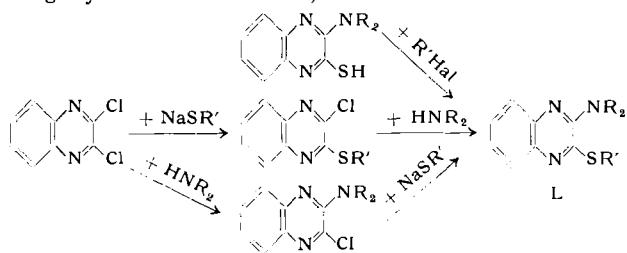


stoff- bzw. Schwefel-Atom gebunden enthalten, können wahlweise auch auf einem der nachstehend skizzierten Wege synthetisiert werden¹⁰⁾.



Aus Tabelle 8 sind einige Zusammenhänge zwischen Konstitution und biologischer Wirkung für die 2-Amino-3-alkylmercapto-chinoxaline ersichtlich. Danach sind vor allem solche Verbindungen dieser Reihe acaricid wirksam,

¹⁰⁾ DBP.-Anm. F 30371 [1960], Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: K. Sasse, R. Wegler u. G. Unterstenhöfer.

die am Stickstoff-Atom einen niederen aliphatischen Rest oder einen Piperidin- bzw. Morpholin-Rest und am Schwefel-Atom eine niedere Alkyl-Gruppe enthalten, während die insekticide Wirkung im wesentlichen durch eine Allyl- oder Benzyl-Gruppe am Stickstoff- oder Schwefel-Atom verursacht wird. Die Tatsache, daß einige dieser Verbindungen auch eine systemische Wirkung entfalten, zeigt, daß sie von den Pflanzen resorbiert werden. Allerdings ist damit meistens eine Einwirkung auf die Pflanze selbst verbunden, so daß eine praktische Verwendung als Pflanzenschutzmittel noch in Frage gestellt ist.

Immerhin gibt das Studium dieser Verbindungen möglicherweise einen Hinweis darauf, in welcher Weise die hochwirksamen Kohlensäure-Derivate des Dimercapto-chinoxalins auf tierische und pflanzliche Organismen wirken, da diese Substanzen mit Aminoverbindungen in Produkte ähnlicher Struktur übergehen können.

Eingegangen am 28. Juli 1960 [A 62]

Gegen Boden- und Blattpilze hochwirksame Azoverbindungen

Von Dr. E. URBSCHEAT

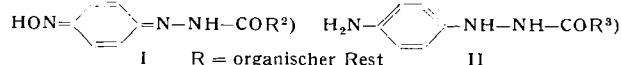
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

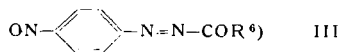
Es wird über Azoverbindungen berichtet, die als Pflanzenschutzmittel geprüft wurden. Das p-dimethylamino-phenyldiazosulfosaure Natrium ist als Beiz- und Bodenbehandlungsmittel gegen Auflaufkrankheiten brauchbar; Dimethylamino-phenylazocarbonamid und ähnliche Verbindungen sind gegen Phytophthora-Arten hochwirksam.

p-dimethylamino-phenyldiazosulfosaures Natrium

Chinonoxim-acylhydrazone¹⁾ I (im Handel als Ceredon®; R=C₆H₅) und die daraus erhaltenen Acyl-Derivate des p-Amino-phenylhydrazins II besitzen gute Wirkung gegen phytopathogene Pilze im Ackerboden.



In langjährigen Versuchen wurde gefunden⁴⁾, daß diese Wirkung nur *in vivo* auftritt, sich besonders gegen *Pythium* und andere *Phycomyceten* richtet und hier die Wirksamkeit selbst organischer Quecksilber-Verbindungen übertrifft. Da auch die Salze des p-Amino-phenylhydrazins⁵⁾ und die durch Oxydation von I entstehenden Azonitroso-Verbindungen III

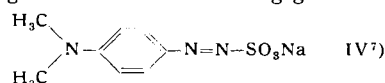


wirksam sind, ist die allen diesen Verbindungen gemeinsame Atomanordnung



ein mutmaßlicher Träger der Wirkung. Diese Gruppierung kommt auch in den leicht zugänglichen Derivaten des einseitig diazotierten p-Phenylendiamins vor, von denen ein gleiches Verhalten zu erwarten war. Die Prüfung des als erste Verbindung dieser Reihe hergestellten p-dimethylamino-phenyldiazosulfosauren Natriums durch P. E.

