

selsäure ist aus der alkalischen Lösung mit  $\text{CaCl}_2$  fällbar. Bei optimal  $400^\circ\text{C}$  wird Pyrit in 2 h praktisch 100-proz. zersetzt. Die vollständige Laugung der Sulfosalzbildner gelingt schon unter wesentlich milderer Bedingungen; lediglich für die Lösung von Kassiterit sind ebenfalls  $400^\circ\text{C}$  erforderlich. Zur Gewinnung der sulfosalzbildenden Metalle wird am besten mit Natriumamalgam zementiert, wobei As und Sb als Metallpulver, V als Vanadium(IV)-hydroxyd fallen, während Sn vom Hg aufgenommen wird. Mo und W werden von Natriumamalgam nicht gefällt. Aus den Endlaugen wird dann Natriumsulfid durch Kristallisation entfernt. Die Mutterlaugen gehen in den Prozeß zurück.

Im Gegensatz zur oxydierenden Laugung nach *Forward* korrodiert beim reduzierenden Druckaufschluß das Autoklavmaterial nicht, sondern überzieht sich mit einer festhaften, duktilen Schicht von Eisensulfid.

Infolge der grobkristallinen Beschaffenheit der Laugenrückstände ist flotative Trennung der entstandenen Verbindungen (Eisenoxyd, Buntmetallsulfid) auch bei stark verwachsenem Einsatzmaterial möglich. Die alkalische Drucklaugung eröffnet daher neue, beachtenswerte Möglichkeiten, z.B. für die Entarsenierung von Erzen, die Verarbeitung von Erzen sulfosalzbildender Metalle und von wertlosen Flotations-Zwischenfraktionen.

### Dauerstandfeste Zink-Legierungen

*P. Paschen, Stolberg/Rhl.*

Das Anwendungsgebiet der im Normblatt DIN 1706 aufgeführten Zinksorten und der herkömmlichen Legierungen vom Typ Zn-Al und Zn-Cu ist beschränkt durch den bei Zink und Zink-Legierungen schon bei Raumtemperatur einsetzenden Kriechvorgang. Trotz guter mechanischer und sehr guter korrosionschemischer Eigenschaften war Zink bisher als Konstruktionswerkstoff nicht zu gebrauchen. Die Dauerstandfestigkeit von Feinzink beträgt nur  $1 \text{ kg/mm}^2$  bei Begrenzung der bleibenden Verformung auf 1 % pro Jahr; für Hüttenzink gilt  $2 \text{ kg/mm}^2$ . Bisher war es immer nur gelungen, höhere Dauerstandfestigkeiten auf Kosten der für die Verarbeitung wichtigsten Eigenschaft der Zink-Legierungen, der Duktilität, zu erzielen. Hoch dauerstandfeste Legierungen waren hart und spröde und daher für Kaltformgebung oder nachfolgende Bearbeitung nicht geeignet.

Mit Zn-Cu-Ti-Legierungen (0,8–1,0 % Cu; 0,15–0,20 % Ti) erreicht man nun die sehr hohe Dauerstandfestigkeit von  $8 \text{ kg/mm}^2$  für 1 % Verformung pro Jahr, wobei der Ti-Zusatz eine so außerordentliche Kornverfeinerung bewirkt, daß die

Legierungen vollständig duktil bleiben. Die Rekristallisationsgrenze (etwa  $300^\circ\text{C}$ ) liegt so hoch, daß bei der Verwendung von Stolberger-Titan-Zink im Bauwesen weder bei stärkster Sonneninstrahlung noch bei verbindenden Lötarbeiten Grobkornbildung und Festigkeitsabfall eintreten können.

### Ein neues Zinkraffinierungsverfahren

*E. Pelzel, Stolberg/Rhl.*

Die Hüttenzinksorten unterscheiden sich im wesentlichen durch ihren Bleigehalt. Durch Seigerraffination knapp über dem Schmelzpunkt kann der Bleigehalt von Hüttenrohzink nur auf den monotektonischen Gehalt von 0,9 %, in der Praxis auf etwa 1 % Pb erniedrigt werden (Beginn der Mischungslücke). Niedrigere Pb-Gehalte werden in der stehenden Rettorte (New Jersey) erhalten oder durch Mischen von Hüttenrohzink mit Feinzink.

