

Als Papiersorte benutzten wir Whatman Nr. 4. In Tabelle 1 sind R_f -Werte und Farbreaktionen der untersuchten Pyridincarbonsäuren, in Tabelle 2 die entsprechenden Daten für die Pyridinaldehyde und deren Dimedate zusammengestellt.

Substanz	°C	R_f -Wert	Farbreaktion			
			a)	b)	c)	d)
α -Picolinsäure	136–37°	0,59	—	—	(+)	+
β -Picolinsäure –	228–29°	0,71	rotbraun	gelb	(+)	+
Nicotinsäure	317°	0,65	violett	—	(+)	+
γ -Picolinsäure –	207°	0,69	—	—	(+)	+
Isonicotinsäure	129°	0,52	—	—	—	+
2-Methyl-pyridin-5-carbonsäure	264–65°	0,50	—	—	+	+
6-Methyl-pyridin-2-carbonsäure	248–50°	0,60	—	—	+	+
2,3-Pyridin-dicarbonsäure – Chinolinsäure	237°	0,71	—	—	+	+
3,4-Pyridin-dicarbonsäure – Cinchomeronsäure ...	226°	0,49	—	—	+	+
2,4-Pyridin-dicarbonsäure						
2,5-Pyridin-dicarbonsäure						
2,6-Pyridin-dicarbonsäure						

Tabelle 1

Papierchromatographie der Pyridincarbonsäuren
Lösungsmittel: 75 Teile sek. Butanol, 15 Teile Ameisensäure, 10 Teile Wasser.

Farbreaktion: a) Dinitrofluorbenzol c) Bromphenolblau
b) Bromcyan d) Fluoreszein

stigen Lösungsmittelgemisches aus $HCOOH$ /sek. Butanoic/ H_2O sehr nahe beieinander, so daß eine exakte Trennung schwierig ist. Sie können aber zusammen mit der ihnen eigentümlichen Farbreaktion einen Hinweis auf die mögliche Anwesenheit von Aldehyden (neben Carbonsäuren) geben, welche beispielsweise bei Oxydationsreaktionen aus Alkylopyridinen entstanden sind. Zur näheren Charakterisierung bedarf es auch hier der Umwandlung in die entsprechenden Carbonsäuren.

Um die Methode zu prüfen, wurde versucht, ein technisches, aus β -Picolin, γ -Picolin und 2,6-Dimethylpyridin bestehendes Basengemisch analytisch zu kennzeichnen. Oxydation mit $KMnO_4$ und Aufarbeitung geschahen in der angegebenen Weise. Die Chromatogramme wurden zunächst mit Fluoreszein und dann am gleichen Papierstreifen mit Dinitro-fluorbenzol entwickelt. Dabei wurden nicht, wie erwartet, drei, sondern vier Flecken sichtbar, welche sich als Nicotinsäure, Isonicotinsäure, 2,6-Pyridin-dicarbonsäure sowie 6-Methylpyridin-2-carbonsäure identifizieren ließen. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ muß also mit dem Auftreten unvollständig oxydierter Alkylpyridine gerechnet werden. Wurde SeO_2 als Oxydationsmittel verwendet, dann entstanden nur die drei vorauszusehenden Flecken. Während der Ansatz mit $KMnO_4$ 1 g des Basengemisches erfordert, ließ sich die Oxydation mit SeO_2 bereits mit 100 mg dieses Gemisches erfolgreich durchführen.

Alle in Tabelle 1 angeführten Pyridincarbonsäuren wurden von uns im Hinblick auf ihre quantitative Bestimmbarkeit auf Papier mit der von Th. Wieland und E. Fischer¹⁾ angegebenen Retentionsanalysenmethode untersucht. Nur Chinolinsäure reagierte mit den Kupferionen der Kupferacetat-Lösung in Tetrahydrofuran und ließ sich in Mengen von 4 γ bis 800 γ durch Auswertung des Flächeninhaltes der Frontlücken recht genau bestimmen. Verwendet wurde hier das Papier „Schleicher und Schüll“ Nr. 2045 b.

Frl. Ursula Dörnbrack ist für ihre Mithilfe bei den Versuchen zu danken.

