

mens zeigen, daß ein Molekül und seine unmittelbaren Nachbarn in den meisten Fällen parallel gerichtet sein müssen, da der freie Raum viel zu klein ist, als daß eine statistische Anordnung benachbarter Molekülachsen möglich wäre [17, 18]. Transporteigenschaften müssen nicht unbedingt nennenswerte Anomalien infolge der Vorerstarrung zeigen; vielfach beobachtet man über einen weiten Temperaturbereich bis herab zu T_f recht genau eine Gleichung vom Arrhenius-Typ [33]. Wenn jedoch die Abstoßungssphären deutlich konkave Stellen haben, wie etwa beim o-Terphenyl oder beim 1.3.5-Tri- α -naphthylbenzol, so beobachtet man bei der Annäherung an T_f und darunter deutlich erhöhte Viscositäten. Es ist sehr schwierig, solche Schmelzen zum Kristallisieren zu bringen; gewöhnlich gehen sie in organische Gläser über, wenn man sie genügend kühlt [19, 34].

Als Arbeitshypothese können die „zusätzlichen“ Viscositäten (bezogen auf die Arrhenius-Gleichung; d.h. die

[33] Die Gleichung hat die Form $\ln \eta_{\text{ideal}} = A + B/T$.

[34] E. McLaughlin u. A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc. 54, 1804 (1958).

Schmelze wird bei hoher Temperatur als freie Flüssigkeit betrachtet und als Bezugssystem verwendet) und andere Überschußgrößen so interpretiert werden, daß reversibel gebildete Cluster konfigurative Umordnungen, die auf einem Sprungmechanismus beruhen, verhindern.

Eingegangen am 27. Juli 1964 [A 425]

Berichtigung

Im Aufsatz „Die Struktur der Zuckerphenylosazone“ von L. Mester, Angew. Chem. 77, 580 (1965), muß auf Seite 587 die Legende zu Abb. 8 richtig lauten:

Abb. 8. Hochaufgelöstes NMR-Spektrum (100 Hz) von Tetra-O-acetyl-D-galaktose-phenylosazon in Deuteriochloroform. — (A) Entkopplung des C(1)-Protons bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des nicht-chelatisierten NH-Protons (Signal bei 8,00 ppm). — (B) Entkopplung des C(1)-Protons bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des chelatisierten Protons (Signal bei 12,34 ppm). — Innerer Standard: Tetramethylsilan.

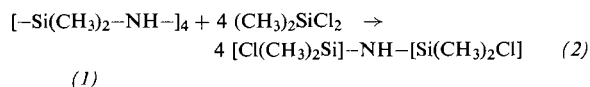
ZUSCHRIFTEN

Synthese von N,N'-Bis-(chlordimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazan [1]

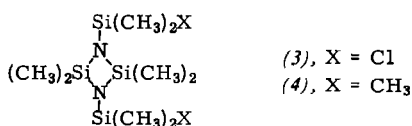
Von Dr. P. Geymayer und Prof. Dr. E. G. Rochow

Department of Chemistry,
Harvard University, Cambridge, Mass. (USA)

1.3-Dichlor-tetramethyldisilazan (2) [2, 3], bisher nur in unbefriedigender Ausbeute darstellbar, läßt sich bequem in Ausbeuten von 80 % durch Erhitzen von Octamethylcyclotetrasilazan (1) mit einem Überschuß an Dimethyldichlorsilan unter Rückfluß darstellen (Molverhältnis 1:5, 24 Std.). Das Produkt (2) wird anschließend abdestilliert.



Die Verbindung reagiert mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid [4] unter Substitution eines oder beider Chloratome. Die Produkte sind jedoch nicht beständig, sondern zerfallen schon bei Zimmertemperatur zu Hexamethyldisilazan und N,N'-Bis-(chlordimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazan (3) bzw. das N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazan (4) [5].



Durch langsames Zutropfen einer ätherischen Lösung von Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid zu einer gut gerührten Lösung von (1) in Petroläther bei Zimmertemperatur (Molverhältnis der Komponenten 1:1) kann (3) in Ausbeuten von ca. 70 % erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in farblosen, schönen Kristallen ($F_p = 70^\circ\text{C}$), die sich durch Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimation ($55^\circ\text{C}/0,03$ Torr) reinigen lassen. Das NMR-Spektrum einer 20-proz. Lösung von (3) in CCl_4 zeigt nur ein scharfes Protonensignal ($\delta = 0,33$ ppm). In Benzol treten jedoch zwei

Signale auf. Vermutlich haben beide in (3) vorhandenen Protonenarten in CCl_4 zufällig die gleiche chemische Verschiebung. Die Struktur von (3) wurde weiter durch Elementaranalyse, ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung, IR-Spektrum und Massenspektrogramm belegt. Die Verbindung (3) erscheint uns als Ausgangsmaterial zur Synthese von Polymeren mit Cyclodisilazanstruktur geeignet.

