

# 31. Deutsche Pflanzenschutz-Tagung

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Kassel vom 10.—14. Oktober 1955

Zu Beginn der Tagung wurde Dr. G. Schrader, Farbenfabriken Bayer, die Otto-Appel-Denkmedaille für seine Verdienste auf dem Gebiet der organischen Insektizide verliehen<sup>1)</sup>.

Aus den Vorträgen:

H. BARING, Göttingen: *Die Wirkung insektizider Ganzflächenbehandlung auf die Mesofauna des Ackerbodens.*

Die Phosphorsäureester büßen im Laufe des 1. Jahres nach der Behandlung an Wirksamkeit ein und klingen am Ende des 1. Jahres ab. Die in der obersten Bodenschicht (bis 5 cm) lebenden Tiere (bes. untersucht wurden Milben), werden am meisten geschädigt. Die Wirkung des Lindan nimmt ebenfalls im Verlauf des Jahres ab. Kombinationsmittel aus technischem Hexachloreyclohexan und DDT üben dagegen eine langandauernde Wirkung auf die Milbenfauna aus.

R. BÄR, Berlin: *Hygienische Forderungen im Pflanzenschutz.*

Die Eingliederung bes. der organischen Insektizide in die Polizeiverordnung über giftige Pflanzenschutzmittel (1954) ist ein Fortschritt. Vorbereitet wird eine ergänzende Verordnung, in der z. B. die Eingruppierung von Chlorpikrin und anderen neuartigen Wirkstoffen geregelt werden soll. Gesichts- und Atemschutz ist stets zu empfehlen; das Einfetten bei Anwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe kann gefährlich sein. Bei Vergiftungen sind Kopfschmerzen und Schwitzen oft erste Anzeichen. Atropin als Gegenmittel kann bei Phosphorsäureestern gut, bei Dinitro-orthokresolen u. U. katastrophale Auswirkungen haben. Gefordert wird sofortige Bekanntgabe und Registrierung aller bekannter Vergiftungsfälle. Die zulässigen Höchstmengen von Fremdstoffen müssen im Lebensmittelgesetz neu festgelegt werden. In USA wurden höchstzulässige Rückstandsmengen bestimmt. Vortr. fordert eine 100fache Sicherheitsgrenze für den Menschen, da die Anfälligkeit individuell verschieden ist und Tierversuche schwierig zu deuten sind. Vom DDT wurden in USA Spuren in allen Speisen aller untersuchten Gasthäuser gefunden. Dennoch sind dort bisher keine neuartigen Krankheiten festgestellt worden, die etwa auf DDT-Aufnahme oder -Speicherung zurückgeführt werden könnten.

S. TILGNER, Halle: *Über Blutbefunde und Leberveränderungen bei chronischen  $\gamma$ -Hexachloreyclohexan-Intoxikationen.*

Akute und chronische Intoxikationen verkürzen nach Versuchen des Vortr. die Gerinnungszeit des Blutes. Bei Hunden ist außer Thrombocyten-Vermehrungen eine Vermehrung des Fibrinogens und des Antithromboplastins des Serums sowie eine Verminderung des Antithrombins gefunden worden. Die Verkürzungen der Koagulationszeit werden mit Beeinflussung der Leber in Zusammenhang gebracht, die nicht nur als Speicher für Vitamin K und Bildungsstätte des Prothrombins gilt, sondern auch wegen ihrer zentralen Rolle im Lipid- und Eiweißstoffwechsel die Blutgerinnung maßgeblich beeinflusst. Morphologische Untersuchungen der zentralen und peripheren Bereiche der Leberläppchen ergaben bei Tieren, welche mit Hexachloreyclohexan vergiftet worden waren, eine Verschiebung der Zellkerne und Lumina. Im Interlobularvenen-Bereich der Versuchstiere wurde durch Zählungen eine Erhöhung der Doppelkernigkeit um 30–50 % festgestellt. Abweichungen von der Norm zeigten sich jedoch nur dann an Lebern chronisch mit Hexachloreyclohexan behandelter Tiere, wenn die Dosen beträchtlich über denen lagen, die im Zusammenhang mit der Getreide-Einstäubung in Frage kommen.