Der Chemischen Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen/Rhein verdanken wir die in unserer Untersuchung verwendeten Pyridinaldehyde. Eingeg. am 27. März 1953 [A 495]

¹⁾ Naturwiss. 35, 29 [1948].

Substanz	°C	R_f -Wert	Farbreaktion (Dimedat + $FeCl_3$)	
			Aldehyd	Dimedat
α -Pyridinaldehyd ...	181°/760 mm	0,68	0,86	rotbraun
β -Pyridinaldehyd ...	85–90°/13 mm	0,67	0,90	rotbraun
γ -Pyridinaldehyd ...	67,5°/7 mm	0,59	0,86	rostbraun
6-Methyl-pyridin-2-aldehyd	31°			
2,6-Pyridin-dialdehyd	77–78°/12 mm	0,64	0,90	violett
	124°	0,83	0,93	rotbraun

Tabelle 2

Papierchromatographie der Pyridinaldehyde und deren Dimedate
Lösungsmittel: 75 Teile sek. Butanol, 15 Teile Ameisensäure, 10 Teile Wasser.

Aus Tabelle 1 ersieht man, wie weit die R_f -Werte der untersuchten Pyridinmono- und dicarbonsäuren gemeinsam mit den zum Teil spezifischen Farbreaktionen eine Identifizierung ermöglichen. Die in Tabelle 2 angeführten R_f -Werte der Pyridin-monoaldehyde und deren Dimedate liegen bei Verwendung des für die Carbonsäuren so günstigen Lösungsmittelgemisches aus $HCOOH$ /sek. Butanoic/ H_2O sehr nahe beieinander, so daß eine exakte Trennung schwierig ist. Sie können aber zusammen mit der ihnen eigentümlichen Farbreaktion einen Hinweis auf die mögliche Anwesenheit von Aldehyden (neben Carbonsäuren) geben, welche beispielsweise bei Oxydationsreaktionen aus Alkylopyridinen entstanden sind. Zur näheren Charakterisierung bedarf es auch hier der Umwandlung in die entsprechenden Carbonsäuren.

stige Auswirkung der HF-Abgabe durch die Hydrogenfluoride, insbes. für die Bekämpfung holzzerstörender Insekten hingewiesen.

1. Quantitative Bestimmung der Aufnahme und Abgabe von Fluorwasserstoffgas durch Holz

a) Wägung: Obwohl die Methode nur indirekte Werte liefert, sei sie wegen ihrer Einfachheit genannt. Kontrollen durch direkte Fluor-Bestimmungen zeigten, daß die gravimetrisch ermittelten Werte größtenteils richtig sind.

Nachdem B. Schulze die Anwesenheit und Bedeutung einer Gasphase bei einigen wasserlöslichen Holzschutzmitteln erkannt¹⁾ und durch Einführung der Alkalihydrogenfluoride ohne jeden die Eigenschaften dieser Mittel ändernden Zusatz in die Holzschutztechnik nutzbar gemacht hatte²⁾, wurde durch G. Becker³⁾ wiederholt auf die günstige Auswirkung der HF-Abgabe durch die Hydrogenfluoride, insbes. für die Bekämpfung holzzerstörender Insekten hingewiesen.

¹⁾ B. Schulze, Sonderdruck Holzforschung 3, Heft 2, S. 4, 6d u. 11 [1949]; ebenda Heft 4, S. 3, B, c u. 16, sowie Bauplan. u. Bauforsch. 2, 57 [1948].
²⁾ DRP. Nr. 749381 vom 17. 1. 1940, D. P.-Anm. Sch 121011 IV d/38h v. 11. 2. 1940, Sch 124355 IVd/38h v. 5. 3. 1942, Sch 904 IVd/38h vom 23. 7. 1942.
³⁾ G. Becker, Schädlingsbekämpf. 43, 146 [1951]. G. Becker, G. Gasda u. G. Theden, Holzforsch. I, 108, 109 u. 110 [1947].

