

FRIEDRICH WEYGAND^{*)}, GUSTAV KLIPPING und DIETER PALM

N-Trifluoracetyl-aminoäuren, XVIII¹⁾

Dampfdruckmessungen an *N*-TFA-Aminoäuren, -Peptiden und ihren Estern

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin und dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 1. Juli 1960)

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Mit Hilfe des Glasfadenpendels und des Glasfederanometers wurden die Dampfdrücke einer Reihe der in der Überschrift genannten Verbindungen gemessen. Sie sind bemerkenswert hoch. Es wurden auch die Temperaturen ermittelt, bei denen im Verlaufe von einigen Stunden eine beginnende Zersetzung festzustellen ist.

Die Sublimierbarkeit von *N*-TFA-Aminoäuren, *N*-TFA-Dipeptiden und insbesondere ihrer Ester im Hochvakuum²⁾ veranlaßte uns, die Dampfdrücke solcher Verbindungen an einigen Beispielen zu ermitteln³⁾. Vom Ausgang dieser Untersuchungen hing insbesondere auch die Entscheidung ab, ob die gaschromatographische Trennung von *N*-TFA-Dipeptidestern versucht werden sollte.

Nach G. KLIPPING und I. N. STRANSKI⁴⁾ ist für Druckmessungen an organischen Substanzen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} Torr besonders das Quarzfadenpendel nach F. HABER und F. KERSCHBAUM⁵⁾ sowie G. WETTERER⁶⁾ geeignet, für den Druck von 1 bis 1000 Torr das Glasfederanometer nach M. BODENSTEIN⁷⁾. Nach beiden Methoden wurden auch die Drucke in der vorliegenden Arbeit gemessen, wobei die Erfahrungen, die beim Studium der thermischen Zersetzung von Hexamethylen-tetramin gewonnen wurden, verwertet werden konnten^{4,8)}. Der Druckbereich von 0.1 bis 1 Torr bleibt der Messung schwer zugänglich.

Alle Substanzen, die aus reinen Aminoäuren hergestellt worden waren, wurden zunächst intensiv gereinigt, und zwar die festen durch Vak.-Sublimation und die flüssigen durch Vak.-Destillation, wobei die Mittelfraktionen verwendet wurden. Beim *N*-TFA-**D,L**-Valyl-**D,L**-alanin-äthylester wurde bei der Reinigung durch unvollständige Ausfällung aus alkoholischer Lösung mit Wasser eine vollkommene Abtrennung des schwerer löslichen und höher schmelzenden

^{*)} Neue Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München.

¹⁾ XVII. Mitteil.: F. WEYGAND und G. ADERMANN, Chem. Ber. 93, 2334 [1960].

²⁾ F. WEYGAND, R. GEIGER und W. SWODENK, Angew. Chem. 68, 307 [1956].

³⁾ Diplomarb. D. PALM, Techn. Universität Berlin 1958.

⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. 297, 23 [1958].

⁵⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20, 296 [1914].

⁶⁾ Wiss. Veröff. Siemens-Werken 19, 68 [1940].

⁷⁾ Z. physik. Chem., Abt. A 69, 26 [1909].

⁸⁾ A. F. BOGENSCHÜTZ, G. KLIPPING und I. N. STRANSKI, Z. anorg. allg. Chem. 299, 69 [1959].

Racemats beobachtet⁹⁾. Auch bei der fraktionierten Sublimation wurde eine, allerdings nicht so weitgehende Anreicherung dieser Komponente erreicht.

Die Dampfdrucke wurden meist von 20° bis zur beginnenden thermischen Zersetzung gemessen. Der Zerfall von Molekülen zeigt sich durch einen Druckanstieg bei konstant gehaltener Temperatur an. Die Dampfdruckmessungen konnten in einzelnen Fällen über den Beginn der thermischen Zersetzung hinaus fortgesetzt werden, wenn diese infolge einer langen Induktionsperiode die schneller erfolgende Gleichgewichtseinstellung des Dampfdruckes wenig störte.

