

(k = Boltzmann-Konstante, η = Viskosität des Lösungsmittels) lassen sich nur auswerten, wenn man spezielle

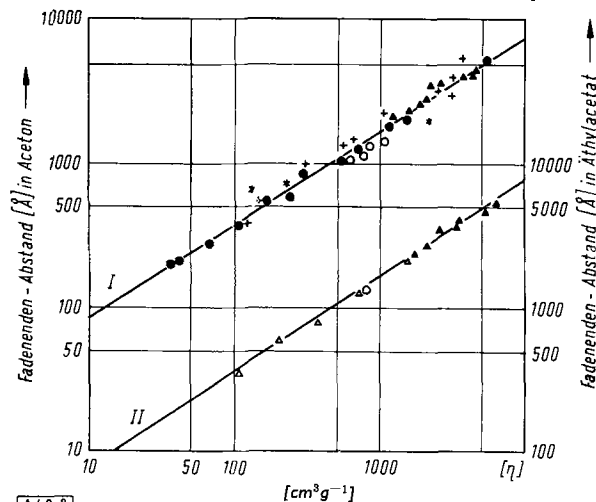


Abb. 8. Aus dem Sedimentationskoeffizienten und der Viskositätszahl bestimmte Fadenendenabstände für Cellulosenitrate in Aceton (Kurve I) und Äthylacetat (Kurve II) als Funktion der Viskositätszahl. Zum Vergleich sind Lichtstreuungsmessungen eingezeichnet. Kreise = Sedimentationsmessungen (● Baumwolle, ⊙ Linters, ○ Holz-Zellstoff); Lichtstreuungsmessungen: + Holtzer, ● Badger, ▲ Huque, Δ Hunt

Voraussetzungen über $R^* = f(M)$ macht, z. B. Gauss'sche Dichteverteilung im gelösten Knäuel mit $R^* \sim M^{1/2}$. Für beliebigen Zusammenhang zwischen R^* und M (das Wurzelgesetz $R^* \sim M^{1/2}$ gilt nur für θ -Lösungsmittel), hat man aus Gl. (20) und (21) R^* zu eliminieren und aus

$$(22) \frac{S \cdot \eta}{(1 - v_{sp} \rho)} \frac{1}{(M [\eta])^{1/3}} = \frac{kT}{D \eta} \frac{1}{(M [\eta])^{1/3}} = 1,38 \cdot 10^{-7} \frac{\psi(\sigma)}{(\Phi(\sigma))^{1/3}}$$

zunächst die Größe σ zu bestimmen, um dann aus Gl. (20) oder (21) den Radius R^* zu berechnen. Dieses von Peterlin⁵²⁾ vorgeschlagene Verfahren ergibt gute Übereinstimmung mit den aus Streulichtmessungen gewonnenen Werten. Hierfür zeigt Abb. 8 ein Beispiel, in der für Cellulosenitrate in Aceton und Äthylacetat aus Sedimentationsversuchen berechnete Fadenendenabstände (Kreise) und Fadenendenabstände aus Streulichtmessungen als Funktion der Viskositätszahlen dargestellt sind⁵³⁾.

Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung seiner Arbeiten.

Eingegangen am 14. April 1960 [A 49]

⁵²⁾ A. Peterlin, J. Colloid. Sci. 10, 587 [1955].

⁵³⁾ G. Meyerhoff, J. Polymer Sci. 29, 399 [1958]; Makromolekulare Chem. 32, 249 [1959].

Zuschriften

Quantitative Autoradiographie tritierter Verbindungen in Papierchromatogrammen

Von Prof. Dr. A. NARATH und cand. ing. D. GUNDLACH

Institut für angewandte Photochemie und Filntechnik der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Die Autoradiographie gilt allgemein als qualitative Methode. Es konnte aber gezeigt werden, daß auch quantitative Bestimmungen autoradiographisch möglich sind. Die Untersuchungen wurden mit tritiiertem Thymin vorgenommen und führten zu folgender Beziehung:

$$(1) S'_{\max} = a \cdot \log \frac{A_0 \cdot t}{F \cdot d} - b$$

S'_{\max} = $\log(10^{S_{\max}} - 1)$ nach Seidel transformierte maximale Schwärzung innerhalb eines Chromatogrammflecks.

A_0 = Gesamtaktivität des Chromatogrammflecks (μC).

t = Expositionszeit in Tagen

F = Fläche des Chromatogrammflecks (cm^2)

d = Stärke des Chromatogrammpapiers (cm)

a = Anstieg der linearen Schwärzungskurve nach (1)

b = Achsenabschnitt der linearen Schwärzungskurve nach (1).

