

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]

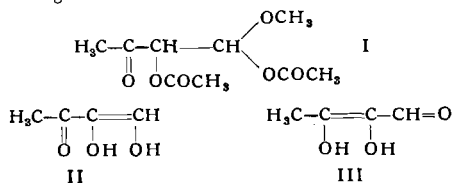
## Zuschriften

## Kristallisiertes Methylreduktion

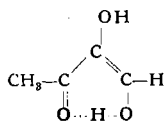
Von Dipl.-Chem. ROLF MÜLLER  
und Doz. Dr. H. PLIENINGER

*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 Zergehen der Fällung mit Schwefelwasserstoff in Aceton wurde eine kristallisierte Verbindung der Formel  $C_4H_6O_3$  (Fp 76 °C) gewonnen, die alle Reduktioneigenschaften 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 verbreitert 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 Methylreduktion Formel IV zukommen.

CC(C)=C(O)C

Mit Anilin wird ein Mono-anil erhalten.

Eingegangen am 15. Juli 1957 [Z 493]

### Vereinfachte Bestimmung <sup>14</sup>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. Schöninger*<sup>3)</sup> ausgearbeitete Verfahren zur einfachen Bestimmung von Halogenen und Schwefel auf  $^{14}\text{C}$ -markierte Substanzen übertragen. Versuchsbedingungen: Der Schlichtofen eines 500 cm<sup>3</sup> Erlenmeyerkolbens ist mit einem

Platindraht 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 Wattekügelchen 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 cm<sup>3</sup> 1N 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 · 10 <sup>5</sup>
20,06	429,5	4962	1,06 · 10 <sup>5</sup>
9,36	367,4	2670	1,048 · 10 <sup>5</sup>

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 · 10 <sup>5</sup>
20	2,07	390,5	551	1,04 · 10 <sup>5</sup>
100	10,35	854,8	1223	1,01 · 10 <sup>5</sup>

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 · 10 <sup>6</sup>
21,44	543,7	41037	1,04 · 10 <sup>6</sup>

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	1,02·10 <sup>6</sup>
22,8	0,112	410,8	269	0,98·10 <sup>6</sup>
31	0,153	459,5	330	0,99·10 <sup>6</sup>

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

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

Tabelle 3

<sup>14</sup>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 vor sich. Wegen des eintretenden Überdruckes muß der Stopfen festgehalten werden. Nach kurzer Abkühlungszeit wird gut geschüttelt, um eine quantitative Absorption des  $\text{CO}_2$  in der NaOH zu gewährleisten. Anschließend fällt man wie üblich  $\text{BaCO}_3$  unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus und mißt die daraus gewonnenen Präparate z. B. im Methan-Durchflußzähler.

Bei der Bestimmung von  $^{14}\text{C}$ -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 Fremdkohlendioxyd 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: Isotopie 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. Miki 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 Zusage

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

*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 in Schlesien, sondern in Ludwigshafen ausgebaut, und zwar in einer Versuchsanlage mit einer Kapazität von 5 t Reinphenol 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,  $\text{SeO}_2\text{F}_2$**

Von Dr. H.-G. JERSCHKEWITZ

*I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin*

Durch Umsetzen von Selentrioxyd mit überschüssigem Arsen-trifluorid entsteht in etwa 25proz. Ausbeute, bezogen auf  $\text{SeO}_3$ , Selen-dioxy-difluorid. Die Reaktion beginnt bereits bei Zimmertemperatur und wird durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß zu Ende geführt.

$\text{SeO}_2\text{F}_2$  entweicht als Gas und kann mit Trockeneis kondensiert werden. Durch fraktionierte Kondensation wird es von mitgeführtem  $\text{AsF}_3$  sowie von geringen Mengen leichter flüchtiger Anteile, hauptsächlich  $\text{SeF}_6$ , getrennt und rein erhalten.

