

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 Metalcarbonylen und Cyanokomplexen im Ammonosystem

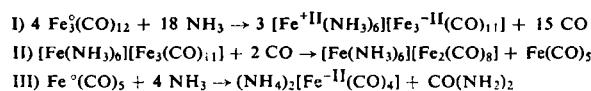
H. Behrens, Erlangen

Chemische Gesellschaft Erlangen, am 22. November 1962

Die Umsetzungen ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle der ersten 18er-Periode mit flüssigem 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 Hexacarbonyle 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 Cyanocarbonylmetallate (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).