

Im Prinzip können alle drei Anordnungen vorkommen. Die im Experiment gefundene Abnahme der Intensität und Frequenzverschiebung der „Partialbande“  $\lambda_A$  im Mischpolymeren beweist, daß die Schwingungen der H-Atome im 5-Ring bei Ersatz der Nachbarglieder aus Acenaphthylen-Einheiten durch fremde Styrol-Glieder geändert werden. Die Änderung der Partialbande des einen Kettengliedes ermöglicht eine Aussage über die Anordnung der Kettenglieder im Mischpolymeren. Tritt nämlich eine Änderung der Partialbande relativ zum reinen Polymeren auf, dann müssen die Konfigurationen b und c vorhanden sein. In diesem Fall wären also die verschiedenen Kettenglieder in der Kette statistisch verteilt. Bei sehr langen Sequenzen von Gliedern der gleichen Art wären hingegen die Konfigurationen b und c in der Kette sehr selten.

Studiert man daraufhin den Kurvenverlauf in Bild 4, so lassen sich für die in diesem Falle genannten Polymerisationsbedingungen<sup>1)</sup> folgende Schlüsse für die Struktur der Mischpolymerisate ziehen: Nur wenn sehr wenig Acenaphthylen in das Mischpolymere eingebaut wurde, liegen die Acenaphthylen-Einheiten in der Kette einzeln vor, den Konfigurationen b und c entsprechend. Wenn das Mischpolymerisat aber ungefähr aus der gleichen Anzahl von Bausteinen beider Komponenten besteht, liegen stets län-

gere Sequenzen der Einzelkomponenten vor, wie sie Formel a oder eine analoge aus Styrol-Einheiten andeutet. Diese Ergebnisse wurden auch durch die kinetischen Messungen bestätigt.

## V. Schlußfolgerung für die IR-Analyse von Mischpolymerisaten

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß man zur IR-Analyse von Mischpolymeren aus n Komponenten am zweckmäßigsten auch n charakteristische Banden heranziehen muß. Ist die Summe der spektroskopisch bestimmten Einzelkonzentrationen nicht gleich der Ausgangskonzentration, dann tritt eine durch die Konfiguration der Glieder in der Kette bedingte Änderung einer oder mehrerer der „Partialbanden“ ein. Da diese sowohl auf einer Verminderung als auch Verstärkung beruhen kann, ist in diesem Falle eine Kontrolle mit einer anderen analytischen Methode nötig. Ein solcher an sich ungünstiger Befund hat aber wiederum den Vorteil, daß nun Aussagen über die gegenseitige Anordnung der Kettenglieder möglich werden. Bei dieser Fragestellung empfiehlt es sich geradezu, nach solchen Analysenbanden zu suchen.

Eingegangen am 1. April 1957

[A 818]

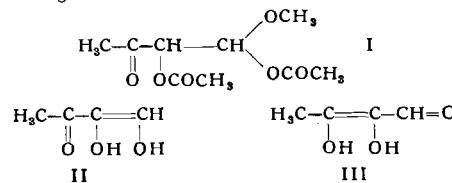
## Zuschriften

### Kristallisiertes Methylreduktionsprodukt

Von Dipl.-Chem. ROLF MÜLLER  
und Doz. Dr. H. PLIENINGER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Hydrolyse des  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -ketobutyraldehyd-semiacetals I mit Toluolsulfosäure bei 40 °C entstand eine Lösung, die mit Bleiacetat einen starken Niederschlag gab. Nach dem Zerlegen der Fällung mit Schwefelwasserstoff in Aceton wurde eine kristallisierte Verbindung der Formel  $C_4H_6O_3$  (Fp 76 °C) gewonnen, die alle Reduktoneigenschaften zeigte (Reduktion saurer Silbernitrat-Lösung in 5 sec. und saurer  $Cu^{2+}$ -Lösung bei 40 °C in 1 min, sofortige Entfärbung von Tillmanns-Reagens und Jod-Lösung). Die Verbindung ist sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. Von den Formeln II und III kann Formel III durch das IR-Spektrum ausgeschlossen werden.



