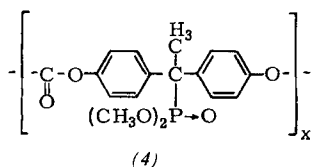


	R	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%]
(3a)	H	CH ₃	CH ₃	217	70
(3b)	Cl	CH ₃	CH ₃	213	49
(3c)	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	143,5	64
(3d)	H	C ₆ H ₅	CH ₃	270	89
(3e)	Cl	C ₆ H ₅	CH ₃	259–260	70

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 Carbobenzoxycarbonsäure-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 Carbobenzoxycarbonsäuren 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]

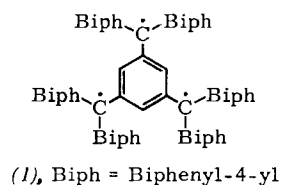
- [1] M. Bodanszky, Nature 175, 685 (1955); Acta chim. Acad. Sci. hung. 10, 335 (1957).
[2] Y. Ueno, T. Takaya u. E. Imoto, Bull. chem. Soc. Japan 37, 864 (1959).
[3] M. Bodanszky u. V. du Vigneaud, J. Amer. chem. Soc. 81, 6074 (1959).

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).



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-

spektren zeigen infolge Wechselwirkung der Radikalelektronen keine Hyperfeinstruktur. Das gleiche Verhalten wurde beim 1.3.5-Tris-(1.5-diphenylverdazyl-3-yl)-benzol beobachtet [1].

Leo [2] versuchte bereits 1937 vergeblich, das 1.3.5-Tris-(diphenylmethyl)-benzol-Triradikal (4) darzustellen. Wir haben erneut Versuche zur Synthese von (4) unternommen: 1.3.5-Tris-(diphenylchlormethyl)-benzol (5) [2] wurde mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu 1.3.5-Tris-(natrium-diphenylmethyl)-benzol umgesetzt und die bordeauxrote Lösung anschließend mit der äquivalenten Menge (5) in Toluol versetzt. Unter Abspaltung von Natriumchlorid entsteht ein gelbes Produkt, das sich aus der Toluolphase isolieren läßt. Es ist röntgenamorph, hat keinen definierten Schmelzpunkt, besteht nach Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und ESR-Spektren aus polymeren Molekülen der (4) entsprechenden Zusammensetzung und enthält wechselnde Mengen Toluol. Sein ESR-Spektrum in Benzol zeigt im Gegensatz zum ESR-Spektrum von (1) Hyperfeinstruktur.

Eingegangen am 10. Mai 1965 [Z 980]

[1] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Angew. Chem. 77, 43 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 72 (1965).

[2] M. Leo, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1691 (1937).

Anreicherung von Deuterium durch Gegenstrom-Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Ammoniak in einer Heiß-Kalt-Anlage

Von Dr. S. Walter

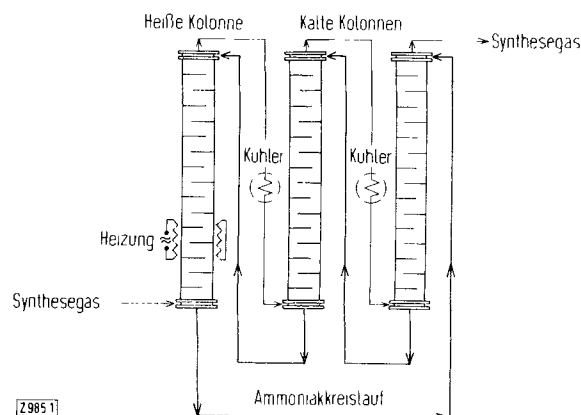
Friedrich Uhde GmbH., Dortmund

und Doz. Dr. U. Schindewolf

Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Schweres Wasser wird überwiegend nach dem Schwefelwasserstoff-Verfahren [1] hergestellt, das auf der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffisotopen-Verschiebung zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser beruht. Der Ersatz des Stoffpaares Schwefelwasserstoff/Wasser durch Wasserstoff/Ammoniak mit gelöstem Kaliumamid als Katalysator ist wiederholt diskutiert worden [2, 3], da die Isotopenverschiebung hier wesentlich größer ist und stärker von der Temperatur abhängt [*] und da die günstige Möglichkeit besteht [2], industriell Wasserstoff als Ausgangsmaterial zu verwenden. Anreicherungsversuche sind bisher aber nicht bekannt geworden.

