

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 indifferentes 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_2O_3 (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 ($\text{Fp} =$

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'-Dicyclohexyl-harnstoff 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_K -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, Seidenfibriin, Sehnenkollagen und Wollkeratin mit Nitrophenylestern

H. Zahn und F. Schade, Aachen

Nitrophenylester der Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, $n = 2-9$ sowie 11, 13, 15 und 17, und Dicarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$, $n = 2-8$, 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 Seidenfibriin nur die ϵ -Aminogruppen des Lysins. – Sehnenkollagen wird durch Dicarbonsäure-nitrophenylester an den ϵ -Aminogruppen des Lysins und Hydroxylysins „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-Dimethylsulfoxidgemisch mit P_2O_5 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 abgebauten 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).