

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

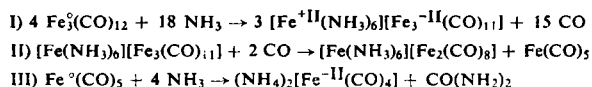
Die Umsetzungen ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle der ersten 18er-Periode mit flüssigem NH_3 verlaufen nach den folgenden Reaktionsmechanismen:

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

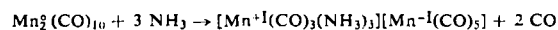
b) Reduktion zur Carbonylmetallstufe und Oxydation eines CO-Moleküls zu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ [1,3], $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [3]).

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. Zizlperger, 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-Disilanyl-disilazane mit der Gruppierung Si-Si-NSi_2 dargestellt werden ($\text{R} = \text{H}, \text{Hlg}, \text{O-alkyl}, \text{Alkyl}, \text{Alkenyl}, \text{Aryl}$).