

Systemfungizide Wirkung von Pyridincarbonsäurederivaten

W. Harnack und J. Schwarz, Teltow-Seehof

Von den drei möglichen Pyridincarbonsäuren zeigen speziell die Isonicotinsäure und einige ihrer Derivate systemfungizide Wirkung. Gießen von Selleriepflänzchen mit z. B. Isonicotinsäurehydrazid in Konzentrationen von 0,5 bis 0,05 % und anschließende Infektion mit *Septoria apii* bewirkt im Gewächshaus gegenüber der unbehandelten Kontrolle eine Befallsverzögerung von 2 bis 3 Wochen. Die gleiche Wirkung läßt sich durch Spritzen oder in Hydrokultur erzielen. Gegenüber *Phytophthora infestans* an der Tomate ist keine Wirkung zu erkennen. Eine ähnliche, jedoch schwach reduzierte Wirkung zeigen auch das Isonicotinsäuresemicarbazid-hydro-

chlorid, die freie Isonicotinsäure und deren Äthylester. Alkylierung des endständigen N-Atoms des Isonicotinsäurehydrazids lieferte u. a. das Isonicotinsäure-methylhydrazid-hydrochlorid und nur bei diesem wurde eine geringfügige Steigerung der Befallshemmung beobachtet. Eine Quaternierung des im Ring befindlichen N-Atoms mit Alkylhalogeniden unterschiedlicher Länge der C-Kette zeigte bei allen Versuchen ein völliges Verschwinden der systemischen Wirkung. Kondensation von Isonicotinsäurehydrazid mit Aldehyden ergab beim Salicyl- und Glycerinaldehyd sowie bei der Glucose eine dem Ausgangsprodukt ähnliche Wirkung. Von Kondensationsprodukten mit Ketonen war nur das Acetonisonicotinoylhydrazone dem INH gleichwertig. Die im Gewächshaus an Sellerie beobachtete systemische Wirkung konnte im Freiland nicht reproduziert werden.

[VB 651]

Über neue Reaktionen von Metalcarbynen und Cyanokomplexen im Ammonosystem

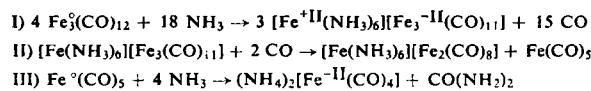
H. Behrens, Erlangen

Chemische Gesellschaft Erlangen, am 22. November 1962

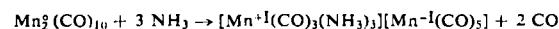
Die Umsetzungen ein- und mehrkerniger Metallcarbyne der ersten 18er-Periode mit flüssigem NH₃ verlaufen nach den folgenden Reaktionsmechanismen:

- Substitution von CO durch NH₃ ([Cr(CO)₆ [1] und Ni(CO)₄ [2]).
- Reduktion zur Carbonylometallatstufe und Oxydation eines CO-Moleküls zu CO(NH₂)₂ (Fe(CO)₅ [1, 3], Fe₂(CO)₉ [3]).
- Disproportionierung zu Hexamminmetallkation und Carbonylometallatanion, wobei das freigesetzte CO nach b) weiterreagiert. (Co₂(CO)₈, Co₄(CO)₁₂ [4]).

Disproportionierungen liegen, wie neue Untersuchungen gezeigt haben, auch den Reaktionen von Fe₃(CO)₁₂ [3] und Mn₂(CO)₁₀ [4] mit flüssigem NH₃ zugrunde. Bei ersterer konnten die folgenden Stufen sichergestellt werden:



Die Umsetzung des Mn₂(CO)₁₀ in flüssigem NH₃ ist dagegen durch die Bildung eines CO - haltigen Kations [Mn(CO)₃(NH₃)₃]⁺ gekennzeichnet, das mit dem aus Cr(CO)₆ und flüssigem NH₃ bei 120 °C zugänglichen Cr(CO)₃(NH₃)₃ isoelektronisch ist:



Bei den Reaktionen der Hexacarbyne M(CO)₆ und deren Substitutionsprodukte mit 2,2'-Dipyridyl vom M(CO)₄dipy-Typ mit KCN in flüssigem NH₃ oberhalb 60 °C bilden sich Cyanocarbonylometallate (0) der Zusammensetzung K₂[M(CO)₄(CN)₂] und K₃[M(CO)₃(CN)₃] (M = Cr, Mo, W) [5]. Substitutionsprodukte des Ni(CO)₄ vom Typ Ni(CO)₂L₂ geben mit KCN in flüssigem NH₃ Dicyano-dicarbonyloniccolat(O), K₂[Ni(CO)₂(CN)₂], wobei die Reaktionen bei den folgenden Temperaturen einsetzen [5]:



- [1] H. Behrens et al., Angew. Chem. 74, 120 (1962).
- [2] H. Behrens u. J. Zizlsperger, J. prakt. Chem. 14, 249 (1961).
- [3] H. Behrens u. H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [4] Nach Untersuchungen von H. Behrens u. H. Wakamatsu, über die in Kürze in den Chem. Ber. berichtet wird.
- [5] Nach unveröffentlichten Versuchen von H. Vogl u. H. Pasauer.

Aus der Chemie der Metallchloride bei hohen und niedrigen Temperaturen

Werner Fischer, Hannover

GDCh-Ortsverband Krefeld, am 22. November 1962

Die Löslichkeit von Oxyden in geschmolzenen Chloriden läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen relativ sicher dadurch bestimmen, daß der Gewichtsverlust ermittelt wird, den ein Oxyd-Probekörper bei längerem Eintauchen in die Chloridschmelze erfährt. In CaCl₂ lösen sich bei 1000 °C 0,07 Gew.-% MgO. Setzt man dem CaCl₂ kleine Mengen MgCl₂ oder CaO zu, so löst sich darin weniger MgO. Innerhalb der Fehlergrenzen gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{O}^{2-}] = 340 \text{ } (\mu\text{mol/g})^2 \text{ bei } 1000 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (J. Gleisberg).}$$

In geschmolzenem CaCl₂ löst sich bei 1100 °C < 0,001 % SiO₂ (H. Fauth). In Anwesenheit von 0,5–8,4 Gew.-% CaO löst CaCl₂ bei 900–1100 °C Cristobalit bis zum Molverhältnis CaO:SiO₂ = 3:2, aber nicht mehr. Augenscheinlich sind in diesen Schmelzen die Ionen Si₂O₇⁶⁻, aber keine Anionen höherer Kieselsäuren und keine Ionen SiO₃²⁻ existenzfähig (J. Gleisberg).

Während sich die Löslichkeitswerte der einzelnen Seltenerdchloride in Wasser bei 0 °C nur um wenige Prozent voneinander unterscheiden, nehmen sie in konz. Salzsäure bei 0 °C von LaCl₃ bis ErCl₃ um 2 Zehnerpotenzen ab. (H. Rohrer, J. Nier, T. Molau, I. Dillo, K. Trovaag).

[VB 665]

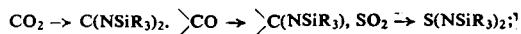
Reaktionen silylsubstituierter Alkaliamide

U. Wannagat, Graz

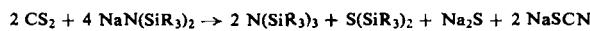
Anorganisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen
am 6. November 1962

>Si-NH-Gruppen lassen sich durch LiC₃H₇ oder LiC₆H₅, Grignard-Lösungen, K/flüss. NH₃, NaNH₂/Benzol oder Na/Naphthalin/Tetrahydrofuran metallieren, wobei sich für Alkoxy-Si-Verbindungen nur die beiden letzteren Systeme, für Si-Hydrazine vor allem die Organolithium-Verbindungen eignen. Die >Si-NMe-Gruppe der so gebildeten, isolierbaren und leicht zu handhabenden Alkalimonino- und bis-silyl-amide wie auch entspr. -hydrazide reagiert mit Halogensilanen XSiR₃ leicht unter MeX-Bildung weiter zu mehrfach silylsubstituierten Aminen und Hydrazinen. Es konnten so die neuen Disilazane R₃SiNHSiR'₃, Silyl-Derivate des Anilins C₆H₅N(SiR₃)₂, Tris-silyl-amine (RR'R''Si)₃N, asymmetrische Bis-silyl- und Tris-silyl-hydrazine R₂NN(SiR₃)₂ und R₃SiNHN(SiR'₃)₂, N-Silyl-cyclotrisilazane und N-Disilanyl-disilazane mit der Gruppierung Si—Si—NSi₂ dargestellt werden (R = H, Hlg, O-alkyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl).

