

## SUMMARY

A routine instrument for the combination of a single focusing mass spectrometer with high efficiency tubular as well as packed GC columns using a molecule separator is described. The application of the unit in the analysis of cigarette smoke is given.

Organisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich  
F. J. BURRUS & CIE., Boncourt, und  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. C. HOLMES & F. A. MORELL, *Appl. Spectroscopy* **11**, 86 (1957).  
 [2] R. RYHAGE, *Analyt. Chemistry* **36**, 759 (1964).  
 [3] J. A. DORSEY, R. H. HUNT & M. J. O'NEAL, *Analyt. Chemistry* **35**, 511 (1963).  
 [4] J. T. WATSON & K. BIEMANN, *Analyt. Chemistry* **36**, 1135 (1964).  
 [5] D. HENNEBERG, *Analyt. Chemistry* **38**, 495 (1966).  
 [6] J. VÖLLMIN, P. KRIEMLER, I. OMURA, J. SEIBL & W. SIMON, *Microchem. J.* **11**, 73 (1966).  
 [7] J. T. WATSON & K. BIEMANN, *Analyt. Chemistry* **37**, 844 (1965).  
 [8] J. T. WATSON & K. BIEMANN, *Inst. Petrol/ASTM Mass Spectrometry Symp.*, Paris 1964.  
 [9] K. BIEMANN & J. T. WATSON, *Monatsh. Chem.* **96**, 305 (1965).  
 [10] R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Band II. Bibliographisches Institut, Mannheim 1961; L. S. ETTRE, *Open Tubular Columns in Gas Chromatography*, Plenum Press, Oxford 1964.  
 [11] K. GROB, *Helv.* **48**, 1362 (1965).  
 [12] *Index of Mass Spectral Data*, American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication Nr. 356, Philadelphia 3, Pa., 1963.  
 [13] F. W. McLAFFERTY, *Analyt. Chemistry* **29**, 1782 (1957).  
 [14] *Uncertified Mass Spectral Data*, Spectrum No. 706, Ed. R. S. GOHLKE, Eastern Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Framingham, Mass.  
 [15] K. GROB, *J. Gas Chromatogr.* **3**, 52 (1965); *idem*, *Beiträge zur Tabakforschung* **3**, 243 (1965).

## 211. Über Struktur und Aktivität der den $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall katalysierenden $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe

### V<sup>1</sup>). Vergleich der katalytischen Aktivität der $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe isomerer $\beta$ -Hydroxythiophen-Derivate

Metallionen und  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 9. Mitteilung<sup>2)</sup>

von S. Petri<sup>3)</sup>, H. Sigel und H. Erlenmeyer

(18. VI. 66)

Für die  $\text{Cu}^{2+}$ -Chelate von 2-Acetyl-3-hydroxy-thiophen (I) und 3-Acetyl-4-hydroxy-thiophen (II) wurde in einer vorhergehenden Arbeit [3] eine unterschiedliche Stabilität gefunden und auf die verschiedene  $\pi$ -Bindungsordnung der in den Chelat-

<sup>1)</sup> IV = [1].

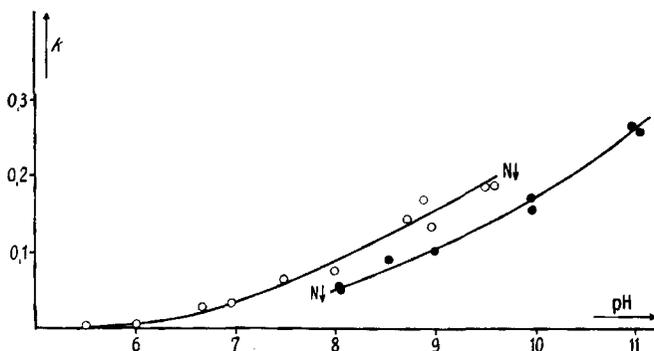
<sup>2)</sup> 8. Mitteilung: [2].

<sup>3)</sup> Adresse: Akademia Medyczna, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Łódź (Polen), Kilińskiego 24.

ring eingehenden C=C-Bindung der beiden Liganden zurückgeführt. Das «elektronenreichere» Cu<sup>2+</sup>-Chelat von I ist auch das stabilere (vgl. auch [4]). Die Vermutung, dass zwischen der « $\pi$ -Bindungsordnung» und der katalytischen Aktivität ein Zusammenhang besteht, veranlasste uns, die katalytischen Eigenschaften dieser Komplexe beim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall zu untersuchen.



Als Mass für die katalytische Aktivität wurde wiederum die Anfangsgeschwindigkeitskonstante  $k$  des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls pseudoerster Ordnung für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom pH in 10-proz. wässrigem Dioxan gemessen [5] [6]<sup>4)</sup>. Da sich die beiden Cu<sup>2+</sup>-Chelate in ihrer Stabilität unterscheiden, für einen Vergleich der katalytischen Aktivität aber ein gleiches Ausmass der Bildung der Cu<sup>2+</sup>-1:1-Komplexe Voraussetzung ist, wurde die Ligandkonzentration im Fall von 3-Acetyl-4-hydroxy-thiophen (II) entsprechend erhöht<sup>5)</sup>. Ergebnisse der Messungen s. Figur<sup>6)</sup>. Das «elektronenreichere» Cu<sup>2+</sup>-Chelat von 2-Acetyl-3-hydroxy-thiophen (I) ist auch – wie erwartet – das katalytisch aktivere.



