

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 Aceton-isonicotinoylhydrazon dem INH gleichwertig. Die im Gewächshaus an Sellerie beobachtete systemische Wirkung konnte im Freiland nicht reproduziert werden.

[VB 651]

Über neue Reaktionen von Metallcarbonylen und Cyanokomplexen im Ammonosystem

H. Behrens, Erlangen

Chemische Gesellschaft Erlangen, am 22. November 1962

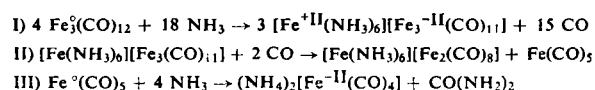
Die Umsetzungen ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle der ersten 18er-Periode mit flüssigem NH_3 verlaufen nach den folgenden Reaktionsmechanismen:

a) Substitution von CO durch NH_3 ($[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ [1] und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [2]).

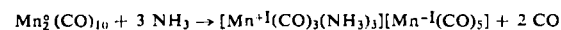
b) Reduktion zur Carbonylmetallstufe und Oxydation eines CO-Moleküls zu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ [1,3], $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [3]).

c) Disproportionierung zu Hexamminmetallkation und Carbonylmetallatanion, wobei das freigesetzte CO nach b) weiterreagiert. ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ [4]).

Disproportionierungen liegen, wie neue Untersuchungen gezeigt haben, auch den Reaktionen von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [3] und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [4] mit flüssigem NH_3 zugrunde. Bei ersterer konnten die folgenden Stufen sichergestellt werden:



Die Umsetzung des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in flüssigem NH_3 ist dagegen durch die Bildung eines CO-haltigen Kations $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+$ gekennzeichnet, das mit dem aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und flüssigem NH_3 bei 120 °C zugänglichen $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ isoelektronisch ist:



Bei den Reaktionen der Hexacarbonyle $\text{M}(\text{CO})_6$ und deren Substitutionsprodukte mit 2,2'-Dipyridyl vom $\text{M}(\text{CO})_4\text{dipy}$ -Typ mit KCN in flüssigem NH_3 oberhalb 60 °C bilden sich Cyanocarbonylmetallate(0) der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ und $\text{K}_3[\text{M}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [5]. Substitutionsprodukte des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ vom Typ $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ geben mit KCN in flüssigem NH_3 Dicyano-dicarbonylnickolat(0), $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$, 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. Passauer.

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 CaCl_2 lösen sich bei 1000 °C 0,07 Gew.-% MgO . Setzt man dem CaCl_2 kleine Mengen MgCl_2 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 CaCl_2 löst sich bei 1100 °C < 0,001 % SiO_2 (H. Fauth). In Anwesenheit von 0,5–8,4 Gew.-% CaO löst CaCl_2 bei 900–1100 °C Cristobalit bis zum Molverhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$, aber nicht mehr. Augenscheinlich sind in diesen Schmelzen die Ionen $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, aber keine Anionen höherer Kieselsäuren und keine Ionen SiO_3^{2-} 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 LaCl_3 bis ErCl_3 um 2 Zehnerpotenzen ab. (H. Rohrer, J. Nier, T. Molaug, I. Dillo, K. Trovaag).

[VB 665]