Die Dampfdruckmessungen wurden zunächst in der Form $\log p = f(1/T)$ dargestellt, und durch die Meßpunkte wurde die günstigste Gerade gelegt, wobei den Randwerten ein geringeres Gewicht zugeordnet wurde. Die Konstanten A und B aus der vereinfachten Clausius-Clapeyron'schen Dampfdruckgleichung $\log p = -\frac{A}{T} + B$ wurden aus den Geraden bestimmt. In der Tab. 1–3 sind die Dampfdrücke und in Tab. 4 die Konstanten A und B und die Verdampfungsenthalpien aufgeführt.

Tab. 1. Dampfdrücke in Torr von *N*-TFA-Aminosäure-methylestern

Temp. °C	<i>N</i> -TFA-Glycin- methylester	<i>N</i> -TFA-L- Leucin- methylester	<i>N</i> -TFA-L- Prolin- methylester	<i>N</i> -TFA-L- Asparagin- säure-di- methylester	<i>N,O</i> -Bis-TFA- L-threonin- methylester
0		1.06 · 10 ⁻²			
10		2.52 · 10 ⁻²			
20	6.34 · 10 ⁻²	5.68 · 10 ⁻²			
30	1.38 · 10 ⁻¹	1.21 · 10 ⁻¹	3.70 · 10 ⁻²	2.28 · 10 ⁻²	
40	3.64 · 10 ⁻¹	2.46 · 10 ⁻¹	7.35 · 10 ⁻²	4.78 · 10 ⁻²	
50	5.62 · 10 ⁻¹	4.78 · 10 ⁻¹	1.53 · 10 ⁻¹	9.54 · 10 ⁻²	1.35 · 10 ⁻¹
60	1.07	8.91 · 10 ⁻¹	2.92 · 10 ⁻¹	1.82 · 10 ⁻¹	3.01 · 10 ⁻¹
70	1.95	1.61	5.38 · 10 ⁻¹	3.37 · 10 ⁻¹	6.44 · 10 ⁻¹
80	3.44	2.95	9.95 · 10 ⁻¹	6.00 · 10 ⁻¹	1.32
90	5.90	4.73	1.65	1.04	2.61
100	9.82	7.78	2.76	1.74	4.97
110	15.89	12.45	4.48	2.83	9.14
120	25.12	19.46	7.14	4.51	16.3
130	38.8	29.7	11.0	7.01	28.2
140	58.6	44.6	16.8	10.7	47.6
150	87.1	65.5	24.5	15.9	
160	126	94.4	36.7		
170	182	134	52.6		
180	256	188	74.5		
190	356	259	103		
200			143		
210			193		
220			259		
230			343		
240			448		
250			583		

Zur erzielten Genauigkeit ist folgendes zu bemerken:

Bei den Federmanometermessungen kann die Druckablesung mit ± 0.2 Torr und die Temperaturbestimmung mit $\pm 0.3^\circ$ durchgeführt werden. Beim Quarzfädenpendel kommt

⁹⁾ Ähnliche Beispiele s. bei H. ZAHN und E. SCHNABEL, Liebigs Ann. Chem. 604, 62 [1957].

unter Berücksichtigung des Abschmelzdrucks und der Charakteristik der Meßmethode den Werten um $5 \cdot 10^{-5}$ Torr die größte Genauigkeit zu. Die Temperaturbestimmung erfolgt, bedingt durch den schlechteren Ausgleich im Luftthermostaten nur auf $\pm 2^\circ$. Der relative Fehler der Einzelmessung kann daher bis zu 10% betragen; der nach der Gaußschen Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnete Fehler ergab einen unter 2% liegenden mittleren Fehler. Bei den *N*-TFA-Dipepten konnten nur kleine Drucke gemessen werden, die Fehlergrenze beträgt hier rund $\pm 5\%$.

