazotetraphenylcyclopentadien in Triphenylarsin bildet sich – wahrscheinlich über ein Carben – Tetraphenylcyclopentadienyliden-triphenylarsoran (1), Fp = 228–230 °C (Zers.),



goldgelbe Kristalle (aus Nitromethan). Diese Synthese ist ein neuer Weg für die Herstellung einer C–As-Bindung. (1) löst sich in Perchlorsäure und bildet Triphenyl-(tetraphenylcyclopentadienyl)arsoniumperchlorat. Diese Verbindung und (1) sind an der Luft beständig. (1) reagiert nur schwer mit Benzaldehyd unter Bildung von 1,2,3,4,6-Pentaphenylfulven. / *Chem. and Ind.* 1967, 510 –Ma. [Rd 701]