Für die Bestimmung unbekannter Aktivitäten ergibt sich damit aus (1):

$$(2) A_0 = \frac{F \cdot d}{t} 10^{\frac{S'_{\max} + b}{a}}$$

Während der Anstieg a durch das photographische Material und die Entwicklungsbedingungen festgelegt wird, ist der Achsenabschnitt b ein Maß für die Verteilung der Substanz innerhalb des Chromatogrammflecks. Betrachtet man diese Verteilung als einen geometrischen Körper, dessen Inhalt $V = g \cdot F \cdot h$ (V = Volumen; F = Fläche; h = Höhe; g = geometrischer Faktor) ist, so ergibt sich, daß der Achsenabschnitt b dem geometrischen Faktor g proportional ist.

Als photographische Emulsionen wurden hochempfindliche, handelsübliche Röntgenfilme (Gevaert Structurix D 10, AGFA SINO) und Röntgenfilme ohne Schutzschicht (Gevaert Structurix D 10 ohne Schutzschicht, Adox Versuchsemulsion Nr. 232) benutzt. Durch Ausschaltung der durch die Schutzschicht bedingten Abschirmung der schwachen β -Strahlung des Tritiums konnten ein bis zwei Zehnerpotenzen an Empfindlichkeit gewonnen werden.

Eine allgemeine Aussage über die untere Nachweisgrenze ist nicht möglich, da diese von zu vielen Faktoren abhängt. Immerhin gelang es, Aktivitäten von $10^{-8} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei einer Belichtungszeit von 10 Tagen zu bestimmen. Dabei handelt es sich um die an der Oberfläche des Chromatogrammflecks wirksame Aktivität, die ohne Zerstörung desselben bestimmt wurde. Bei hohen Gesamt-

aktivitäten ergaben z. B. $75 \mu\text{C}$ (30 γ Substanz) in 8 Stunden eine maximale Schwärzung von 0,2 über dem Schleier bei Verwendung einer Emulsion ohne Schutzschicht.

Eingegangen am 22. Juli 1960 [Z 953]

Umlagerung von Enaminen aus 2-Acetylfuran in N-substituierte o-Aminophenole

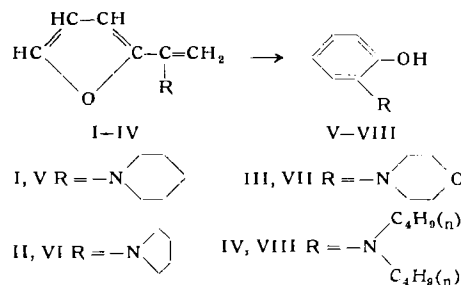
Von Prof. Dr. L. BIRKOFER und Dipl.-Chem. G. DAUM

Chemisches Institut der Universität Köln

2-Acetylfuran läßt sich mit sekundären Aminen in Gegenwart katalytischer Mengen Eisessig zu Enaminen umsetzen. Als Amine wurden Piperidin, Pyrrolidin, Morpholin und Di-n-butylamin eingesetzt, und N-[1-(α -Furyl)-vinyl-(1)]-piperidin (I), N-[1-(α -Furyl)-vinyl-(1)]-pyrrolidin (II), N-[1-(α -Furyl)-vinyl-(1)]-morpholin (III) sowie [1-(α -Furyl)-vinyl-(1)]-di-n-butylamin (IV) erhalten.

Während man im allgemeinen Enamine durch Destillation reinigen kann, trat beim Versuch, die Enamine I–IV zu destillieren, eine Umlagerung unter Aufspaltung des Furanringes ein, wobei sich substituierte o-Aminophenole bildeten.

Es entstand aus I o-Piperidyl-(1)-phenol¹⁾ (V) (Ausb.: 65 %, Fp 75°C), aus II o-Pyrrolidyl-(1)-phenol²⁾ (VI) (65 %, Fp 111°C), aus III o-Morpholyl-(4)-phenol (VII) (56 %, Fp 131°C) und aus IV o-Di-n-butyl-aminophenol (VIII) (50 %, K_{p13} 143°C). V-Hydrochlorid: Fp 175°C , VI-Hydrochlorid: Fp 188°C , VII-Hydrochlorid: Fp 220°C und VIII-Hydrochlorid: Fp 181°C . Die IR- und UV-Spektren bestätigen die Struktur der Verbindungen V–VIII.



Eingegangen am 25. Juli 1960 [Z 958]

¹⁾ V ist identisch mit o-Piperidyl-(1)-phenol, das von A. H. Sommers u. S. E. Aaland, J. Amer. chem. Soc. 75, 5280 [1953], auf anderem Wege dargestellt wurde. — ²⁾ VI ist mit dem von A. H. Sommers, J. Amer. chem. Soc. 78, 2439 [1956], auf andere Weise gewonnenen o-Pyrrolidyl-(1)-phenol identisch.