Tab. 2. Dampfdrücke in Torr von *N*-TFA-Di- und -Tripeptidestern

Temp. °C	<i>N</i> -TFA-Glycyl- glycin-methylester	<i>N</i> -TFA-L-Leucyl- L-prolin-methylester	<i>N</i> -TFA-DL-Valyl- DL-alanin-äthyl- ester *)	<i>N</i> -TFA- Diglycyl- glycin- methylester
40		$1.10 \cdot 10^{-5}$		
50	$1.49 \cdot 10^{-5}$	$4.65 \cdot 10^{-5}$	$3.92 \cdot 10^{-5}$	
60	$6.21 \cdot 10^{-5}$	$1.80 \cdot 10^{-4}$	$1.42 \cdot 10^{-4}$	
70	$2.39 \cdot 10^{-4}$	$6.49 \cdot 10^{-4}$	$4.80 \cdot 10^{-4}$	$2.81 \cdot 10^{-5}$
80	$8.50 \cdot 10^{-4}$	$2.16 \cdot 10^{-3}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$
90	$2.82 \cdot 10^{-3}$	$6.74 \cdot 10^{-3}$	$4.47 \cdot 10^{-3}$	$3.69 \cdot 10^{-4}$
100	$8.79 \cdot 10^{-3}$	$1.87 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$
110	$2.58 \cdot 10^{-2}$	$4.53 \cdot 10^{-2}$	$3.30 \cdot 10^{-2}$	$3.71 \cdot 10^{-3}$
120	$7.14 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-1}$	$8.28 \cdot 10^{-2}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$
130	$1.89 \cdot 10^{-1}$	$2.36 \cdot 10^{-1}$	$1.99 \cdot 10^{-1}$	$2.96 \cdot 10^{-2}$
140	$4.75 \cdot 10^{-1}$	$5.06 \cdot 10^{-1}$	$4.58 \cdot 10^{-1}$	$7.86 \cdot 10^{-2}$
150	1.07	1.05	1.02	$1.94 \cdot 10^{-1}$
160	1.98	2.10	2.03	$4.66 \cdot 10^{-1}$
170	3.57	4.09	3.48	
180		7.67	5.85	

*) Diastereoisomerenpaar vom Schmp. 151.2° bzw. 154.8° (zweite Modifikation).

Tab. 3. Dampfdrücke in Torr von *N*-TFA-Glycin und *N*-TFA-Glycyl-glycin

Temp. °C	<i>N</i> -TFA- Glycin	<i>N</i> -TFA- Glycyl-glycin
0	$3.81 \cdot 10^{-6}$	$1.55 \cdot 10^{-6}$
10	$1.77 \cdot 10^{-5}$	$4.40 \cdot 10^{-6}$
20	$7.44 \cdot 10^{-5}$	$1.16 \cdot 10^{-5}$
30	$2.83 \cdot 10^{-4}$	$2.88 \cdot 10^{-5}$
40	$9.89 \cdot 10^{-4}$	$6.71 \cdot 10^{-5}$
50	$3.27 \cdot 10^{-3}$	$1.49 \cdot 10^{-4}$
60	$9.66 \cdot 10^{-3}$	$3.14 \cdot 10^{-4}$
70	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$6.39 \cdot 10^{-4}$
80	$7.27 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$
90	$1.84 \cdot 10^{-1}$	$2.33 \cdot 10^{-3}$
100	$4.43 \cdot 10^{-1}$	$4.22 \cdot 10^{-3}$
110	1.02	$7.42 \cdot 10^{-3}$
120	2.24	$1.26 \cdot 10^{-2}$
130		$2.28 \cdot 10^{-2}$
140		$3.41 \cdot 10^{-2}$
150		$5.41 \cdot 10^{-2}$

