

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

On the Catalase-Like Activity of $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetra (*p*-sulfonatophenyl) porphinato-Cobalt (III)*¹

Summary

The disproportionation of H_2O_2 , catalyzed by the Co^{III} complex of tetraphenylporphine-tetra-*p*-sulfonate (TPPS), was investigated in the pH range 5 to 10 by measuring the initial rate, v_0 , of the increasing concentration of O_2 (25°, $I = 0.1$). In the pH range 5 to 7 v_0 is proportional to $[\text{H}^+]^{-1}$, in the pH range 7.5 to 9 v_0 is independent of the pH, and in the whole pH range v_0

is proportional to $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPPS}]$. At pH 5.2 v_0 is proportional to $[\text{H}_2\text{O}_2]^2$ and at pH 8.2 to $[\text{H}_2\text{O}_2]$. This is evidence that in the higher pH range the catalyst is present as a peroxo complex, $\text{Co}^{\text{III}}\text{TPPS}(\text{OOH}^-)$. A reaction scheme that is in accord with these results is suggested.

* Received August 23, 1973.

¹ Preliminary communication. Part XXVIII of "Metal Ions and Hydrogen Peroxide". Part XXVII: P. WALDMEIER and H. SIGEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 1741.

² P. WALDMEIER and H. SIGEL, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2174.

That certain Co^{III} complexes are catalysts for the decomposition of H_2O_2 [eq. (1)] was already shown with Co^{III} -hematoporphyrin IX².



To learn more about the qualities of such catalysts, we studied now the catalase-like activity of the Co^{III} complex of $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetraphenylporphine-tetra-*p*-sulfonate (TPPS)³ by measuring with an oxygen-sensitive electrode the initial rate, v_0 , of the O_2 formation ($v_0 = d[\text{O}_2]/dt$; $\text{mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$)².

First, the dependence of v_0 on pH was investigated at a constant initial concentration of H_2O_2 and a constant concentration of Co^{III} TPPS. In Figure 1 the results are shown for two series of measurements; one was carried out using phosphate as buffer and the other using borate, instead. It can be seen that at $\text{pH} < 7$ both series show about the same catalase-like activity, while at $\text{pH} > 7$ the system containing phosphate as buffer is somewhat more active. As some experiments, carried out without buffer, revealed that phosphate had no influence on the catalase-like activity of Co^{III} TPPS (in all systems was $[\text{Na}^+] = 0.1 \text{ M}$) one has to conclude that at $\text{pH} > 7$ borate inhibits the reaction. This quality of borate is already known^{6, 7} and may be explained by its coordinating qualities, *i.e.* it competes with H_2O_2 for the fifth and (or) sixth coordination position in Co^{III} TPPS and thus leads to an inhibition of the reaction. Now, it is also understandable why at $\text{pH} < 7$ the borate buffer has no significant influence on the reaction rate: In this pH range boric acid dominates strongly, *i.e.* the anion, which is able to coordinate, is absent. In an analog way the decrease in activity at $\text{pH} \gtrsim 9$ may be explained, here the inhibition occurs probably by the coordination of OH^- , *i.e.* Co^{III} TPPS hydrolyzes.

From the results described in the preceding paragraph follows that for the present study the phosphate buffer is ideal because in this system the activity of the catalyst is not influenced. Hence, all other experiments were

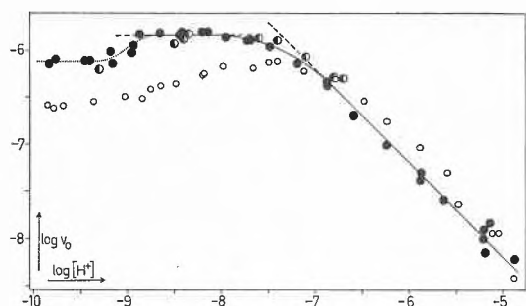


Figure 1. Catalase-like activity of Co^{III} TPPS (10^{-4} M). Dependence on pH at an initial concentration of $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ M}$, determined as the initial rate, v_0 ($\text{mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$), of the O_2 evolution. Buffers: [phosphate] = 0.05 M (●), [borate] = 0.1 M (○); in the experiments without buffer (○) the pH was adjusted by dotting with NaOH. In all cases $[\text{Na}^+]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$ (substituted by NaClO_4); 25°C

carried out by stabilizing the pH with the aid of phosphate.

From the plot of $\log v_0$ versus $\log [\text{H}^+]$ as shown in Figure 1 follows (*cf.*^{2, 8}) that at $\text{pH} < 7$ the initial rate, v_0 , of the disproportionation of H_2O_2 is proportional to $1/[\text{H}^+]$ and in the pH range 7.5 to 9 it is independent of the pH. The dependence of v_0 on the initial concentration of H_2O_2 was studied in several series at constant concentrations of Co^{III} TPPS. At $\text{pH} 5.2$, *i.e.* in the pH region where v_0 is dependent on pH the slope of the curve obtained by plotting $\log v_0$ versus $\log [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}} (\tau=0)$ proceeds from 2 over 1 to 0 as can be seen in Figure 2. Experiments at $\text{pH} 8.2$, *i.e.* in the pH region where v_0 is independent of pH, reveal that the slope of a corresponding curve changes from 1 to 0 (*cf.*⁹). Hence, one can conclude that at $\text{pH} 5.2$ v_0 is proportional to $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}^2$ and at $\text{pH} 8.2$ to $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}$. As in the whole pH range holds, $v_0 \sim [\text{Co}^{\text{III}} \text{TPPS}]$, the combination of the described proportionalities¹⁰ with the observed pH dependence (Fig. 1) suggests that at $\text{pH} > 7.5$ the catalyst exists as the peroxo complex, $\text{Co}^{\text{III}} \text{TPPS}(\text{OOH}^-)$, while in the lower pH region this complex is in equilibrium with $\text{Co}^{\text{III}} \text{TPPS}$.