Selen-dioxy-difluorid ist unter Normalbedingungen ein farbloses Gas ( $K_{P_{760}} -9^{\circ}\text{C}$ ,  $F_p -102^{\circ}\text{C}$  unter dem eigenen Dampfdruck<sup>1)</sup>). Es ist wesentlich reaktionsfähiger als Sulfurylfluorid. 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. Mahnfett und Silicofett werden stark angegriffen. Watte unter Feuererscheinung oxydiert.

Aus der Arsentrifluoridlösung, die bei der Darstellung des  $\text{SeO}_2\text{F}_2$  hinterbleibt, kann eine weiße Substanz isoliert werden, die Arsen, Selen, Fluor und Sauerstoff im Atomverhältnis As:Se:P: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 zerfällt an der Luft unter Abgabe von  $\text{AsF}_3$ . Oberhalb  $140^\circ\text{C}$  zersetzt sie sich ohne vorheriges Schmelzen unter Aufblähen, wobei der größte

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

Eingegangen am 2. August 1957 [Z 497]

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

 $\text{Se}_2\text{O}_5$ 

Von Dr. H.-G. JERSCHKEWITZ

1. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Selendioxyd reagiert mit überschüssigem Selentrioxyd im zugeschmolzenen Rohr bei mehrtägigem Erhitzen auf 120 °C zu einer Verbindung der Bruttoformel  $\text{Se}_2\text{O}_5$ . Nach Absublimieren des überschüssigen  $\text{SeO}_3$  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  $\text{SeO}_2$  und  $\text{SeO}_3$ . 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 unscharfe Schmelzpunkt ist wahrscheinlich durch die anhaftenden Spuren von Polyselensäuren bedingt.

Eingegangen am 2. August 1957 [Z 498]

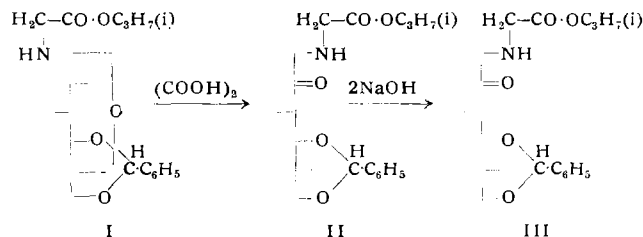
## Synthese kristalliner Amadori-Derivate von Aminosäuren

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-p-fructosyl]-aminosäuren)<sup>5)</sup>.

Beispiel: 4.6-Benzyliden-D-glucose wird mit Glykokoll-iso-propylester zum [4.6-Benzyliden]-N-D-glucosyl-glykokoll (I) umgesetzt: Fp 98 °C;  $[\alpha]_D^{25} = -66^\circ$  (Pyridin). Durch *Amadori*-Umlagerung mit Oxalsäure<sup>2)</sup> wird das Oxalat der 1-Desoxy-1-[2-carboxy-isopropyl-äthylamino]-D-fructose (II) erhalten: Fp 132 °C,  $[\alpha]_D^{25} = -38^\circ$  (Pyridin-Wasser 1:1). Mit der berechneten Menge Natronlauge entsteht daraus die freie 1-Desoxy-1-[2-carboxy-isopropyl-äthylamino]-D-fructose (III): Fp 115 °C;  $[\alpha]_D^{25} = -69,5^\circ$  (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 Acad. naz. Lincei, Rend. [6] 13, 72, 195 [1931]. — <sup>2</sup>) F. Michael u. A. Frowein, Chem. Ber. 90, im Druck [1957]; vgl. a. F. Michael, 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 175, 111 [1955]. — <sup>4</sup>) Ein kristallisiertes Amadorid-Derivat des Sarkosins s. A. Klemer u. F. Michael, Chem. Ber. 89, 1242 [1956]; vgl. a. F. Michael u. A. Klemer, Chem. Ber. 85, 1083 [1952]; 89, 1238 [1956]; P. Ristic, Dissert. Münster 1954. — <sup>5</sup>) Experimentelle Einzelheiten zur Darstellung der N-[1 Desoxy-1-D-fructosyl]-amino-säuren und ihrer Derivate werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.