Zur Erniedrigung des Bleigehaltes von Hüttenrohzink mit mehr als 1 % Pb wurde ein Seigerverfahren entwickelt [1], das auf dem Verhalten der einzelnen Phasen im System Zn-Pb-Na (oder gegebenenfalls Zn-Pb-K) beruht. Im System Zn-Na erstreckt sich bei  $565^\circ\text{C}$  eine Mischungslücke von 2,5 % Na auf die Na-Seite des Systems; Legierungen mit geringeren Na-Gehalten kristallisieren unter Ausscheidung von  $\text{NaZn}_{13}$  (2,63 % Na), das spezifisch leichter ist als flüssiges Zink. Bei 2,5 % Na beträgt die Löslichkeit der Schmelze für Blei 0,005 %. Die monotektonische Konzentration im System Zn-Pb wird mit steigenden Na-Gehalten zu höheren Temperaturen und niedrigeren Pb-Gehalten verschoben. Das gleiche gilt für die stark ansteigende ternäre Mischungslücke. Pb-Na-Legierungen bilden homogene Schmelzen; den höchsten Schmelzpunkt ( $400^\circ\text{C}$ ) bei maximaler Bildungsaaffinität im flüssigen Zustand besitzt die Konzentration  $\text{Na}_5\text{Pb}_2$ . Pb-Na-Legierungen mit mehr als 10 % Na sind bei  $450^\circ\text{C}$  spezifisch leichter als flüssiges Zink und feste  $\text{NaZn}_{13}$ -Kristalle. Eine auf  $530^\circ\text{C}$  erhitzte Schmelze mit z.B. 1,2 % Pb und 1 % Na scheidet beim Abkühlen eine flüssige Phase mit annähernd 70 % Pb, 20 % Na, 10 % Zn aus (Menge etwa 1,5 %), die von der übrigen Schmelze abgezogen werden kann (erste Schicht). Aus der Schmelze kristallisiert dann  $\text{NaZn}_{13}$  unter gleichzeitiger Hochseigerung (zweite Schicht). Die entbleite Restschmelze erhält dann 0,2 % Pb und 0,05 % Na (dritte Schicht). Der Na-Gehalt der dritten Schicht wird durch schmelzmetallurgische Reaktionen entfernt. Der Gesamtverbrauch an Natrium beträgt 0,4 bis 0,6 kg Na für 1 kg entferntes Blei.

[VB 756]

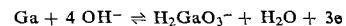
[1] DBP 1142704 (1. Aug. 1963), Stolberger Zink, Erf.: E. Pelzel.

## RUNDSCHAU

Als Xenondifluorid-Xenontetrafluorid-Additionsverbindung erkannten J. H. Burns, R. D. Ellison und H. A. Levy die früher als „dichtere  $\text{XeF}_4$ -Modifikation“ [1] bezeichnete kristalline Phase. Die Verbindung  $\text{XeF}_2\text{-XeF}_4$  läßt sich durch Kondensation von  $\text{XeF}_4$ -Dampf gewinnen, welcher offenbar  $\text{XeF}_2$  enthält. Das  $\text{XeF}_2$  kann infolge unvollständiger Reaktion zwischen Xe und F<sub>2</sub> oder infolge teilweiser Zersetzung des  $\text{XeF}_4$  anwesend sein. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls (mittlerer Kristalldurchmesser 0,015 cm) ergab Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, röntgenographische Dichte 4,02 g/cm<sup>3</sup>. Die Dimensionen der  $\text{XeF}_2$ - und der  $\text{XeF}_4$ -Moleküle sind innerhalb der Fehlern Grenzen die gleichen wie in den reinen Phasen. Auch die intermolekularen Abstände sind ähnlich wie in den reinen Phasen. Offenbar besteht zwischen den  $\text{XeF}_2$ - und den  $\text{XeF}_4$ -Molekülen der Additionsverbindung keine starke chemische Bindung. / *J. physic. Chem.* 67, 1569 (1963) / -Ko. [Rd 764]

[1] J. H. Burns, *J. physic. Chem.* 67, 536 (1963); vgl. *Angew. Chem.* 75, 736 (1963).

Flüssiges Gallium eignet sich nach D. Jahn und H. G. Plust als Anodenmaterial galvanischer Zellen:



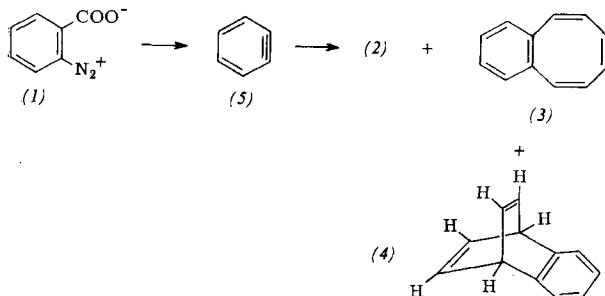
(Normal-Redoxpotential =  $-1,22 \text{ V}$ ). In 6 N NaOH können fast alle gängigen Kathodenmaterialien mit der Ga-Anode kombiniert werden. In primären Zellen verwendet man die Kombination Ga/6 N KOH/O<sub>2</sub> an porösem Ag, welche bei  $80^\circ\text{C}$  bei 0,05–0,4 Amp/cm<sup>2</sup> 1,15–0,7 V liefert. Für sekundäre Zellen (Speicherung elektrischer Energie) empfiehlt sich die Anordnung Ga/6 N KOH/NiO, Ni (1,4 V bei 0,1 Amp/cm<sup>2</sup>). Vorteilhaft wirken sich das kleine Äquivalentgewicht, die hohe Korrosionsfestigkeit (hohe Wasserstoff-Überspannung) und die ausgezeichnete Reversibilität bei anodischem Lösen und kathodischem Abscheiden aus. Zellen für 10 kWh besitzen ein Leistungsgewicht von etwa 100 kg/kW. Zellen unter 5 kWh konnten bisher noch nicht konstruiert werden; auch der hohe Preis des Galliums ist nachteilig. / *Nature (London)* 199, 806 (1963) / -Jg. [Rd 742]

**Krypton und Neon sensibilisieren die Hydrazin-Bildung** aus  $\text{NH}_3$  bei der Gasphasen-Radiolyse mit 2-MeV-Deuteronen nach G. R. Hertel.  $\text{NH}_3^+$  ist dabei wichtigstes Zwischenprodukt, es soll durch Charge-transfer zwischen  $\text{NH}_3$  und Edelgas entstehen. Die Ausbeuten an Spaltprodukten bei der Reaktion von  $\text{Kr}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  und  $\text{He}^+$  mit  $\text{NH}_3$  wurden in einem Tandem-Massenspektrometer untersucht:  $\text{N}^+$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{NH}_4^+$ , in Abhängigkeit von der Energie der primären Edelgas-Ionen (bis 200 eV). Bei Verwendung von  $\text{Ar}^+$  wurden zusätzlich  $\text{ArH}^+$  und  $\text{ArNH}^+$  erhalten. / 145. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 40 T / -Jg. [Rd 743]

**Eine schnelle, halbquantitative Bestimmungsmethode für cyclische Olefine** wurde von A. J. Hubert ausgearbeitet. Die Olefine werden bei  $20^\circ\text{C}$  in n-Propanol oder einem anderen Alkohol ozonolysiert und in Lösung mit  $\text{NaBH}_4$  zu den Diolen reduziert. Der Vorteil dieser Aufarbeitung liegt in der ausgezeichneten Ausbeute und in dem Fehlen von Nebenprodukten. Zur besseren Trennung bei der Gaschromatographie werden die Diole acetyliert und dann getrennt. Durch Beimischen einer bekannten Menge von Decan-1,10-diol oder Octadecamethylen-diacetat zur Analysenprobe und Vergleich der peak-Flächen können Absolutmessungen mit einem Fehler  $< 5\%$  vorgenommen werden. Offenkettige Olefine, die Bruchstücke mit mehr als 5 C-Atomen liefern, können ebenfalls getrennt werden. / J. chem. Soc. (London) 1963, 4088 / -Re. [Rd 725]

**Ein neues Chemilumineszenz-System** beschreibt E. A. Chandross. Bei der Reaktion von Oxalylchlorid (1) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in homogener Lösung (wässriges Dioxan, Dimethylformamid) oder im Zwei-Phasensystem (Pentan oder Benzol und Wasser) tritt schwache bläulichweiße Chemilumineszenz auf. Die Dämpfe rufen Fluoreszenz geeigneter Indikatoren (mit Anthracen imprägniertes Filterpapier) hervor. Findet die Reaktion in Dioxan in Gegenwart von Anthracen, 9,10-Diphenylanthracen oder N-Methylacridon (ca.  $10^{-3}\text{ M}$ ) statt, so tritt eine kräftige, alkaliunempfindliche Chemilumineszenz auf. / Tetrahedron Letters 1963, 761 / -Ma. [Rd 705]

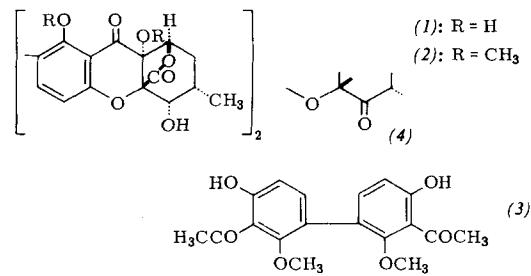
**Die Reaktion von Dehydrobenzol mit Benzol und Naphthalin** untersuchten R. G. Miller und M. Stiles. Beim Erhitzen von Benzoldiazonium-2-carboxylat (1) in trockenem Benzol auf  $45^\circ\text{C}$  (34 h) entstehen unter  $\text{N}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung eine schwerlösliche, polymere Fraktion, die Esterbindungen enthält, und eine ölige Kohlenwasserstoff-Fraktion, aus der Biphenyl (2), Benzocyclo-octatetraen (3) und Benzobicyclo-[2.2.2]-octatrien (4) isoliert wurden [Ausb. 6 % (2), 8 % (3)].