Frohberger im Biologischen Institut der Farbenfabriken Bayer bestätigte die Annahme. Die Substanz ist dem Chinon-oxybenzoylhydrazon (I: R=C₆H₅) als Saatbeizmittel angewandt nahezu wirkungsgleich und übertrifft



es, da IV auch zur Bodenbehandlung geeignet ist, in der praktischen Verwendbarkeit. Die Bodenbehandlung zur Bekämpfung bodenbewohnender Schadpilze wird z. Zt. in USA so vorgenommen, daß der evtl. gestreckte Wirkstoff dem Ackerboden untergemischt oder in die zur Aufnahme des Saatgutes bestimmten Furchen eingebracht wird. Während das Hydrazon I sich in Erde schnell zersetzt, ist IV darin über Monate beständig und wirksam. Die Substanz ist aus diazotiertem N,N-Dimethyl-phenylendiamin (1.4) auch technisch leicht zugänglich⁶⁾. Sie ist als Dexon® (Warenzeichen der Chemagro Corp., Kansas City, USA) in den USA und Canada als Beiz- und Bodenbehandlungsmittel im Handel und wird gegen pilzliche Keimlings- und Wurzelkrankheiten wichtiger Kulturpflanzen, wie Baumwolle, Rüben, Mais und andere angewandt⁹⁾.

Mit einer DL₅₀ von 50–75 mg/kg Ratte per os ist IV für den genannten Zweck unbedenklich verwendbar, zumal die verdünnten wäßrigen Lösungen durch Licht in ungiftige Stoffe umgewandelt werden. Die gelbliche 0,01-proz. wäßrige Lösung von IV entfärbt sich an der Sonne in wenigen Minuten, eine 0,1-proz. erst in mehreren Stunden, um dann nach kurzer Zeit rosa, violett und schließlich braun zu werden, wobei sich braune Flocken abscheiden. Die Zerset-

¹⁾ S. Petersen, W. Gauß u. E. Urbschat, Angew. Chem. 67, 217 [1955].

²⁾ DBP. 1001854, Farbenfabriken Bayer, Erf. E. Urbschat u. P. E. Frohberger.

³⁾ DBP. 1014373, Farbenfabriken Bayer, Erf. E. Urbschat u. P. E. Frohberger.

⁴⁾ P. E. Frohberger, Phytopathol. Z. 27, 427 [1956].

⁵⁾ DBP. 1014379, Farbenfabriken Bayer, Erf. E. Urbschat u. P. E. Frohberger.

⁶⁾ DBP. 1001997, Farbenfabriken Bayer, Erf. E. Urbschat u. P. E. Frohberger.

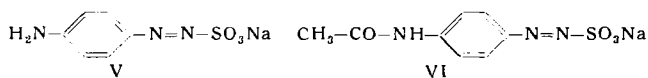
⁷⁾ Erstmals hergestellt von R. Stollé, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2682 [1912].

⁸⁾ Die technische Herstellung wurde von H. Passing u. M. Niese, Farbenfabriken Bayer, ausgearbeitet.

⁹⁾ DBP. 1028828, Farbenfabriken Bayer, Erf. E. Urbschat u. P. E. Frohberger.

zung verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß IV erst — wie bekannt¹⁰⁾ — in die Diazonium-Verbindung umgewandelt wird. Diese kann durch Zusatz von Resorcin und Alkali zu der Lösung vor der Belichtung als Azofarbstoff abgefangen werden. Sie geht unter Stickstoff-Entwicklung in das p-Dimethylamino-phenol über, das sehr oxydationsempfindlich ist, erst merichinoide Farbstoffe bildet und bis zum amorphen Endprodukt weiter verändert wird.

Das durch Reduktion aus IV erhältliche Hydrazosulfonat¹¹⁾ ist der Azoverbindung wirkungsgleich, ohne ihr gegenüber Vorteile zu besitzen. Änderungen an der Dimethylamino-Gruppe, schon der Austausch von Methyl gegen Äthyl, bringen einen Wirkungsrückgang. p-Aminophenyl-diazosulfosaures Natrium (V)¹²⁾ hat noch etwa den dritten



Teil der Wirkung von IV, aber nur den zwanzigsten seiner Giftigkeit. Die Acetyl-Verbindung VI ist bei weiterer Wirkungseinbuße praktisch ungiftig geworden.