Die ermittelten Dampfdrücke (Tab. 1-3) zeigen, daß den seinerzeit angegebenen ungefähren Sublimationstemperaturen²⁾ Dampfdrücke von $1 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1}$ Torr zukommen. Die Tab. 1 lehrt ferner, daß die Dampfdruckunterschiede bei *N*-TFA-Aminosäureestern groß genug sind für eine destillative Trennung dieser Verbindungen,

zumal die thermische Beständigkeit der Ester sehr groß ist. Hierüber wurde inzwischen berichtet¹⁰⁾. Aus Tab. 2 ersieht man, daß die Dampfdrucke von *N*-TFA-Dipeptid-methylestern bei über 150° in den Bereich von 1–10 Torr kommen. Z. B. erreicht *N*-TFA-L-Leucyl-L-prolin-methylester bei 180° 7.67 Torr. Auf Grund dieser Messungen haben wir die Gaschromatographie dieser Verbindungsklasse untersucht. Über die gaschromatographische Trennung von *N*-TFA-Dipeptid-methylestern und ihre Bedeutung für die Peptidchemie wird gesondert berichtet¹¹⁾.

Tab. 4. Zersetzungstemperaturen, Konstanten *A* und *B* der Dampfdruckgleichung

$$\log p = -\frac{A}{T} + B \text{ und Verdampfungsenthalpien (** Kristall/Dampf, *) Schmelze/Dampf)}$$

Nr.	Substanz	Schmp. °C	Zers. ab °	Dampf/Kristall <i>A</i>	Dampf/Kristall <i>B</i>	Dampf/Schmelze <i>A</i>	Dampf/Schmelze <i>B</i>	$-L$ kcal/Mol
1	<i>N</i> -TFA-Glycin-methylester	16.8 bis 17	180 bis 185			2994	9.02	13.70 *)
2	<i>N</i> -TFA-L-Leucin-methylester		190			2922	8.72	13.35 *)
3	<i>N</i> -TFA-L-Prolin-methylester	32.1	250			3026	8.55	13.77 *)
4	<i>N</i> -TFA-L-Asparaginsäure-dimethylester	33.3	140–150			3040	8.38	13.90 *)
5	<i>N,O</i> -Bis-TFA-L-threonin-methylester	50.7	140			3785	10.84	17.31 *)
6	<i>N</i> -TFA-Glycyl-glycin-methylester	146.7	165	6682	15.85	4902	11.61	22.42 *) 30.56 **)
7	<i>N</i> -TFA-L-Leucyl-L-prolin-methylester	93.8	175	6339	15.28	5525	13.08	25.27 *) 29.00 **)
8	<i>N</i> -TFA-DL-Valyl-DL-alanin-äthylester	151.2 u. 154.8	175	6036	14.27	4515	10.73	20.65 *) 27.61 **)
9	<i>N</i> -TFA-Diglycyl-glycin-methylester		140	6969	15.75			31.87 **)
10	<i>N</i> -TFA-Glycin	119.5	120	5163	13.48			23.61 **)
11	<i>N</i> -TFA-Glycyl-glycin	187.4	140	3501	7.01			16.01 **)

Die Grenztemperaturen für die thermische Zersetzung können nicht eindeutig festgelegt werden. In Tab. 4 ist als Beginn der thermischen Zersetzung die Temperatur ($\pm 5^\circ$) angegeben, bei der innerhalb einer Stde. (Einstellzeit des Dampfdruckgleichgewichtes) ein zusätzlicher, weiter zunehmender Druckanstieg oder eine Verfärbung der Substanz bemerkbar wurde. Für die Destillation oder die Sublimation der *N*-TFA-Aminosäure- oder *N*-TFA-Dipeptid-ester ist die beobachtete Zersetzung ohne Bedeutung, da sie bei den Arbeitstemperaturen noch unmerklich ist.

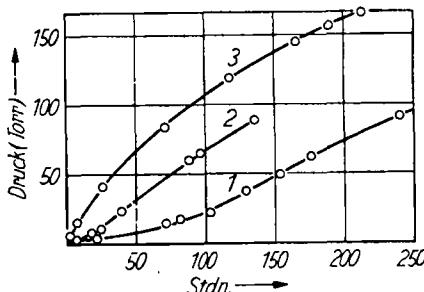
Bereits bei Temperaturen unter den angegebenen Zersetzungspunkten wird die thermische Zersetzung durch eine lange Induktionsperiode eingeleitet. Die Dampfdruckmessungen werden hierdurch nicht gestört. Mit steigender Temperatur verkürzt sich die Induktionsperiode bis zum vollständigen Verschwinden. Anders als bei sich

¹⁰⁾ F. WEGAND und R. GEIGER, Chem. Ber. 92, 2099 [1959].