Es fehlt die C-H-Valenzschwingung der Aldehyd-Gruppe. Die Hydroxyl-Bande ist stark verbreitet und liegt bei 3390  $\text{cm}^{-1}$ , die Carbonyl-Funktion bei 1730  $\text{cm}^{-1}$ , die C-C-Doppelbindung bei 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Danach dürfte diesem Methylreduktionsprodukt Formel IV zukommen.

Mit Anilin wird ein Mono-anil erhalten.

Eingegangen am 15. Juli 1957 [Z 493]

### Vereinfachte Bestimmung $^{14}\text{C}$ -haltiger Verbindungen\*)

Von Priv.-Doz. Dr. H. GÖTTE, Dr. R. KRETZ\*\*) und HILDEGARD BADDENHAUSEN  
Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Alle Bestimmungsmethoden des  $^{14}\text{C}$  in organischen Substanzen<sup>1,2)</sup> sind mit beträchtlichem Aufwand verbunden. Daher wurde das von O. Mikl, J. Pech und W. Schöniger<sup>3)</sup> ausgearbeitete Verfahren zur einfachen Bestimmung von Halogenen und Schwefel auf  $^{14}\text{C}$ -markierte Substanzen übertragen. Versuchsbedingungen: Der Schliffstopfen eines 500  $\text{cm}^3$  Erlenmeyerkolbens ist mit einem

Platinraht verschmolzen, der unten ein Platinnetz zur Aufnahme des Analysenmaterials trägt. Die genau abgewogene Substanz (0,1–100 mg) wird in ein aschefreies Filter verpackt oder, wenn sie in Lösung vorliegt, aufgetropft und getrocknet. Man kann die Lösung auch mittels einer Pipette in ein Wattekugelchen injizieren. Zusammen mit einem schmalen Streifen Filterpapier, der zur Zündung dient, wird das Papier oder die Watte in dem Platinnetz befestigt. Der Kolben wird mit 50  $\text{cm}^3$  in NaOH beschickt

#### a) feste Substanz in Filterpapier

E in mg	BaCO <sub>3</sub> in mg	Imp/ min	spezifische Aktivität
33,70	482,4	6745	$0,966 \cdot 10^6$
20,06	429,5	4962	$1,06 \cdot 10^6$
9,36	367,4	2670	$1,048 \cdot 10^6$

#### b) Lösung (Wasser-Alkohol) in Wattekugel injiziert

mm <sup>3</sup>	mg	BaCO <sub>3</sub> in mg	Imp/ min	spezifische Aktivität
20	2,07	314,7	653	$0,993 \cdot 10^6$
20	2,07	390,5	551	$1,04 \cdot 10^6$
100	10,35	854,8	1223	$1,01 \cdot 10^6$

Tabelle 1.  $^{14}\text{C}$ -Oxalsäure

#### a) feste Substanz in Filterpapier

E in mg	BaCO <sub>3</sub> in mg	Imp/ min	spezifische Aktivität
32,38	630,3	53882	$1,05 \cdot 10^6$
21,44	543,7	41037	$1,04 \cdot 10^6$

#### b) wässrige Lösung auf Papier getropft

mm <sup>3</sup>	mg	BaCO <sub>3</sub> in mg	Imp/ min	spezifische Aktivität
17	0,084	442,4	193	$1,02 \cdot 10^6$
22,8	0,112	410,8	269	$0,98 \cdot 10^6$
31	0,153	459,5	330	$0,99 \cdot 10^6$

Tabelle 2.  $^{14}\text{C}$ -Periston (Polyvinylpyrrolidon)