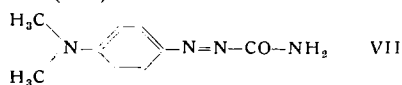
p-Dimethylamino-phenylazocarbonamid

Unter den auf ihre biologische Wirkung hin geprüften Chinonoxim-acylhydrazonen und Aminophenyl-hydrazin-Derivaten finden sich viele gegen die genannten Bodenpilze hochwirksame Verbindungen. Zur Bekämpfung von Schädlingen an grünen Pflanzenteilen brauchbare Substanzen

R- <chem>c1ccc(cc1)/N=N-CN</chem>			R- <chem>c1ccc(cc1)/N=N-CO-NH2</chem>		
R =	Fp °C	Eigenschaften	Fp °C	Eigenschaften	
(CH ₃) ₂ N-	152 (Zers.)	dunkelrote Nadeln aus Aceton	167 (Zers.)	orange Krist. aus Methanol	
(C ₂ H ₅) ₂ N-	117 (Zers.)	dunkelrote Krist. aus Aceton	143 (Zers.)	orange Krist. aus Methanol	
CH ₃ -NH-	120 (Zers.)	dunkelblaue Krist. aus Aceton + H ₂ O	142-143	violette Krist. aus Methanol	
<chem>Cc1ccc(cc1)N(C)C</chem>	146 (Zers.)	rote Krist. aus Aceton	142 (Zers.)	braune Krist. aus Methanol	
<chem>CCN(C)Cc1ccc(cc1)/N=N-CN</chem>	124 (Zers.)	rote Krist. aus Aceton	172 (Zers.)	dunkelbraune Krist. aus Methanol + Dimethylformamid	
<chem>CCN(C)Cc1ccc(cc1)/N=N-CO-NH2</chem>	103 (Zers.)	rote Blättchen aus Methanol	163 (Zers.)	orange Krist. aus Methanol	

Tabelle 1

sind darunter nicht vorhanden. Das dimethylaminophenyl-diazosulfosaure Natrium ist hier ebenfalls bedeutungslos. Es bedurfte indessen nur einer geringen Veränderung dieses Moleküls, um in dem p-Dimethylamino-phenylazocarbonamid (VII)



zu einem auch gegen gewisse Blattpilze hochwirksamen Stoff zu gelangen. Nach Untersuchungen von F. Grewe im Biologischen Institut der Farbenfabriken Bayer stimmt VII in den biologischen Grundeigenschaften mit den vorgenannten pythium-wirksamen Substanzen überein. Wie sie ist VII nur *in vivo* brauchbar, besitzt eine spezifische Höchstwirkung hier bei *Phytophthora*-Arten¹³⁾ und übertrifft bei

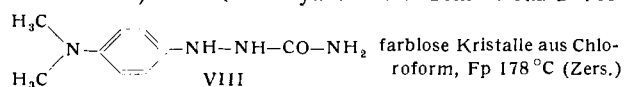
¹⁰⁾ DRP. 53455, A. Feer, Lörrach (1889); Friedländer Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 2, 558 [1887-90].

¹¹⁾ R. Stollé u. K. Th. Gunzert, J. prakt. Chem. 139, 148 [1924].

¹²⁾ Die Verbindung wurde durch Verseifung des diazotierten Acetyl-p-phenylendiamins mit Salzsäure bei 70°C nach DRP. 205037 Neutralisation und Umsetzung mit Natriumsulfid hergestellt. Sie kristallisiert aus Wasser in gelben Nadeln, die 2 Mol Kristallwasser enthalten und sich beim Erhitzen ab 200°C schwärzen.

