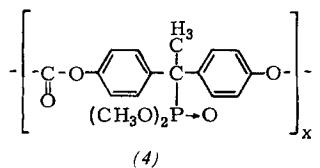


	R	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%]
(3a)	H	CH ₃	CH ₃	217	70
(3b)	Cl	CH ₃	CH ₃	213	49
(3c)	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	143,5	64
(3d)	H	C ₆ H ₅	CH ₃	270	89
(3e)	Cl	C ₆ H ₅	CH ₃	259–260	70

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 1/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-ge- schützten Peptidester den unveränderten Carbobenzoxyamino- säure-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 ver- dünnten Säuren löslichen Ester von Hydroxypyridinen, die man aus Carbobenzoxyaminoäuren 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 Amino- säureester-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-Gly-Phe-3-OPy (94 %)	Z-Gly-DL-Phe-Gly-OEt (50 %)	98–107	110–111
Z-Leu-Gly-3-OPy (75 %)	Z-DL-Leu-Gly-Gly-OEt (72 %)	127–129	132–134
		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).

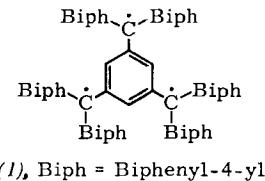
[3] M. Bodanszky u. V. du Vigneaud, J. Amer. chem. Soc. 81, 6074 (1959).

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-di-phenylverdazyl-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)-chloromethyl]-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-