

## Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Phenoläthern

Von Dr. E. Vowinkel

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Phenole geben mit prim. Alkoholen in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid Arylalkyläther [1]. Die Methode setzt Raumtemperatur und indifferente Lösungsmittel voraus.

Wesentlich bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Komponenten ohne Lösungsmittel bei 100 bis 110 °C umsetzt. Nach 24stündiger Reaktion liegen die Ätherausbeuten (Tabelle 1) dann bei m- und p-substituierten Phenolen zwischen 84 und 91 %. Um bei o-substituierten Phenolen etwa gleich große Ausbeuten zu erreichen, sind Reaktionszeiten von 2–4 Tagen erforderlich. Zur Abtrennung der Phenoläther aus dem Reaktionsgemisch chromatographiert man an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aktiv, sauer); wird n-Pentan/Methylenchlorid als Elutionsmittel benutzt, so erscheinen die Äther in der ersten Fraktion [2] in außerordentlicher Reinheit. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels geben die kristallinen Äther sofort den richtigen Schmelzpunkt; selbst Veratrol (Fp =

Tabelle 1. Phenolätherausbeuten nach der Carbodiimid-Methode bei 100–110 °C. Umgesetzt wurden jeweils – in einem Glas eingeschmolzen – 1,00 Mol Phenol, 1,20 Mol Alkohol und 1,10 Mol Dicyclohexylcarbodiimid.

	Benzyl- alkohol	Methanol	Umsetzg. Tage
Phenol	91	84	1
Hydrochino-monomethyläther	91	88	1
Resorcin-monomethyläther	85	87	1
Guajacol	78	76	4
p-Kresol	90	87	1
m-Kresol	84	85	1
o-Kresol	85	86	2

22,5 °C) wird kristallin erhalten. Auch die flüssigen Äther sind sofort, ohne besondere Destillation, vollkommen rein (Brechungsindex).

Eingegangen am 13. März 1963 [Z 465]

[1] E. Vowinkel, Chem. Ber. 95, 2997 (1962).

[2] In großem Abstand folgen als 2. Fraktion geringe Mengen des nicht umgesetzten Alkohols. Reste vom Phenol und vom Dicyclohexylcarbodiimid sowie der gebildete N,N'-Dicyclohexylharnstoff und N,N'-Dicyclohexyl-O-arylisoharnstoffäther haften fest im oberen Teil der Säule.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, i. Br.

7. bis 9. März 1963

Aus den Vorträgen:

#### Neue Ergebnisse der Plastein-Forschung

H. Determann, Frankfurt/M.

In dem enzymatisch kondensierbaren Pentapeptid Tyrosyl-leucyl-glycyl-glutamyl-phenylalanin (1) haben die mittelständigen Aminosäuren keinen besonderen Einfluß auf die Plastein-Bildung [1]. Ein Pentapeptid (1), in dem Phenylalanin durch Alanin ersetzt ist, wird dagegen nicht mehr kondensiert, während die Veränderung der Aminoendgruppe ohne Einfluß ist.

Das Hexapeptid Tyrosyl-leucyl-alanyl-glycyl-glutamyl-phenylalanin und das Tetrapeptid Tyrosyl-leucyl-glutamyl-phenylalanin ergeben mit Pepsin ein Polykondensat, entsprechende Tri- und Dipeptide nicht. Die p<sub>K</sub>-Werte der erhaltenen Peptide zeigten keine besonderen Unterschiede.

Die Molekulargewichtsverteilung am Kondensationspunkt (Plastein) von (1) konnte auf einer 4x200-cm-Säule des Dextrangels „Sephadex“ ermittelt werden. Aus mehreren Ansätzen werden hierbei reproduzierbare Fraktionen erhalten, die sich bei erneuter Gelfiltration einheitlich verhalten und zur Molekulargewichtsbestimmung durch Endgruppenanalyse dienen können.

#### Chemische Modifizierung von Insulin, Seidenfibroin, Sehnenkollagen und Wollkeratin mit Nitrophenylestern

H. Zahn und F. Schade, Aachen

Nitrophenylester der Monocarbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH, n = 2–9 sowie 11, 13, 15 und 17, und Dicarbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(COOH)<sub>2</sub>, n = 2–8, wurden nach der DCC- und Anhydrid-Methode synthetisiert. Die Proteine sowie das tosylierte

[1] H. Determann, O. Zipp u. Th. Wieland, Liebigs Ann. Chem. 651, 172 (1962); vgl. Angew. Chem. 73, 246 (1961).

Dekapeptid B 21–30 aus dem Insulin [2] wurden mit den Nitrophenylestern in Dimethylformamid/Wasser ohne Zusatz von Basen bei Zimmertemperatur maximal 120 h umgesetzt. Das Maß der Acylierung wurde vor allem durch Bestimmung der nicht verbrauchten Gruppen nach Steuerle und Hille ermittelt [3].

