

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

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

Bei Zählrohrenentladungen 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 Primärpuls, welcher durch die Wanderungszeit der Ionen bestimmt ist, kann man die Beweglichkeit der Ionen ermitteln.

Bei einem Proportionalzählrohr 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:

$$\begin{aligned} 1,6 \frac{\text{cm/s}}{\sqrt{\text{cm}}} & \quad (18^\circ\text{C}, 760 \text{ Torr}) \text{ für Ar}^+-\text{Ionen} \\ 1,92 \frac{\text{cm/s}}{\sqrt{\text{cm}}} & \quad (18^\circ\text{C}, 760 \text{ Torr}) \text{ für Ar}_2^+-\text{Ionen} \end{aligned}$$

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. benutzten dazu die Dämpfung von Stahlzylindern, welche in der Flüssigkeit Torsionsschwingungen ausführen. Bis etwa 100 kHz ergab sich für Wasser, Quecksilber und MnSO₄-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 Molekelstruktur erklären kann. Im Gegensatz zu elektrolytischen Lösungen sind hier also beide Viscositäten für den Frequenzgang der Schallabsorption verantwortlich.

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

An 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 Getterung von 3 Tagen bis auf 4 Stunden verringert werden. Die Erscheinung läßt sich darauf zurückführen, daß die Atome von heißen Metalloberflächen zeitweilig geladen sind und daher bei ihrer Wanderung vom elektrischen Felde geleitet werden.

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

Beim Härten von Al-Cu-Legierungen (Dural) treten innere Spannungen auf, welche man näherungsweise als Spannungsfelder von bestimmten Versetzungsanordnungen auffassen kann. Die zugehörige Verzerrungsenergie läßt sich zuverlässig berechnen. Beim Härten 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 Verzerrungsenergie besteht.

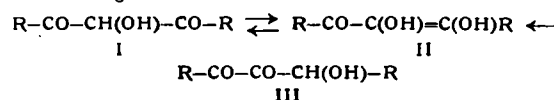
Für die Berechnung der Verzerrungsenergie wurden die kürzlich vom Vortr. eingeführten räumlichen Spannungsfunktionen verwendet und die Analogie zwischen Versetzungslinie und elektrischem Strom zu Hilfe genommen. Eine scheibenförmige Anordnung von Cu-Atomen im Al-Gitter stellte sich als diejenige mit 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

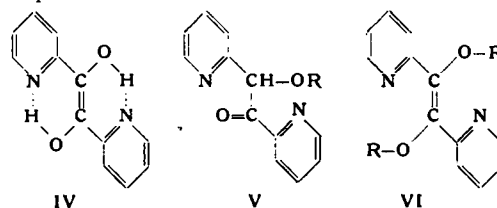
B. EISTERT, Darmstadt-Ludwigshafen: Neue Versuche mit Enolen und Endiolen.

Die 3-Carbonyl-endiole-(1,2) II sind die Enol-Formen von α-Oxy-β-dicarbonyl-Verbindungen I, mit denen sie im reversiblen Gleichgewicht stehen können; die Umwandlung der isomeren β-Oxy-α-dicarbonyl-Verbindungen III in II ist dagegen nur mit Alkalien (über Endiolate) oder Säuren (über Oxonium-Salze) irreversibel möglich:

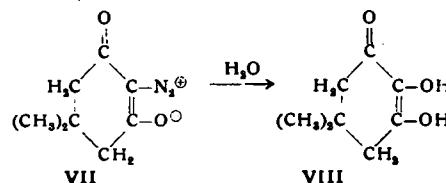


Oxy-brenztraubenaldehyd III (R = H), der mit Triose-Redukton nicht identisch ist, gibt nach Versuchen mit F. Haupter in konz. Schwefelsäure zunächst ein UV-Spektrum ohne ausgesprochene Absorptionsbanden, das sich später in das Spektrum des Trioseredukton-Enoloxonium-Kations [HO-CH=C(OH)-CH=OH]⁺, λ_{max} = 294 mμ, 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 VI¹⁾. 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.



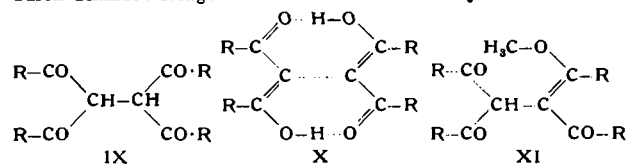
Nach Versuchen mit R. Wollheim ergibt Verkoehen von 2-Diazo-dimidon VII mit Säure das „Oxydimidon“ VIII, das sich als Cu(II)-Komplex isolieren und daraus mit H₂S gewinnen läßt:



Versuche mit G. Werner in der Reihe der 1,1,2,2-Tetraacyl-äthane IX ergaben, daß man ihre Bis-Enolformen als vinylenhomologe Endiole auffassen darf: Das 1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoyl-butadien-diol-(1,4) X (R = C₆H₅) 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.



