

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 CO_2 in der NaOH zu gewährleisten. Anschließend fällt man wie üblich BaCO_3 unter Zusatz von NH_4Cl aus und mißt die daraus gewonnenen Präparate z. B. im Methan-Durchflußzähler.

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

Ergänzende Zusage

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

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 ausgeübt, 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]

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

Selendioxydifluorid, SeO_2F_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 SeO_3 , Selen-dioxy-difluorid. Die Reaktion beginnt bereits bei Zimmertemperatur und wird durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß zu Ende geführt.

SeO_2F_2 entweicht als Gas und kann mit Trockeneis kondensiert werden. Durch fraktionierte Kondensation wird es von mitgeführtem AsF_3 sowie von geringen Mengen leichter flüchtiger Anteile, hauptsächlich SeF_6 , getrennt und rein erhalten.

Selen-dioxy-difluorid ist unter Normalbedingungen ein farbloses Gas ($Kp_{760} -9^\circ\text{C}$, $Fp -102^\circ\text{C}$ unter dem eigenen Dampfdruck¹⁾). 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 SeO_2F_2 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 zerfällt an der Luft unter Abgabe von AsF_3 . Oberhalb 140°C zersetzt 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.

 Se_2O_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 Se_2O_5 . Nach Absublimieren des überschüssigen 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 SeO_2 und 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]

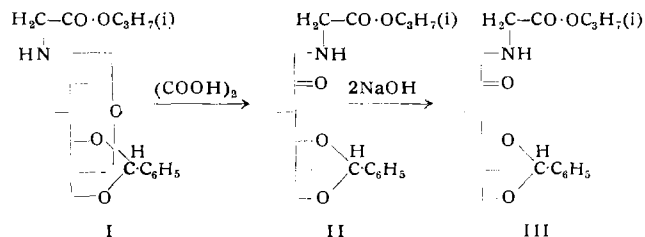
Synthese kristalliner Amadori-Derivate von Aminosäuren

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*“-Umlagerung¹⁾ in Derivate der 1-Desoxy-1-amino-ketos-en-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]-amino-säuren)⁵⁾.

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 Oxalsäure²⁾ 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 siehe²⁾).

Eingegangen am 5. August 1957 [Z 499]

¹) Atti Reale Acad. naz. Lincei, Rend. [6] 13, 72, 195 [1931] —
²) F. Michael u. A. Frowein, Chem. Ber. 90, im Druck [1957]; vgl. A. F. Michael, 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 Amadorid-Derivat des Sarkosins s. A. Klemm u. F. Michael, Chem. Ber. 89, 1242 [1956]; vgl. A. F. Michael u. A. Klemm, Chem. Ber. 85, 1083 [1952]; 89, 1238 [1956]; P. Ristic, Dissert. Münster 1954. — ⁵) Experimentelle Einzelheiten zur Darstellung der N-[1 Desoxy-1-D-fructosyl]-amino-säuren und ihrer Derivate werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.