Mit Nichtmetallhalogeniden anderer Elemente setzt sich $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ teils unter NaX -, teils unter R_3SiX -Abspaltung um, so daß oft komplizierte Reaktionsgemische entstehen. Isoliert werden konnten aus den Umsetzungen ($\text{R}=\text{CH}_3$) mit J_2 : $\text{JN}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{Kp}_{16} = 83^\circ\text{C}$; nicht ganz rein), mit S_2Cl_2 : $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NS}-\text{J}_2]$, mit SCl_2 : $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{S}$ und $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{S}$, mit PCl_3 : Polymere der angenäherten Zusammensetzung $[(\text{R}_3\text{Si})\text{NP}(\text{Cl})]_x$, mit CCl_4 , CHCl_3 oder CH_2Cl_2 : bei stark exothermer Reaktion u. a. C , mit COCl_2 : Carbodiimide $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{C}$, mit SnCl_4 : Gemische von $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NSnCl}_3$, $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{SnCl}_2$ und $[\text{R}_3\text{SiN}(\text{SnCl}_2)]_x$, mit HgBr_2 : neben Hg eine flüchtige, sehr empfindliche HgNSi -Verbindung. Oxo-Nichtmetallverbindungen mit kovalenter Sauerstoff-Nichtmetall-Doppelbindung tauschen bei Umsetzung mit $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ O gegen NSiR_3 -Gruppen aus:



dagegen reagiert CS_2 gemäß



$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHSiR}'_3$ wird nach Metallierung mit LiC_6H_5 durch nachfolgende Oxydation mit Br_2 zu tiefblauen, flüssigen und destillierbaren, aber sehr feuchtigkeitsempfindlichen Silyl-phenyl-diazenen $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{SiR}'_3$ umgewandelt. [VB 660]

Cycloadditionen mit Enaminen

G. Opitz, Tübingen

Organisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen
am 20. November 1962

Durch Cycloaddition von Keten bzw. in situ erzeugten Aldo- und Ketoketenen an Enamine [1] wurden weitere Derivate des 3-Amino-cyclobutanons dargestellt. Zum Strukturbeweis dienten „Synthesen über Kreuz“. Z. B. erhält man 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4,4-pentamethylen-cyclobutanon einerseits aus 1-Pyrrolidino-isobuten und Cyclohexancarbonsäure-chlorid (72%), andererseits aus Pyrrolidinomethylencyclohexan und Isobutyrylchlorid (81%). Die Struktur der aus enolisierbaren Cyclobutanon-Basen durch thermische Ringöffnung entstehenden Produkte ließ sich durch Vergleichssynthesen beweisen. Mit überschüssigem Keten wurden aus den Ringöffnungsprodukten substituierte α -Pyrone erhalten [2].

Dihydropyran-Basen [3] konnten nun auch aus β,β -disubstituierten Vinylaminen und Acrolein dargestellt werden. Aus 1-Pyrrolidino-2-äthyl-hexen und Acrolein entstand durch Dien-Synthese und anschließende Umlagerung 2-Butyl-2-äthyl-penten-(4)-al. Saure Hydrolyse der Dihydropyran-Basen bzw. ihrer Umlagerungsprodukte führte zu α,α -disubstituierten Glutardialdehyden.

Die Synthese von Derivaten des 3-Amino-trimethylsulfons aus Enaminen und aliphatischen Sulfochloriden in Gegenwart von Triäthylamin [4] gelingt mit $\text{RCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ ($\text{R}=\text{H}$, Alkyl, Aryl), aber nicht mit $\text{R}_2\text{CHSO}_2\text{Cl}$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$). 1-Pyrrolidino-isobuten liefert mit Mesylchlorid in guter, mit Diazomethan und SO_2 in schlechter Ausbeute 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-trimethylsulfon. Die Struktur der thermisch erstaunlich stabilen Vierring-Basen folgt u. a. aus Synthesen über Kreuz: 2-Äthyl-3-morpholino-4-benzyl-trimethylsulfon entsteht einerseits aus 1-Morpholino-buten und β -Phenyl-äthansulfochlorid, andererseits aus 1-Morpholino-3-phenyl-propen und Propan-1-sulfochlorid als Diastereomengemisch. [VB 664]

[1] G. Opitz, M. Kleemann u. F. Zimmermann, Angew. Chem. 74, 32 (1962).

