

kann man schließen, daß zur Bildung eines solchen Komplexes 5000 Stöße notwendig sind. Bei einem ungesättigten Wasser-dampf-Stickstoff- (oder Luft) Gemisch ist somit die Bildung stabiler Molekülkomplexe, bestehend aus einem Stickstoff-Ion und 6 H₂O-Molekülen nach etwa 5000 Stößen möglich.

K. SCHÜTT, Karlsruhe: *Die Ionenbeweglichkeit im Argon gefüllten Zählrohr.*

Bei Zählrohrentladungen können bei der Neutralisation der positiven Ionen an der Zählrohrwand freie Elektronen auftreten, wenn das Ionisierungspotential des Füllgases das Doppelte der Elektronen-Ablösearbeit der Kathode übersteigt. Dadurch wird eine Folge von Nachimpulsen hervorgerufen. Aus dem zeitlichen Abstand des ersten Nachimpulses vom Primärimpuls, welcher durch die Wanderungszeit der Ionen bestimmt ist, kann man die Beweglichkeit der Ionen ermitteln.

Bei einem Proportionalzählerrohr mit Argon-Füllung wurden die Nachimpulse im Druckbereich 20–80 Torr oszillographisch untersucht. Der erste Nachimpuls zeigte eine Aufspaltung. Es waren also beim Entladungsmechanismus zwei verschiedene Ionenarten beteiligt, welche aus der Druckabhängigkeit in der Ausbeute identifiziert werden konnten. Für die Beweglichkeiten fand man die Zuordnung:

1,6 $\frac{\text{cm/s}}{\text{v/cm}}$ (18 °C, 760 Torr) für Ar^+ -Ionen
 1,92 $\frac{\text{cm/s}}{\text{v/cm}}$ (18 °C, 760 Torr) für Ar_3^+ -Ionen

H. O. KNESER, Stuttgart: Druck- und Schubviscosität von Flüssigkeiten (nach Versuchen von K. Eisele und G. Clausnitzer).

Die Schallabsorption in Flüssigkeiten wird im Wesentlichen durch die innere Reibung bestimmt. Dabei ist die „anomale“ Absorption dadurch deutbar, daß man neben der Schubviscosität den Beitrag einer endlichen Druckviscosität annimmt. Bei ebenen Schallwellen kann man die Einflüsse beider nicht trennen.

Es wurde daher aus der Absorption von reinen Schubwellen das Verhalten der Schubviscosität bei höheren Frequenzen untersucht. Vortr. benützten dazu die Dämpfung von Stahlzylindern, welche in der Flüssigkeit Torsionsschwingungen ausführten. Bis etwa 100 kHz ergab sich für Wasser, Quecksilber und $MnSO_4$ -Lösungen von einer Konzentration, bei der die anomale Schallabsorption besonders groß ist, dieselbe Schubviscosität wie mit den üblichen quasistatischen Viscosimetern. Äthyl-cyclohexan jedoch zeigte bei hohen Frequenzen eine Erniedrigung der Schubviscosität um etwa 50 %, welche man durch eine Schubverformung der Molekülstruktur erklären kann. Im Gegensatz zu elektrolytischen Lösungen sind hier also beide Viscositäten für den Frequenzgang der Schallabsorption verantwortlich.

K. KEHRE R, Tübingen: Oberflächenwanderung auf heißen Metallen im elektrischen Felde (Gleichstromeffekt).

An $\frac{1}{10}$ mm starken Wolfram-Einkristall-Drähten wurde die bekannte Erscheinung einer Oberflächenstruktur näher untersucht, welche beim Glühen mit Gleichstrom im Hochvakuum auftritt. Um die (110)-Richtung als Drahtachse werden durch die Oktaeder- und Dodekaederflächen des Kristallgitters dachgiebelartige und schuppenförmige Stufen mit einer von der Stromrichtung abhängigen Orientierung aufgebaut. Zwischen 1700 und etwa 2600 °K ist der Abstand der Strukturelemente der Temperatur umgekehrt proportional. Restgase, besonders Sauerstoff, hemmen die Umkristallisation sehr stark. So konnte die Ausbildungszeit der Struktur durch Gettering von 3 Tagen bis auf 4 Stunden verringert werden. Die Erscheinung läßt sich darauf zurückführen, daß die Atome von heißen Metallocberflächen zeitweilig geladen sind und daher bei ihrer Wanderung vom elektrischen Feld geleitet werden.