E in mg	BaCO <sub>3</sub> in mg	Imp/ min	spezifische Aktivität
1,150	816,7	115	$8,17 \cdot 10^4$
1,353	749,3	147	$8,14 \cdot 10^4$
1,691	681,2	204	$8,22 \cdot 10^4$
2,030	713,8	238	$8,37 \cdot 10^4$

Tabelle 3

$^{14}\text{C}$ -Anilinhydrochlorid papierchromatographisch isoliert

und mit Sauerstoff gefüllt. Unmittelbar danach zündet man das Filterpapierstreifen an und setzt den Stopfen so auf den Kolben, daß weder das Pt-Netz noch der Streifen mit der NaOH in Berührung kommt. Die Verbrennung geht sofort mit sehr heißer Flamme von sich. Wegen des eintretenden Überdruckes muß der Stopfen festgehalten werden. Nach kurzer Abkühlungszeit wird gut geschüttelt, um eine quantitative Absorption des CO<sub>2</sub> in der NaOH zu gewährleisten. Anschließend fällt man wie üblich BaCO<sub>3</sub> unter Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl aus und mißt die daraus gewonnenen Präparate z. B. im Methan-Durchflußzähler.

Bei der Bestimmung von <sup>14</sup>C-markierter Oxalsäure bzw. Periston ließen sich gute Resultate erzielen (Tabelle 1 und 2). Die Methode eignet sich auch für die Radiopapierchromatographie (Tabelle 3). Man schneidet die Flecken aus und verbrennt nach obigem Verfahren. Sie eignet sich aber nicht zur Untersuchung von Substanzen mit sehr niedriger spezifischer Aktivität, da sich durch das Fremdkohlendioxid aus dem Papier die spezifische Aktivität beträchtlich verringert.

Eingegangen am 29. Juli 1957 [Z 495]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — \*\*) Röhm & Haas GmbH, Darmstadt. — <sup>1)</sup> M. Calvin, C. Heidelberger, J. G. Reid, B. M. Tolbert u. P. E. Yankwich: Isotopic Carbon, John Wiley & Sons, Inc., N.Y.; Chapman & Hall Ltd., London, S. 97. — <sup>2)</sup> E. A. Evans u. J. L. Justen, Analytic. Chem. 24, 1482 [1952]. — <sup>3)</sup> O. Mikl u. J. Pech, Chem. Listy 47, 904 [1953]; Z. analyt. Chem. 142, 76, [1954]; vgl. Chem. Listy 46, 382 [1952]; Z. analyt. Chem. 139, 136 [1953]; W. Schöniger, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 123; 1956, 869.

## Ergänzung zu dem Aufsatz „Autoxydation von Kohlenwasserstoffen und die Cumol-Phenol-Synthese“<sup>1)</sup>

### Ergänzende Zuschrift

Von Prof. Dr., Dr. h. c. H. HOCK und Dr. H. KROPP

Aus dem Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie Clausthal

In unserer oben genannten Veröffentlichung hatten wir auch hinsichtlich des Raschig-Verfahrens einige Angaben gemacht, die wir auf Bitte dieser Firma in einigen Punkten ergänzen möchten.

Das Raschig-Verfahren wurde seinerzeit nicht im Schlesien, sondern in Ludwigshafen ausgeübt, und zwar in einer Versuchsanlage mit einer Kapazität von 5 t Reinphenoxy täglich. Die Anlage wurde gegen Ende des 2. Weltkrieges zerstört. Auf Grund der in der Versuchsanlage erzielten Ergebnisse wurde 1940 eine Anlage bei der Durez Plastics Inc., North Tonawanda, USA mit 25 t Tagesleistung in Betrieb genommen und bald danach durch Zubau kleinerer Aggregate auf eine Leistung von 40 t täglich erweitert. Nach dem Krieg wurden in den USA zwei weitere Anlagen nach diesem Verfahren errichtet.

Eingegangen am 15. Juli 1957 [Z 496]

<sup>1)</sup> H. Hock u. H. Kropf, diese Ztschr. 69, 313 [1957].