¹³⁾ Diese und die später besprochenen Verbindungen sind auch bei einer Anzahl anderer blattschädigender Pilze wirksam, ohne aber dort das hohe Interesse wie bei *Phytophthora*-Arten zu besitzen.

diesem Schadpilz alle metallfreien Wirkstoffe um ein Vielfaches. Da die Gattung *Phytophthora* viele für heimische und tropische Kulturpflanzen wichtige Schädlinge enthält, ist diese Wirkung von praktischer Bedeutung. Die Verbindung ist hier den hochfungiziden organischen Zinn-Verbindungen gleichwertig (s. Tabelle 4). VII wurde erst so hergestellt, daß das bekannte p-Dimethylamino-phenylhydrazin-dihydrochlorid¹⁴⁾ mit Kaliumcyanat zum Semicarbazid VIII

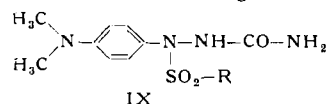


umgesetzt und dieses mit Wasserstoffperoxyd zu VII oxydiert wurde. Einfacher ist VII dadurch zugänglich, daß aus diazotiertem N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin und Kaliumcyanat erhältliches Dimethylamino-phenyldiazocyanid mit verd. Mineralsäure zu VII verseift wird¹⁵⁾. So wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten Cyanide und Carbonamide erhalten.

In Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die beim Dimethylamino-phenyldiazosulfonat IV gemacht wurden, bringt der Austausch der Dimethylamino-Gruppe gegen andere basische Reste einen Rückgang der Wirkung. Einer praktischen Anwendung von VII steht die hohe Giftigkeit für Warmblüter entgegen (DL₅₀ 3,5 mg/kg Ratte p.o.).

Bei Versuchen, VII in ähnlich wirksame, weniger giftige Verbindungen umzuwandeln, schienen Addukte von aromatischen Sulfinsäuren¹⁶⁾ erfolgversprechend.

Derartige Verbindungen (Tabelle 2) wurden aus den Komponenten in methanolischer Lösung erhalten.



R =	Fp °C	Eigenschaften
<chem>Clc1ccc(cc1)/N=N/C(=O)N</chem>	141 unter Rotfärbung	Farbl. Krist. aus Dimethylformamid
<chem>Clc1ccc(cc1)Cl</chem>	138 vorher Braunfärbung	Farbl. Krist. aus Dimethylformamid + Methanol
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)/N=N/C(=O)N</chem>	107-108 (Zers.)	Hellbraune Krist. aus Aceton, werden an d. Luft rotbraun
<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)/N=N/C(=O)N</chem>	134 (Zers. vorher Verfärbung)	Farbl. Krist. aus Dimethylformamid + Methanol
<chem>Cc1ccc(cc1)/N=N/C(=O)N</chem>	145-146 (Zers.)	Farbl. Krist. aus Dimethylformamid + Methanol

Tabelle 2

¹⁴⁾ R. Stollé u. K. Th. Gunzert, J. prakt. Chem. 139, 150 [1924].

¹⁵⁾ Das an sich bekannte Verfahren (A. Hantzsch u. O. W. Schultze, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2075 [1895]) verläuft bei den basisch substituierten Verbindungen besonders glatt.

¹⁶⁾ A. Hantzsch u. R. Glogauer, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2557 [1897].

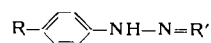


Tabelle 3

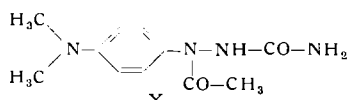
R	R'	umgelöst aus	Fp °C	Kristalle
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ =\text{C} \\ \text{CN} \end{array}$	Methanol	120(Zers.)	dunkelrot
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Methanol	113	rotbraun
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ =\text{C} \\ \text{COC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Methanol	85	braun
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ =\text{C} \\ \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Äthanol	127	dunkelrot
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \end{array}$	Äthanol	150	braunrot
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ =\text{C} \\ \text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$	Äthanol	143	rot
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ =\text{C} \\ \text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	Essigester	176(Zers.)	rotbraun
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{COOH}) \\ =\text{C} \\ \text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{COOH}) \end{array}$	Dimethylformamid	252(Zers.)	dunkelrot
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{CO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Petroläther	63	rot
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NH} \\ =\text{C} \\ \text{C}(\text{CH}_3)=\text{N} \end{array}$	Äthanol	209(Zers.)	dunkelviolet
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NH}-\text{C}=\text{O} \\ =\text{C} \\ \text{CO}-\text{NH}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	Dimethylformamid	252–253 (Zers.)	dunkelrot
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)=\text{N} \\ =\text{C} \\ \text{C}(\text{CH}_3)=\text{N} \end{array}$ (aus XII u. Hydrazinhydrat)	Äthanol	206–207	olivgrüne Nadeln
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Petroläther	70	dunkelrot
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Methanol	58–60	dunkelrot
$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Methanol	110–111	braun
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Leichtbenzin	97	rot
$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Methanol	170	rot
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}-$ $\text{CH}_3-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Leichtbenzin	90	orangerot
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{N}-$ $\text{CH}_3-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Methanol	150–151	rot
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2-\text{N}-$ $\text{CH}_3-\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Essigester	128–129	dunkelrot
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Methanol	239(Zers.)	hellrot
$\text{H}_2\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Äthanol	161	rot
$\text{CH}_3\text{CONH}-$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ =\text{C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Äthanol	225(Zers.)	hellbraun