E. KRÖNER und H. FRANZ, Stuttgart: Berechnung der inneren Spannungen bei Ausscheidungsvorgängen in Al-Cu-Le-gierungen.

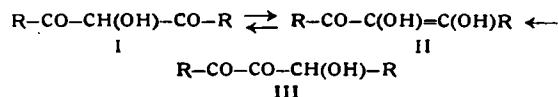
Beim Härteten von Al-Cu-Legierungen (Dural) treten innere Spannungen auf, welche man näherungsweise als Spannungsfelder von bestimmten Versetzungsanordnungen auffassen kann. Die zugehörige Verzerrungsgenergie läßt sich zuverlässig berechnen. Beim Härteten tritt ein Übergang vom Zustand I (*Guinier-Preston-Zonen I*) zum Zustand II (*Guinier-Preston-Zonen II*) auf. Zustand I besteht aus statistisch verteilten Zonen von flächenhaft gruppierten Cu-Atomen im Al-Gitter. Etwa zehn solcher Zonen können sich mit einem gegenseitigen Abstand von vier Netzebenen anordnen und bilden damit eine *Guinier-Preston-Zone II*. Die treibende Kraft für diesen Übergang gibt die Erniedrigung der freien Energie, welche zum größten Teil aus der Erniedrigung der Verzerrungsgenergie besteht.

Für die Berechnung der Verzerrungsenergie wurden die kürzlich vom Vortr. eingeführten räumlichen Spannungsfunktionen verwendet und die Analogie zwischen Versetzungslinie und elektrischem Strom zu Hilfe genommen. Eine scheibenförmige Anordnung von Cu-Atomen im Al-Gitter stellte sich als diejenige mit dem geringsten Bedarf an elastischer Energie heraus. Sie bildet an ihrem Rand eine geschlossene Versetzungslinie. Im weiteren Verlauf der Rechnung wurde zunächst die Energie bestimmt, welche man bei Annäherung von zwei solchen Versetzungen aus großer Entfernung gewinnt und schließlich jene bei der Zusammengruppierung von mehreren Versetzungen zu einer *Guinier-Preston-Zone II*. [VB 673]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

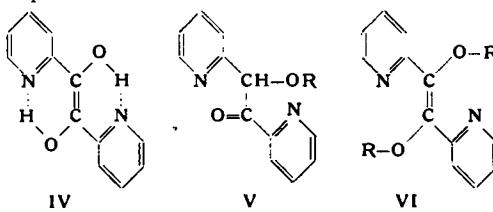
Am 24. Februar 1955

B. EISTERT, Darmstadt-Ludwigshafen: *Neue Versuche mit Enolen und Endiolen.*

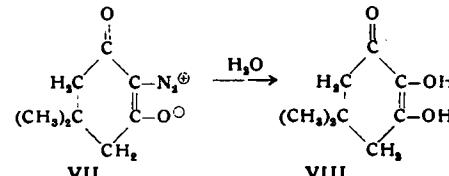


Oxy-brenztraubenaldehyd III ($R = H$), der mit Triose-Redukton nicht identisch ist, gibt nach Versuchen mit *F. Haup-ter* in konz. Schwefelsäure zunächst ein UV-Spektrum ohne ausgesprochene Absorptionsbanden, das sich später in das Spektrum des Triosereduktions-Enoloxonium-Kations $[\text{HO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{OH}]^{\oplus}$, $\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ m}\mu$, umwandelt.

