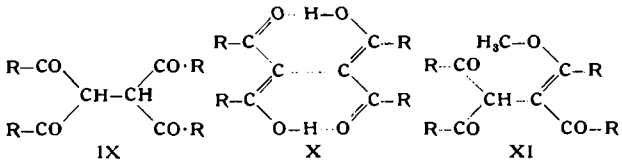
katalytische Hydrierung des Tetrabenzoyl-äthylens[2]) und wird durch Tillmans-Reagens wieder zu letzterem dehydriert.



IX X XI

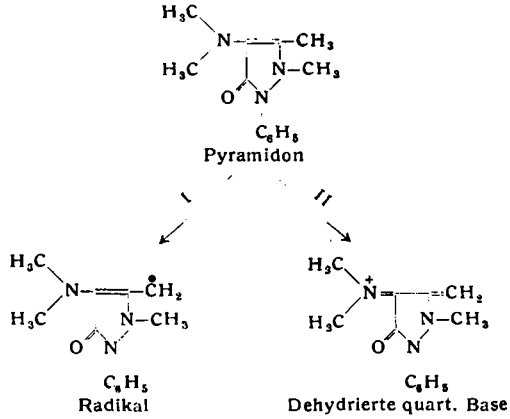
Das Diendiol X ist durch zwei 7-Ring-Chelatsysteme in der *trans-Konfiguration* stabilisiert; *cis*-6-Ring-Chelate sind hier sterisch behindert. Beim Aufbrechen eines Chelatringes ketisiert es: Mit Diazomethan bildet sich langsam der Mono-Methyläther XI. [VB 667]

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" sein[3]), sondern entsteht allgemein als Folge einer Dehydrierungsreaktion, die weitere oxydative Veränderungen[4]) einleitet. Pyramidon 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-Trijodphenol, 2,4,6-Tribromphenol, Tetrabromchinon entstehen können[5]). 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 $C-CH_3$- oder die $N-CH_3$-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 Inhibierung der durch Fe^{3+}-Ionen hervorgerufenen blauen Farbreaktion in Gegenwart einer genügenden Menge Fe^{2+}-Ionen.



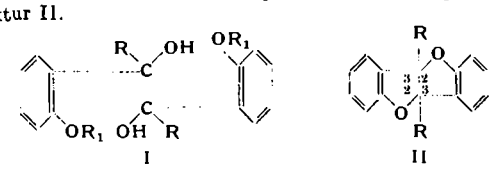
Pyramidon

Radikal Dehydrierte quart. Base

am 7. Februar 1955

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

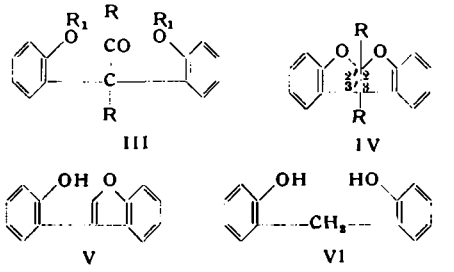
Bei der Dehydratisierung von 2,2'-Dioxy-hydrobenzoinen I $(R_1=H)_4$ entstehen alkaliunlösliche Verbindungen, denen *Tiemann* und *Harries*[6]) sowie *Gie*[7]) und *Sisido*[8]) die Formel eines Cumarano-3',2':2,3-cumarans (II) zuschreiben. Widersprüche in der Literatur veranlaßten eine experimentelle Nachprüfung der Struktur II.



I II

Das durch Pinakolin-Umlagerung aus I (R_1, R=CH_3) erhaltene Keton III (R_1, R=CH_3) ergab durch Entmethylierung und Dehydratisierung in einer Reaktion die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$, der *Gie* – ausgehend von I (R_1 = H, R = CH_3) – Formel II (R = CH_3) zugeschrieben hatte, die aber auf Grund ihrer Bildung aus dem intermediären III (R= CH_3, R_1 = H) als dessen Phenolacetal und damit zwangsläufig als Cumarano-2',3':2,3-cumaran IV (R = CH_3) angesehen werden muß.

Aus I (R_1, R=H) wurde durch Dehydratisierung über eine intermediäre Pinakolin-Umlagerung IV (R = 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.



III IV

V VI

Der Aldehyd III (R_1, R = H) konnte durch Pinakolin-Umlagerung aus I (R_1, R = H) mit Benzoylchlorid über sein Dibenzoylderivat III (R = H, R_1 = $CO{\cdot}C_6H_5$) dargestellt und direkt zu IV (R = H) cyclisiert werden, womit die Acetal-Struktur von IV bestätigt ist. Die gegenüber IV (R = H) erheblich größere Beständigkeit der Acetal-Gruppierung bei IV (R = CH_3) (keine Aufspaltung mit Säure oder Alkali) wird auf die 2,3ständigen CH_3-Gruppen zurückgeführt. – Auf die strukturelle Analogie von *Dischendorfers*[9]) „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 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
MCPP	γ-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure
IPC oder Prophane	Isopropyl-N-phenylcarbamat
CIPC (Chlor IPC)	Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)carbamat
DNC	3,5-Dinitro-o-cresol
Dinoseb (DNBP)	2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol
KOCN (oder KCN)	Kaliumcyanat
PCP	Pentachlorphenol
Endothal	Na-3-6-endoxo-hexahydrophthalat
MH	Maleinhydrazid
PMAS	Phenyl-quecksilberacetat

[2]) *H. v. Halban* u. Mitarbb., Helv. chim. Acta *31*, 1905 [1948].
[3]) *F. Cramer*, diese Ztschr. *64*, 445 [1952].
[4]) *W. Bockmühl* u. Mitarb., Abhandlg. 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].
[9]) *O. Dischendorfer*, Mh. Chemie *73*, 45 [1941].