

Gegeb. Konz.	Form des Flecks	$f(R_\infty)$ bei $\nu = 16000 \text{ cm}^{-1}$	Gef. Konz. nach Abb. 6 als Eichkurve
22,3·10 <sup>-7</sup>	groß, $\varnothing 20\text{--}22 \text{ mm}$ (Abb. 7a)	0,118	22,4·10 <sup>-7</sup>
		0,116	22,1·10 <sup>-7</sup>
22,4·10 <sup>-7</sup>	klein $\varnothing 15\text{--}16 \text{ mm}$ (Abb. 7b)	0,115	21,9·10 <sup>-7</sup>
		0,114	21,7·10 <sup>-7</sup>
22,4·10 <sup>-7</sup>	zwei kleine Flecke (Abb. 7c)	0,115	21,9·10 <sup>-7</sup>
		0,116	22,1·10 <sup>-7</sup>

Tabelle 1. Meßergebnisse bei verschiedener Fleckengröße

Die gemessenen  $f(R_\infty)$ -Werte und damit die ermittelten Konzentrationen sind durchweg etwas zu gering. Dieses entspricht durchaus den Erwartungen, denn nach den Untersuchungen von Stenius<sup>17)</sup> werden die gemessenen Absorptionskoeffizienten im Vergleich zu den theoretisch zu erwartenden kleiner mit abnehmender Fleckgröße. Trotzdem reicht die erzielte Genauigkeit auch in solchen Fällen in der Regel aus. Bei gleicher Größe des Flecks, aber ungleichmäßiger Verteilung des Farbstoffs innerhalb desselben wurde keine Verringerung der Meßgenauigkeit beobachtet. (s. Abb. 3, ▲).

Wie die Wiederholung der Messungen an den gleichen Proben an verschiedenen Tagen ergab, sind sie nur dann innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode reproduzierbar,

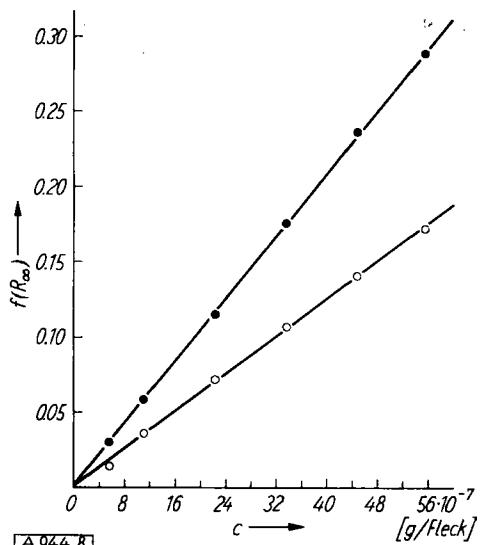


Abb. 8. Abhängigkeit der Eichkurven vom Feuchtigkeitsgehalt des Papiers. ● ● zimmertrocken: ○ ○ 24 h in wasserdampfgesättigter Atmosphäre aufbewahrt

wenn der Feuchtigkeitsgehalt des Papiers konstant blieb. Den Einfluß des Feuchtigkeitsgrades zeigen die beiden Eichkurven der Abb. 8 von gleichen Proben, die einmal lufttrocken, das andere Mal nach 24stündiger Aufbewahrung in einer wasserdampf-gesättigten Atmosphäre bei gleicher Temperatur gemessen wurden. Die Benutzung einer Eichkurve zur quantitativen Analyse von Chromatogrammen setzt also voraus, daß man die Proben stets unter konstanten Feuchtigkeitsverhältnissen mißt. Dazu genügt es, sie vor der Messung einige Stunden in einem geschlossenen Gefäß mit definiertem Wasserdampf-Partialdruck (z. B. über  $\text{CaCl}_2$ ) aufzubewahren.