(2), (3) und (4) entstehen aus intermediär gebildetem Dehydrobenzol (5) und Benzol, (3) und (4) durch Cycloaddition in 1,2- bzw. 1,4-Stellung. Zersetzung von (1) in Gegenwart von viel Naphthalin gibt Dibenzobicyclo-[2.2.2]-octatrien (7 %). / J. Amer. chem. Soc. 85, 1798 (1963) / -Ma. [Rd 709]

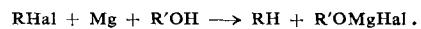
**Die Konstitution von Ergoflavin**, einem Farbstoff aus Mutterkorn, klärten J. W. A. Simon, J. A. Corran, N. G. Creasey, K. Y. Sim und W. B. Whalley auf. KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von Ergoflavin (1) gibt (-)-Methylbernsteinsäure, alkalischer

Abbau von Tetra-O-methylergoflavin das Biphenyl-Derivat (3), Oxydation des Äthers (2) mit John-Reagens liefert ein Tetraketon (4), dessen Abbau durch Alkali zu (3) und Oxalsäure führt. In Verbindung mit IR- und NMR-Spektren sowie mit der 3-dimensionalen Röntgenstrukturanalyse des Di(p-jodbenzoats) von (2) ergibt sich, zusammen mit früheren



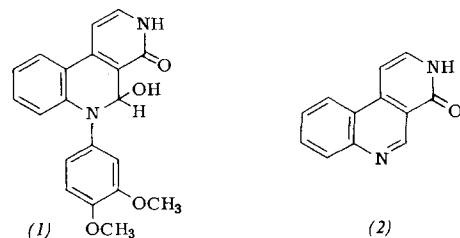
Befunden, für (1) die angegebene Konstitution. (1) ist der erste Vertreter einer neuen Klasse von Bixanthonyl-Derivaten. Mehrere mit (1) vorkommende Farbstoffe sind wahrscheinlich Abwandlungen des (1)-Moleküls. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 210 / -Ma. [Rd 706]

**Eine neue Methode zur reduktiven Enthalogenierung organischer Halogen-Verbindungen** beschreiben D. Bryce-Smith, B. J. Wakefield und E. T. Blues. Mg reagiert mit sek. oder tert. Alkoholen nur in Gegenwart einer äquivalenten Menge einer Halogenverbindung unter Bildung des Alkoxy-Mg-Halogenids nach:



Halogenide lassen sich so durch Erhitzen mit Mg-Pulver in Isopropanol auf  $80^\circ\text{C}$  oder in Isopropanol/Dekalin auf  $150^\circ\text{C}$  enthalogenieren. Die Reduktion von Fluoriden verläuft schwerer, gelingt aber in Gegenwart eines leicht reduzierbaren Halogenids wie 1-Bromnaphthalin. Die Enthalogenierung ist auch in Gegenwart einiger funktioneller Gruppen möglich. Nitrogruppen hemmen die Reaktion anscheinend. Beispiele:  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CH}_4$ , 47 % Ausb.,  $80^\circ\text{C}$ ; 1-Chlorbutan  $\rightarrow$  Butan, 95 %,  $150^\circ\text{C}$ ; Chlorcyclohexan  $\rightarrow$  Cyclohexan, 83 %,  $150^\circ\text{C}$ ; Fluorcyclohexan  $\rightarrow$  Cyclohexan, 33 %,  $150^\circ\text{C}$ ; Isopropylchloracetat  $\rightarrow$  Isopropylacetat, 63 %,  $150^\circ\text{C}$ ; Chlorbenzol  $\rightarrow$  Benzol, 89 %,  $150^\circ\text{C}$ ; 1-Bromnaphthalin  $\rightarrow$  Naphthalin, 90 %,  $80^\circ\text{C}$ ;  $\beta$ -Bromstyrol  $\rightarrow$  Styrol, 72 %,  $80^\circ\text{C}$ ; p-Bromphenol  $\rightarrow$  Phenol, 66 %,  $80^\circ\text{C}$ . / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 219 / -Ma. [Rd 704]

**Die Konstitution von Perlolin, (1)**, dem Hauptalkaloid von *Lolium perenne* L., dem Englischen Rayras, klärten J. A. D. Jeffreys, G. A. Sim, R. H. Burnell, W. I. Taylor, R. E. Corbett, J. Murray und B. J. Sweetman auf. Reduktion der Base (1),  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  (Perchlorat,  $\text{Fp} = 280^\circ\text{C}$ , Zers.) mit  $\text{LiAlH}_4$  gibt  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fp} = 220^\circ\text{C}$ , die leicht zu (1) reoxydierbar ist. Pyrolyse liefert Brenzcatechin, Guajakol und Veratrol.