Es wurden 10 Holzproben (50×22×14 mm) vor und nach der Beladung auf einer Analysenwaage gewogen. Nach einstündiger Einwirkung von trockenem HF-Gas zeigten die Proben eine durchschnittliche Gewichtszunahme von 4 mg/g Holzgewicht. Diese Zunahme entspricht etwa 2 kg HF/m³ Holz. Die Methode eignet sich jedoch nicht zur Kontrolle der HF-Abgabe aus dem Holz, da dann der relativ viel größere Wasseraustausch die Gasabgabe überdeckt.

b) Titration mit Thoriumnitrat: Für die Bestimmung des Fluor-Gehaltes von Holz wurde von *K. Schuch*⁴⁾ folgendes Verfahren empfohlen:

- 1) Fixierung des Fluors als Calciumfluorid⁵⁾,
- 2) Veraschung und Destillation aus der Asche als Fluorkieseläure^{6, 7, 8)},
- 3) Titration mit Thoriumnitrat^{9, 10)}.

Diese Methode lieferte auch nach unseren bisherigen Erfahrungen befriedigende Werte. Das Fluor wird im Holz unmittelbar erfaßt. Die Anwendung auf einen Beladungsversuch mit HF-Gas ergab die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte.

Beladungs- dauer	im Holz vorhandene HF-Menge in g/m ³						
	sofort	nach 1 Tag	nach 7 Tg.	nach 9 Tg.	nach 14 Tg.	nach 48 Tg.	nach 59 Tg.
1 h	578	353	303	290	219	180	178
2 h	2210	1578	1135	1023	577	—	550

Tabelle 1
Holzbehandlung mit trockenem HF-Gas

Für diese Versuche wurden Dachlattenabschnitte aus Kiefernholz (Abmessung: 78×55×50 mm; Holzfeuchtigkeit: 9%), deren Hirnflächen paraffiniert waren¹¹⁾, 1 h bzw. 2 h in trockener HF-Atmosphäre gelagert. Anschließend wurden die Proben bei Zimmertemperatur an der Luft unverschlossen aufbewahrt.

c) Ausfällung von Calciumfluorid aus Calciumchlorid-Lösung: Wir verwendeten die in Bild 1 gezeigte einfache Versuchsanordnung.

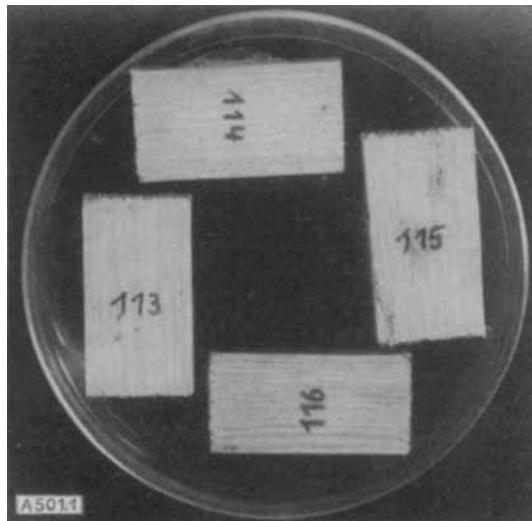


Bild 1

Einfache Versuchsanordnung zur Feststellung der Fluorwasserstoffgas-Abgabe von imprägniertem Holz

⁴⁾ K. Schuch, Holzforsch. 7, Heft 1 [1953].

⁵⁾ J. Cummins u. W. Higginson, Analysis of preservative-treated timbers. Part 2, Determination of fluorine. J. Austral. Counc. Sci. Ind. Research 10, 158–163 [1937].

⁶⁾ H. H. Villard u. O. B. Winter, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 7–10 [1933].

⁷⁾ D. Dahle u. H. Wichmann, Quantit. Prüf. d. Fluordest. J. Assoc. off. agric. Chemists 19, 313–320 [1936].

⁸⁾ D. Dahle u. H. Wichmann, Weitere Unters. über d. Fluordest., ebenda 20, 297–303 [1937].

⁹⁾ G. O. Müller: Praktikum d. quantit. chem. Analyse. S. Hirzel-Vlg., Leipzig 1951, S. 313, unter 6.

¹⁰⁾ D. Dahle, R. Bonnar u. H. Wichmann, Titration of small quantities of fluorides with thorium nitrate. J. Assoc. off. agric. Chemists, 21, 457–474 [1938].

¹¹⁾ Probenentnahmen in mindestens 2 cm Abstand von den paraffinierten Hirnflächen.

