

Gas-chromatographische Überprüfung der optischen Reinheit: Das Boc-Derivat **2** (0.5 mmol) wird zur Entfernung des Boc-Restes mit Trifluoroessigsäure (2 ml) in Dichloromethan (2 ml) behandelt⁵ und anschließend mit Methyl-trifluoroacetat (0.32 g, 2.5 mmol)/Triethylamin⁶ (0.08 g) in den *N*-Trifluoroacetyldipeptide-isopropylester übergeführt. Die gas-chromatographische Untersuchung der Rohprodukte ergibt jeweils nur den Peak der L,L-Diastereomeren (Varian 5700; 20 m Glas-Kapillarsäule SE 30; Trägergas N₂, 0.5 bar; Einspritzblock-Temperatur 250 °C; Temperaturprogramm 10 °C/min, 150–300 °C; Konzentration 25 mg/ml Aceton, Einspritzmenge 0.2 µl). Retentionszeiten (min): **2a**: 9.68 (L,L), 9.81 (L,D) (das L,D-Diastereomere wurde zum Vergleich unabhängig synthetisiert); **2b**: 7.15 (L,L); **2d**: 5.28 (L,L).

Umesterung von an Merrifield-Harz gebundenem Boc-Glycin mit Methanol:

Das mit Boc-Glycin beladene Merrifield-Harz (500 mg, 2.57 mmol Boc-Glycin/g Harz) wird in absolutem Methanol (20 ml) mit Titan(IV)-isopropoxid (0.6 ml, 2 mmol) 10 h ohne Rühren unter Rückfluß erhitzt. Dabei fällt Titan(IV)-methoxid als weißer Niederschlag aus. Man saugt vom Harz ab, rotiert das Filtrat ein und arbeitet wie oben auf; Ausbeute: 165 mg (68%), Öl. Der so erhaltene Boc-Glycinmethylester⁷ zeigt eine korrekte Mikroanalyse und die erwarteten spektrometrischen Daten.

Zur Umesterung von Boc-Leu-Leu-OBzl (434 mg, 1 mmol) wird dieses in Methanol (10 ml) mit Titan(IV)-isopropoxid (0.15 ml, 0.5 mmol) 16 h unter Rückfluß erhitzt und wie üblich aufgearbeitet; Ausbeute: 250 mg (70%). Das Produkt enthält nach dem ¹H-N.M.R.-Spektrum noch 7% Boc-Leu-Leu-OBzl.

Wir danken der Dynamit Nobel AG, Troisdorf, für das Titan(IV)-isopropoxid, Frau H. Hecker für Mithilfe und den Drs. W. Karl und H. Niedrig, Bayer AG, Leverkusen, für gas-chromatographische Untersuchungen.

Eingang: 17. März 1982

* Korrespondenz-Adresse.

¹ B. Neises, T. Andries, W. Steglich, in Vorbereitung.

² D. Seebach, *Vortragsveranstaltung der GDCh-Arbeitsgemeinschaft Organische Chemie*, Bad Nauheim, 9.–11. Oktober 1980.

D. Seebach et al., *Synthesis* **1982**, 138.

³ F. Weygand, A. Prox, L. Schmidhammer, W. König, *Angew. Chem.* **75**, 282 (1963).

⁴ H. C. Beyerman, H. Hindriks, E. W. B. de Leer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1668, benützen für die Abspaltung des *N*-geschützten Peptid-esters die Umesterung mit Methanol/Triethylamin.

⁵ U. Ragnarsson, S. Karlsson, G. Lindeberg, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2821 (1970).

⁶ F. Weygand, R. Geiger, *Chem. Ber.* **92**, 2099 (1959).

⁷ R. Schwyzer, P. Sieber, H. Kappeler, *Helv. Chim. Acta* **42**, 2622 (1959).

⁸ C. M. Kam, N. Nishino, J. C. Powers, *Biochemistry* **18**, 3032 (1979).

⁹ A. S. Steinfeld, F. Naider, J. M. Becker, *J. Med. Chem.* **22**, 1104 (1979).