Beim Insulin reagieren die primären Aminogruppen des Glycins, Phenylalanins und Lysins, ein Teil der Tyrosinphenol- und Serinhydroxylgruppen, beim Seidenfibroin nur die ε-Aminogruppen des Lysins. – Sehnenkollagen wird durch Dicarbonsäure-nitrophenylester an den ε-Aminogruppen des Lysins und Hydroxyllysins „gegerbt“. Bis-carbobenzoxy-cystin ließ sich als künstliche Cystinbrücke einbauen [4]. – Auch Wolle ließ sich zusätzlich stabilisieren durch Umsetzung mit den bifunktionellen Estern. Als reaktiv erwiesen sich besonders die ε-Aminogruppen des Lysins und die Mercaptangruppen des Cysteins. Die Serin- und Tyrosinhydroxygruppen reagierten dagegen nicht. – Das Ditosylpeptid B 21–30 aus dem Insulin setzt sich an der Aminoendgruppe um.

#### Über die chemische Synthese von unverzweigten Polysacchariden

E. Husemann und G. J. M. Müller, Freiburg/Br.

2.3.6-Tricarbanilylglucose wird in einem Chloroform-Dimethylsulfoxydgemisch mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> polykondensiert. Streulichtmessungen ergeben, daß die Produkte Polymerisationsgrade zwischen 200 und 600 haben.

Durch alkalische Verseifung werden Substanzen erhalten, die sich in der Löslichkeit, im Drehwert und beim Abbau durch Cellulase wie stark abgebaute Cellulosen verhalten. Die Totalhydrolyse ergibt ausschließlich Glucose; es sind also keine

[2] E. Schnabel, unveröffentlicht.

[3] H. Steuerle u. E. Hille, Biochem. Z. 333, 220 (1959).

[4] Vgl. F. Schade u. H. Zahn, Angew. Chem. 74, 904 (1962)

Umlagerungen oder chemische Veränderungen der Zucker eingetreten.

Durch erneute Umsetzung mit Phenylisocyanat erhält man Produkte, die mit Cellulose-tricarbanilaten übereinstimmen (Streulicht- und Viscositätsmessungen). Es sind also  $\beta$ -1,4-Polyglucosane entstanden.

Die ursprünglichen hohen Polymerisationsgrade von 200 bis 600 sinken durch Verseifung und Recarbanilierung auf 50 bis 70, vermutlich infolge der Abspaltung von Seitenketten, die durch gelegentliche Reaktion von Endgruppen mit Wasserstoffatomen der Carbanilatgruppierungen entstanden waren. In Übereinstimmung damit sind die Viscositätszahlen der zunächst erhaltenen Polykondensationsprodukte wesentlich niedriger als die von Cellulose- und Amylose-tricarbanilaten gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades.

### Neuere Untersuchungen über die Molekulargewichtsverteilung in nativen Cellulosen

M. Marx-Figini, Mainz

Unter Anwendung einer verfeinerten Präparations-, Meß- und Fraktionierungsmethodik [5] und einer gesicherten Beziehung zwischen Staudinger-Index und Polymerisationsgrad  $P_w$  [6] zeigte sich, daß der mittlere Polymerisationsgrad der  $\beta$ -Glucosidketten nativer Baumwollcellulose unabhängig von den Wachstumsbedingungen zwischen 8500 und 9000 liegt. Die Molekulargewichtsverteilung besitzt drei ausgeprägte Maxima, die sich als Gauss-Funktionen ausdrücken lassen, bei den Polymerisationsgraden 11500, 5500 und ca. 1500. Letzteres kann wahrscheinlich der Cellulose der Primärwand zugeordnet werden. Die hohe Einheitlichkeit und der große Massenanteil des Maximums bei  $P = 11500$  lassen annehmen, daß der Biosynthese der Cellulose in der Zelle ein Poisson-Mechanismus zugrundeliegt. Daraus lassen sich für die Entstehung des zweiten Maximums neben der morphologischen Deutung zweier getrennt wachsender Anteile formal zwei Vorstellungen ableiten: 1. Ein Teil des ursprünglichen einheitlichen Materials wurde nach der Polymerisation abgebaut, 2. das Wachstum eines Teils der Moleküle wurde vorzeitig beendet. Nach Modellrechnungen von G. V. Schulz [7] und R. V. Figini [8] wurden die bei den Annahmen (1) und (2) zu erwartenden Verteilungskurven berechnet und in beiden Fällen Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Verteilung festgestellt. Eine Entscheidung zwischen den diskutierten Möglichkeiten muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

### Zum thermischen Abbau von Polyäthylenterephthalat

M. Rothe und G. Schnock, Mainz und Teltow-Seehof

Die thermische Stabilität von Polyäthylenterephthalat und niedermolekularen Modellsubstanzen (Glykoldibenzoat, Terephthalsäure-diäthylester) wurde bei 270–300 °C untersucht; Maße für die thermische Stabilität der Schmelzen waren Viscositätsabnahme, Gasentwicklung und Bildung neuer funktioneller Gruppen.

