

PRO EXPERIMENTIS

Ultramikromethoden¹. Katalytische Hydrierung

Im folgenden wird ein Verfahren beschrieben, das unter bestimmten Voraussetzungen erlaubt, je 1 ng einer ungesättigten Verbindung katalytisch zu hydrieren.

Die Bestandteile der dazu benötigten Vorrichtung sind in Figur 1 skizziert: Glasrohr A, verjüngt, mit Schrumpfschlauch-Anschluss; Wasserstoffkapillare B (Länge 75 mm, i. Ø 0,8 mm) mit Schrumpfschlauch-Anschluss; Hydrierkapillare C (Länge 40 mm, i. Ø 0,8 mm) mit Schrumpfschlauch-Anschluss; Verschlussstäbchen D. Wasserstoffkapillare und Hydrierkapillare lassen sich aus Schmelzpunkttröhrchen anfertigen. Die Herstellung von Schrumpfschlauch-Verbindungen ist von GROB und JÄGGI² im Rahmen einer ausführlichen Darstellung der Methodik der Glaskapillar-Gaschromatographie beschrieben worden. In der Mitte der Hydrierkapillare ist ein dreieckiges, mit fein verteiltem Palladium belegtes Stückchen Filtrierpapier senkrecht zur Kapillarenachse aufgespannt (Figur 1, C und C'). Pd-Papier lässt sich in Anlehnung an KAUFMANN und CHOWDHURY³ folgendermassen herstellen: Aus einem Rundfilter (Schleicher und Schüll Nr. 11.014) wird ein Quadrat von 10 mm Seitenlänge ausgeschnitten. Man stellt eine 5%ige (G/V) Lösung von PdCl₂ in 2N HCl her, nimmt davon eine 20 mm hohe Säule in eine Kapillare von 0,8 mm i. Ø auf und lässt die Lösung auf das Papierquadrat auslaufen. Dieses wird 30 min bei Zimmertemperatur getrocknet. Man bereitet hierauf in einem kleinen Becherglas eine Lösung, bestehend aus 9 ml 1N KOH und 1 ml Formalin, und legt das Papierquadrat 1 min in diese Lösung ein. Das durch das ausgeschiedene Palladium schwarz gefärbte Papier wird neutral gewaschen und bei Zimmertemperatur ge-

trocknet. Mit einem Messer sticht man aus dem Papierquadrat ein gleichseitiges Dreieck von etwa 0,7 mm Seitenlänge aus und setzt dasselbe mit Hilfe zweier feiner Glasstäbchen in die Mitte der Hydrierkapillare ein.

Die Durchführung einer Hydrierung sei am Beispiel des 1-Hexadecens beschrieben. Von der Substanz wird eine Pentan-Lösung der Konzentration 1 mg/500 ml hergestellt. Von dieser Lösung nimmt man eine 1 mm hohe Säule, entsprechend 1 ng 1-Hexadecen, in die Hydrierkapillare auf und lässt sie in die Mitte gleiten, wo sie am Pd-Papier hängen bleibt. Bis hier das Lösungsmittel verdunstet ist, leitet man Wasserstoff durch die Wasserstoffkapillare (Figur 2), trennt dann letztere ab und verbindet sie mit der Hydrierkapillare. Die Wasserstoffkapillare wird anschliessend (Figur 3) in ein 25-ml-Erlenmeyerkölbchen eingestellt, das bis auf eine Höhe von 40 mm mit Wasser gefüllt ist. Das Wasser steigt in der Wasserstoffkapillare etwa 45 mm hoch auf und verdrängt den Wasserstoff in die Hydrierkapillare hinein. Diese wird daraufhin mit dem Verschlussstäbchen verschlossen. Nach einer Reaktionsdauer von 2 min entfernt man das Verschlussstäbchen und trennt die Hydrierkapillare von der Wasserstoffkapillare. Eine 1 mm hohe Pentansäule wird in die Hydrierkapillare aufgenommen und mit dem Pd-Papier in Kontakt gebracht, so dass sich das Reaktionsprodukt in Pentan löst. Wenn man nun den Schrumpfschlauch-Anschluss mit einem Finger verschliesst, entsteht in der Hydrierkapillare zwischen Finger und Flüssigkeitssäule ein Überdruck, wodurch sich die Flüssigkeitssäule vom Pd-Papier löst und gegen das freie Ende der Hydrierkapillare gleitet. Dort wird die Lösung von einer Proben-

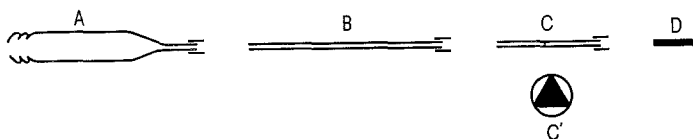


Fig. 1. Bestandteile der Hydriervorrichtung: A) Glasrohr, verjüngt, mit Schrumpfschlauch-Anschluss; B) Wasserstoffkapillare mit Schrumpfschlauch-Anschluss; C) Hydrierkapillare mit Schrumpfschlauch-Anschluss; C') Querschnitt durch die Mitte der Hydrierkapillare; D) Verschlussstäbchen.