In gegen Fluorwasserstoff indifferenten Dosen aus Kunststoff (Durchmesser 12 cm, Höhe 2 cm) wurden an den Deckeln vorbehandelte Holzklötzchen befestigt; auf dem Boden befand sich Absorptionsflüssigkeit (z. B. 15 cm³ 5 proz. Calciumchlorid-Lösung). Bei Abgabe von Fluorwasserstoff scheiden sich in der Lösung entspr. Mengen Calciumfluorid ab. Dieses wurde nach verschiedenen Zeiten abfiltriert und nach gründlichem Auswaschen verascht und gewogen. Es ist natürlich auch möglich, Laugen als Absorptionsflüssigkeit zu verwenden und dann mit Thoriumnitrat zu titrieren⁹⁾.

Das Verfahren gibt zwar nur relative Aufschlüsse über die Gasabgabe des behandelten Holzes. Es erweist sich aber als sehr zweckmäßig zur vergleichenden Untersuchung der mit der HF-Abgabe zusammenhängenden Vorgänge in Bezug auf verschiedene Tränkstoffe und Behandlungsmethoden des Holzes. Auch sind leicht Dauerversuche ohne viel Materialaufwand möglich.

Als Beispiel für die Anwendung dieser Methode diene Bild 2.

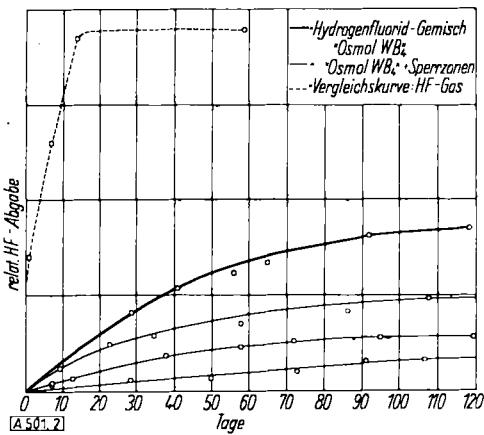


Bild 2

Fluorwasserstoffgas-Abgabe von Holz, das mit dem Hydrogenfluorid-Gemisch „Osmol-WB 4“ (W.-Z.) behandelt worden war, ohne und mit Anwendung von Sperrzonen

2. Verteilung des gasförmig eingebrachten Fluorwasserstoffes im Holz

In der unter 1a) erwähnten Versuchsreihe zeigte sich mittels Zirkon-Alizarin-Reaktion (DIN 52618, Blatt 1), daß die Hölzer völlig von Fluorwasserstoff durchtränkt waren. Daher wurden später die unter 1b) erwähnten Holzabmessungen verwendet. Dort zeigte die Zirkon-Alizarin-Reaktion bei jeder Probeentnahme annähernd die in Bild 3 wiedergegebene Form. Lediglich kurz nach der Behandlung waren die Zonen in ihrer Abgrenzung noch etwas unscharf und ungleichmäßig.

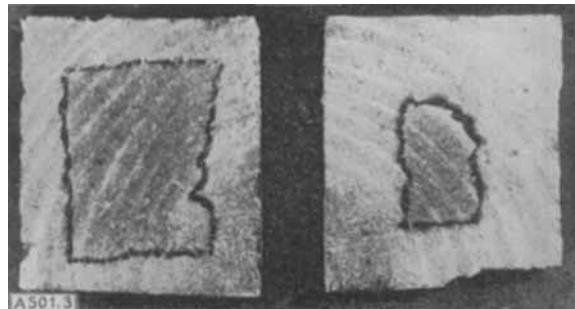


Bild 3

Eindringung von Fluorwasserstoffgas nach ein- und zweistündiger Behandlungszeit. Nachweis durch Zirkon-Alizarin-Reaktion

Die bereits von *G. Becker*¹²⁾ mitgeteilte Beobachtung der Übertragung der Gasphase von imprägniertem Holz auf benachbartes unbehandeltes Holz wurde ebenfalls in diesem Zusammenhang untersucht.

¹²⁾ G. Becker, diese Ztschr. 62, 383 [1950].