¹¹⁾ F. WEGAND, B. KOLB, A. PROX, M. A. TILAK und J. TOMIDA, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 322 [1960], im Druck.

stetig änderndem Zerfall in einer Phase zeigte sich eine Unstetigkeit des Zerfallsbeginns am Schmelzpunkt bei der Zersetzung von *N*-TFA-Glycin (Abbildung 1).

Abbildung 1
Zersetzung von *N*-TFA-Glycin
unter und oberhalb des Schmelzpunktes
(119.5°).
Kurve 1: $t = 115^\circ$,
Kurve 2: $t = 118^\circ$,
Kurve 3: $t = 121^\circ$



Die nur wenig unterhalb des Schmp. (119.5°) beginnende Zersetzung wird durch eine Induktionsperiode eingeleitet, während nach dem Phasenwechsel der Zerfall in der Schmelze unmittelbar einsetzt. Aus dem Einfluß des Phasenwechsels folgt, daß die Zersetzungszentren in eben diesen Phasen liegen müssen. Für eine Zersetzung in der Dampfphase wäre ein nicht zu beobachtender Zerfall nach nullter Ordnung zu erwarten gewesen.

Eine entsprechende Unstetigkeit und ein von Zersetzungszentren in der kristallisierten Phase ausgehender Zerfall hat sich bei den eingehenden Untersuchungen am Hexamethylentetramin ergeben^{4,8)}. Die bei den übrigen Substanzen in der flüssigen Phase beobachteten Induktionsperioden sind nicht so ausgeprägt wie beim *N*-TFA-Glycin.

Eine Temperaturniedrigung für den Zersetzungsbeginn hatte die Einführung von Drahtfüllkörpern zur Folge, wie am *N*-TFA-L-Prolin-methylester gezeigt sei. Nach 100 Std. wurde bei 100° keine Veränderung der Substanz im Glasgefäß *allein* beobachtet. Dann wurde die Temperatur in Zeitintervallen von 24 Std. gesteigert, bis sich die Zersetzung bei 220° durch einen Druckanstieg bemerkbar machte. Bei einer Wiederholung mit größerer Einwaage und kürzerer Aufheizzeit konnte die Temperatur bis 250° gesteigert werden. Die Zersetzung begann erst nach 2 Stunden.

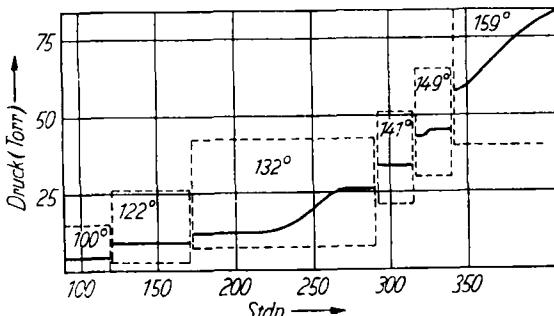


Abbildung 2. Zersetzung von *N*-TFA-L-Prolin-methylester an Drahtfüllkörpern

Die Zersetzungreaktion an Drahtfüllkörpern (V2A-Wendel*) ergab ein anderes Bild (s. Abbild. 2). Bei 130° wurde erstmals ein über dem Gleichgewichtswert liegender

* FUCHS-LETSCHERT-SOHN, Baumbach/Hessen.