Endiole ohne benachbarte Carbonyl-Gruppe sind i. allgem. im freien Zustande nur existenzfähig, wenn a) ihre Ketolisierung sterisch behindert ist (z. B. Mesitoin-Endiol), oder b) die Endiol-Struktur durch Chelatisierung stabilisiert ist. α -Pyridoin IV ist ein doppelt-chelatisiertes Endiol. Umsetzungen in neutraler Lösung ergeben aber Derivate der Ketol-Form V; das Aufbrechen eines Chelat-Rings genügt also, um das Endiol-System instabil zu machen. Durch „topochemische“ Umsetzung von festem IV mit Isocyanaten oder Carbonsäurechloriden gelang jedoch die Herstellung von Bis-O-Derivaten VII¹⁾. Nach Versuchen mit W. Schade enthalten die Bis-Ester VI (R = Benzoyl usw.) eine besonders locker gebundene Acyl-Gruppe, die schon beim Kochen mit Alkohol auf diesen übertragen wird, wobei das Acyl-Derivat der Ketol-Form V zurückbleibt. p-Toluolsulfochlorid liefert mit IV „topochemisch“ bzw. in Pyridin in einer Redox-Reaktion α -Pyridil, p-Toluolsulfinsäure und HCl. Mit Kupfer(II)-acetat liefert IV einen violetten 1:1-Komplex, der durch Chelatbildung mit Cu²⁺ stabilisiert ist; erst überschüssiges Kupferacetat zerstört den Komplex.



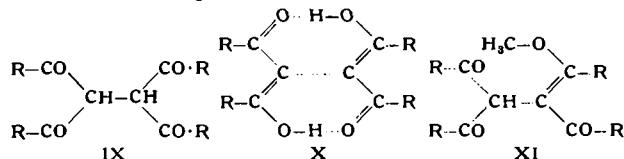
Nach Versuchen mit *R. Wohlheim* ergibt Verkochen von 2-Diazo-dimedon VII mit Säure das „Oxydimedon“ VIII, das sich als Cu(II)-Komplex isolieren und daraus mit H_2S gewinnen lässt:



Versuche mit *G. Werner* in der Reihe der 1,1,2,2-Tetraacyl-äthane IX ergaben, daß man ihre Bis-Enolformen als vinylenhomologe Endiöle auffassen darf: Das 1,4-Diphenyl-2,3-di-benzoyl-butadien-diol-(1,4) X ($R = C_6H_5$) bildet sich nicht freiwillig aus seiner Tetraketo-Form; es entsteht z. B. durch

¹⁾ B. Eistert u. H. Munder, Chem. Ber. 88, 215 [1955].

katalytische Hydrierung des Tetrabenzoyl-äthylens²⁾ und wird durch Tillmans-Reagens wieder zu letzterem dehydriert.



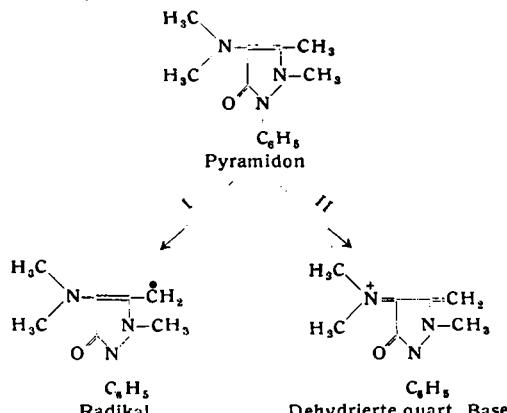
Das Diendiol X ist durch zwei 7-Ring-Chelatsysteme in der trans-Konfiguration stabilisiert; cis-6-Ring-Chelate sind hier störisch behindert. Beim Aufbrechen eines Chelatringes ketisiert es: Mit Diazomethan bildet sich langsam der Mono-Methyläther XI. [VB 667]