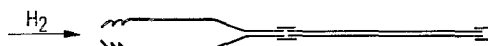


Fig. 2. Füllen der Wasserstoffkapillare mit Wasserstoff.

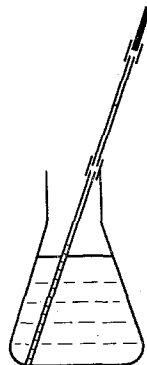


Fig. 3. Hydrierung.

kapillare⁴ übernommen und nach einer früher beschriebenen Methode⁴ gaschromatographisch untersucht.

Gaschromatographische Daten: Apparat Fractovap Carlo Erba, Mod. GI (FID); Trennkapillare aus Glas (15 m/0,32 mm), nach GROB^{5,6} mit SF-96 belegt; Trägergas Helium (0,4 Atm., 1,3 ml/min); Ofen 130°C; Verdampfer 150°C; Abschwächung 1×4; Schreiber 1 mV.

Figur 4 zeigt a) das Gaschromatogramm von 1 ng 1-Hexadecen, b) das Gaschromatogramm des Reaktionsproduktes und c) das Gaschromatogramm von 1 ng authentischem Hexadecan. Man sieht, dass der grösste Teil des 1-Hexadecens zu Hexadecan hydriert worden ist (Figur 4b, Peak A). Bei der kleinen Menge nicht umge-

¹ 4. Mitteilung: *Experientia* 29, 735 (1973).

² K. GROB und H. J. JÄGGI, *Chromatographia* 5, 382 (1972).

³ H. P. KAUFMANN und D. K. CHOWDHURY, *Chem. Ber.* 91, 2117 (1958).

⁴ S. HUWYLER, *Experientia* 28, 718 (1972).

⁵ K. GROB, *Helv. chim. Acta* 51, 718 (1968).

⁶ Bezugsquelle: H. und G. JÄGGI, Laboratorium für Gaschromatographie, CH-9043 Trogen (Schweiz).

setzten 1-Hexadecens (Peak B) handelt es sich um den Bruchteil des Ausgangsmaterials, der nicht mit dem Pd-Papier in Berührung gekommen ist.

Die Anwendungsmöglichkeit dieser Hydriermethode ist beschränkt. Sie eignet sich nur für Substanzen, die in

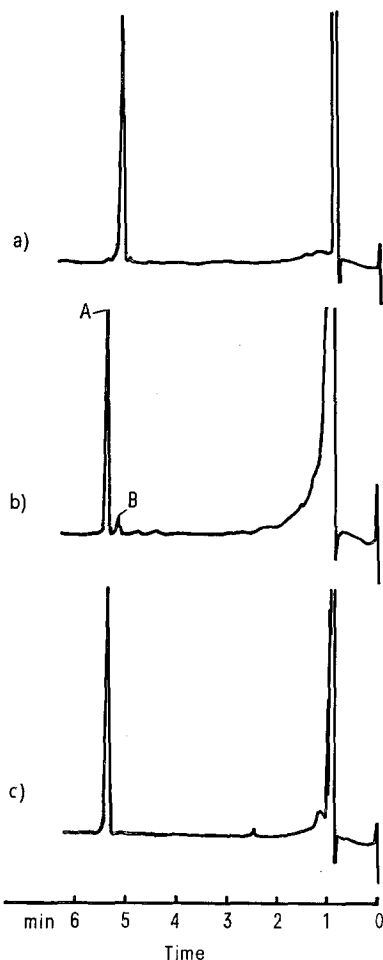


Fig. 4. a) Gaschromatogramm von 1 ng 1-Hexadecen; b) Gaschromatogramm des Hydrierungsproduktes Hexadecan (Peak A), nebst einer geringen Menge nicht umgesetzten Ausgangsmaterials (Peak B); c) Gaschromatogramm von 1 ng authentischem Hexadecan.