## Selendioxydifluorid, SeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

Von Dr. H.-G. JERSCHKEWITZ

I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Durch Umsetzen von Selentrioxyd mit überschüssigem Arsentrifluorid entsteht in etwa 25 proz. Ausbeute, bezogen auf SeO<sub>3</sub>, Selen-dioxy-difluorid. Die Reaktion beginnt bereits bei Zimmertemperatur und wird durch mehrständiges Kochen unter Rückfluß zu Ende geführt.

SeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> entweicht als Gas und kann mit Trockeneis kondensiert werden. Durch fraktionierte Kondensation wird es von mitgeföhrt AsF<sub>3</sub> sowie von geringen Mengen leichter flüchtiger Anteile, hauptsächlich SeF<sub>6</sub>, getrennt und rein erhalten.

Selen-dioxy-difluorid ist unter Normalbedingungen ein farbloses Gas (K<sub>p</sub><sub>760</sub> = 9 °C, Fp = 102 °C unter dem eigenen Dampfdruck<sup>1)</sup>). Es ist wesentlich reaktionsfähiger als Sulfurylfuorid. An feuchter Luft tritt sofort Hydrolyse ein, mit Lauge reagiert es ausschließlich zu Selenat und Fluorid. Trockenes Glas wird bei Zimmertemperatur nicht merklich angegriffen, Quecksilber reagiert in der Kälte langsam. Hahnfett und Siliconfett werden stark angegriffen, Watte unter Feuererscheinung oxydiert.

Aus der Arsentrifluorid-lösung, die bei der Darstellung des SeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> hinterbleibt, kann eine weiße Substanz isoliert werden, die Arsen, Selen, Fluor und Sauerstoff im Atomverhältnis As: Se:F:O nahe 1:1:1:4 enthält. As liegt darin 3-wertig, Selen 6-wertig vor. Die Substanz ergibt ein Röntgendiagramm. Sie ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich und zerfließt an der Luft unter Abgabe von AsF<sub>3</sub>. Oberhalb 140 °C zerfällt sie sich ohne vorheriges Schmelzen unter Aufblähen, wobei der größte

Teil des Arsens 5-wertig und des Selens 4-wertig wird. Die Substanz wird weiter untersucht.

Eingegangen am 2. August 1957 [Z 497]

<sup>1)</sup> Diese vorläufigen Werte wurden in einer Apparatur mit gefetteten Hähnen bestimmt und sind möglicherweise noch ein wenig zu korrigieren.

## Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Von Dr. H.-G. JERSCHKEWITZ

I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Selendioxyd reagiert mit überschüssigem Selentrioxyd im zugeschmolzenen Rohr bei mehrtätigem Erhitzen auf 120 °C zu einer Verbindung der Bruttoformel Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nach Absublimieren des überschüssigen SeO<sub>3</sub> im Hochvakuum hinterbleibt, bedingt durch Spuren von Wasser, eine Schmelze von Polyselensäuren, aus der die Verbindung in millimetergroßen Kristallen auskristallisiert. Durch scharfes Absaugen im trockenen Luftstrom kann die Substanz nahezu rein erhalten werden. Sie wird von Wasser unter Erwärmung, aber ohne Heftigkeit, zu Selensäure und seleniger Säure im Verhältnis 1:1 hydrolysiert. Das Röntgendiagramm der Substanz unterscheidet sich deutlich von dem des SeO<sub>2</sub> und SeO<sub>3</sub>. Beim langsamen Erwärmen der Substanz auf dem Mikroheiztisch kann oberhalb 135 °C beginnendes Schmelzen an den Kristallkanten beobachtet werden, bei etwa 170 °C schwache Gasentwicklung und bei 224 °C unter starker Gasentwicklung vollständiges Schmelzen. Der unsharpfe Schmelzpunkt ist wahrscheinlich durch die anhaftenden Spuren von Polyselensäuren bedingt.