[2] Vgl. G. A. Berchtold et al., J. org. Chemistry 26, 4776 (1961).

[3] G. Opitz u. I. Löschmann, Angew. Chem. 72, 523 (1960).

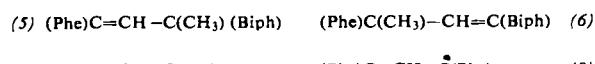
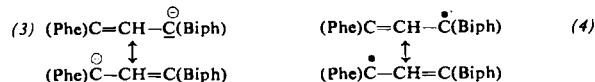
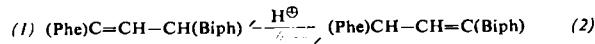
[4] G. Opitz u. H. Adolph, Angew. Chem. 74, 77 (1962).

Anionen und freie Radikale acider Kohlenwasserstoffe und ihrer Aza-Isologen

Richard Kuhn, Heidelberg

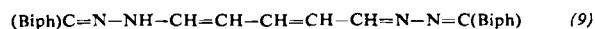
GDCh-Ortsverband Berlin, 26. November 1962

Der Ersatz eines Fluoren-Restes im aciden Bis-biphenyl- α -propen durch den Rest des 4H-Cyclopenta[def]phenanthrens liefert die beiden Isomeren (1) ($\text{Fp} = 252-254^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max_1} = 376 \mu\text{m}$) und (2) ($\text{Fp} = 196-197^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max_1} = 346 \mu\text{m}$) (F. A. Neugebauer). Säuren lagern (2) in (1) um. (1) und (2) liefern mit Basen das identische rote Anion (3) ($\lambda_{\max_1} = 555 \mu\text{m}$), das beim Neutralisieren jeweils (1) und (2) im Verhältnis ca. 1:1 ergibt [1].



Die Methylierung von (1) und (2) führt über das identische Anion (3) zu (5) ($\text{Fp} = 207-208^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max_1} = 380 \mu\text{m}$, ca. 56 % Ausb.) und zu (6) ($\text{Fp} = 245-247^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max_1} = 348 \mu\text{m}$, ca. 28 % Ausb.). Die Entladung des Anions (3) ergibt ein Gemisch dimerer Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{58}\text{H}_{34}$, die in Lösung schwach in orangefarbene Radikale (4) ($\lambda_{\max_1} = 515 \mu\text{m}$) dissoziieren. Orangefarbene, nahezu sauerstoff-unempfindliche Radikale (8) liefern auch die Dissoziation des dimeren Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{62}\text{H}_{34}$ ($\text{Fp} = 282-285^\circ\text{C}$), der bei der Entladung des roten Anions ($\lambda_{\max_1} = 555 \mu\text{m}$) von (7) ($\text{Fp} = 276-277^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max_1} = 376 \mu\text{m}$) erhalten wird (ESR-Spektren, K. H. Haussler).

Das aus Fluorenhydraron und Glutacondialdehyd erhaltenen rote (9) ($\text{Fp} = 147-148^\circ\text{C}$) gibt ein grünes Anion; seine Dissoziationskonstante übertrifft aber nicht diejenigen der bereits beschriebenen [2] Aza-Isologen.



[VB 671]

Heterogene Isotopenaustauschreaktionen

R. Haul, Bonn

GDCh-Ortsverband Hannover, am 15. November 1962

Unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt der heterogenen Isotopenaustauschreaktionen wurden drei Beispiele näher erörtert:

a) ^{18}O -Austausch zwischen Sauerstoff und Oxyden [3];

b) Austausch von ^{13}C -markiertem CO_2 zwischen Gas- und Adsorptionsphase (c) H/D -Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak in Gegenwart heterogener Katalysatoren [4].

b) interessiert im Zusammenhang mit Fragen des Stofftransports in porösen Medien. Als Modellsystem wird ein Preßling aus Aerosil verwendet. In einer Versuchsreihe (A) wird aus Messungen von Adsorptionsgeschwindigkeiten mit Hilfe

[1] Phe = 4,5-Phenanthrylen, Biph = Biphenylen.

[2] R. Kuhn, Angew. Chem. 74, 721 (1962).

[3] Vgl. R. Haul u. G. Dümbgen, Z. Elektrochem. 66, 636 (1962).

[4] R. Haul u. D. Blennemann, J. Catalysis (im Druck).