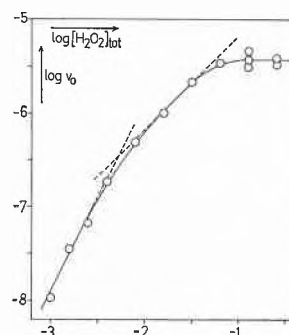
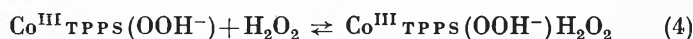
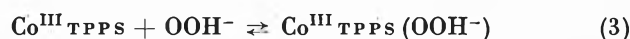
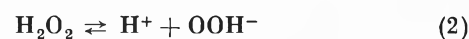


Figure 2. Catalase-like activity of Co^{III} TPPS (10^{-4} M). Dependence on the initial concentration of H_2O_2 at $\text{pH} 5.20$ ([phosphate] = 0.05 M), determined as the initial rate, v_0 ($\text{mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$) of the O_2 evolution; $[\text{Na}^+]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$; 25°C

Taking into account the mentioned proportionalities the following reaction scheme for the disproportionation of H_2O_2 by Co^{III} TPPS may be written¹¹:



If equilibrium 3 is completely on its right side, v_0 becomes independent of the pH and is only linearly proportional to the concentration of H_2O_2 ; in other words, this describes the situation as observed in the pH range 7.5 to 9. The rate-determining step of the catalysis is

reaction 5, and the whole mechanism corresponds to the one outlined for Co^{III}-hematoporphyrin IX². In fact, if one uses the steady-state approximation as described for the latter catalyst² one may determine the reaction parameters. And indeed, with their aid the dependence of log v_0 on pH was calculated; these results are in excellent agreement with the experimentally obtained curve (the latter is shown in Figure 1). As the two peroxy species, HOO⁻ and H₂O₂, can only be coordinated to Co^{III}TPPS in a *trans* arrangement, it must be surmised that in Co^{III}TPPS(OOH⁻)H₂O₂ the electron transfer occurs through the central metal ion.

The support of this work by the Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung is gratefully acknowledged.

HEINZ RUESCH and HELMUT SIGEL¹²

Institut für Anorganische Chemie,
Universität Basel, Spitalstrasse 51
CH-4056 Basel (Schweiz)

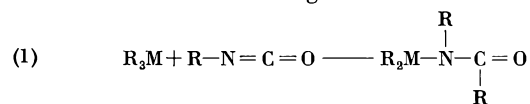
- ³ TPPS was synthesized according to the method described by FLEISCHER *et al.*⁴ and purified by anion-exchange column chromatography. Co^{III}TPPS was prepared similarly as described by ADLER *et al.*⁵
- ⁴ E. B. FLEISCHER, J. M. PALMER, T. S. SRIVASTAVA and A. CHATTERJEE, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 3162.
- ⁵ A. ADLER, F. LONGO, F. KAMPAS, and J. KIM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- ⁶ I. R. WILSON, *Austral. J. Chem.* 13 (1960) 582.
- ⁷ However, it must be noted here that there are also cases known where borate has no influence^{2,8} or even accelerates the catalase-like activity of metal ion complexes (probably by the formation of perborates). H. SIGEL, K. WYSS, P. WALDMEIER and R. GRIESER, publication in preparation.
- ⁸ P. WALDMEIER and H. SIGEL, *Inorg. Chim. Acta* 5 (1971) 659.
- ⁹ If the experimental conditions are [Co^{III}TPPS] > [H₂O₂]_{tot}(*t*=0) a slope of 2 can also be observed at pH 8.2.
- ¹⁰ That the initial rate, v_0 , of the decomposition of H₂O₂ in the presence of Co^{III}TPPS is proportional to [Co^{III}TPPS] and at pH 9 to [H₂O₂]_{tot} was also observed by E. B. FLEISCHER *et al.* (private communication of Professor FLEISCHER).
- ¹¹ Obviously, on the basis of data obtained by studies of the kinetics it is not possible to distinguish between the coordination of H₂O₂ to Co^{III}TPPS and subsequent deprotonation or the coordination of OOH⁻ as described by equilibria 2 and 3.
- ¹² Correspondence should be addressed to H. S.

Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen von Dialkylgallium- bzw. Dialkyllindiumderivaten des N-Methylacetamids*¹

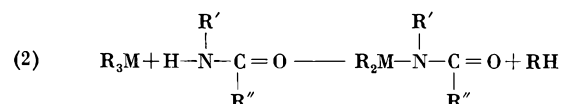
Summary

The preparation and the properties of dialkylgallium and dialkyllindium derivatives of N-methyl acetamid are described. The IR-, Raman- and ¹H-NMR-spectra of these compounds are assigned to structures with ONC-bridged eight-membered rings.