(Fortsetzung von Tabelle 3)

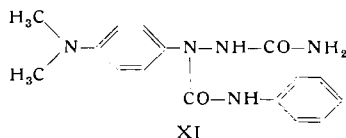
R	R'	umgelöst aus	Fp °C	Kristalle
CH ₃ CONH--	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{=C} \\ \text{CN} \end{array}$	Dimethylformamid/ Methanol 1:1	206–207 (Zers.)	gelb
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ –	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{=C} \\ \text{CN} \end{array}$	Dimethylformamid/ Äthanol 1:1	208 (Zers.)	gelb
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ –	$\begin{array}{c} \text{CO-CH}_3 \\ \text{=C} \\ \text{CO-CH}_3 \end{array}$ CH ₂	Wasser	194 (Zers.)	gelbbraun
C ₆ H ₅ NH--	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \text{=C} \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	Äthanol	149	rotbraun

Bei ihrer genauen Durchprüfung zeigte sich aber, daß die Verringerung der Giftigkeit nur der Molekülvergrößerung parallel geht und mit einem entsprechenden Wirkungsrückgang verbunden ist. Die Substanzen zerfallen in Wasser bei längerem Stehen unter Rotfärbung in die Komponenten, so daß schließlich nur VII wirksam wird.

Um beständigere Stoffe ähnlicher Zusammensetzung zu erhalten, wurden die Sulfinsäure-Reste durch Acetyl- oder Phenyl-carbaminsäure-Gruppen ersetzt. Diese Verbindungen (X, XI)



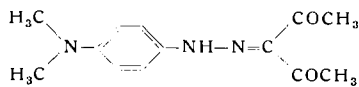
farblose Kristalle aus Methanol Fp 214 °C (Zers.)



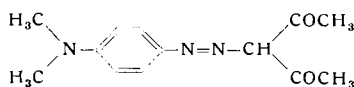
farblose Kristalle aus Dimethylformamid + Methanol
Fp 208 °C (Zers.)

sind aus der Hydrazo-Verbindung VIII¹⁷⁾ und Essigsäureanhydrid bzw. Phenylisocyanat zu erhalten. Sie sind stabil, aber auch völlig wirkungslos.

Durch Austausch des Carbonamid-Restes in VII gegen den des Acetylacetons wird in der Verbindung XII



bzw.

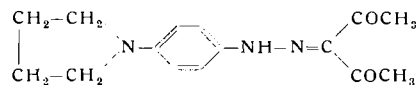


XII

eine weitere gegen *Phytophthora*-Arten hochwirksame Substanz erhalten. Das Formamid-Produkt VII in der Wirkung noch etwas übertreffend, besitzt XII mit einer DL₅₀ von 50 mg/kg Ratte nur noch 1/15 der Giftigkeit. XII wird durch Kuppelung von diazotiertem Dimethyl-p-phenylen-diamin mit Acetylacetone in bicarbonat-alkalischer Lösung mit guter Ausbeute sehr rein erhalten, bildet, aus Methanol umgelöst, rotbraune Kristalle, die bei 123 °C schmelzen und kann als Dimethylamino-phenylhydrazon des Pentantrions oder als Azoverbindung aufgefaßt werden. Solche Tauto-

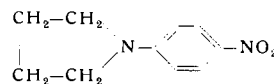
meriemöglichkeiten sind auch bei anderen wirksamen Produkten vorhanden¹⁸⁾.