S. BOMBOSCH, Göttingen: *Möglichkeiten und Grenzen der Identifizierung von Kontaktinsektiziden durch den biologischen Test.*

Der biologische Nachweis von DDT, Hexachloreyclohexan und Phosphorsäureestern auf Grund der Absterbebilder der Versuchstiere ist seit 5 Jahren möglich. Die neueren Kohlenwasserstoffe (Chlordan, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Toxaphen) auf dieser Basis zu charakterisieren, gelang zwar durch den Daphnien- oder *Drosophila*-Test, jedoch konnten die Wirkstoffe nur als Gruppe ausgetrennt werden. Vortr. beschrieb deshalb ein Verfahren, die unterschiedlichen Abtötungszeiten der einzelnen Wirkstoffe und ihrer verschiedenen Konzentrationen neben der bekannten quantitativ auch der qualitativen Bestimmung nutzbar zu machen. Hierzu war es nötig, diese Zeiten in Standardklassen einzuteilen. Die Identifizierung gelingt durch Vergleich der Abtötungszeit des unbekannten Stoffes mit den Standardklassen im

*Drosophila*- und *Calandra*-Test. Für *Drosophila* ergaben sich für die Wirkstoffe folgende Standardklassen der LD<sub>50</sub>-Werte:

- 1.) Chlorbenzol-Homologe, Hexachloreyclohexan und Chlordan,
- 2.) Dieldrin und Endrin,
- 3.) Aldrin und Toxaphen,
- 4.) Dichlor-diphenyltrichloräthan.

Beim *Calandra*-Test zeigen die Standardklassen Verschiebungen, z. B. liegt bei Chlordan die Endklasse eine Zehnerpotenz höher als bei *Drosophila*, während Dieldrin und Endrin sich kaum unterscheiden. Letztere lassen sich jedoch von Chlordan und Aldrin dadurch trennen, daß sie in ihrer Endklassen-Konzentration noch *Calandra* abtöten, was Chlordan und Aldrin nicht tun.

K. ZANON, Meran: *Toxikologie und biologische Wirkung von Malathion.*

Malathion, Dimethyl-dicarbäthoxy-äthyl-dithiophosphat, ist für Warmblüter bedeutend weniger toxisch als die übrigen Phosphorsäureester. So liegt die DL<sub>50</sub> für Ratten bei oraler Aufnahme bei 1845 mg/kg Körpergewicht. Die entsprechenden Werte für DDT, Lindan und Parathion lauten 250 mg/kg, 125 mg/kg und 3 mg/kg. Bei perkutaner Resorption (Hautgiftigkeit) ist Malathion ungefähr 300 mal weniger giftig als Systox, 150 mal weniger als Parathion und 30 mal weniger als  $\gamma$ -Hexachloreyclohexan (rein). Bezüglich der chronischen Toxizität fand man bei 33 Tage langer Verfütterung an männliche Albinoratten keine Schädigungen bei 0,01-, 0,1- und 0,5proz. Konzentration. Der Wirkungsmechanismus des Malathions entspricht ungefähr dem der anderen Phosphorsäureester – Hemmung der Cholinesterase, ist jedoch den bisher bekannten Phosphorsäureester-Präparaten gegenüber sehr stark reduziert.

M. EHLERS, Berlin: *Zur vorbeugenden Bekämpfung von Wurzelliegen bei Gemüse durch Saatgutbehandlung.*

Die Behandlung des Saatgutes mit Kontaktinsektiziden ist zum Schutz gegen Drahtwürmer bei Getreide und Rüben als Saatgutpuderung eingeführt. Zur Bekämpfung unterirdisch schädlicher Fliegenmaden im Gemüsebau scheint die Saatgutbekrustung (Auftragen von Pulver auf angefeuchteten Samen) aussichtsreicher zu sein. Sie verspricht eine längere Dauerwirkung. Gegen Möhrenfliege hatte der Vortr. mit einem 80proz. Lindan-Saatgutpuder und -Drillmittel gute Erfolge im Bekrustersverfahren ohne Keim- oder Wuchsschädigungen. Auch ein 90proz. Dieldrin-Bekrustersmittel erreichte diese Wirkung und erwies sich als geschmacklich völlig indifferent, so daß es in dieser Hinsicht dem Lindan vorzuziehen wäre. Endrin und Isodrin wirkten ähnlich dem Dieldrin. Je kg Möhrensamen feuchtet man zunächst mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser an, bringt 100 g des Mittels auf, trocknet und sät nach einem Tag aus. Keine Vorratsbehandlung! Gegen Zwiebelfliege werden als Bekrustersmittel solche auf Dieldrin-Basis besonders empfohlen (90proz. Mittel, 50 g auf 1 kg Samen mit 75 cm<sup>3</sup> Wasser). Auch bei Porree bewährte sich Dieldrin-Saatgutbekrustung, bei Steckzwiebeln ergab Tauchbehandlung in 0,5proz. Dieldrin 90-Suspension vor dem Pflanzen über 50proz. Ertragssteigerung.