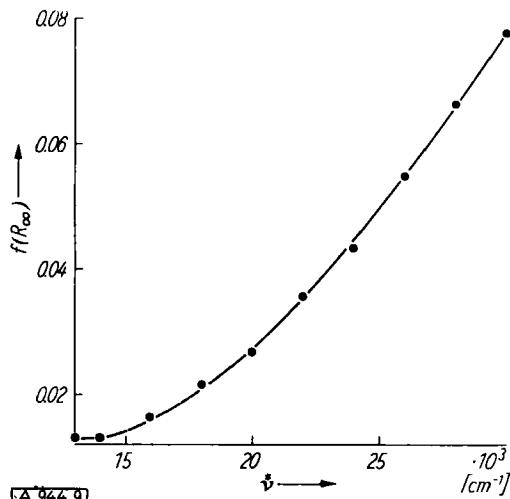


Abb. 9. Reflexionsspektren des benutzten Papiers (2043a) gegen  $\text{MgO}$  als Standard

In Abb. 9 ist schließlich noch das Reflexionsvermögen  $f(R_\infty)$  des benutzten Papiers (Schleicher u. Schüll Nr. 2043a) gegen  $\text{MgO}$  als Standard als Funktion der Wellenzahl wiedergegeben. Die Absorption steigt gegen das UV hin stark an, was die Genauigkeit der quantitativen Analyse in analoger Weise verringert wie ein absorbierendes Lösungsmittel bei Durchlässigkeitsmessungen. Messungen im UV sollten deshalb möglichst vermieden werden, es empfiehlt sich, nur im UV absorbierende Stoffe vorher mit geeigneten Reagenzien anzufärben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sind wir für die Gewährung von Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 27. Februar 1959 [A 944]

## Zuschriften

### Zur Aufnahme von Absorptionsspektren papierchromatographisch isolierter Substanzen in Reflexion

Von Priv.-Doz. Dr. F. KORTE und Dr. H. WEITKAMP\*

Chemisches Institut der Universität Bonn

In vorstehender Arbeit zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen untersuchen Kortüm und Vogel<sup>1)</sup> den Gültigkeitsbereich der Kubelka-Munk-Funktion. Entsprechend der Theorie von Kubelka und Munk arbeiten sie mit diffuser monochromatischer Einstrahlung. Die Ergebnisse zeigen, daß auch in dieser der Theorie entsprechenden Anordnung die Kubelka-Munk-Funktion nur für einen kleinen Konzentrationsbereich erfüllt ist.

Wir haben eine Anordnung beschrieben<sup>2)</sup>, in der wir monochromatisch gerichtet einstrahlen. Diese Methode wurde entwickelt, um kleine Substanzmengen, die schwer oder gar nicht vom Papier eluierbar sind, durch Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren neben den  $R_f$ -Werten zusätzlich zu charakterisieren. Wir haben selbstregistrierend gearbeitet und dabei nur Geräte benutzt, die serienmäßig erhältlich sind.

Nach  $1\frac{1}{2}$ -jähriger, täglicher Anwendung hat sich ergeben, daß die  $\lambda_{\max}$ -Werte der in der Reflexionsanordnung erhaltenen Spektren gegenüber den Durchsichtsspektren um etwa  $10 \mu\text{m}$  nach längeren Wellen verschoben sein können. Die Form der Spektren ist vergleichbar. Dieses Verfahren ist bei chromatographischen und elektrophoretischen Arbeiten allgemein anwendbar, zumal es nach unseren Erfahrungen möglich ist, auch quantitative Bestimmungen entsprechend der Durchsichtsspektroskopie im Spektralbereich ab  $210 \mu\text{m}$  auszuführen. Voraussetzung dafür ist, daß der gesamte Substanzfleck vom Monochromator erfaßt wird. Diese Fläche beträgt beim Beckman-DK-Gerät mit Ulbricht-Kugel  $\sim 0,9 \times 0,9 \text{ cm}$ . Zur Aufnahme eines Spektrums werden Mengen von 0,5 bis  $5 \gamma$  benötigt. Das Papier benutzen wir in einfacher Lage. Obwohl die Schichttiefe nicht unendlich dick ist, werden so Spektren reproduzierbar gemessen.