Aliphatische und aromatische Isocyanate reagieren mit Trialkylen von Elementen der III. Hauptgruppe bei der Umsetzung im Verhältnis 1/1 unter Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung:

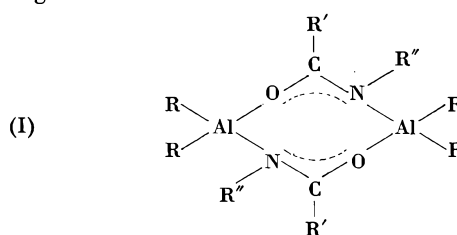


Das Endprodukt derartiger «Einschiebungsreaktionen» kann auch durch Umsetzung der Trialkyle mit N-substituierten Carbonsäureamiden erhalten werden:



Beide Reaktionen sind prinzipiell bei den Trialkylen des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums denkbar, doch sind bisher fast ausschließlich nur Umsetzungen mit Al-Alkylen (bzw. deren Derivaten) bekannt^{2,3}. Hier lassen Molekulargewichtsbestimmungen, ¹H-NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen den Schluß zu,

daß dimere Achtringmoleküle hoher Symmetrie vorliegen⁴:



Die Kristallstrukturanalyse an einem Vertreter dieser Verbindungsklasse, [(CH₃)₂AlN(C₆H₅)C(=O)C₆H₅]₂, bestätigt diese Voraussagen. Das achthgliedrige Grundgerüst Al₂O₂C₂N₂ ist zentrosymmetrisch, aber nicht planar. Die beiden Substituenten der OCN-Brücke stehen in *cis*-Stellung zueinander⁵. In Lösung wird ein temperaturabhängiges *cis/trans*-Konformationsgleichgewicht beobachtet⁴.

Unsere Untersuchungen an analogen Verbindungen des Galliums und Indiums hatten zum Ziel, diese noch

* Eingegangen am 11. September 1973.

¹ H.-U. SCHWERING, Teil der Dissertation Universität Stuttgart, 1973.

² J. R. HORDER und M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.* 1968, 2004.

³ T. HIRABAYASHI, T. SAKAKIBARA und Y. ISHII, *J. Organometal. Chem.* 35 (1972) 19. T. HIRABAYASHI, H. IMAEDA, K. ITOH, S. SAKAI und Y. ISHII, *ebenda* 19 (1969) 299.

⁴ H. YASUDA, T. ARAKI und H. TANI, *J. Organometal. Chem.* 49 (1973) 103.

⁵ Y. KAI, N. YASUAKA, N. KASAI und M. KAKUDO, *J. Organometal. Chem.* 32 (1971) 165.

bestehende Lücke in der langen Reihe der metallorganischen Achtringverbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe⁶ zu schließen; außerdem sind die Derivate von Carbonsäureamiden wegen ihrer formalen Ähnlichkeit mit den bereits beschriebenen Dialkylmetallcarboxylaten^{1,7} (ein O-Atom der Carbonsäuregruppierung ist durch den N-R-Rest ersetzt) für uns von Interesse.

Die Darstellung der gesuchten Verbindungen wurde nach Reaktionsgleichung (2) vorgenommen. Um die geplanten spektroskopischen Untersuchungen nicht unnötig zu erschweren, setzten wir das leicht zugängliche und einfache Carbonsäureamid $\text{H-N}(\text{CH}_3)\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (N-Methylacetamid, im folgenden NMAA abgekürzt) als H-aciden Reaktanden der Metallalkyle ein. Als Lösungsmittel diente in der Regel sorgfältig gereinigtes Benzol. Stets wurde zum verdünnten Trialkyl tropfenweise und unter heftigem Rühren ebenfalls verdünntes NMAA zugegeben. Um mögliche Folgereaktionen zu vermeiden, arbeiteten wir mit einem 1- bis 2prozentigen Unterschub an NMAA. Die beiden Galliumalkyle reagieren bereits bei Raumtemperatur mit präparativ ausreichender Geschwindigkeit, die In-Alkyle erfordern Reaktionstemperaturen zwischen 40 und 80°C. Man erhält ein farbloses, im Vakuum destillierbares, zähes Öl (Et₂Ga-Produkt) bzw. farblose und im Vakuum sublimierbare Feststoffe. Alle Produkte sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Während sich die Derivate des Galliums gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln lösen und in Benzol das zweifache Formelgewicht aufweisen, erlaubt die geringe Löslichkeit der Indiumhomologen keine kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen. Einige der wichtigen physikalischen Daten dieser Dialkylmetallverbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Analysenergebnisse sind durchweg sehr zufriedenstellend; der relative Fehler liegt im Durchschnitt unter 1,5%.

Tabelle⁵1. Wichtige physikalische Daten

	Fp °C	Kp °C/mmHg	Sublimations- punkt °C/mmHg
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$	90	105/10 ⁻⁴	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$		110/10 ⁻⁴	
$[(\text{CH}_3)_2\text{InN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$?	144		130/10 ⁻⁴
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$?	115, Zersetzung		110/10 ⁻⁴

Mit Aluminiumtrimethyl (als Äthylätheraddukt) reagiert NMAA auch bei Temperaturen um 0°C sehr heftig. Man erhält ein zähviskoses, leicht gelblich gefärbtes Öl, das sich oberhalb 100°C unter Braunfärbung zersetzt und das aufgrund der geringen thermischen Beständigkeit nicht destilliert werden kann. Der Assoziationsgrad in Benzol ist konzentrationsabhängig und liegt bei 0,05-

bis 0,015-molaren Lösungen zwischen 4 und 6 (siehe dazu auch Lit.⁸).

