

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-

wasserstoffes 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. Holzkonserviereg.

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:

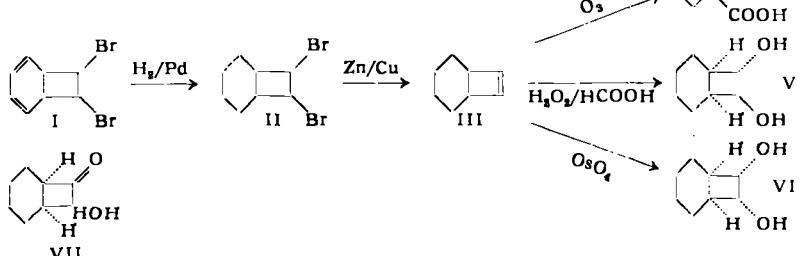
Cyclooctatetraen reagiert mit einem Mol Brom unter Bildung eines kristallisierten Dibromids (I), Fp 34–35 °C^{2,3)}. Die bi-

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. Toeppel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].

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

Zu demselben Ergebnis gelangte A. Cope⁴⁾ auf anderem Wege. Bei der katalytischen Reduktion des Acyloins VII entsteht neben dem Glykol vom Fp 141–141,5 °C eine isomere Verbindung, Fp 71,5–73,5 °C. Die trans-Konfiguration für das höherschmelzende Glykol wurde dadurch ermittelt, daß es im Gegensatz zu seinem Isomeren die Leitfähigkeit von Borsäure nicht erhöhte.

Mit Osmiumtetroxyd erhält man aus Bicyclo(4.2.0)octen-7,8 ein einheitliches cis-Glykol, Fp 67–68 °C. Da nur eines der beiden Isomeren gebildet wird, kann es nur dasjenige sein, welches aus dem sterisch begünstigten Osmiumtetroxyd-Addukt hervorgeht. In diesem sind der Sechsring und die beiden Hydroxyl-Gruppen trans-ständig, bezogen auf den Vierring VI. Es wäre noch zu prüfen, ob diese Verbindung mit dem von Cope beschriebenen cis-Glykol identisch ist, oder ob sie das dritte Isomere darstellt.

Es ist bemerkenswert, daß III nur sehr langsam Brom addiert. Sehr wahrscheinlich ist dieses Verhalten auf eine räumliche Abschirmung des Cyclobuten-Rings durch den hydrierten Sechsring zurückzuführen, denn Cyclobuten addiert nach den Angaben von R. Willsäter⁵⁾ Brom momentan. Wider Erwarten verhält sich die Cyclobuten-Doppelbindung in III gegenüber Phenylazid sehr träge.

Bicyclo(4.2.0)octen-7,8 ist der bisher am leichtesten in größerer Menge zugängliche Cyclobuten-Kohlenwasserstoff.

Eingeg. am 12. Juni 1953 [Z 72]

Eine photometrische Bestimmungsmethode für Seltene Erden

Von Prof. Dr. L. HOLLECK, L. HARTINGER und Dipl.-Chem. D. ECKARDT

Aus dem Chemischen Institut der Philosophisch-Theologischen Hochschule Bamberg

An verschiedenen Beispielen läßt sich zeigen, daß die Ausfällung eines Farblackes unterbleibt, wenn ein Komplexbildner mit genügend großer Komplexitätskonstante anwesend ist. So erweist sich die Sulfosalizylsäure für eine quantitative kolorimetrische Bestimmung Seltener Erden mit Aurintricarbonsäure als besonders geeignet. Diese gibt in ammoniakalischer Lösung bei An-

⁴⁾ A. Cope u. E. Herrick, J. Amer. chem. Soc. 72, 983 [1950].

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3986 [1907]

wesenheit von Sulfosalizylsäure mit Seltenern-Ionen eine Rotfärbung. Ohne Erden schlägt die Farbe der Reagenzlösung in gelb um. In Bild 1 wird an Hand von spektralphotometrischen Messungen gezeigt, daß das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist.

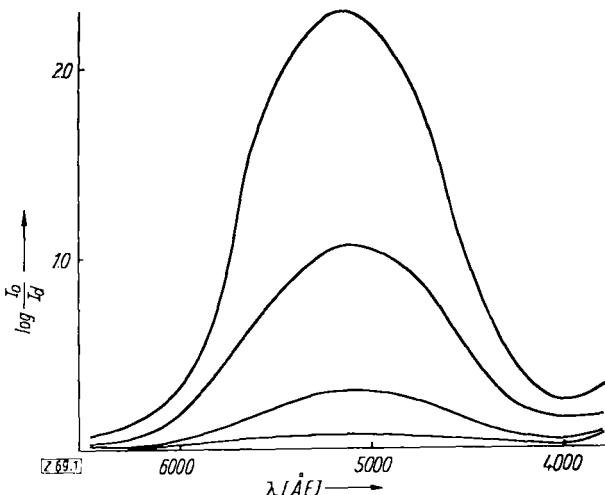


Bild 1
Absorptionsbande des La-Farbkoplexes in ammoniakalischer Lösung bei Steigerung der La-Konzentration jeweils um den Faktor 2

Diese Methode, die wir als „Komplexkolorimetrie“ bezeichnen, ist empfindlicher als die Heranziehung der Farblackbildung zur qualitativen und quantitativen Bestimmung. 6 γ/cm³ sind noch gut zu erfassen. Der Fehler beträgt hierbei weniger als 10 %. Für Reihenuntersuchungen verwendet man ein Photometer unter Benutzung eines für den Bereich 4000 bis 6000 Å durchlässigen Filters.