Katalytische Aktivität<sup>4)</sup>, bestimmt als Anfangsgeschwindigkeitskonstante  $k$  [5] [6] des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls, gemessen als Reaktion pseudo-erster Ordnung in bezug auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $8 \cdot 10^{-3}$  M) in Abhängigkeit vom pH für die Cu<sup>2+</sup>-Chelate<sup>5)</sup> von 2-Acetyl-3-hydroxy-thiophen (I) (○) und 3-Acetyl-4-hydroxy-thiophen (II) (●) in 10-proz. wässrigem Dioxan bei gleichem Ausbildungsgrad in bezug auf CuL<sup>5)</sup>

Dieses Ergebnis ist in zweifacher Hinsicht interessant: Erstens stimmt es mit der Beobachtung überein, dass bei der gleichen homogen-katalytischen Reaktion ebenfalls die «elektronenreicheren» N-Chelate katalytisch aktiver sind als die «elektronenärmeren» O-Chelate [5] [6]. Des weiteren deckt es sich mit den Untersuchungen

<sup>4)</sup> Die Messungen wurden wie in [6] beschrieben durchgeführt.

<sup>5)</sup> a) [I] = [Cu<sup>2+</sup>] =  $4 \cdot 10^{-4}$  M; b) Ligandkonzentration von II, mit Hilfe der Aciditäts- und Stabilitäts-Konstanten für das Gebiet pH = 8–11 unter der Annahme  $K_1 > K_2$  berechnet:  $6,64 \cdot 10^{-4}$  bis  $5,36 \cdot 10^{-4}$  M; [Cu<sup>2+</sup>] =  $4 \cdot 10^{-4}$  M.

<sup>6)</sup> Die Ausbildung ternärer Peroxokomplexe zeigt sich auch hier durch das Auftreten einer gelbbraunen Farbe an; auf die Messung genauer «Extinktionskurven» [5] [6] wurde verzichtet, da die Komplexe bei 360 nm bereits eine sehr grosse Eigenabsorption aufweisen.

von SCHWAB *et al.* [7], die fanden, dass die heterogene Katalyse des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls «vorwiegend von elektronenreichen Katalysatoren beschleunigt» wird, da der die Reaktion aktivierende Schritt «mit einem Übergang von Elektronenladung vom Katalysator zum Substrat verbunden» ist.

S. PETRI dankt Herrn Prof. Dr. TADEUSZ LIPIEC sowie dem Ministerium für Gesundheitswesen der Polnischen Volksrepublik für die Ermöglichung eines Auslandsaufenthalts, und der Firma SANDOZ AG., Basel, für die Gewährung eines Stipendiums.

Herrn Dr. H. J. JAKOBSEN (Departement of Organic Chemistry, University of Aarhus, Dänemark) danken wir für die Überlassung der beiden Thiophenderivate.

#### SUMMARY

The catalytic properties in  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition of the  $\text{Cu}^{2+}$ -chelates of 2-Acetyl-3-hydroxy-thiophene (I) and 3-Acetyl-4-hydroxy-thiophene (II) have been investigated. Evidence is given that the catalytic activity of the chelates is a function of the respective bond orders of the  $\alpha$ ,  $\beta$  (I) and  $\beta$ ,  $\beta'$  (II) thiophene bonds of the chelate ring.

Institut für anorganische Chemie  
Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. SIGEL & H. ERLIENMEYER, *Helv.* **49**, 1266 (1966).
- [2] R. ZELL, H. SIGEL & H. ERLIENMEYER, *Helv.* **49**, 1275 (1966).
- [3] S. PETRI, H. SIGEL & H. ERLIENMEYER, *Helv.* **49**, 1612 (1966).
- [4] H. SIGEL & TH. KADEN, *Helv.* **49**, 1617 (1966).
- [5] H. BRINTZINGER & H. ERLIENMEYER, *Helv.* **48**, 826 (1965).
- [6] H. SIGEL & U. MÜLLER, *Helv.* **49**, 671 (1966).
- [7] J. EGGERT, L. HOCK & G.-M. SCHWAB, «Lehrbuch der physikalischen Chemie», S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1960, S. 790; G.-M. SCHWAB & G. GREGER, *Z. physikal. Chem.* **13**, 248 (1957).

## 212. Die Beeinflussung des photochemischen Verhaltens von Farbstoffmolekeln in Lösung durch Fremdstoffen. Lösungen von Chinizarin in aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart aromatischer Verbindungen

von B. G. Somers<sup>1)</sup>, R. F. Zürcher<sup>1)</sup> und H. Labhart<sup>2)</sup>

(18. VI. 66)

**1. Einleitung.** – Die Lichtechtheit der Farbstoffe ist nicht allein eine Eigenschaft ihrer Molekelstruktur, sondern hängt vielmehr stark von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Umgebung ab, in der sich die einzelnen Molekeln befinden. Schon die Natur der gefärbten Faser bestimmt weitgehend das photochemische Verhalten einer Färbung. Verschiedene Farbstoffe zeigen z. B. auf einigen Substraten gute, auf anderen aber unbrauchbare Lichtechtheiten. Ferner wurde beobachtet, dass die Anwesenheit von Textilhilfsprodukten wie z. B. optischen Aufhellern und

<sup>1)</sup> CIBA AG, Basel.

<sup>2)</sup> Universität Zürich.