Die ¹H-NMR-, IR- und Raman-Spektren sind, zumindest für die dimeren Verbindungen, mit Ringanordnungen nach (I) zu vereinbaren. Zur Diskussion der Schwingungsspektren müssen zunächst neben der (unwahrscheinlichen) planaren Form mehrere gewellte Ringmodelle in Betracht gezogen werden. Wie z. B. bei den vergleichbaren dimeren Derivaten von Sulfin⁹, Carbon^{1,7} oder Phosphorsäuren¹⁰ genügt es in erster Näherung auch hier, zur Festlegung der Ringsymmetrie die Valenzschwingungen der Brückengruppierungen zu betrachten. Bei den NMAA-Derivaten ist für die zentrosymmetrischen Strukturen der Symmetrie C_{2h} und S₂ strenges Alternativverhalten der Gleich- und Gegentaktbewegungen ($\nu_{\text{as,s}}\text{OCN}$) zu erwarten, während bei Vorliegen von Achtringanordnungen geringerer Symmetrie (C₂ und C₁) alle vier nach der Theorie möglichen OCN-Valenzen frequenzgleich im IR und Raman auftreten müssen.

In den IR-Spektren aller Verbindungen tritt zwischen 1570 und 1590 cm⁻¹ eine sehr intensive Absorption auf, die zweifellos nur einer asymmetrischen OCN-Valenzbewegung zugeordnet werden kann. Im selben Bereich findet man in den Raman-Spektren eine Linie schwacher bis mittlerer Intensität. Das für die zentrosymmetrischen Strukturen geforderte Alternativverhalten ist nicht eindeutig festzustellen, da sowohl die Ramanlinien wie auch die IR-Banden meist stark diffus sind. Dennoch sind Aussagen möglich, wobei den Polaritätsverhältnissen der fraglichen Raman-Linien besondere Bedeutung zukommt: sie sind im Falle der Ga-Produkte (Lösung bzw. Reinsubstanz) polarisiert, was nur bei Vorliegen gewellter Grundgerüste der Symmetrie S₂ zu erklären ist.

Im Bereich der symmetrischen OCN-Valenzen (1390 bis 1430 cm⁻¹) tritt selbst in den Spektren der Festkörper deutliches Alternativgebot in Erscheinung, was die Annahme zentrosymmetrischer Ringanordnungen erhärtet.

Die vollständige Zuordnung der Spektren, vor allem der Eigenbewegungen der verschiedenen Alkylgruppen, stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Bei der Vielzahl der zu erwartenden IR- und/oder Raman-aktiven Schwingungen ist sowohl mit Kopplungen als auch mit zufälligen Entartungen zu rechnen, was z. B. auch zu irreführenden Intensitätsverhältnissen führen kann. Da bereits die Zuordnung der Frequenzwerte der genannten Gruppierungen für die eingehend studierte Ausgangsverbindung NMAA umstritten ist¹¹, enthält Tabelle 2 nur die wichtigsten Frequenzdaten der untersuchten Dialkylmetallderivate nebst den Zuordnungsvorschlägen.

Von den beiden Galliumverbindungen konnten in CCl₄ als Lösungsmittel Protonenresonanzspektren aufgenommen werden. Die gefundenen Werte der chemischen Verschiebungen sind in der nachfolgenden Zusammenstellung enthalten:

	$\delta\text{CH}_3\text{-Ga}$	$\delta\text{CH}_2\text{-Ga}$	$\delta\text{CH}_3\text{-C}$	$\delta\text{CH}_3\text{-N}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$	+ 9 (2)	-	- 61 (0,6) - 60 (0,4)	- 84 (0,6) - 82 (0,4)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$	- 32 (2) (Triplett)	- 13 (1,33) (Quartett)	- 62 (0,6) - 61 (0,4)	- 85 (0,6) - 83 (0,4)

[Angaben in Hz bei einer Meßfrequenz von 60 MHz, die relativen Intensitäten sind in Klammern angegeben, Signale bei höherem Feld als TMS (extern) sind positiv bezeichnet]

Die Signale der Metall-Alkylprotonen liegen in den für R_2Ga -Gruppierungen spezifischen Lagen¹²; die Multiplizität dieser Peaks widerspricht der postulierten Struktur der Symmetrie S_2 nicht.

Die Aufspaltung der Resonanzsignale der C-CH₃- und N-CH₃-Gruppen ist nicht durch Kopplungseffekte zu erklären. Würden die Protonen dieser CH₃-Reste miteinander koppeln, so wären zwei Quartetts der Intensitätsverteilung 1:3:3:1 zu erwarten, doch sind Kopplungen über 5 Bindungen und ein N-Atom hinweg im Regelfall nicht zu beobachten. Eine plausible Deutung ist aber mit Hilfe der schwingungsspektroskopischen Befunde möglich: Es existieren zwei verschiedenartig gewellte Achtringanordnungen der Symmetrie S_2 , die sich u. a. in der Stellung der N- und C-Methylgruppen unterscheiden (Abb. 1).