Eingegangen am 29. März 1965 [Z 953]

[1] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Washington, D. C., gefördert.

[2] H. Kriegsmann u. G. Engelhardt, Z. anorg. allg. Chem. 310, 100, 320, (1961).

[3] U. Wannagat, P. Geymayer u. E. Bogusch, Mh. Chem. 95, 801 (1964).

[4] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

[5] W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963).

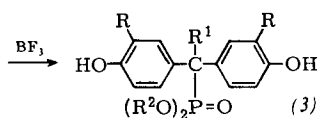
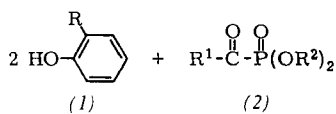
Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkanphosphonsäure-ester und davon abgeleitete Polycarbonate

Von Dr. M. I. Iliopoulos [*] und Dipl.-Chem. H. Wieder

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

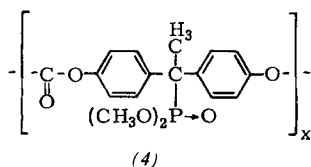
Zur Darstellung von 1.1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkan-1-phosphonsäure-dialkylestern (3) kondensierten wir das Addukt aus Bortrifluorid und dem Phenol (1) mit 1-Oxoalkanphosphonsäure-dialkylestern (2) im Molverhältnis 3:1 bis 6:1 unter Kühlung. (Reakt.-Temp.: $30-40^\circ\text{C}$). Zu den gleichen Produkten gelangt man, wenn unter denselben Bedingungen in die Mischung aus (1) und (2) Bortrifluorid eingeleitet wird. Nach der Reaktion wird das Gemisch mit Eisessig verdünnt und in Wasser gegossen. Das kristalline Rohprodukt wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Verwendet man Schwefelsäure oder Salzsäure statt BF_3 , so wird der 1-Oxoalkanphosphonsäure-dialkylester in die Carbonsäure und Dialkylphosphit gespalten. Mit Polyphosphorsäure erfolgt keine Kondensation.



	R	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%]
(3a)	H	CH ₃	CH ₃	217	70
(3b)	Cl	CH ₃	CH ₃	213	49
(3c)	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	143,5	64
(3d)	H	C ₆ H ₅	CH ₃	270	89
(3e)	Cl	C ₆ H ₅	CH ₃	259–260	70

1.1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-äthan-1-phosphonsäure-dimethylester (3a) läßt sich mit Phosgen in einer Zweiphasenpolykondensation zu einem Polycarbonat umsetzen. Man löst dazu (3a) in 0,75 N Natronlauge, gibt als Katalysator Benzyltriphenylphosphonium-chlorid sowie als Lösungsmittel für das gebildete Polykondensat Methylenechlorid zu. Unter heftigem Rühren wird Phosgen in einem kleinen Überschuß – bezogen auf (3a) – eingeleitet. Der pH-Wert (Glaselektrode) soll während der gesamten Reaktion > 10 sein. Als Produkt entsteht das Polycarbonat (4) (Viscositätszahl 0,038 l/g; Mol.-Gew. 16000; Phosphorgehalt 8,9 %).



Folien (0,085–0,090 mm) von (4) erlöschen sofort beim Herausnehmen aus einer 5–6 cm langen Sparflamme des Bunsenbrenners. Folien des Polycarbonates aus 2.2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan brennen unter gleichen Bedingungen vollständig durch.

Durch Copolykondensation von (3) mit 2.2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan kann der Phosphorgehalt des Polycarbonates verringert werden. Entsprechend verschlechtert sich die Flammfestigkeit der Produkte.

Eingegangen am 24. Februar 1965 [Z 994]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[*] Dozentenstipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung.

Darstellung von Peptiden mit Hilfe von 3-Pyridylestern

Von Prof. Dr. E. Taschner, Dr. B. Rzeszotarska unter Mitarbeit von Ł. Lubiewska

Laboratorium für Peptidchemie der Technischen Hochschule Danzig

Bei der Peptidsynthese nach der p-Nitrophenylester-Methode [1] enthält das Reaktionsgemisch neben dem gesuchten, N-geschützten Peptidester den unveränderten Carbobenzoxyminosäure-nitrophenylester und das während der Synthese freige-wordene p-Nitrophenol, die nur mühsam vom Hauptprodukt getrennt werden können.