Dazu wurden bei 92% Luftfeuchtigkeit und 20 °C Bretter, die mit 100 g/m² eines Hydrogenfluorid-Gemisches behandelt wurden, unbehandeltes Holz in vier Abständen gegenübergestellt und 11 Tage lang im geschlossenen Gefäß gelagert. Die mittels Zirkon-Alizarin-Reaktion festgestellten Eindringtiefen der Gasphase nach Abschluß der Behandlung und anschließend nach bisher 6 monatiger Dachbodenlagerung zeigt Tabelle 2.

Abstand der Hölzer	Eindringtiefe nach	
	11 Tagen in mm	6 Monaten in mm
3,4 mm	3,1	7,0
6,8 mm	3,8	4,9
10,2 mm	3,1	6,0
13,6 mm	2,8	3,0

Tabelle 2

Übertragung der Gasphase von imprägniertem auf unbehandeltes Holz (Osmol-WB₄ 100 g/m² Holz)

3. Versuchsergebnisse und Vergleich mit HF-abspaltenden Hydrogenfluoriden

Die Abgabe einer schnell wirkenden sog. Gasphase (z. B. Fluorwasserstoff) ist die kennzeichnende Voraussetzung aller Bekämpfungsmittel gegen holzzerstörende Insekten, mögen sie nun auf Öl- oder Salzbasis beruhen. Das Verhalten von gasförmigem Fluorwasserstoff im Holz erlaubt daher gewisse Rückschlüsse auf den Wirkungsmechanismus der Hydrogenfluoride, die unter den Salzen im besonderen Maße zur Bildung freien Fluorwasserstoffs befähigt sind.

Die unter 1a) und 1b) mitgeteilten Zahlen zeigen, daß Fluorwasserstoffgas gemäß dem jeweils vorhandenen Partialdruck sehr schnell und in relativ großen Mengen in das Holz eindringt. Daß der HF-Gehalt dagegen nur langsam zurückgeht und nach sechs Monaten noch vorhanden ist, beweist ein offensichtliches Speichervermögen des Holzes für Fluorwasserstoff (s. Tabelle 1 u. 2). Dieses wird vorwiegend auf Adsorption und auf Lösung des Fluor-

wasserstoffs in dem im Holz enthaltenen Wasser beruhen. Bild 3 zeigt deutlich das bemerkenswert schnelle und tiefe Eindringen von Fluorwasserstoff-Gas in Holz.

Bekanntlich ist Fluorwasserstoff bzw. Flußsäure das zur Zeit wirksamste Mittel zur Abtötung der Larven holzzerstörender Insekten¹³⁾. Eine unmittelbare Anwendung von Flußsäure, wie sie schon von *Malenkovic*¹⁴⁾ und *Netzsch*¹⁵⁾ versucht worden ist, ist schon wegen der mit der Hantierung verbundenen Gefahren nicht möglich. Die von *B. Schulze* festgestellte Eigenschaft der Hydrogenfluoride, Fluorwasserstoff erst nach ihrer Einbringung in das Holz in größerer Menge abzuspalten, schuf die Möglichkeit einer gefahrlosen und sicheren Hausbockbekämpfung auf HF-Basis. Hinzu kommt noch, daß die Fluorwasserstoff-Abgabe nach außen bei den Alkalihydrogenfluoriden nur Bruchteile von der unmittelbaren HF-Behandlung ausmacht und die Einwirkung auf Eisen bei den Hydrogenfluoriden beherrscht oder sogar aufgehoben werden kann. Ferner vermögen die Hydrogenfluoride lange Zeit freien Fluorwasserstoff nachzubilden (Bild 2). Versuche und Praxis haben weiterhin ergeben, daß das am Ende einer langen Entwicklung hergestellte Hydrogenfluoridgemisch des Handels „Osmol-WB₄“ (W.Z.) eine gute Dauerwirkung besitzt¹⁶⁾.

Eine Herabsetzung oder Verhinderung der HF-Bildung dieses Mittels im Holz wäre deshalb keineswegs angebracht. Erwünscht und ideal ist es, den freien Fluorwasserstoff im Inneren des Holzes vollständig zur Schutzwirkung kommen zu lassen.

Versuche in dieser Richtung haben gezeigt, daß es möglich ist, dieses Ziel auf verschiedene Weise durch Ausbildung einer Sperrzone zu verwirklichen.