einem bestimmten, mittleren Flüchtigkeitsbereich liegen. Innerhalb der homologen Reihe der 1-Alkene erstreckt sich dieser Bereich ungefähr vom 1-Decen zum 1-Eicosen. Leichter flüchtige Verbindungen gehen bei der Hydrierung durch Verdunstung verloren, während bei schwerer flüchtigen die angewendete gaschromatographische Methode versagt, die kaum Ofentemperaturen über 150°C zulässt. Eine Ausdehnung der Methode auf schwerer flüchtige Substanzen ist allerdings denkbar, sofern ein dafür geeignetes gaschromatographisches Verfahren verwendet wird. 1-Decen (möglicherweise auch 1-Nonen und 1-Hendecen, die nicht untersucht wurden) bildet übrigens einen Spezialfall. Wird die Hydrierung nach der oben beschriebenen Methode durchgeführt, geht die Substanz bzw. ihr Hydrierungsprodukt vollkommen verloren. Die Verdunstung der Substanzen lässt sich hingegen zum Teil unterdrücken, wenn als Lösungsmittel für das Ausgangsprodukt anstelle reinen Pentans eine 0,2%ige Lösung von Tetradecan in Pentan verwendet wird, so dass 1-Decen in Gegenwart eines 1000fachen Überschusses an Tetradecan vorliegt.

Die der vorliegenden Mitteilung zugrundeliegenden Versuche erstreckten sich über etwa 8 Wochen, wobei stets die gleiche Hydrierkapillare verwendet wurde. Obwohl diese ohne besondere Schutzmassnahmen (Vakuum, Inertgas) aufbewahrt wurde, war keine Abnahme der Katalysatoraktivität festzustellen.

Nach Abschluss dieser Arbeit teilten SCHWARTZ et al.⁷ eine ähnliche Hydriermethode mit, bei der eine Mikrosäule aus Celit als Träger für den Katalysator diente⁸.

Summary. The catalytic hydrogenation of 1 ng of 1-hexadecene is described. The method is applicable to other 1-alkenes, and probably also to other kinds of unsaturated compounds, provided they fall into a definite range of volatility.

S. HUWYLER

Organisch-chemisches Institut der Universität,
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz),
23. März 1973.

⁷ D. P. SCHWARTZ, C. R. BREWINGTON and J. T. WEIHRACH, *Microchem. J.* **17**, 677 (1972).

⁸ Herrn Prof. Dr. M. VISCONTINI danke ich für wertvolle Diskussionen und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung.

Ein optischer Messwertwandler zur Registrierung der Muskelkontraktion

In unserer Arbeitsgruppe werden zur Zeit Untersuchungen über den Einfluss eines starken Magnetfeldes auf Amplitude und Anstiegsgeschwindigkeit der Kontraktion des Skelettmuskels durchgeführt. Das Magnetfeld für diese Experimente wird in einer supraleitenden Spule innerhalb eines Kryostaten erzeugt. Das Spulenninnere, in dem die Messungen erfolgen, kann von aussen nur über ein Sondenrohr erreicht werden.

Wegen des starken Feldes der Spule (ca. 5 Tesla) und der räumlichen Bedingungen (das Sondenrohr ist 1.5 m lang bei einem Durchmesser von 45 mm) ist die Registrierung der Kontraktion mit den üblichen mechano-elektrischen Messwandlern nicht möglich. Geeignet ist hier nur der klassische Torsionsmyograph mit Lichtzeiger, der jedoch mit der üblichen Aufzeichnung auf Filmmaterial keine rationelle Messwertverarbeitung erlaubt. Wir haben

daher einen Empfänger konstruiert, der die durch den Muskelzug erzeugten Auslenkungen des Lichtzeigers direkt in ein elektrisches Analogsignal wandelt.

Das Prinzip unserer Methode wird anhand der Figur diskutiert: Ein Laserstrahl wird über den Spiegel S in den Empfänger reflektiert. In ihm durchläuft der Strahl eine Absorptionsplatte (Graukeil), deren Schwärzung sich linear mit dem Weg x (s. Figur) ändert. Durch das Objektiv des Empfängers wird auf der Photodiode das Bild von S erzeugt. In seiner Ruhestellung ($\beta = 0$, $x = 0$) wird die Ausgangsspannung U'_a der Brückenschaltung für die Dioden (s. Figur b) auf Null kompensiert. Durch Zug des Muskels wird der reflektierte Strahl um den Winkel β aus der Ruhelage ausgelenkt. Dadurch entsteht für kleine Winkel β die Brückenausgangsspannung $U'_a = f(k \times g \times \tan \beta) = f(k \times x)$. k ist eine Apparatkonstante mit