Druck gemessen. Der zusätzliche Druckanstieg erreichte nach einiger Zeit einen Endwert, was auf eine Vergiftung der zunächst die Zersetzung katalysierenden Zentren zurückgeführt wird. Dies wiederholte sich schwächer auch bei weiterer Temperatursteigerung (141° , 149°). Über 155° vollzog sich jedoch eine durchgreifende Zersetzung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sublimation im waagerechten Rohr: Die Substanz wird i. Hochvak. in einem waagerechten Glasrohr in einem Temperaturfeld sublimiert. Zur Heizung dient ein elektrisch beheizter Glasofen mit zwei Wicklungen. Die Temperaturen werden so reguliert, daß die Substanz langsam im kälteren Feld kristallin kondensiert. Der größte Teil der Verunreinigungen schlägt sich in Zonen außerhalb des Ofens nieder. Es empfiehlt sich, vor die Ausgangsstanz einen Glaswattebausch als Filter zu legen, damit diese beim Anpumpen nicht mitgerissen wird. Die Kondensation im Glasrohr ist leicht zu beobachten und ermöglicht die Ermittlung der günstigsten Sublimationsbedingungen (Temperatur und Gefäßdimensionen). Die jeweils nachfolgenden Sublimationen können dann unter optimalen Bedingungen ausgeführt werden.

Der Rohrabschnitt mit den reinsten Kristallen wird jeweils herausgeschnitten und die Substanz wird noch ein bis zweimal sublimiert. Schmilzt die Substanz bereits, bevor eine merkliche Kondensation zu beobachten ist und besteht die Gefahr, daß die Schmelze mit dem Kondensat in Berührung kommt, so wird das Rohr geneigt eingesetzt.

N-Trifluoracetyl-glycin wurde nach F. WEYGAND und R. GEIGER¹²⁾ dargestellt und durch Sublimation im waagerechten Rohr i. Hochvak. gereinigt. Der Ofen wurde auf 70° geheizt, die kältere Zone, in die sublimiert wurde, hatte eine Temperatur von 30° . Faserige lockere Kristalle wuchsen auf. Aus dem Rückstand wurden 2.5% *N*-TFA-Glycyl-glycin erhalten. Die Sublimation wurde wiederholt und schließlich in ein Substanzzröhrchen sublimiert, das direkt an das Manometer angesetzt werden konnte⁴⁾. Schmp. 119.5° .

*N-Trifluoracetyl-glycyl-glycin*¹³⁾ wurde bis zum Erreichen des Schmp. von 183° aus Benzol umkristallisiert und dann i. Hochvak. bei einem Temperaturgefälle von 145° auf 70° sublimiert. Der Rückstand zersetzte sich unter Braufärbung. Beim langsamen Aufheizen schmolz die Substanz unter Zersetzung, bei schnellerem ($2^\circ/\text{Min.}$) bei $187 \pm 0.5^\circ$ (korrig.).

*N-Trifluoracetyl-glycin-methylester*¹⁰⁾ ist bei Raumtemperatur flüssig. Er wurde zweimal i. Vak. destilliert. Bei laufender Hochvakuumpumpe destillierte die Hauptfraktion bei 50.5° . Beim Abkühlen auf 0° kristallisierte der Ester in schneeweissen Kristallen vom Schmp. 16.8 bis 17.0° .

*N-Trifluoracetyl-glycyl-glycin-methylester*¹⁴⁾ wurde durch zweimalige Sublimation i. Hochvak. im Temperaturgefälle von 100° auf 50° vollkommen rein erhalten. Als Rückstand hinterblieben jeweils einige braune Flocken. Schmp. 146.7° (korrig.).

N-Trifluoracetyl-glycyl-glycyl-glycin-methylester: Da nur wenig Substanz, dargestellt aus *N*-TFA-Gly·Gly·OCH₂CN und Glycin-methylester¹⁴⁾, vorlag, wurde nur einmal i. Hochvak. sublimiert.

*N-Trifluoracetyl-L-prolin-methylester*¹⁰⁾ wurde zweimal i. Hochvak. zwischen 40° und 20° (Kühlung durch Anblasen von Luft) sublimiert. Große, klare Kristalle, Schmp. $32.0\text{--}32.2^\circ$ (korrig.).