Eingeg. am 18. April 1953 [A 501]

¹³⁾ G. Becker: Wiss. Abhandl. Materialprüfungsanst. II. Folge, Heft 7, S. 52 [1950]: Tabelle 8; S. 58: Tabelle 11; Zeile 21–23.

¹⁴⁾ B. Malenkovic, Mitt. über Gegenstände des Artillerie- u. Geniewesens 1914, 4./5. Heft.

¹⁵⁾ J. Netzsch, Dissertation. München 1909: Bedeut. d. Fluor-Verb. für d. Holzkonservierung.

Zuschriften

Synthese eines Cyclobuten-Kohlenwasserstoffs aus Cyclooctatetraen

Von Dr. EMANUEL VOGEL

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
Karlsruhe

In einer soeben erschienenen Arbeit erwähnt *A. T. Blomquist*¹⁾, daß Cyclooctin sich in einen stabileren, weniger ungesättigten isomeren Kohlenwasserstoff umlagern kann. Für diesen wird die Struktur des Bicyclo(4.2.0)octen-7,8 (III) diskutiert.

Zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffs teilen wir mit:

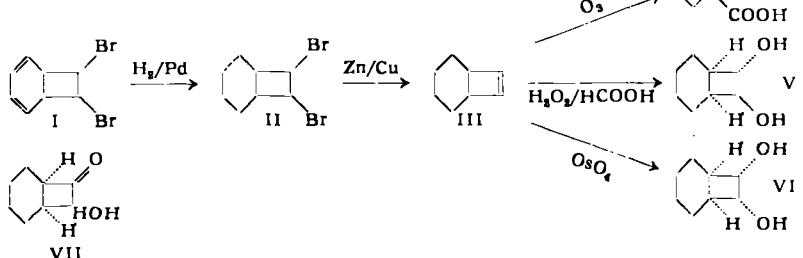
Cyclooctatetraen reagiert mit einem Mol Brom unter Bildung eines kristallisierten Dibromids (I), Fp 34–35 °C^{2,3)}. Die bi-

cyclische Struktur dieses Dibromids folgt nach *W. Reppe*²⁾ u. a. aus dem Verlauf der katalytischen Hydrierung, bei welcher nur zwei Mol Wasserstoff aufgenommen werden, wobei ein gesättigtes Dibromid (II) entsteht.

Durch Enthalogenierung von II sollte man zu dem Cyclobuten-Kohlenwasserstoff Bicyclo(4.2.0)octen-7,8 (III) gelangen. Im Gegensatz zu anderen 1,2-Dihalogeniden verhielt sich II gegenüber Zink in siedendem Äthanol sehr träge. Die Entbromung gelang schließlich unter Verwendung von verkupfertem Zinkstaub. Es entstand in sehr guter Ausbeute ein olefinischer Kohlenwasserstoff vom Kp_{7,0} 132,5 °C (über eine 40 cm Drehbandkolonne destilliert), n_D²⁰: 1,4761 (Ber. für C₈H₁₂: C 88,89; H 11,11; Gef.: C 88,94; H 10,92).

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs wurde wie folgt bewiesen: Bei der Ozonisierung und Nachoxydation mit Peressigsäure wurde cis-Hexahydro-phthalsäure vom Fp 191–192 °C (IV) erhalten, welche mit einem aus Phthalsäure hergestellten Vergleichspräparat identisch war. Hydroxylierung mit Perameisensäure ergab als einziges Reaktionsprodukt ein Glykol, Fp 141–141,5 °C. Dieses Glykol gab mit Bicyclo(4.2.0)octandiol-7,8, welches nach *Reppe* aus Cyclooctatetraen-dichlorid gewonnen wurde, keine Schmelzpunktsdepression.

Bicyclo(4.2.0)octandiol-7,8 kann bei cis-Verknüpfung von Sechs- und Vierring drei Isomere bilden, ein trans- und zwei cis-Glykole. Da aus Olefinen und Perameisensäure stets trans-Glykole entstehen, ist das von *Reppe* beschriebene Glykol vom Fp 141–141,5 °C das trans-Isomere V.



¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2153 [1953].

²⁾ W. Reppe, O. Schlichting, K. Kläger u. T. Toepe, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].

³⁾ A. Cope u. M. Burg, J. Amer. chem. Soc. 74, 168 [1952].