Chemisches Kolloquium an der T. H. Braunschweig

am 22. November 1954

W. AWE und E. GEILICH, Braunschweig: Untersuchungen auf dem Pyrazol-Gebiet.

Der blaue Farbstoff, der sich vorübergehend bildet, wenn Oxydationsmittel auf 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-(dimethyl-amino)-pyrazol-(5)on (Pyramidon) einwirken, kann keine „Einschlußverbindung von Jod in Pyramidon“ sein³⁾, sondern entsteht allgemein als Folge einer Dehydrierungsreaktion, die weitere oxydative Veränderungen⁴⁾ einleitet. Pyramidon reduziert in saurer Lösung JO_3^- und BrO_3^- so stark, daß Jod und Brom elementar auftreten und auf dem Phenyl-Kern schon in der Kälte so stark substituierend einwirken, daß unter Zerstörung des Pyrazol-Kernes 2,4,6-Trijodphenol, 2,4,6-Tribromphenol, Tetrabromchinon entstehen können⁵⁾. Milde Oxydationsmittel führen zu Zwischenprodukten, die nach Abspaltung der Dimethylamino-Gruppe den Zusammenschluß von 2 Pyrazol-Kernen zur Voraussetzung haben, von denen einer oder beide aber z.T. abgebaut sein können (C_{21} , C_{18} , C_{15}). Die Reaktionen laufen in verschiedenen Richtungen, da Stoffe entstehen, denen entweder die $\text{C}-\text{CH}_3$ - oder die $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppe fehlt. Eigenartig ist die Abspaltung von Formaldehyd, die nicht aus der Dimethylamino-Gruppe eingetreten sein kann (auch aus 4-Oxy-antipyrin entsteht HCHO). Der Zusammenschluß von 2 Pyrazol-Kernen ist über Zwischenstufen von Radikalcharakter denkbar (I); als Primärreaktion kommt jedoch auch eine Dehydrierungsreaktion nach II in Betracht, der auch die Konstitution des blauen Farbstoffes entsprechen könnte und die andererseits die Abspaltung von HCHO plausibel erscheinen ließe. Eine Dehydrierungsreaktion als einleitenden Vorgang beweisen der Eintritt der Reaktion unter Stickstoff und die Inhibition der durch Fe^{3+} -Ionen hervorgerufenen blauen Farbreaktion in Gegenwart einer genügenden Menge Fe^{2+} -Ionen.



am 7. Februar 1955

W. AWE und CHR. ENGELKING, Braunschweig: Struktur und Bildungsweise von Cumarano-2,3-cumaranen (vorgetr. von Chr. Engelking).

Bei der Dehydrierung von 2,2'-Dioxy-hydrobenzoinen I ($\text{R}_1=\text{H}$)⁶⁾ entstehen alkaliunlösliche Verbindungen, denen Tieemann und Harries⁸⁾ sowie Gie⁷⁾ und Sisido⁹⁾ die Formel eines Cum-

²⁾ H. v. Halban u. Mitarb., Helv. chim. Acta 31, 1905 [1948].

³⁾ F. Cramer, diese Ztschr. 64, 445 [1952].

⁴⁾ W. Bockmühl u. Mitarb., Abhandl. Med.-chem. Forschungsstätten I.G.-Farben-Ind., III, 294 [1936].

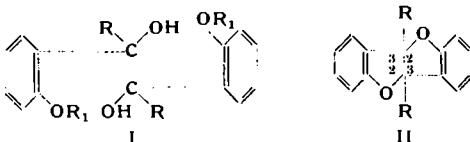
⁵⁾ W. Awe, Naturwiss. 37, 452 [1950].

⁶⁾ F. Tiemann u. C. D. Harries, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3169 u. f. [1891].

⁷⁾ G. J. Gie, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 19A, Nr. 11, 1-15 [1945].

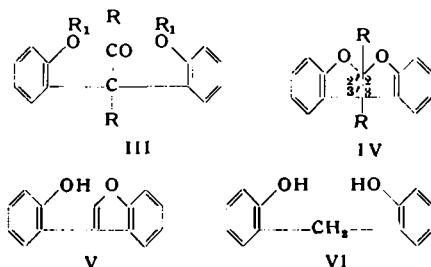
⁸⁾ K. Sisido, H. Nozaki u. T. Iwako, J. Amer. chem. Soc. 71, 2037 [1949].

marano-3',2':2,3-cumarans (II) zuschreiben. Widersprüche in der Literatur veranlaßten eine experimentelle Nachprüfung der Struktur II.