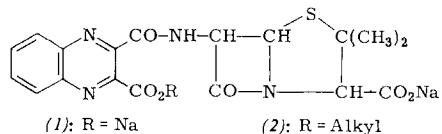
(1) ist zu Perlolidin (2),  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ , einem ebenfalls in *L. perenne* vorkommenden Alkaloid, abbaubar (Abspaltung einer Dimethoxyphenylgruppe). Das Mercurichlorid von (1),  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}(\text{HgCl}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , enthält nach röntgenographischen Untersuchungen als Kation die protonierte Form von Anhydroperolin. Das Diazaphenanthren-Ringsystem ist bisher nicht in Naturprodukten gefunden worden. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 171 / -Ma. [Rd 735]

**Die Wirksamkeit von Fanggeräten für Insekten** untersuchten M. Jacobson und M. Beroza. Die Zahl der Insekten, die sich in einer Falle fangen lassen, hängt zum großen Teil von Bauart und Ort der Falle ab. Eine Schwammspinner-Falle (1) aus Pappe beispielsweise hat Walzenform; die Grundflächen tragen je eine größere Öffnung. Die Falle ist innen mit einem Klebstoff bestrichen; innen befindet sich ferner ein Wattebausch, der mit dem Lockstoff getränkt ist. Eine ähnliche Form mit nach innen gerichteten Ansätzen an den beiden Öffnungen hat eine Obstfliegenfalle (2). Träger des Lockstoffs ist ebenfalls ein Wattebausch. Hier werden die Insekten durch ein schnell wirkendes, flüchtiges Insektizid getötet.

Die McPhail-Falle (3) für die mexikanische Obstfliege hat die Form einer nach oben gewölbten Halbkugel. Die Öffnung im Boden ist mit einem langen, sich nach oben verjüngenden Ansatz versehen; der gelöste Lockstoff befindet sich am Boden des Gefäßes.

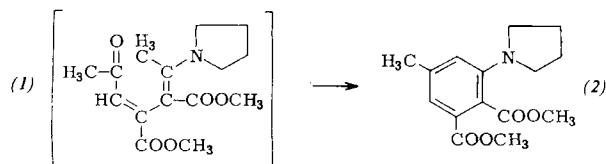
Noch ist nicht geklärt, warum gleiche Substanzen (z. B. Eiweißhydrolysat) wohl in (3), aber nicht in (2) mexikanische Obstfliegen anlocken. / Science (Washington) 140, 1367 (1963) / -Kr. [Rd 703]

**Chinacillin [1], ein neues Penicillin mit ungewöhnlichen Eigenschaften**, synthetisierten H. C. Richards, J. R. Housley und D. F. Spooner. Kondensation von Chinoxalin-2,3-dicarbon-säureanhydrid mit 6-Aminopenicillansäure in Dimethylformamid und Triäthylamin gab das Bis-triäthylammoniumsalz-Monohydrat,  $C_{30}H_{46}N_6O_6S \cdot H_2O$ ,  $F_p = 135\text{--}137^\circ C$  (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = +142^\circ$  (W.), aus dem mit wässrigem Na-Acetat das Na-Salz (1),  $F_p = 261\text{--}262^\circ C$  (Zers.),  $[\alpha]_D^{23} = +183.5^\circ$  (W.), erhalten wurde. Die Halbwertszeit in wässriger Lösung beträgt bei  $37^\circ C$  12 Tage. (1) ist vor allem gegen *St. aureus* wirksam, wobei die Aktivität mit sinkendem pH zunimmt.



