

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 CO₂ in der NaOH zu gewährleisten. Anschließend fällt man wie üblich BaCO₃ unter Zusatz von NH₄Cl aus und mißt die daraus gewonnenen Präparate z. B. im Methan-Durchflußzähler.

Bei der Bestimmung von ¹⁴C-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. — ¹⁾ 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. — ²⁾ E. A. Evans u. J. L. Justen, Analytic. Chem. 24, 1482 [1952]. — ³⁾ 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“¹⁾

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]

¹⁾ H. Hock u. H. Kropf, diese Ztschr. 69, 313 [1957].

Selendioxydifluorid, SeO₂F₂

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 SeO₃, Selen-dioxy-difluorid. Die Reaktion beginnt bereits bei Zimmertemperatur und wird durch mehrständiges Kochen unter Rückfluß zu Ende geführt.

SeO₂F₂ entweicht als Gas und kann mit Trockeneis kondensiert werden. Durch fraktionierte Kondensation wird es von mitgeföhrt AsF₃ sowie von geringen Mengen leichter flüchtiger Anteile, hauptsächlich SeF₆, getrennt und rein erhalten.

Selen-dioxy-difluorid ist unter Normalbedingungen ein farbloses Gas (K_p₇₆₀ = 9 °C, Fp = 102 °C unter dem eigenen Dampfdruck¹⁾). 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 SeO₂F₂ 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 AsF₃. 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]

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

Se₂O₅

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 Se₂O₅. Nach Absublimieren des überschüssigen SeO₃ 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 SeO₂ und SeO₃. 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.

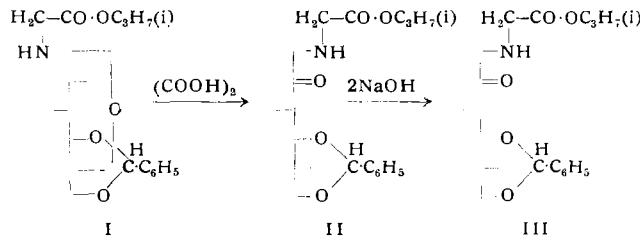
Eingegangen am 2. August 1957 [Z 498]

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“-Umlagerung¹⁾ in Derivate der 1-Desoxy-1-amino-ketosen-2 umlagern. Wir haben kürzlich²⁾ 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, gefunden³⁾. Sie sind auch synthetisch gewonnen worden, aber stets amorph^{3, 4)}. In Erweiterung unseres Verfahrens zur Darstellung kristalliner aliphatischer Amadori-Produkte²⁾ kommt man auch zu kristallinen Amadori-Derivaten von Aminosäuren (N-[1-Desoxy-1-D-fructosyl]-aminoäuren)⁵⁾.

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]_D²⁵ = -66° (Pyridin). Durch Amadori-Umlagerung mit Oxalsäure²⁾ wird das Oxalat der 1-Desoxy-1-[2-carboxy-isopropyl-äthylamino]-*n*-fructose (II) erhalten: Fp 132 °C, [α]_D²⁵ = -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]_D²⁵ = -69,5° (Pyridin):



Über die Formulierung von II und III als Carbonyl-Verbindungen siehe²⁾.

Eingegangen am 5. August 1957 [Z 499]

¹⁾ Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 73, 72, 195 [1931]. — ²⁾ F. Micheel u. A. Frowein, Chem. Ber. 90, im Druck [1957]; vgl. a. F. Micheel, diese Ztschr. 69, 209 [1957]. — ³⁾ A. Abrams, P. H. Lowry u. H. Borsook, J. Amer. chem. Soc. 77, 4795 [1955]; J. biol. Chemistry 215, 111 [1955]. — ⁴⁾ 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. — ⁵⁾ Experimentelle Einzelheiten zur Darstellung der N-[1-Desoxy-1-*D*-fructosyl]-aminoäuren und ihrer Derivate werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.