Im Prinzip können alle drei Anordnungen vorkommen. Die im Experiment gefundene Abnahme der Intensität und Frequenzverschiebung der „Partialbande" λ_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[1]) 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 längere 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]

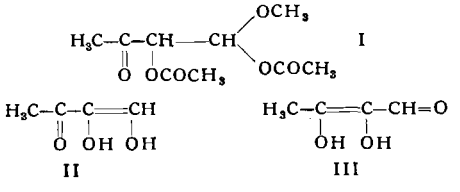
Zuschriften

Kristallisiertes Methylredukton

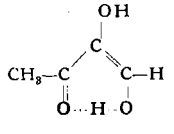
Von Dipl.-Chem. ROLF MÜLLER und Doz. Dr. H. PLIENINGER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Hydrolyse des α-Acetoxy-β-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 verbreitert und liegt bei 3390 cm^{-1}, die Carbonyl-Funktion bei 1730 cm^{-1}, die C-C-Doppelbindung bei 1640 cm^{-1}. Danach dürfte diesem Methylredukton Formel IV zukommen.



Mit Anilin wird ein Mono-anil erhalten.

Eingegangen am 15. Juli 1957 [Z 493]

Vereinfachte Bestimmung ^{14}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}C in organischen Substanzen[1,2]) sind mit beträchtlichem Aufwand verbunden. Daher wurde das von *O. Mikl, J. Pech* und *W. Schöniger*[3]) ausgearbeitete Verfahren zur einfachen Bestimmung von Halogenen und Schwefel auf ^{14}C-markierte Substanzen übertragen. Versuchsbedingungen: Der Schliffstopfen eines 500 cm³ 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 cm³ 1n NaOH beschickt

a) feste Substanz in Filterpapier

E in mg	$BaCO_3$ in mg	Imp/min	spezifische Aktivität
33,70	482,4	6745	$0{,}966 \cdot 10^5$
20,06	429,5	4962	$1{,}06 \cdot 10^5$
9,36	367,4	2670	$1{,}048 \cdot 10^5$

b) Lösung (Wasser-Alkohol) in Wattekugel injiziert

mm³	mg	$BaCO_3$ in mg	Imp/min	spezifische Aktivität
20	2,07	314,7	653	$0{,}993 \cdot 10^5$
20	2,07	390,5	551	$1{,}04 \cdot 10^5$
100	10,35	854,8	1223	$1{,}01 \cdot 10^5$

Tabelle 1. ^{14}C-Oxalsäure

a) feste Substanz in Filterpapier

E in mg	$BaCO_3$ 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

mm³	mg	$BaCO_3$ 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}C-Periston (Polyvinylpyrrolidon)

E in mg	$BaCO_3$ 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}C-Anilinhydrochlorid papierchromatographisch isoliert