Es wird von Serumproteinen nur wenig gebunden, hemmt sowohl penicillinempfindliche wie -resistente *St. aureus*-Stämme, ist gegen Penicillinase weitgehend resistent und besitzt wie die anderen Penicilline praktisch keine Toxizität für Tiere. Niedrige Alkylester (2) zeigten gegenüber resistenten Staphylokokken etwa die Wirkung wie (1). Mit steigender Kettenlänge oder zunehmender Verzweigung sinkt die Aktivität. Amide wirken schwächer. / Nature (London) 199, 354 (1963) / -Ma. [Rd 711]

**Eine neue Methode zur Synthese des Benzolrings** unter milden Bedingungen mit Hilfe eines Enamins beschreiben C. F. Huebner und E. Donoghue. Acetylendicarbonsäure-dimethylester addiert sich in Tetrahydrofuran spontan an 4-Pyrrolidinopenten-(3)-on-(2), wobei intermedier vermutlich (1) entsteht. Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser gibt 4-Methyl-6-pyrrolidinophthalsäure-dimethylester (2)

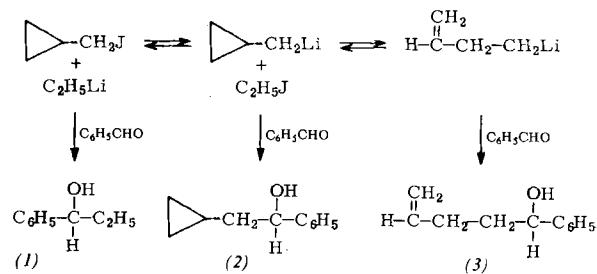


$C_{15}H_{19}NO_4$ ,  $F_p = 83\text{--}85^\circ C$ , Ausb. 60 %. / J. org. Chemistry 28, 1732 (1963) / -Ma. [Rd 707]

**Über die Synthese von Cyclopropylcarbinyl-Lithium** berichten P. T. Lansbury und V. A. Pattison. Cyclopropylcarbinyljodid,  $K_p = 88\text{--}90^\circ C/150$  Torr, erhalten aus dem Chlorid mit NaJ in trockenem Aceton, gibt bei der Austauschreaktion mit

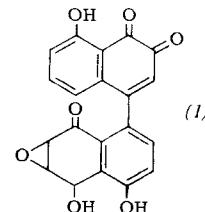
[1] Englisch: Quinacillin.

Äthyl-Li in Äther bei  $-70^\circ C$  Cyclopropylcarbinyl-Li, wie die anschließende Umsetzung mit überschüssigem Benzaldehyd bei  $-70^\circ C$  zeigte. Das Phenylcarbinolgemisch (Ausb. 70 bis 80 %) wurde gaschromatographisch getrennt. (1)–(3) wurden durch IR-Spektroskopie identifiziert. Die maximale Ausbeute an (2), gebildet aus Cyclopropylcarbinyl-Li, betrug



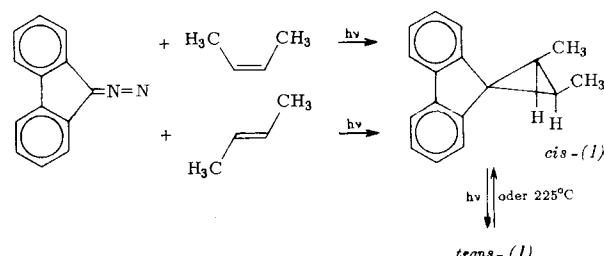
51 %. Letzteres wird leicht zu Allylcarbinyl-Li isomerisiert, das mit Benzaldehyd (3) liefert. / J. Amer. chem. Soc. 85, 1886 (1963) / -Ma. [Rd 710]

**Die Konstitution von Mycochryson, (1)**, einem Discomyceten-Stoffwechselprodukt, klärten G. Read und L. C. Vining auf. Nach früheren Untersuchungen enthält (1)  $C_{20}H_{12}O_7$ , ein 8-Hydroxy-1,2-naphthochinon-System.  $MnO_2$ - oder  $CrO_3$ -Oxydation gibt Dehydromycochryson. (1) hat drei aktive H-Atome und nimmt bei der Reduktion mit Zn-Acetanhydrid 2 Mol  $H_2$  auf, was für die Gegenwart eines Epoxydringes



spricht, der auch bei HCl-Einwirkung auf das Chinon-Chinoxalin-Derivat reversibel geöffnet wird. UV- und NMR-Spektren mehrerer (1)-Derivate und Vergleich mit Modellspezies ergaben für Mycochryson, das erste natürlich vorkommende Chinon mit Epoxygruppierung, Konstitution (1). / Chem. and Ind. 1963, 1239 / -Ma. [Rd 714]

**Die lichtinduzierte, reversible Umwandlung von cis- in trans-2,3-Dimethylspiro-(cyclopropan-1,9'-fluoren) (1)** beschreiben W. von E. Doering und M. Jones, Jr. Aus den durch Photolyse