Tabelle 3 zeigt Verbindungen, bei deren Herstellung das Acetylacetone gegen andere Substanzen mit reaktionsfähigem Wasserstoff-Atom oder die Dimethylamino-Gruppe gegen andere basische Reste ausgetauscht wurden. Der Ersatz des Acetylacetons führt zu z.Tl. noch beachtlich wirksamen Substanzen, die aber gegenüber XII ohne Vorteile sind. Austausch der Dimethylamino-Gruppe liefert, wie schon bei dem Sulfonat IV und dem Carbonamid VII gefunden wurde, uninteressante Verbindungen – hier jedoch mit einer Ausnahme. Das den Pyrrolidyl-Rest statt der Dimethylamino-Gruppe tragende Derivat,



XIII

rote Kristalle aus Leichtbenzin, Fp 135 °C



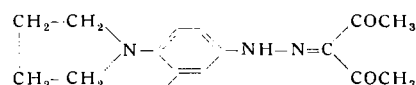
XIV

gelbe Kristalle aus Aceton, Fp 165 °C

ist zwar schwächer wirksam als XII, übertrifft aber alle anderen Produkte dieser Reihe und ist mit einer DL₅₀ von > 2,5 g/kg Ratte p. o. praktisch ungiftig.

Das zur Herstellung von XIII notwendige Amin wird durch Reduktion der aus p-Chlor-nitrobenzol und Pyrrolidin erhältlichen Nitro-Verbindung XIV als gelbliches Öl, Kp₁₁ 174–176 °C, erhalten. Die Base erstarrt beim Abkühlen kristallin und schwärzt sich schnell an der Luft. Bei ihrer Diazotierung in salzsaurer Lösung wird sie weitgehend zersetzt, so daß die dann folgende bicarbonat-alkalische Kuppelung mit Acetylacetone XIII nur in schlechter Ausbeute neben schwarzen amorphen Produkten liefert. Wird die Diazotierung in ameisener oder essigsaurer Lösung¹⁹⁾ vorgenommen, so wird XIII mit über 85-proz. Ausbeute und praktisch rein erhalten.

Die Einführung eines Chlor-Atoms oder der Carboxyl-Gruppe in XIII, o-ständig zum Pyrrolidyl-Stickstoff, liefert wenig wirksame Verbindungen. Eine Methyl-Gruppe in



XV

glänzend: rote Blättchen aus Methanol, Fp 94–96 °C

¹⁷⁾ VIII kann auch durch Reduktion von VII z. B. mit Ammoniumsulfid erhalten werden.

¹⁸⁾ S. Petersen, W. Gauß u. E. Urbach, Angew. Chem. 67, 218 [1955].

¹⁹⁾ Vgl. dazu DRP. 155083 (1903), Chemische Fabriken vorm. Weiler-Ter-Meer, Uerdingen. Friedländer Fortschr. Teerfarbenfabrikat. 7, 405 [1902–04].

Konstitution	Anwen- dungskon- zentration in %	Befalls- grad ²¹⁾	DL ₅₀ kg/Ratte p.o.
	0,0031	10–14	3,5 mg
	0,0031	2	50 mg
	0,0031 0,0062	28 9	> 2,5 g
	0,0031 0,0062	21 3	25 mg
Triphenylzinnacetat Standard	0,0031 0,025	~ 12 ~ 20	—

Tabelle 4. Hochwirksame Substanzen

dieser Stellung läßt, bei unveränderter Wirkung, die Giftigkeit um über das Hundertfache ansteigen. Diese Verbindung ist mit einer DL₅₀ von 25 mg/kg Ratte p. o. doppelt so giftig wie die Dimethyl-Verbindung VII.

Überblick

In Tabelle 4 sind die besprochenen hochwirksamen Verbindungen zusammengestellt und nach Wirkung²⁰⁾ und Giftigkeit verglichen.

Prof. Dr. Otto Bayer danke ich für die Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit. Eingegangen am 22. Juli 1960 [A 59]

²⁰⁾ Versuche bei *Phytophthora infestans* an Tomaten.

²¹⁾ Befallsgrad = Höhe des Befalls in % des Befalls der unbehandelten Kontrolle, deren absoluter Befall = 100 gesetzt ist.