Versuche an den Modellsubstanzen sowie molekulargewichtsstabilisierten Polykondensaten ergaben, daß beim thermischen Abbau zunächst die Ketten an der Estergruppierung unter Bildung einer Carboxylgruppe und eines Vinylesters gespalten werden. Die Abbaugeschwindigkeit wird vor allem durch die Temperatur und die Natur und Menge des Polykondensationskatalysators beeinflusst. Sb- und Pb-Verbindungen geben thermisch stabile Polyester mit geringen COOH-

Gehalten. Die thermische Stabilität läßt sich auch nach der Vorkondensation durch Zusatz von Fällungsmitteln oder Komplexbildnern ( $H_3PO_4$ , o-Phenanthrolin, Phthalocyanine [9]) verbessern, die die Abbauwirkung der Katalysatoren verhindern.

Eine Viscositätsstabilisierung der Polyester durch Endgruppenblockierung gelingt mit schwer flüchtigen Carbonsäureestern ( $\omega$ -( $\beta$ -Naphthyl)-decansäure, Diphenylphosphonsäure) oder besser mit ungesättigten Verbindungen (Ketene). Bei diesen Produkten macht sich jedoch der thermische Abbau schon früher als bei unstabilisierten Polyestern bemerkbar. Gegen Sauerstoff sind die Schmelzen nicht so empfindlich wie gegen Feuchtigkeitsspuren.

### Autoxydation von Polyolefinen

L. Dulog und E. Radlmann, Mainz

Polyäthylen, Polypropylen und Polybutyl-1-en wurden in ätherlösliche und ätherunlösliche Fraktionen getrennt und von Katalysatorresten sehr weitgehend befreit. Die Autoxydation der Polymeren wurde sowohl im festen Zustand wie auch in Lösungen von Trichlorbenzol bei 120 bis 180 °C durch Messung der Sauerstoffaufnahme, der IR-Spektren und der Viscosität untersucht.

Der autokatalytische Verlauf der Sauerstoffaufnahme läßt sich nach den von niedermolekularen Verbindungen bekannten Beziehungen deuten. Danach wird die Autoxydation von isotaktischem Polypropylen und isotaktischem Polybutyl-1-en durch eine bimolekulare Startreaktion eingeleitet, während bei ataktischem Polypropylen, ataktischem Polybutyl-1-en, ätherlöslichem und ätherunlöslichem Polyäthylen eine monomolekulare Startreaktion die Autoxydation auslöst.

Die Bruttoaktivierungsenergie der Autoxydation von isotaktischem Polypropylen ist kleiner als die von ataktischem Polypropylen; analog dazu verhalten sich isotaktisches und ataktisches Polybutylen, während ätherlösliches und ätherunlösliches Polyäthylen etwa gleiche Aktivierungsenergien aufweisen. Das verschiedene Verhalten der Polymeren kann eindeutig auf Taktizitätsunterschiede zurückgeführt werden.

### Über einige makromolekulare Komplexbildner

G. Manecke, J. Danhäuser, H. Heller, A. Grohmann  
und P. Gergs, Berlin-Dahlem

Durch Propionylierung von Polyacenaphthylen sowie nachträgliche Nitrosierung und Oximierung wurden Polymere erhalten, die bis zu 6,5 mMol Oximgruppen/g Harz aufwiesen. Die Harze zeigten eine pH-abhängige Komplexbildung mit  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $UO_2^{2+}$ -Ionen. Im Alkalischen wurden bis zu 3,62 mÄq/g Harz an  $Cu^{2+}$  und 2,49 mÄq/g Harz an  $Ni^{2+}$ -Ionen aufgenommen. Bei pH = 4,3 zeigten die Harze eine bevorzugte Aufnahme der  $UO_2^{2+}$ -Ionen [10].

Durch Copolymerisation von Äthylenimin-N-äthylphosphonsäurediäthylester, Äthylenimin-N-essigsäureester oder Äthylenimin-N-propionsäureester mit  $\beta,\beta'$ -Diäthylenimino-diäthylbenzol und Verseifung der Estergruppen erhielt man regelmäßig gebaute Polyampholytharze [11]. Sie zeigten ein pH-abhängiges Schüttvolumen und damit auch pH-abhängige Komplexbildungsgeschwindigkeiten. Die pH-Abhängigkeit der Komplexbildung mit  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  und  $Mg^{2+}$ -Ionen war bei den verschiedenen Harztypen verschieden.

Die genannten Ester sowie der  $\beta$ -Äthylenimin-N-buttersäureester und Äthylenimin-N-bernsteinsäureester wurden mit 2,4,6-Triäthylenimino-1,3,5-triazin als Vernetzer co-

[5] M. Marx-Figini, Makromolekulare Chem. 32, 233 (1959); 50, 196 (1961).

[6] M. Marx-Figini u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 54, 102 (1962).

[7] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 51, 127 (1942).

[8] R. V. Figini, zur Veröffentlichung vorbereitet.

[9] Versuche mit D. Ling.

[10] G. Manecke u. J. Danhäuser, Makromolekulare Chem. 56, 208 (1962).

[11] G. Manecke u. H. Heller, Makromolekulare Chem. 55, 51 (1962).