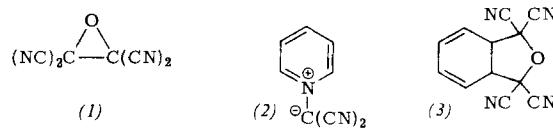
von Diazofluoren in trans- und in cis-Buten erhaltenen Reaktionsprodukten wurden durch Chromatographie trans-(1),  $C_{17}H_{16}$ ,  $F_p = 104.5\text{--}105.5^\circ C$ , bzw. cis-(1),  $F_p = 121.5$  bis  $122.5^\circ C$ , isoliert. Bestrahlung von trans- oder cis-(1) in Cyclohexan bei  $20^\circ C$  mit  $\lambda = 300 \mu\text{m}$  lieferte ein trans/cis-Verhältnis von 1,74. Wahrscheinlich wird nach Erregung des Fluoren-Anteils eine 1,2-Bindung des Cyclopropanrings homolytisch gespalten. Das Intermediärprodukt bildet (1) in der

*cis*- oder *trans*-Konfiguration zurück. Diese stereochemische Isomerisierung mahnt zur Vorsicht bei Deutungen der Stereospezifität von Carben-Additionen an Olefine. [Tetrahedron Letters 1963, 791 / -Ma.]

[Rd 708]

**Die Reaktionen von Tetracyanäthylenoxyd (1)** untersuchten W. J. Linn, O. W. Webster und R. E. Benson. (1)  $C_6N_4O$ ,  $F_p = 177\text{--}178^\circ C$ , wurde aus Tetracyanäthylen mit wäßrigem  $H_2O_2$  in Acetonitril in 65 % Ausb. erhalten. (Von Criegee bei Ozonisationen in Gegenwart von Tetracyanäthylen isoliert). (1) unterliegt infolge der starken elektronenentziehenden Wirkung der CN-Gruppen leicht nucleophilem Angriff. Reaktion mit  $J^-$  gibt CNJ und Tricyanvinylalkoholat. Mit Pyridin entsteht bei  $0^\circ C$  das stabile Stickstoff-ylid (2),  $C_8H_5N_3$ ,  $F_p = 245\text{--}246^\circ C$ , 80 %. (1)-Addition an Olefin- und Ace-

tylen-Verbindungen führt unter Spaltung der C-C-Bindung des Epoxids zu Tetracyantetrahydro- und Tetracyandihydrofuranen. Aus (1) und Äthylen z.B. entsteht bei  $130^\circ C$  2,2,5,5-Tetracyan-tetrahydrofuran,  $C_8H_4N_4O$ ,  $F_p = 107\text{--}108^\circ C$ .



87 %. (1) addiert sich an aromatische Systeme wie Benzol oder p-Xylool überraschend leicht zu Tetrahydro-isobenzofuranen, z.B. (3),  $C_{12}H_6N_4O$ ,  $F_p = 167\text{--}168^\circ C$ , 35 %. / J. Amer. chem. Soc. 85, 2032 (1963) / -Ma.

[Rd 712]

## LITERATUR

**Physikalische und technologische Laboratorien.** Planung -- Bau -- Einrichtung, von W. Schramm. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962. 1. Aufl., 312 S., 691 Abb. 4 Tafeln, Ganzln. DM 70.--.

Seinem Buch „Chemische und biologische Laboratorien“ hat der Verfasser den nunmehr vorliegenden Band „Physikalische und technologische Laboratorien“ folgen lassen. Damit liegt ein Kompendium vor, das sich in grundsätzlichen Kapiteln und zahlreichen Beispielen durch eine Fülle von Hinweisen und Anregungen zur Planung, zum Bau und zur Einrichtung der verschiedensten Laboratorien auszeichnet.

Der im umfassenden Sinne zu verstehende Titel spricht einen relativ großen Leserkreis an und gibt anschauliche Einblicke in die mannigfachsten Laboratorien, Institute und Versuchsanstalten. So werden neben physikalischen Laboratorien und Instituten, denen der größte Teil der Ausführungen gilt, auch solche der speziellen Fachrichtungen Elektrotechnik, Schalltechnik, Strömungstechnik, Wärme- und Kältetechnik, Feuerungstechnik, Materialprüfung, Bauwesen, Wasserbau, Bergbau und Hüttenwesen, Maschinen- und Apparatebau, Verfahrenstechnik und Chemische Technik, Fasern, Textilien und Papier, Kraftfahrzeugtechnik, Schiffbau und andere behandelt.