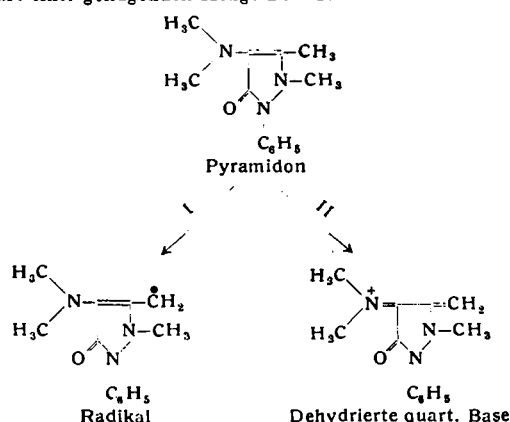
Das Diendiol X ist durch zwei 7-Ring-Chelatsysteme in der *trans*-Konfiguration stabilisiert; *cis*-6-Ring-Chelate sind hier sterisch behindert. Beim Aufbrechen eines Chelatringes kettisiert es: Mit Diazomethan bildet sich langsam der Mono-Methyläther XI. [VB 667]

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 (Pyrazidon) einwirken, kann keine „Einschlußverbindung von Jod in Pyrazidon“ sein³⁾, sondern entsteht allgemein als Folge einer Dehydrierungsreaktion, die weitere oxydative Veränderungen⁴⁾ einleitet. Pyrazidon reduziert in saurer Lösung JO_3^- und BrO_3^- , so stark, daß Jod und Brom elementar auftreten und auf den Phenyl-Kern schon in der Kälte so stark substituierend einwirken, daß unter Zerstörung des Pyrazol-Kernes 2,4,6-Tribromphenol, 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 Radikaleigenschaften 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 Inhibierung der durch Fe^{3+} -Ionen hervorgerufenen blauen Farbreaktion in Gegenwart einer genügenden Menge Fe^{2+} -Ionen.

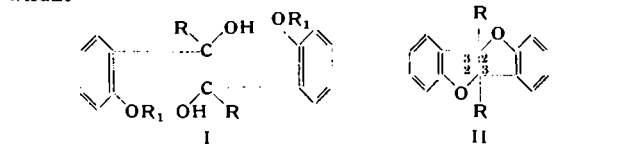


am 7. Februar 1955

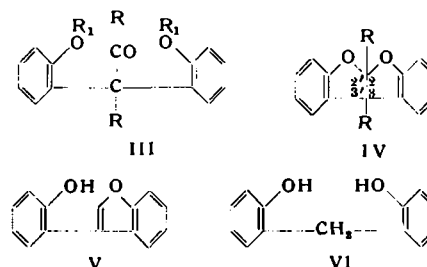
W. AWE und CHR. ENGELKING, Braunschweig: Struktur und Bildungsweise von Cumarano-2,3-cumaranen (vorgetr. von Chr. Engelking).

Bei der Dehydratisierung von 2,2'-Dioxy-hydrobenzoinen I ($\text{R}_1=\text{H}$) entstehen alkalilunlösliche Verbindungen, denen Tiemann und Harries⁶⁾ sowie Gie⁷⁾ und Sisido⁸⁾ die Formel eines Cumarano-3',2':2,3-cumaranen (II) zuschreiben. Widersprüche in der Literatur veranlaßten eine experimentelle Nachprüfung der Struktur II.

Das durch Pinakolin-Umlagerung aus I ($\text{R}_1, \text{R}=\text{CH}_3$) erhaltene Keton III ($\text{R}_1, \text{R}=\text{CH}_3$) ergab durch Entmethylierung und Dehydratisierung 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-cumaran IV ($\text{R} = \text{CH}_3$) angesehen werden muß.



Aus I ($\text{R}_1, \text{R}=\text{H}$) wurde durch Dehydratisierung über eine intermediäre 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 ($\text{R} = \text{H}, \text{R}_1 = \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$) 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 Dischenndorfers⁹⁾ „Inneren Acetalen des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds“, die ebenfalls als Cumarano-2',3':2,3-cumaranen anzu- sehen 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 Herbizide, 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 Herbizide 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 |
| MCPD | γ -(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure |
| IPC oder Prothane | Isopropyl-N-phenylcarbamate |
| CIPC (Chlor IPC) | Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)carbamate |
| 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 |

⁹⁾ O. Dischenndorfer, Mh. Chemie 73, 45 [1941].

²⁾ H. v. Halban u. Mitarbb., Helv. chim. Acta 37, 1905 [1948].

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

⁴⁾ W. Bockmühl u. Mitarb., Abhandlg. Med.-chem. Forschungsstätten I.G.-Farben-Ind., 111, 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].