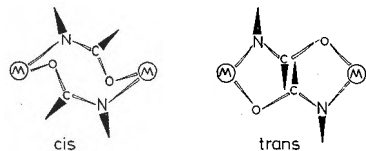


Abb. 1. *cis/trans*-Konformere der Symmetrie S_2

Die Schwingungsspektren dieser beiden Konformer werden keine markanten Unterschiede aufweisen. Liegen beide nebeneinander vor, so kann dies eventuell zur Verbreiterung wichtiger OCN-Schwingungen führen. Die

in den Protonenresonanzspektren gefundene Aufspaltung der N-CH₃- bzw. C-CH₃-Signale kann mit der Existenz der beiden Konformer zusammenhängen. Sie liegen bei Raumtemperatur etwa im Verhältnis 3:2 nebeneinander vor. Dieses Verhältnis ist sehr stark temperaturabhängig. (Weitere NMR-Messungen sind im Gange.) Die gefundenen Ergebnisse entsprechen denen beim phenylsubstituierten Al-Homologen⁴.

Wie zu Beginn erwähnt, sind die besprochenen Derivate des NMAA gut mit denen der Essigsäure zu vergleichen. So ist z. B. bei beiden Verbindungsklassen die starke Abnahme der Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln beim Übergang vom Al- zum In-Produkt bemerkenswert. Stets zeigen die Aluminiumverbindungen eine ausgeprägte Tendenz zur Oligomerisierung; zweifach assoziierte Produkte sind nicht zu erhalten. Soweit es sich um dimere Moleküle handelt (also

- J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.* 49 (1973) 257.
- J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 378 (1970) 245, H.-D. HAUSEN und H.-U. SCHWERING, *Z. anorg. allg. Chem.* 398 (1973) 119.
- J. R. JENNINGS, K. WADE und B. K. WYATT, *J. Chem. Soc.* 1968, 2535.
- J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.* 24 (1970) 63, V. GAISER, J. WEIDLEIN und F. LINDNER, *ebenda* 56 (1973) C 1.
- B. SCHAIBLE und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- T. MIYAZAWA, T. SHIMANOCHI und S. I. MIZUSHIMA, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 408; *ebenda* 29 (1958) 611. K. V. RAMIA und V. V. CHALAPATHI, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 60 (1964) 242. A. WARSHEL, M. LEVITT und S. LIFSON, *J. Mol. Spectrosc.* 33 (1970) 84.
- B. SCHAIBLE, J. WEIDLEIN und W. HAUBOLD, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

Tabelle 2. Wichtige IR- und Raman-Daten der Derivate des NMAA

$(\text{CH}_3)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ fest		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ flüssig		$(\text{CH}_3)_2\text{InN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ fest		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ fest		Zuordnungen	
IR Int.	RE Int.	IR Int.	RE Int.	IR Int.	RE Int.	IR Int.	RE Int.		
1580 sst, br	1585 m, br*	1575 sst, br	1585 m, br	p	1571 sst	1581 s-m	1570 sst	1574 s, br	$\nu_{\text{as}}\text{OCN}$ { Gleichtakt Gegentakt
-	1430 st	-	1425 sst	p	-	1417 st-m	-	1418 m	$\nu_{\text{s}}\text{OCN}$ Gleichtakt
1400 sst	-	1395 sst	-	-	1392 sst	-	1395 sst	-	$\nu_{\text{s}}\text{OCN}$ Gegentakt
1360 st	1368 s-m	1358 st	1364 s-m	dp	1352 st-m	1359 m, Sch	1352 st	1359 s	$\delta\text{CH}_3(-\text{C}, -\text{N})$
1204 st	1208 sst	1195 Sch	1205 sst	p	1159 m	1160 sst	1168 m	1174 sst	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ bzw. $\delta\text{-CH}_2\text{-M}$
1079 m	1078 s	1074 s	1082 ss	-	1029 s-m	1030 ss	1029 m	-	$\nu\text{N-CH}_3 +$
1041 s	-	1038 s	-	-	1012 m	-	-	-	ρCH_3
857 s-m	860 ss	852 s-m	862 s	p	840 m	844 m	840 st	845 s-m	$\nu\text{C-CH}_3$
579 st	584 s-m	555 m	555 s-m	dp	518 st	519 st-m	493 st	494 m	$\nu_{\text{as}}\text{MC}_2$
539 st-m	547 sst	518 s-m	519 sst	p	483 m	485 sst	463 m	465 sst	$\nu_{\text{s}}\text{MC}_2$
488 st-m	492 s	482 s-m	(519)	-	355 s-m, br	363 s-m	365 s-m	365 s-m	$\nu\text{M-O} +$
448 st-m	-	442 s-m	-	-	260 s-m	265 s-m	267 m	-	$\nu\text{M-N} +$
-	295 s, br	-	267 s-m	-	-	243 st-m	-	237 m	$\delta_{\text{s}}\text{MC}_2$

* Angaben in cm^{-1} , sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit und Sch = Schulter

vornehmlich die Ga-derivate), kann anhand der schwingungsspektroskopischen Daten das Vorliegen gewellter und hochsymmetrischer Achtringgerüste plausibel gemacht werden. Die Frequenzbereiche der charakteristischen Valenzschwingungen der Brückengruppen unterscheiden sich nur um wenige Wellenzahlen: $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ 1520–1570 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$ 1450–1490 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}\text{OCN}$ 1570 bis 1590 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{OCN}$ 1390–1430 cm^{-1} .