In Anlehnung an eine Beobachtung von Y. Ueno et al. [2] verwendeten wir statt der p-Nitrophenylester die in verdünnten Säuren löslichen Ester von Hydroxypyridinen, die man aus Carbobenzoxyminosäuren oder -peptiden und 3-Hydroxypyridin mit Dicyclohexylcarbodiimid [3] in hohen Ausbeuten als farblose oder gelbe Öle oder Wachse erhält.

Zur Darstellung von Peptiden wurden die rohen Ester (1,1 mMol) in Essigsäureäthylester (2 ml) gelöst, mit Aminosäureester-hydrochlorid (1 mMol) und mit Triäthylamin (1 mMol) versetzt und 16–18 Stunden bei 20 °C gehalten. Die Lösung wurde dann mit 5 % NaHCO₃, mit 1 N HCl oder mit 5 % Citronensäure (zur Entfernung des überschüssigen Pyridylesters) und drei- bis viermal mit Wasser (zur Entfernung des 3-Hydroxypyridins) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Beim Abdampfen des Lösungsmittels erhält man die gesuchten Carbobenzoxypeptidester in guter Reinheit und hohen Ausbeuten.

3-Pyridylester	Peptidester	Fp [°C]	
		Rohprodukt	Lit.-Wert
Z-Ala-3-OPy (94 %) [a]	Z-Ala-Gly-OEt (88 %)	94,5–96	97,5–98
Z-Gly-3-OPy (81 %)	Z-Gly-DL-Phe-OEt (92 %)	85–88	92
Z-Phe-3-OPy (95 %)	Z-Phe-Phe-OEt (92 %)	130	140
	Z-Phe-Gly-OEt (90 %)	98–107	110–111
Z-Gly-Phe-3-OPy (94 %)	Z-Gly-DL-Phe-Gly-OEt (50 %)	127–129	132–134
Z-Leu-Gly-3-OPy (75 %)	Z-DL-Leu-Gly-Gly-OEt (72 %)	90–92	102

[a] Die in Klammern stehenden Werte sind Rohausbeuten.

Eingegangen am 6. Mai 1965 [Z 973]

[1] M. Bodanszky, Nature 175, 685 (1955); Acta chim. Acad. Sci. hung. 10, 335 (1957).

[2] Y. Ueno, T. Takaya u. E. Imoto, Bull. chem. Soc. Japan 37, 864 (1959).

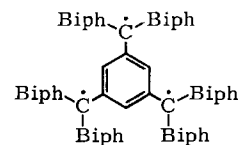
[3] M. Bodanszky u. V. du Vigneaud, J. Amer. chem. Soc. 81, 6074 (1959).

Über das 1.3.5-Tris-[di-(biphenyl-4-yl)-methyl]-benzol-Triradikal

Von cand. chem. G. Schmauß, Dr. H. Baumgärtel und Prof. Dr. H. Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität München

R. Kuhn et al. [1] haben das Triradikal 1.3.5-Tris-(1.5-diphenylverdazyl-3-yl)-benzol hergestellt. Unabhängig von diesen Untersuchungen haben wir uns mit der Darstellung von Kohlenstoff-Triradikalen beschäftigt. Uns gelang jetzt die Synthese des 1.3.5-Tris-[di-(biphenyl-4-yl)-methyl]-benzol-Triradikals (1).



(1), Biph = Biphenyl-4-yl

Durch Umsetzung von Trimesinsäure-triäthylester mit 4-Lithium-biphenyl in Äther erhält man 1.3.5-Tris-[di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl]-benzol (2), farblose Kristalle, Fp = 280–281 °C. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht daraus 1.3.5-Tris-[di-(biphenyl-4-yl)-chlormethyl]-benzol (3), farblose Kristalle, Fp = 210–211 °C. Chlorabspaltung mit Zinkpulver in Benzol liefert das Triradikal (1), rotviolette Kristalle, Fp = 205–210 °C (Zers.). Molekulargewichtsbestimmungen weisen darauf hin, daß in Benzol neben monomeren Radikalen auch assoziierte Moleküle vorliegen.

Das Triradikal (1) ist gegen Sauerstoff extrem empfindlich; mit Chlor wird (3) zurückgebildet.

Der Radikalcharakter von (1) konnte durch ESR-Untersuchungen sichergestellt werden. Festkörper- und Lösungs-