Diese Stoff-Fülle bringt es verständlicherweise mit sich, daß im Gegensatz zum Band „Chemische und biologische Laboratorien“ die vielfältigen Probleme der besprochenen Laboratorien und Anlagen hier nicht immer in der wünschenswerten Ausführlichkeit dargelegt und erörtert werden. Vielleicht wird deshalb auch der Fachmann auf dem einen oder anderen Gebiet manches wesentliche Detail vermissen. Wünschenswert wäre als Ergänzung eine übersichtliche Zusammenstellung der charakteristischen Merkmale der einzelnen Labortypen gleichartiger Nutzung, dadurch bedingter Anforderungen an Gliederung, Einrichtung, technischer Ausstattung usw., gegenüber weiteren Laborarten mit anderen Funktionen. Dem Planer stände damit eine weitere wertvolle Hilfe für Entwurf und Gesamtkonzeption zur Verfügung. Kosten und Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Laboreinheiten wurden vom Verfasser nicht diskutiert, was wohl an der Schwierigkeit liegt, tatsächliche Vergleichszahlen zu erfahren.

Die Bedeutung dieses Buches soll mit diesen kritischen Anmerkungen nicht geschmälert werden, denn unzweifelhaft stellt es eine nützliche und empfehlenswerte Ergänzung zum Thema Laborbau dar. Wer immer mit der Planung und dem Bau von Laboratorien zu tun hat, wird auch den Band „Physikalische und technologische Laboratorien“ gerne als Ratgeber zur Hand nehmen.

Von großem Wert ist wiederum der nach Fachgebieten unterteilte Schriftumsnachweis mit 393 Titeln.

O. Grüneis [NB 102]

**Waterproofing and Water-Repellency**, herausgeg. von J. L. Moilliet. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1963. 1. Aufl., X, 502 S., 68 Abb., geb. ca. DM 56.--.

Das Werk besteht aus 14 Kapiteln, die von verschiedenen Autoren geschrieben wurden.

Es ist praktisch unmöglich, ein derart heterogenes Gebiet so zu behandeln, daß ein übergeordnetes Prinzip erkennbar wird, vielmehr stehen die Kapitel mehr oder weniger isoliert nebeneinander und überschneiden sich nicht unbeträchtlich. Wie der Herausgeber im Vorwort ausführt, ist in der Absicht, die Sachverhalte aus verschiedener Sicht beleuchten zu lassen, kein Versuch unternommen worden, die Überschneidungen zu eliminieren. Diese Grundkonzeption führte allerdings dazu, daß das ganze Werk als ein Konglomerat einzelner Fachabhandlungen anzusehen ist, wenn man von einigen hinweisenden Fußnoten absieht.

Die Kapitel 1 und 2, in denen die physikalisch-chemischen Grundlagen beschrieben werden, vermitteln wertvolle Erkenntnisse und regen auf Grund ausführlicher Quellennachweise zum tiefergehenden Studium an.

Insbesondere das Kapitel über die Beeinflussung der wasserabweisenden Eigenschaften durch die Oberflächenstruktur des Substrates stellt einen bemerkenswerten Beitrag dar.

Von den sieben Kapiteln, die sich im wesentlichen mit der Textilhydrophobierung befassen, sind je drei den zur Hydrophobierung verwendeten Substanzen und ihrer Anwendung gewidmet. In einem Kapitel sind die Testmethoden der Textilhydrophobierung eingehend und mit zahlreichen Literaturzitaten versehen erörtert. Diese Abhandlung liefert viel Material, das der Praktiker und Anwendungstechniker meist nicht gegenwärtig hat. Ein genaues Studium dieses Referats kann sicher für einige Spezialuntersuchungen von großem Nutzen sein und für die weitere Entwicklung der Prüfmethode im Sinne echter Gebrauchswertprüfung wertvolle Anregung geben. Kapitel 4 „Durable Water-Repellents for Textiles“ sei hervorgehoben, da hier 289 Literaturzitate angegeben werden. Dabei wurde der Stoff nach chemischen Prinzipien sehr übersichtlich zusammengestellt.

Das Kapitel über Silicone leidet etwas unter Mangel an Geschlossenheit. Dies mag damit zusammenhängen, daß man hier z. B. auch die Hydrophobierung von Steinen und Mauerwerk (die in einem späteren Kapitel gesondert behandelt wird), Behandlung von Glas, Keramik usw., mit hineingenommen hat.

Die Aufsätze über die Hydrophobierung der einzelnen Faserarten enthalten alle wesentlichen Entwicklungsstufen bis zur ölabweisenden Ausrüstung mit fluorierten Verbindungen. Dabei wurden auch der Aufbau der Wollfaser und der Gang der Tuchfabrikation beschrieben. Auch das Kapitel über Chemiefaser-Hydrophobierung enthält diese Vorbereitungs-