Untersuchungen über einige Halbmetalle

Von Prof. Dr. W. KLEMM, Dr. H. SPITZER und Dipl.-Chem. H. NIERMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland zum 60. Geburtstage gewidmet

Im Periodensystem läßt sich eine Grenzlinie zwischen metallischen und nichtmetallischen Strukturen ziehen. Die rechts dieser Grenze stehenden Elemente schmelzen durchweg unter Volumenabnahme, die Leitfähigkeit der Schmelzen ist besser als die im festen Zustand. Untersuchungen an Elementen der V. Gruppe ergeben für roten Phosphor eine ungewöhnlich starke Volumenzunahme beim Schmelzen; der elektrische Widerstand nimmt sprunghaft zu. Arsen erleidet bei ~ 220 °C eine Umwandlung 2. Art, die sich in den Gitterdimensionen, der Enthalpie, der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität ausdrückt. Bei höheren Temperaturen nimmt die c-Achse stark zu, die a-Achse verkürzt sich. Beim Schmelzen nimmt das Volumen um 10% zu, der elektrische Widerstand steigt auf etwa den doppelten Wert. Antimon zeigt im festen Zustand keine Unregelmäßigkeit; das Volumen wird beim Schmelzen um 1% größer. Bei Selen und Tellur nimmt bei steigender Temperatur die c-Achse ab, die a-Achse zu. Geschmolzenes Te zeigt dicht über dem Schmelzpunkt ein Minimum des Volumens.

I. Allgemeine Übersicht; Elemente der IV. Gruppe

Vor 10 Jahren hatte der eine von uns¹⁾ den Übergang von den Metallen zu den Nichtmetallen besprochen und gezeigt, daß man nach den Gitterstrukturen eine gut definierte Grenze zwischen den metallischen Strukturen mit hoher Koordinationszahl KZ = 12 (bzw. 6 + 6 oder 8 + 4) oder KZ = 8 und den nichtmetallischen Strukturen mit KZ ≤ 4 ziehen kann. Tabelle 1 gibt diesen Sachverhalt unter Berücksichtigung von Neubestimmungen noch einmal wieder. Bei den rechts dieser Trennungslinie stehenden Elementen wird die niedrige Koordinationszahl dadurch erzwungen, daß von den Atomen Atombindungen zu den Nachbaratomen bestehen, und zwar eine in der VII., zwei in der VI., drei in der V. und vier in der IV. Gruppe des Periodensystems. Es entstehen so Einzelmolekeln aus 2 Atomen (Halogene, O₂ und N₂) oder aus 4 Atomen (weißer Phosphor, Ringe (S₈), Ketten (Se und Te), Schichten (Graphit) oder Doppelschichten (schwarzer Phosphor, As, Sb und Bi). Zwischen diesen Gitterbausteinen liegen im wesentlichen *van der Waalssche* Kräfte vor. Dementsprechend liegt das Verhältnis der Abstände zwischen den übernächsten Nachbarn zu denen der nächsten Nachbarn zwischen 1,8 und 1,3; nur beim Bi, Sb und As liegt es tiefer.

H. Krebs²⁾ führt dies auf Atombindungen zwischen den Atomen benachbarter Schichten zurück, die in Resonanz mit den Atombindungen innerhalb der Schichten stehen. In der IV. Gruppe bildet sich schließlich ein über den ganzen Kristall ausgedehnter Verband, der durchweg durch Atombindungen zusammengehalten wird (Diamant, Si, Ge und graues Zinn).

Die niedrige Koordinationszahl bedingt zwangsläufig, daß die Raumerfüllung im Gitter wesentlich geringer ist als bei den metallischen Strukturen mit hoher Koordinationszahl. Im allgemeinen ist als Prinzip für den Aufbau der Kristallstrukturen das Bestreben erkennbar, eine möglichst enge Packung, d. h. eine hohe Koordinationszahl, auszubilden. Dem wirken bei den Nichtmetallen die Atombindungen entgegen, die eine niedrige Koordinationszahl bedingen. Nun ist dieser Einfluß der Atombindungen zur Ausbildung von Strukturen niedriger Koordinationszahl bei den unmittelbar rechts der Grenze stehenden Elementen gerade noch in der Lage, die Ausbildung dichter gepackter Strukturen zu verhindern, zumal die Elektronen hier, wie das Auftreten einer merklichen elektrischen Leitfähigkeit zeigt, schon lockerer gebunden sind. Wenn daher das Gitter störenden Einflüssen unterworfen ist, z. B. Temperaturstößen, dann bricht das Gitter mit lockerer Pak-

¹⁾ W. Klemm, Angew. Chem. 62, 133 [1950].

²⁾ H. Krebs, Naturwissenschaften 40, 525 [1953]; Z. anorg. allg. Chem. 282, 177 [1955].