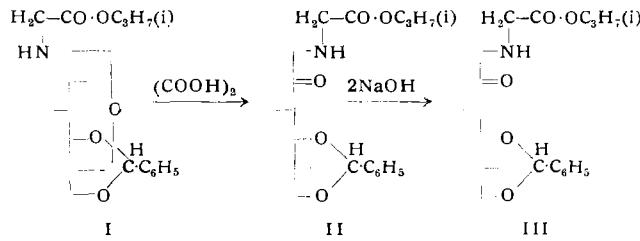
Eingegangen am 2. August 1957 [Z 498]

## Synthese kristalliner Amadori-Derivate von Aminosäuren

Von Prof. Dr. F. MICHEEL und Dipl.-Chem. A. FROWEIN  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

N-Glykoside der Aldosen mit aromatischen Aminen lassen sich nach der „Amadori“-Umlagerung<sup>1)</sup> in Derivate der 1-Desoxy-1-amino-ketosen-2 umlagern. Wir haben kürzlich<sup>2)</sup> ein Verfahren beschrieben, das es gestattet, die bis dahin nicht oder nur in einzelnen Fällen in amorpher Form zugänglichen Amadori-Produkte aliphatischer Amine kristallin zu gewinnen. Biochemisches Interesse haben die Amadori-Produkte einiger Aminosäuren, die sich aus Leber isolieren lassen und an der reticulocytären Eiweißsynthese als Katalysatoren beteiligt sind, gefunden<sup>3)</sup>. Sie sind auch synthetisch gewonnen worden, aber stets amorph<sup>3, 4)</sup>. In Erweiterung unseres Verfahrens zur Darstellung kristalliner aliphatischer Amadori-Produkte<sup>2)</sup> kommt man auch zu kristallinen Amadori-Derivaten von Aminosäuren (N-[1-Desoxy-1-D-fructosyl]-aminoäuren)<sup>5)</sup>.

Beispiel: 4,6-Benzyliden-*n*-glucose wird mit Glykokoll-iso-propylester zum [4,6-Benzyliden]-N-*n*-glucosyl-glykokoll (I) umgesetzt: Fp 98 °C; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -66° (Pyridin). Durch Amadori-Umlagerung mit Oxalsäure<sup>2)</sup> wird das Oxalat der 1-Desoxy-1-[2-carboxy-isopropyl-äthylamino]-*n*-fructose (II) erhalten: Fp 132 °C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -38° (Pyridin-Wasser 1:1). Mit der berechneten Menge Natronlauge entsteht daraus die freie 1-Desoxy-1-[2-carboxy-isopropyl-äthylamino]-*n*-fructose (III): Fp 115 °C; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -69,5° (Pyridin):



Über die Formulierung von II und III als Carbonyl-Verbindungen siehe<sup>2)</sup>.

Eingegangen am 5. August 1957 [Z 499]

<sup>1)</sup> Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 73, 72, 195 [1931]. — <sup>2)</sup> F. Micheel u. A. Frowein, Chem. Ber. 90, im Druck [1957]; vgl. a. F. Micheel, diese Ztschr. 69, 209 [1957]. — <sup>3)</sup> A. Abrams, P. H. Lowry u. H. Borsook, J. Amer. chem. Soc. 77, 4795 [1955]; J. biol. Chemistry 215, 111 [1955]. — <sup>4)</sup> Ein kristallisiertes Amadori-Derivat des Sarkosins s. A. Klemer u. F. Micheel, Chem. Ber. 89, 1242 [1956]; vgl. a. F. Micheel u. A. Klemer, Chem. Ber. 85, 1083 [1952]; 89, 1238 [1956]; P. Ristić, Dissert. Münster 1954. — <sup>5)</sup> Experimentelle Einzelheiten zur Darstellung der N-[1-Desoxy-1-*D*-fructosyl]-aminoäuren und ihrer Derivate werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.