Das unterschiedliche Verhalten der Verbindungen gegenüber Wasser beruht sicherlich auf der unterschiedlichen «Stabilität» des Acetat- bzw. NMAA-Anions: Während sich einige Dialkylmetallacetate in Wasser ohne Zersetzung lösen^{1,7}, werden die Derivate des NMAA schon durch Spuren von Wasser unter Bildung des freien N-Methylacetamids zerstört. Auch gegenüber Pyridin ist ein unterschiedliches Verhalten festzustellen: Bei den Acetaten vermag Pyridin die zweifach assoziierten Moleküle zu spalten und mit der monomeren Einheit Addukte zu bilden. Diese Addukte sind zwar nicht zu isolieren, doch sind sie in Pyridin als Lösungsmittel spektroskopisch zweifelsfrei nachzuweisen^{1,7}. Bei den Derivaten des NMAA tritt keine Ringsprengung auf.

Offensichtlich ist die nukleophile Kraft des Pyridinstickstoffs nicht so groß wie diejenige des bereits im 8-Ring vorhandenen N-Atoms.

Ob auch bei den Derivaten der Essigsäure in Lösung ein Gemisch zweier Konformer vorliegt, läßt sich NMR-spektroskopisch nicht zeigen, da für die isoliert stehende Methylgruppe der Carbonsäurebrücke die chemische Umgebung bei beiden Ringanordnungen der Symmetrie C_{2h} identisch ist.

Für die IR-Aufnahmen stand ein Beckman-Gerät, IR 12, sowie eines der Firma Perkin-Elmer, Typ 457, zur Verfügung. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-Gerät, PH 0, aufgenommen.

Wir danken dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie für die großzügigen Unterstützungen.

H.-U. SCHWERING und J. WEIDLEIN*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D-7 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55

* Anfragen sind an den zweitgenannten Autor (J. W.) zu richten.

Die 3-Kammer-Dünnschichtchromatographie – eine neue Technik der Dünnschichtchromatographie*

Summary

A new technique of thin-layer chromatography (TLC) named 3-Chamber-TLC is described. A specially constructed apparatus allows increasing the separation efficiency by increasing the number of theoretical plates per unit of time. Separations can be achieved in up to a tenth of time required in normal TLC. Therefore the new technique is an ideal method for quick separations as well as for handling difficult separation-systems requiring a great number of theoretical plates.

Einleitung

Heute steht für die analytische Trennung von Substanzen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) eine Vielzahl von Methoden zur Auswahl. Die Zusammensetzung des Fließmittels, das Adsorptionsmittel und die Entwicklungstechnik können fast allen Trennproblemen angepaßt werden. Das Ziel, innerhalb einer vertretbaren Zeitspanne eine zufriedenstellende Auftrennung der interessierenden Komponenten zu erreichen, bestimmt die Wahl der Trennbedingungen. Trotz der Vielfalt der zur Verfügung stehenden Systeme konnten sie alle bisher für eine gegebene Laufmittel-Adsorbens-Kombination eine bestimmte maximale Trennleistung pro Zeiteinheit nicht überschreiten. Da sich die Laufgeschwindigkeit des Fließmittels mit zunehmendem Abstand Fließmittelauftragung-Fließmittelfront ständig

verringert, ist eine Verwendung von DC-Platten mit Laufstrecken von mehr als 20 cm zwecks Erreichung einer besseren Trennung wenig sinnvoll. Alle bisher verwendeten DC-Techniken sind aus diesem Grund in ihrer Anwendbarkeit beschränkt.

Prinzip

Die Laufgeschwindigkeit des Fließmittels ist in der Dünnschichtchromatographie durch die Gleichung

$$v = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{z}}, \quad (1)$$

und die entsprechende Laufzeit des Chromatogramms durch

$$t = \frac{K}{z^2} \quad (2)$$

gegeben, wobei

z : Abstand Fließmittelauftragung-Fließmittelfront,
 K : Konstante, abhängig von der Art der Schicht und dem Fließmittel,
 t : Fließzeit (Laufzeit des Chromatogramms),
 v : Fließgeschwindigkeit des Fließmittels.

Auch die Trennleistung eines DC-Systems läßt sich ableiten durch

$$L = \frac{N}{t} \quad (3)$$

* Eingegangen am 12. September 1973

mit

L : Trennleistung des Systems in Anzahl theoretischer Böden pro Zeiteinheit,

N : Anzahl theoretischer Böden.

Für eine Substanz mit einem R_f -Wert von 0,33 bedeutet dies bei einer Laufstrecke des Fließmittels von 15 cm, einer Laufzeit von einer Stunde und einer Gesamtzahl von 1500 theoretischen Böden (in diesem Fall ist $N = 500$, da die Substanz nur 1/3 der Gesamtlauflänge wandert) eine Trennleistung von ungefähr 8 theoretischen Böden pro Minute.

Eine höhere Fließgeschwindigkeit v und damit eine Erhöhung der Trennleistung L kann ohne Modifikation des Adsorbens nur erreicht werden, indem der Abstand Fließmittelfuhr–Fließmittelfront, also z , möglichst klein gehalten wird. In Anlehnung an die Trommel-DC von SAUNDERS und SNYDER¹ ist die Technik der 3-Kammer-DC entstanden.

Bei einer Konstruktion nach dem Prinzip der Durchlaufkammer von BRENNER und NIEDERWIESER² wird das Fließmittel auf einer Linie aufgegeben und an der Front fortlaufend verdampft. Da in einem solchen Fall jedoch nur Laufstrecken vom Startpunkt der Substanz bis zur Fließmittelfront möglich sind, können nun längere Laufstrecken erhalten werden, indem eine flexible Kunststoffolie als Dünnschichtträger eingesetzt und im gleichen Tempo, wie die Substanzen wandern, vorwärts geschoben wird (Abb. 1).