¹²⁾ Chem. Ber. **89**, 647 [1956].

¹³⁾ F. WEYGAND und M. REIHER, Chem. Ber. **88**, 26 [1955].

¹⁴⁾ F. WEYGAND und W. SWODENK, Chem. Ber. **90**, 639 [1957].

*N-Trifluoracetyl-L-leucin-methylester*¹⁰⁾ wurde durch zweimalige Vakuumdestillation wie der *N-TFA-Glycin-methylester* gereinigt. n_D^{20} 1.4080, n_D^{25} 1.4062 (Lit.¹⁰⁾: n_D^{25} 1.4056).

*N-Trifluoracetyl-L-asparaginsäure-dimethylester*¹⁰⁾ wurde im geneigten Rohr mehrmals i. Hochvak. im Temperaturgefälle 40° auf 20° sublimiert. An der Kondensationsstelle mußte angeimpft werden. Schmp. 33.3° (korrig.). Die Substanz erfüllt das Vorratsgefäß nach einiger Zeit mit einem watteartigen Kristallgespinst.

*N,O-Bis-trifluoracetyl-L-threonin-methylester*¹⁵⁾ wurde in geringem Temperaturgefälle bei 50° i. Hochvak. sublimiert. Tafelartige Plättchen, Schmp. 50.7 ± 0.2° (korrig.), die unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden müssen.

*N-Trifluoracetyl-L-leucyl-L-prolin-methylester*¹⁴⁾ wurde i. Hochvak. im Temperaturgefälle zwischen 100° und 50° zweimal sublimiert. Schmp. 91.7–93.8°.

N-Trifluoracetyl-DL-valyl-DL-alanin-methylester: Das Gemisch der Diastereoisomeren war aus *N-TFA-DL-Valin* und *DL-Alanin-methylester* mittels Dicyclohexylcarbodiimids hergestellt worden (Schmp. 118–127°). Bei der Reinigung durch Umkristallisation aus Äthanol/Wasser gelang durch 7 malige Wiederholung einer unvollständigen Ausfällung beim Verdünnen der alkohol. Lösung mit Wasser eine vollkommene Abtrennung des schwerer löslichen Diastereoisomeren. Als zweite Trennmöglichkeit wurde das ebensooft anzuwendende Lösen in warmem Äthanol und anschließendes fraktioniertes Ausfällen der kalt übersättigten Lösung benutzt. Schmp. 151.2°, eine zweite Modifikation schmilzt bei 154.8° (korrig.). Die Reindarstellung des tiefer schmelzenden Diastereoisomeren gelang weder durch Umkristallisieren noch durch Sublimation (Schmp. 118–122°).

¹⁵⁾ F. WEYGAND und M. RINNO, Chem. Ber. **92**, 517 [1959].

HEINRICH WIENHAUS †, WOLFGANG PILZ, HERMANN SEIBT
und HANS-GÜNTHER DÄSSLER

Zur Kenntnis des Lärchenharzes

Die Diterpene Larixylacetat und Larixol

Aus dem Institut für Pflanzenchemie der Technischen Hochschule Dresden, Tharandt
(Eingegangen am 2. Juli 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Die IR-spektroskopische Untersuchung eines neuen, aus dem Harz von *Larix europaea* D. C. gewonnenen Diterpenesters und des durch Verseifung erhaltenen Glykols wird beschrieben. Die Ergebnisse der Oxydation und der Dehydrierung des Alkohols werden diskutiert.

Vor einigen Jahren berichtete H. WIENHAUS¹⁾ erstmals über die Isolierung eines kristallinen Acetats $C_{22}H_{36}O_3$ aus dem Neutralteil des Venezianischen Terpentins, des Harzes von *Larix europaea* D. C. Diese bei 82° schmelzende Verbindung gab bei der Verseifung einen Alkohol, dem auf Grund der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen die Formel $C_{20}H_{34}O_2$ zuerteilt wurde.

¹⁾ Angew. Chem. **59**, 248 [1947].