Zur quantitativen Bestimmung chromatographieren wir unter gleichen Bedingungen neben der Probe bekannte Mengen der zu bestimmenden Substanz. Zur Auswertung werden die Substanzmengen gegen die prozentuale Reflexion aufgetragen und die so erhaltene Eichkurve zur Bestimmung der unbekannten Menge benutzt.

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte beträgt bei Kortüm und Vogel 1 bis 2 %. Zur Aufstellung ihrer Eichkurven haben sie Lösungsvolumina von 10 bis 20 mm<sup>3</sup> aufgetragen und die Spektren ohne vorhergehende Chromatographie aufgenommen. Bei der Registrierung in der früher beschriebenen Anordnung<sup>2)</sup> beträgt die Meßgenauigkeit des registrierenden Spektralphotometers etwa 2 bis 3 %. Wenn man, wie bei chromatographischen Arbeiten häufig nötig, Lösungsvolumina von ~ 1 mm<sup>3</sup> aufträgt, so ist der Volumenfehler im allgemeinen größer als der Fehler der photometrischen Messung. (Mit der Agla-Mikrometer-Spritze kann man z. B. 10 mm<sup>3</sup> auf ± 0,05 mm<sup>3</sup> genau abmessen.) Die Gesamtgenauigkeit der Methode<sup>2)</sup> ist in der Praxis vorwiegend durch die Chromatographie-Fehler gegeben.

Um zu vergleichen, welche der beiden Anordnungen für die praktische Auswertung von Chromatogrammen oder Elektrophoresestreifen empfindlicher ist, haben wir Malachitgrün aus äthanolischer Lösung unterschiedlicher Konzentration mit einer Mikrospritze in Tropfengrößen von 1 mm<sup>3</sup> auf Elektrophoresestreifen (Beckman Filter Paper Strips 300-028) aufgetragen. Nach der Elektrophorese in einem Puffer vom pH 3,5 (Pyridin, Eisessig, Wasser 1:10:89) bei 15 V/cm war das Malachitgrün in drei Stunden etwa 2 cm gewandert.

Die Spektren wurden in der früher beschriebenen Anordnung<sup>2)</sup> und anschließend in der von Kortüm und Vogel benutzten Anordnung aufgenommen<sup>1)</sup> und die Papiere in einfacher Lage gemessen. Für das langwellige Maximum bei 625 m $\mu$  wurden folgende Werte gefunden:

Substanzmenge γ	Beckman-DK-2 mit Ulbricht-Kugel <sup>2)</sup> % Reflexion	Zeiss-Gerät mit Ulbricht-Kugel n. Kortüm u. Vogel <sup>1)</sup> % Reflexion
4,06	20,0	71,9
3,38	22,5	73,6
2,71	26,0	75,7
2,03	29,0	78,0
1,35	37,7	85,5
0,68	48,0	89,3
0,522	56,0	
0,435	59,5	
0,343	62,0	
0,261	65,5	
0,174	74,0	
0,087	83,5	

Vergleicht man die Reflexionswerte, die für die gleichen Flecke in beiden Anordnungen gemessen wurden, so erkennt man, daß bei der Messung in der früher beschriebenen Anordnung<sup>2)</sup> um eine Zehnerpotenz kleinere Substanzmengen erfaßt werden.

Wir haben den Eindruck gewonnen, daß man je nach der Problemstellung die eine oder die andere der beiden Anordnungen benutzen kann.

Eingegangen am 10. Juni 1959 [Z 791]

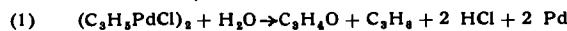
\* Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — <sup>1)</sup> Prof. Dr. G. Kortüm danken wir für die freundliche Übersendung des Manuskriptes seiner Arbeit vor dem Druck sowie für die Möglichkeit, Vergleichsmessungen in seinem Institut ausführen zu können (vgl. diese Ztschr. 71, 451 [1959]). — <sup>2)</sup> F. Korte u. H. Weitkamp, diese Ztschr. 70, 434 [1958].