Reaktionen silylsubstituierter Alkaliamide

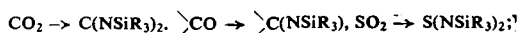
U. Wannagat, Graz

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

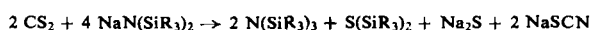
Si-NH -Gruppen lassen sich durch LiC_3H_7 oder LiC_6H_5 , Grignard-Lösungen, K/flüss. NH_3 , $\text{NaNH}_2/\text{Benzol}$ oder $\text{Na/Naphthalin/Tetrahydrofuran}$ metallieren, wobei sich für Alkoxy-Si-Verbindungen nur die beiden letzteren Systeme, für Si-Hydrazine vor allem die Organolithium-Verbindungen eignen. Die Si-NMe -Gruppe der so gebildeten, isolierbaren und leicht zu handhabenden Alkalimono- und bis-silyl-amide wie auch entspr. -hydrazide reagiert mit Halogensilanen XSiR_3 leicht unter MeX -Bildung weiter zu mehrfach silylsubstituierten Aminen und Hydrazinen. Es konnten so die neuen Disilazane $\text{R}_3\text{SiNHSiR}_3$, Silyl-Derivate des Anilins $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{SiR}_3)_2$, Tris-silyl-amine $(\text{RR}'\text{R}''\text{Si})_3\text{N}$, asymmetrische Bis-silyl- und Tris-silyl-hydrazine $\text{R}_2\text{NN}(\text{SiR}_3)_2$ und $\text{R}_3\text{SiNHN}(\text{SiR}_3)_2$, N-Silyl-cyclotrisilazane und N-Disilanyldisilazane mit der Gruppierung Si-Si-NSi_2 dargestellt werden ($\text{R} = \text{H}, \text{Hlg}, \text{O-alkyl}, \text{Alkyl}, \text{Alkenyl}, \text{Aryl}$).

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 $\text{J}_2:\text{JN}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{Kp}_{16} = 83^\circ\text{C}$; nicht ganz rein), mit S_2Cl_2 : $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NS}-]_2$, 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 $[\text{R}_3\text{SiNSnCl}_2]_x$, 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 Silylphenyl-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 Cyclohexancarbonsäurechlorid (72%), andererseits aus Pyrrolidinomethylencyclohexan und Isobutrylchlorid (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 Glutarialdehyden.

Die Synthese von Derivaten des 3-Amino-trimethylensulfons 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-trimethylensulfon. Die Struktur der thermisch erstaunlich stabilen Vierring-Basen folgt u. a. aus Synthesen über Kreuz: 2-Äthyl-3-morpholino-4-benzyl-trimethylensulfon entsteht einerseits aus 1-Morpholino-buten und β -Phenyl-äthansulfochlorid, andererseits aus 1-Morpholino-3-phenyl-propen und Propan-1-sulfochlorid als Diastereomerenmisch.

[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).

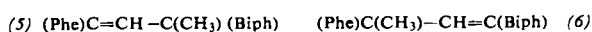
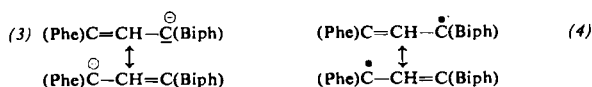
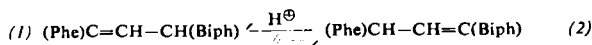
[4] G. Opitz u. H. Adolph, Angew. Chem. 74, 77 (1962).

Anionen und freie Radikale acider Kohlenwasserstoffe und ihrer Aza-Isologen

Richard Kuhn, Heidelberg

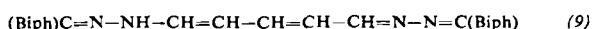
GDCh-Ortsverband Berlin, 26. November 1962

Der Ersatz eines Fluoren-Restes im aciden Bis-biphenylen-propen durch den Rest des 4H-Cyclopenta[def]phenanthrens liefert die beiden Isomeren (1) ($\text{Fp } 252-254^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 376 \text{ m}\mu$) und (2) ($\text{Fp } 196-197^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 346 \text{ m}\mu$) (F. A. Neugebauer). Säuren lagern (2) in (1) um. (1) und (2) liefern mit Basen das identische rote Anion (3) ($\lambda_{\text{max}_1} = 555 \text{ m}\mu$), 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) ($\text{Fp } 207-208^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 380 \text{ m}\mu$, ca. 56% Ausb.) und zu (6) ($\text{Fp } 245-247^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 348 \text{ m}\mu$, 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) ($\lambda_{\text{max}_1} = 515 \text{ m}\mu$) dissoziieren. Orangefarbene, nahezu sauerstoff-unempfindliche Radikale (8) liefert 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 ($\lambda_{\text{max}_1} = 555 \text{ m}\mu$) von (7) ($\text{Fp } 276-277^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 376 \text{ m}\mu$) erhalten wird (ESR-Spektren, K. H. Hausser).

Das aus Fluorenonhydraton und Glutacondialdehyd erhaltene 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 Stofftransportes 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).