Unsere Anlage besteht aus zwei hintereinandergeschalteten kalten Kolonnen mit einer gemeinsamen Länge von 28 m und einer heißen Kolonne mit einer Gesamtlänge von 17,5 m (siehe Abbildung). Die kalten Kolonnen werden durch zwei im Gasstrom befindliche Tiefkühler gekühlt, die heiße Kolonne wird elektrisch geheizt. Die lichte Kolonnenweite beträgt 120 mm; die Kolonnen enthalten ca. 200 Siebböden. Die oberen und unteren Böden der heißen Kolonne arbeiten als Direktwärmeaustauscher. Das Ammoniak mit dem gelösten Kaliumamid wird im Kreislauf gepumpt, der Wasserstoff als Synthesegas (Wasserstoff-Stickstoff-Mischung für die Ammoniaksynthese) wird vom Erzeuger kommend durch die Anlage geführt und an den Verbraucher weitergegeben. Bei einem Druck von 200 atm, einer Temperatur der heißen und kalten Kolonnen von +60 bzw. -20 °C und einer KNH₂-Konzentration von 50 g/kg NH₃ ergab sich mit einem Durchsatz von 450 Nm³ Synthesegas und 50 bis 100 kg Ammoniak pro Stunde am Kopf der heißen Kolonne eine Anreicherung des Deuteriums im Wasserstoff auf das Sechs- bis Siebenfache, im Ammoniak auf über das Zwanzigfache des Deuteriumgehaltes des am Fuß der heißen Kolonne eingespeisten Ausgangswasserstoffes. (Die Anreicherung ist ausgedrückt durch das Verhältnis des relativen Deuteriumgehaltes im an-



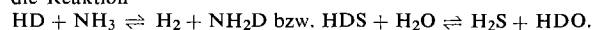
gereicherten Wasserstoff oder Ammoniak und im Ausgangswasserstoff: $(n_D/n_H)_{\text{Produkt}} : (n_D/n_H)_{\text{Ausgangswasserstoff}}$; n_D und n_H = Molenbruch des HD bzw. H₂, oder NH₂D bzw. NH₃.

Die gemessene Anreicherung stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der auf Grund von Laboratoriumsversuchen mit einzelnen Siebböden berechneten überein.

Eingegangen am 19. Mai 1965 [Z 985]

[1] W. P. Bebbington u. V. R. Thayer, Chem. Engng. Progr. 55, Nr. 9, 70 (1959). W. P. Bebbington, J. F. Proctor, W. C. Scotton u. V. R. Thayer, 3. Internat. Konferenz friedl. Nutzung d. Atomenergie, Genf 1964, Nr. 290.

[*] Temperaturabhängigkeit der idealen Trennfaktoren $\alpha = (n_D : n_H)_{\text{II}} / (n_D : n_H)_{\text{I}}$. Die Molenbrüche beziehen sich auf die Reaktion



T [°C]	α Wasserstoff/Ammoniak	α Schwefelwasserstoff/Wasser
-25	5,1	
0	4,25	2,6
50	3,1	2,15
100	2,4	1,9
150		1,75

[2] Vgl. z.B. E. W. Becker: Heavy Water Production. Internat. Atomic Energy Agency Rev. Ser. Nr. 21, Wien 1962.

[3] R. Haul, H. Ihle u. H. Schierholz, Chem.-Ing.-Techn. 33, 713 (1961); B. Lefrançois, J. M. Lerat u. E. Roth, 3. Internat. Konferenz friedl. Nutzung d. Atomenergie, Genf 1964, Nr. 91.

Neue Synthese von α -verzweigten β -Ketoestern

Von Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. G. Graf und Dr. H. Hartung

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München und der Universität Erlangen-Nürnberg

Während Säurechloride (1) mit Phosphinalkylidenen (2) im Molverhältnis 1:2 bei 65 °C in THF zu Allencarbonsäureestern reagieren [1], erhält man bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 zwischen 0 und 20 °C in Benzol die Phos-