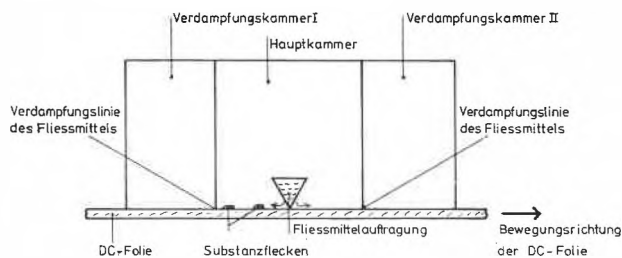


Abb. 1. Prinzip der 3-Kammer-DC

Bei der 3-Kammer-DC kann nun die Strecke z (Abstand Fließmittelauftragung–Fließmittelfront) möglichst klein und konstant gehalten werden. Dadurch können Trennprobleme, wie untenstehendes Beispiel zeigt, in bis zu einem Zehntel der bei normaler DC verwendeten Zeit gelöst werden. Durch Veränderung von z können folgende verschiedene Trennleistungen erreicht werden:

$z = 4$ cm: $L = 20$ theoretische Böden/min

$z = 3$ cm: $L = 30$ theoretische Böden/min

$z = 2$ cm: $L = 60$ theoretische Böden/min

$z = 1$ cm: $L = 100$ theoretische Böden/min

verglichen mit einer mittleren Trennleistung L von 8 theoretischen Böden/min bei der gewöhnlichen DC unter

Annahme von identischen Bedingungen (Fließmittel, Schicht). Kleinere Absände als $z = 1$ cm sind nicht realisierbar, da die aufzutrennenden Substanzen zwischen dem Fließmittelauftragungssystem und der Verdampfungsfrent auch noch Platz beanspruchen.

Konstruktion und Arbeitsweise

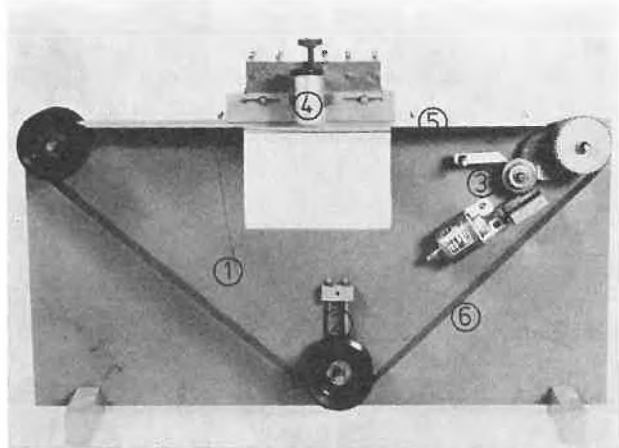


Abb. 2. Gesamtansicht der 3-Kammer-DC-Apparatur. 1 Grundgerüst, 2 Spannrolle für Dünnschichtträger, 3 Bewegungsmechanismus für Dünnschichtträger: Hubmagnet mit Sperrgreifer und Unterzungung, 4 Trennkammer, 5 Auflagefläche für Dünnschichtträger, 6 Dünnschichtträger

In Abb. 2 wird eine Gesamtansicht der 3-Kammer-DC-Apparatur wiedergegeben. Die Hauptbestandteile sind die Bewegungsrichtung für den Dünnschichtträger und die aufgesetzte Trennkammer.

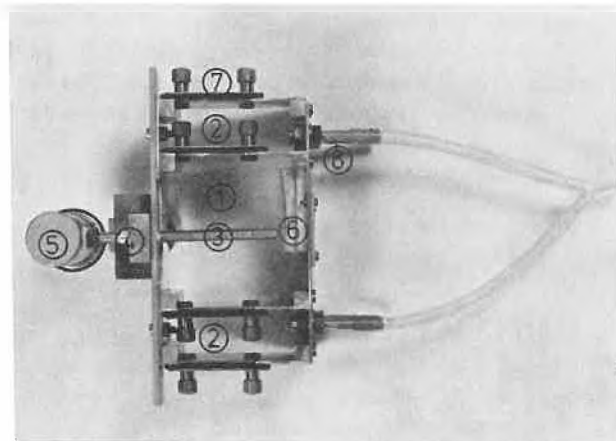


Abb. 3. Trennkammer. 1 Hauptkammer, 2 Verdampfungskammern, 3 Fließmittelauftragungsrohr, 4 Positionierungsmechanismus für die Fließmittelauftragung, 5 Fließmittelvorratsgefäß, 6 Filz zur Kammerfüllung, 7 Dichtungen (verstellbar) für die Dünnschichtträgerdurchführung, 8 Absaugung des verdampften Fließmittels

¹ D. L. SAUNDERS und L. R. SNYDER, *J. Chromatogr. Sci.* 8 (1970) 766.

² M. BRENNER und A. NIEDERWIESER, *Experientia* 17 (1961) 237.

Die Trennkammer (Abb. 3) ist in drei Unterkammern aufgeteilt:

- a) der Hauptkammer, in der das Fließmittel aufgetragen und die Substanzprobe aufgetrennt wird,
- b) den beiden Verdampfungskammern, an jeder Seite der Hauptkammer eine, in denen das Fließmittel fortlaufend verdunstet wird. Bei leichtflüchtigen Fließmitteln genügt eine Absaugung der Dämpfe mittels einer Wasserstrahlpumpe.