Die Methode ist auch für Aluminium anwendbar.

Eingeg. am 1. Juni 1953 [Z 69]

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Krefeld

Uerdingen, am 8. April 1953

B. HELFERICH, Bonn: Fortschritte in der Chemie einfacher Kohlenhydrate, insbesondere über N-Glucoside und verwandte Verbindungen.

Zunächst geht der Vortr. kurz auf besondere Arbeiten aus der Literatur der letzten Jahre und auf einzelne Vorträge gelegentlich eines Symposions über die Chemie der Kohlenhydrate in London (24. und 25. März 1953) ein.

Es werden erörtert:

Die neuen Aufbaumethoden von H. O. L. Fischer (Berkeley, California) mit Hilfe von Nitromethan, die u. a. erstmalig in durchsichtiger Weise zur Cyclisierung von Aldohexosen zu Derivaten von Cycliten und zu aromatischen Substanzen führen. — Die neue Abbaumethode der Aldosoxime von F. Weygand (Heidelberg). — Die „Boivinose“ eines Herzglykosids (Ch. Tamm, Zürich) als Beispiel eines Zuckers mit eigentümlicher Konfiguration. — Die Totalsynthese der 2-Desoxy-d-ribose (F. Weygand). — Trifluoracetyl-Derivate der Kohlenhydrate (E. J. Bourne, Stacey, u. a.). — Infrarotspektren der Kohlenhydrate und ihre Auswertung für Konfigurations- und Konstitutionsfragen der Zucker. (S. A. Barker). — Feinbau von Polysacchariden am Beispiel des Laminarin (S. Peat). — Übertragung von Zucker-Resten in glykosidische Bindung auf andere Zucker durch Fermente. (J. S. D. Bacon; J. Edelman; D. J. Bell u. a.).

Im zweiten Teil des Vortrages werden ältere und neue Ergebnisse auf dem Gebiet der N-Glykoside erörtert. Nach einem systematischen Überblick über das Gebiet und einem Vergleich zwischen O-Glykosiden und N-Glykosiden werden die wichtigsten Möglichkeiten der Darstellung von N-Glykosiden besprochen, darunter auch die Gewinnung von Tetra-acetyl-glucosylamin und seine Verwendung zur Herstellung von N-glucosiden und von verwandten Verbindungen. Es werden die Amadori-Umlagerung

und die moderne Theorie der Osazon-Bildung behandelt. Die Einwirkung von Benzylamin auf Penta-acetylglucose ergibt eine sehr einfache Möglichkeit, 2,3,4,6-Tetra-acetyl-D-glucose zu gewinnen, außerdem auch zum Benzyl-amin-N-glucosid und zum Tetra-acetyl-D-glucosylamin (s. o.) zu kommen. Es werden die Eigenschaften von Monoacylhydrazen einiger Aldosen mitgeteilt und es wird ein Weg beschrieben, mittels dieser Substanzen in einigen Fällen die acetylierten Aldehyd-Formen von Aldosen herzustellen.

Ein kurzer Ausblick auf die weiteren, vielleicht auch technischen Möglichkeiten der N-Glykoside beschließt den Vortrag.

H. [VB 466]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 11. Mai 1953

H. ZIMMER, Berlin: Versuche zur Einführung von funktionellen Gruppen in Zinn- und Blei-organische Verbindungen (nach Versuchen mit E. Endrulat, H.-G. Moslé und H.-W. Sparmann).

Nach einer kurzen Übersicht¹⁾ wurde über eigene Versuche berichtet.

a) Versuche zur Einführung der Carboxyl-Gruppe in Zinn-organische Verbindungen. Umsetzungen von Triphenylzinnbromid (I) mit Na-Malonester, Triphenylzinnlithium mit Brommalonester und Verseifungsversuche von Triphenylzinncyanid lieferten als Sn-organische Komponente nur Triphenylzinnhydroxyd. Die Reaktion von einem Mol I und einem Mol der Di-Grignard-Verbindungen von 1,4-Dibrombutan bzw. 1,4-Dibrombenzol und anschließende Zersetzung mit festem CO₂ lieferte nicht die erwarteten Produkte, wie δ-Triphenylzinn-n-valeriansäure bzw. p-Triphenylzinn-benzoësäure, sondern, obgleich das Molekularver-

¹⁾ Vgl. z. B. H. Gilman u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 5580 [1952].