Das durch Pinakolin-Umlagerung aus I ($\text{R}_1, \text{R}=\text{CH}_3$) erhaltenen Keton III ($\text{R}_1, \text{R}=\text{CH}_3$) ergab durch Entmethylierung und Dehydrierung in einer Reaktion die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, der Gie – ausgehend von I ($\text{R}_1=\text{H}, \text{R}=\text{CH}_3$) – Formel II ($\text{R}=\text{CH}_3$) zugeschrieben hatte, die aber auf Grund ihrer Bildung aus dem intermediären III ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}_1=\text{H}$) als dessen Phenolacetal und damit zwangsläufig als Cumarano-2',3':2,3-cumarane IV ($\text{R}=\text{CH}_3$) angesehen werden muß.

Aus I ($\text{R}_1, \text{R}=\text{H}$) wurde durch Dehydrierung über eine intermedäre Pinakolin-Umlagerung IV ($\text{R}=\text{H}$) in 2 Isomeren erhalten, von denen sich die vermutliche cis-Form mit Säuren zum 3-(o-Oxy-phenyl)-cumaron V und die vermutliche trans-Form mit KOH zum Di-(o-oxy-phenyl)-methan VI aufspalten ließ.



Der Aldehyd III ($\text{R}_1, \text{R}=\text{H}$) konnte durch Pinakolin-Umlagerung aus I ($\text{R}_1, \text{R}=\text{H}$) mit Benzoylchlorid über sein Dibenzoylderivat III ($\text{R}=\text{H}, \text{R}_1=\text{CO-C}_6\text{H}_5$) dargestellt und direkt zu IV ($\text{R}=\text{H}$) cyclisiert werden, womit die Acetal-Struktur von IV bestätigt ist. Die gegenüber IV ($\text{R}=\text{H}$) erheblich größere Beständigkeit der Acetal-Gruppierung bei IV ($\text{R}=\text{CH}_3$) (keine Aufspaltung mit Säure oder Alkali) wird auf die 2,3ständigen CH_3 -Gruppen zurückgeführt. – Auf die strukturelle Analogie von Dischendorfers¹⁰⁾ „Inneren Acetalen des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds“, die ebenfalls als Cumarano-2',3':2,3-cumarane anzusehen sind, mit IV wurde hingewiesen. [VB 661]

Unkrautbiologie und -bekämpfung

8. März 1955 in Hohenheim

Auf Einladung des land- und forstwirtschaftlichen Forschungsrates, Fachausschuß Pflanzenbau, fand unter Vorsitz von Prof. Dr. Rademacher in Hohenheim eine Arbeitstagung über Fragen der Unkrautbiologie und -bekämpfung statt.

B. RADEMACHER, Hohenheim: 2. British Weed Control Conference in Harrogate (2.-4. 11. 1954).

Im Vordergrund der Tagung standen die Herbicide, bes. die Wuchsstoffpräparate. Der Weltverbrauch an 2,4-D- und MCP-Mitteln betrug 1954 25000 t, die für eine Flächenbehandlung von 40 Mill. ha ausreichen.

Die im Ausland, vornehmlich in England und den USA zur Unkrautbekämpfung verwendeten Herbicide und ihre gebräuchlichen Abkürzungen sind:

2,4-D	2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure
MCP	2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure
2,4,5-T	2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure
2,4-DAS oder SES	Natrium-2,4-dichlor-phenoxyäthylsulfat
2,4-DB	2,4-Dichlor-phenoxybuttersäure
MCPB	γ -(4-Chlor-2-methylphenoxy)-buttersäure
MCPP	γ -(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure
IPC oder Propane	Isopropyl-N-phenylcarbamat
CIPC (Chlor 1PC)	Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)carbamat
DNC	3,5-Dinitro-o-cresol
Dinoseb (DNBP)	2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol
KOCN (oder KCN)	Kallumcyanat
PCP	Pentachlorphenol
Endothal	Na-3-6-endoxo-hexahydrophthalat
MH	Maleinhydrazid
PMAS	Phenyl-quecksilberacetat

¹⁰⁾ O. Dischendorfer, Mh. Chemie 73, 45 [1941].