Durch die Dreiteilung der Trennkammer ist es möglich, verschiedene Komponenten nacheinander aufzutrennen. Dazu wird die Probe vor der Trennkammer aufgetragen und die Trägerfolie mit dem Vorschubsmechanismus so vorwärtsbewegt, daß die Probe in die Trennkammer gelangt und so die Auftrennung der Komponenten durch das wandernde Lösungsmittel beginnt. Die Vorschubgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß die ausgewählte Probekomponente immer relativ zum Fließmittelauftragungssystem (Rohr mit Löchern, durch welche das Fließmittel auf die Schicht hindurchtritt) am gleichen Ort bleibt. Nach der erwünschten Auftrennung wird die Vorschubgeschwindigkeit erhöht und die erste Probenkomponente möglichst schnell unter der Auftragungsvorrichtung hindurchgezogen. Die erste Komponente wandert nun in der umgekehrten Richtung, d. h. in der Bewegungsrichtung der Trägerfolie, und trocknet nach dem Erreichen der zweiten Verdampfungskammer auf der Dünnschicht auf. Darauf kann das nächste Komponentenpaar analog aufgetrennt werden. Die Kammer ist gegen oben mit einer Glasplatte abgedeckt, damit die Substanzen ständig beobachtet und die Trägerfoliengeschwindigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Komponenten angepaßt werden kann. Durch Verschiebung des Auftragungssystems lassen sich z -Werte von 1 bis 8 cm einstellen. Ein Filz in der Hauptkammer, der jeweils mit dem Fließmittel getränkt wird, sorgt für eine ausreichende Kammersättigung. Auch die horizontale Lage der Dünnschicht bewirkt eine vollständige Sättigung der Dampfphase unmittelbar über der Schicht.

Trennversuche

Zur Zeit der Konstruktion der Apparatur standen leider noch keine Dünnschichten auf Kunststoffolien in der erforderlichen Länge zur Verfügung. Daher wurde die hier beschriebene 3-Kammer-DC-Apparatur für die Verwendung von kommerziellem 35-mm-Film als Dünnschichtträger konstruiert.

Zur Beschichtung wurde ein Celluloseacetatmaterial ohne photographische Gelatineschicht (Eastman Green Leader No. 6) auf einer Filmlackiermaschine mit Schichten von 0,1, 0,25, 0,5 und 1,0 mm Kieselgel G (Merck) versehen. Die Trennungen auf dem so beschichteten Material verliefen sehr zufriedenstellend:

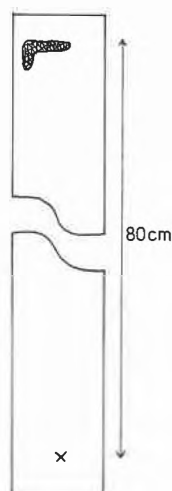


Abb. 4. Laufversuch von Sudanrot III über 80 cm, $z = 4$ cm, $t = 120$ min. Kieselgel G/Benzol

Wie in Abb. 4 ersichtlich, kann die Wanderung von Sudanrot III über eine Strecke von 80 cm und eine Zeit von 120 min ohne weiteres verfolgt werden. Es tritt dabei keine wesentliche Deformation des Substanzflecks auf. Eine bessere Begrenzung kann jedoch erreicht werden, indem die Schicht in einzelne Bahnen unterteilt wird, wobei vor allem Randphänomene weitgehend ausgeschaltet werden.

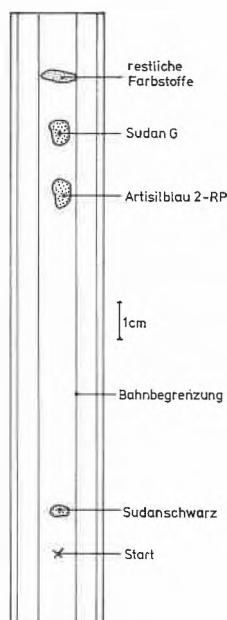


Abb. 5. Trennung ausgewählter Farbstoffe. $z = 4$ cm, $t = 30$ min. Sudanschwarz: $R_f = 0,13$, Artisilblau 2RP: $R_f = 0,27$, Sudan G: $R_f = 0,33$, übrige Farbstoffe: $R_f \geq 0,34$

Abb. 5 zeigt die Trennung mit Bahnbegrenzung ausgewählter Komponenten einer 1:1-Mischung der Testfarbstoffe I und II der Firma Camag innerhalb von 30 min, wobei zwei der Komponenten auf einer gewöhnlichen 20-cm-Platte mit dem Fließmittel Benzol nicht getrennt werden können.

Schlußbemerkung

Die durchgeführten Versuche zeigen, daß mit der 3-Kammer-DC Substanzen auf einfachem Wege rasch getrennt werden können. Die Methode eignet sich aber vor allem für komplizierte Trennprobleme von Substanzen mit ähnlichen R_f -Werten, bei denen konventionelle DC-Methoden versagen. Am Ausbau der 3-Kammer-DC-Technik wird an unserem Institut weitergearbeitet, wobei vorgesehen ist, den Trennprozeß durch Steuerung

der Trägerfoliengeschwindigkeit zu automatisieren und außerdem 20 cm breite Kunststoffolien zu verwenden, die unterdessen im Handel bis zu einer Länge von 5 m erhältlich sind.

H. ARM * und Y. CRAMER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

* Adresse: Institut für Organische Chemie, Erlachstraße 9a,
3000 Bern 9