## Über Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe

### 1. Mitteilung

Von Prof. Dr. R. HÜTTEL und Dipl.-Chem. J. KRATZER  
Institut für Organische Chemie der Universität München

Setzt man Allylchlorid mit Palladiumchlorid bei 50 °C in Wasser um, so erhält man 65 % Methylglyoxal<sup>1)</sup>. In 50-proz. Essigsäure bei 30 °C läßt sich nach 5 h etwa die Hälfte des PdCl<sub>2</sub> als die gelbe Palladium-Verbindung (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>PdCl)<sub>2</sub> isolieren, die J. Smidt und W. Hafner<sup>2)</sup> bei Einwirkung von PdCl<sub>2</sub> auf Allylalkohol erhielten. Die Identität ist durch den Vergleich der IR-Spektren und das Verhalten beim trockenen Erhitzen gesichert. Die Bildung des Komplexes aus Allylchlorid schließt wie die aus Allylalkohol eine Hydrierung ein und muß deshalb mit der Oxydation eines entsprechenden Anteils Allylchlorid verknüpft sein. Hydrolyse (halbstündiges Kochen mit Wasser) führt zu Acrolein und Propylen:

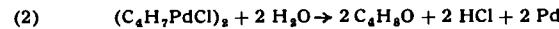


Aus 1-Chlor-2-methyl-propen-(2) und PdCl<sub>2</sub> in siedender 50-proz. Essigsäure erhalten wir 30 % α-Methylacrolein und 15 % Isobutyraldehyd (als Dinitrophenyl-hydrazone). Bei Raumtemperatur entsteht nach 2 h der ziegelrote, in organischen Lösungsmitteln und Wasser schwer lösliche Komplex (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>PdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, den M. S. Kharasch<sup>3)</sup> aus Isobuten und dem Benzonitril-

Palladiumchlorid-Komplex erhielt. Unsere Darstellungsmethode schließt, wie beim Allylchlorid, die reduktive Entfernung des in Allyl-Stellung befindlichen Chlors ein. Bequemer läßt sich der Komplex durch Einleiten von Isobuten in eine essigsäure Palladiumchlorid-Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

Kocht man die ziegelrote Substanz kurz mit Wasser, so wird (neben Pd) ein gelber, in organischen Lösungsmitteln löslicher Komplex (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>PdCl)<sub>2</sub> erhalten, ein Homologes des Allyl-Komplexes. In 65 % Ausbeute entsteht die Verbindung, wenn man Methallylchlorid und PdCl<sub>2</sub> in 50-proz. Essigsäure 2 h bis an den Siedepunkt erhitzt und mit Benzol extrahiert, oder wenn man Isobuten in eine erwärmte essigsäure PdCl<sub>2</sub>-Lösung einleitet; Fp 164 °C (Zers.), Dipolmoment 2,22 ± 0,04 D.

Bei der trockenen thermischen Zersetzung des Komplexes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>PdCl), bilden sich nahezu quantitativ Methallylchlorid und Palladium. Durch zweistündigtes Kochen mit Wasser erhält man Methylacrolein und Isobutylen, außerdem eine kleine Menge Isobutyraldehyd. Neben der Disproportionierung in ungesättigten Aldehyd und Olefin (s. Gleichung (1)) tritt hier also auch eine innermolekulare Oxydo-Reduktion ein:



Zwischen den zwei Reihen von Olefin-PdCl<sub>2</sub>-Komplexen, dem von Kharasch beschriebenen Typ (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>PdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und der von Smidt erhaltenen Klasse (C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>PdCl)<sub>2</sub>, besteht eine einfache genetische Beziehung. Die neuen Verbindungen entstehen aus den Kharasch-Komplexen durch vorsichtige HCl-Abspaltung<sup>4)</sup>. Der beim trockenen Erhitzen der gelben Komplexe eintretende Zerfall in Palladium und allyl-halogeniertes Olefin kann, da die Komplexe aus den Olefinen bequem zugänglich sind, präparative Bedeutung erlangen.

Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir für die Bestimmung des Dipolmoments. Die Chemischen Werke Hüls unterstützten unsere Arbeit durch kostenlose Lieferung von Chemikalien, der Fonds der Chemischen Industrie durch eine Sachbeihilfe.

Eingegangen am 4. Juni 1959 [Z 789]

<sup>1)</sup> J. Smidt u. Mitarb., diese Ztschr. 71, 176 [1959]. — <sup>2)</sup> Diese Ztschr. 71, 284 [1959]. — <sup>3)</sup> M. S. Kharasch, R. C. Seydel u. F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 60, 882 [1938]. — <sup>4)</sup> Anm. b. d. Korr.: Die Reaktion ist umkehrbar. Löst man die gelbe Verbindung (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>PdCl)<sub>2</sub> in HCl-gesättigtem Äther, so fällt beim Stehen das braune (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>PdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> nahezu quantitativ aus.

## Dehydrierende Dimerisierung von Phenyläthylen-Derivaten

### 2. Mitteilung über Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe

Von Prof. Dr. R. HÜTTEL und Dipl.-Chem. M. BECHTER  
Institut für organische Chemie der Universität München

J. Smidt und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben bei Einwirkung von Palladiumchlorid auf Olefine hauptsächlich die Oxydation zu Carbonyl-Verbindungen beobachtet. Läßt man dieses Reagens in siedender 50-proz. Essigsäure auf 2 Mol 1,1-Diphenyl-äthylen einwirken, so erhält man nach 3 Tagen 21 % d. Th. 1,1,4,4-Tetraphenyl-butadien-(1,3)(I)<sup>2)</sup>, daneben Ausgangsmaterial und höhermolekulare Produkte.

α-Methylstyrol setzt sich wesentlich rascher um; bei 105 °C wurden nach 3 h Acetophenon, ein gelber Komplex (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>PdCl)<sub>2</sub> und 2-Methyl-2,4-diphenyl-penten-(3)(II) als Produkt einer Kopf-Schwanz-Addition isoliert. II verdankt seine Bildung nicht der spezifischen Wirkung des Palladiumchlorids, sondern der entstandenen Salzsäure<sup>3)</sup>. Stumpft man die Säure durch überschüssiges Natriumacetat ab, so erhält man weniger Acetophenon und weniger Komplex, ferner statt II das 2,5-Diphenyl-hexadien-(2,4) (III)<sup>4)</sup> als Produkt der erwarteten dehydrierenden Kopf-Kopf-Dimerisierung.

Der gelbe Pd-Komplex des α-Methylstyrols (Zers. 225–235 °C) ist gegen Kochen mit verdünnten Mineralsäuren beständig; mit Lauge zerfällt er rasch unter Entbindung von Methylstyrol. Die trockene Zersetzung bei etwa 300 °C im Vakuum liefert Palladium, α-Chlormethyl-styrol<sup>5)</sup>, Methylstyrol und Chlorwasserstoff. Die Vorstufe des gelben Komplexes, eine dunkelrotbraune Verbindung (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>PdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Zers. 212 °C) entsteht, wenn man Methylstyrol und Palladiumchlorid in 50-proz. Essigsäure 10 min bei 25 °C schüttelt. Mit kochendem, Natriumacetat-haltigem Wasser bildet sich aus ihr der gelbe Komplex; thermische Zersetzung liefert die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der gelben Verbindung.

Eingegangen am 4. Juni 1959 [Z 790]

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 71, 176 [1959]. — <sup>2)</sup> G. Wittig u. v. Lupin, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1627 [1928]. — <sup>3)</sup> E. Bergmann, H. Taubadel u. H. Weiß, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1493 [1931]. — <sup>4)</sup> C. D. Hurd u. C. N. Webb, J. Amer. chem. Soc. 49, 546 [1927]. — <sup>5)</sup> L. F. Hatch u. T. L. Patton, J. Amer. chem. Soc. 76, 2705 [1954].