H. BÖMEKE, Jork: *Der Einfluß imprägnierten Holzes auf Äpfel.*

Vortr. untersuchte Imprägnierungsmittel auf ihre Verträglichkeit mit Obst, bes. hinsichtlich Geschmacksbeeinträchtigung. Besondere Vorsicht gilt bei den Obstthorden und Obstkisten. Alle Mittel, die eine freie Fluor-Phase haben (Bifluoride), sind ungeeignet, ebenso die auf Teeröl oder Naphthalin basierenden Mittel. Unter den Monofluoriden sind neben der FN-Gruppe (Hauptbestandteile: Alkalifluoride, mit und ohne Zusatz von Dinitrophenolen) die U-Salze (Hauptbestandteile: Alkalifluorid und Bichromat, mit und ohne Zusatz von Dinitrophenolen) geeignet. Aber auch hier muß zwischen Imprägnierung und Gebrauch der imprägnierten Hölzer eine ausreichende Zeitspanne (1–2 Monate) liegen.

B. RADEMACHER, Hohenheim: *Entwicklungsstand in der Unkrautkunde und Unkrautbekämpfung.*

Für die Bedeutung der Unkrautbekämpfung mit chemischen Mitteln ist charakteristisch, daß von den 1954 erschienenen 753 wissenschaftlichen Arbeiten sich 716 mit Herbiziden befaßten. Der Weltverbrauch betrug im gleichen Jahr allein an Wuchsstoffherbiziden 25000 t. Die Herbizide unterteilt man nach ihrer Wirkungsweise in Kontaktherbizide und in translokale Herbizide (z. B. sämtliche Wuchsstoffe). Bei letzteren ist wieder zwischen Blatt- und Wurzelherbiziden zu unterscheiden. Wichtig ist die Entdeckung, daß von den Wuchsstoffen auf 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure-Basis nur diejenigen mit ungerader Methyl-

<sup>1)</sup> Vgl. Nachr. Chem. u. Technik 3, 212 [1955].

gruppen-Zahl wirksam sind. Neuerdings sind auch Mittel entwickelt worden, die sich erst in der Pflanze bzw. im Boden zu wirksamen Wirkstoffen umwandeln. Die Umwandlung in der Pflanze ist jedoch nur dann möglich, wenn die Pflanze bestimmte zur  $\beta$ -Oxydation befähigte Enzyme besitzt.

E. WELTE, Gersthofen: Natriumtrichloracetat zur Bekämpfung von Schilf und verschiedenen Sauergräsern.

Natriumtrichloracetat wirkt auf Unkräuter nicht ausgesprochen selektiv, besitzt jedoch eine nachhaltige Wirkung auf Gräser. Die Wirkung beruht auf enzymatischen Vorgängen in der Pflanze. Es wird in erster Linie durch die Wurzeln aufgenommen und ist im Pflanzensaft noch längere Zeit nachweisbar. Für die Anwendung in Fischteichen ist wichtig, daß eine Schädigung der Fische erst bei über 10 g Natriumtrichloracetat je l Wasser eintritt, eine Konzentration, die praktisch nie erreicht wird.

M. HANF, Ludwigshafen: Die Wirkung wuchsstoffhaltiger Unkrautbekämpfungsmittel auf das Getreide unter Berücksichtigung von Anwendungszeit und Ernährungszustand.

Bestimmte zur Unkrautbekämpfung verwendete Wuchsstoffe (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure) können bei falscher Anwendung Wachstumsanomalien des Getreides verursachen. So führen frühe Spritzungen zur „Verbinsung“ und später zur sog. „Steckähre“. Sind Ähren und Rispen z. Z. der Spritzung schon vollständig ausgebildet, kommt es zur mangelhaften Ausbildung einzelner Blütenorgane (Taubähreigkeit und Flüssigkeit). Nach der optimalen Behandlungszeit (etwa zwischen dem 40. und 60. Tage nach der Aussaat), treten ausgesprochene Verwachungen nicht mehr auf, sei es denn, daß Überdosierungen angewandt wurden.

H. ORTH, Neuss: Neuere Erfahrungen über Unkrautbekämpfung in einigen Gemüsekulturen.

Bei der Unkrautbekämpfung in Zwiebeln erwiesen sich im Preemergence-Verfahren Pentachlorphenol (30–40 kg/ha) und Chlorisopropyl-N-phenylcarbammat (2–4 kg Wirkstoff/ha) als brauchbar. Die Mittel werden 7–10 Tage nach der Aussaat gespritzt. 2,4-Dichlorphenoxyäthylsulfat wirkte schon in einer Konzentration, die in herbizider Beziehung noch nicht ausreichende, phytotoxisch. In Erbsen hat sich 2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol (4–5 kg/ha) hervorragend bewährt. Für die Unkrautbekämpfung in Möhren haben sich Mineralölfractionen (Shell Unkrautd W u. a.) hervorragend bewährt. Auch Petroleum-Dieselölgemische (3:1) sind brauchbar. Im Preemergence-Verfahren wirkte Pentachlorphenol (30–40 l/ha 10 Tage nach der Saat) ausgezeichnet. In Spargelkulturen können mit Erfolg angewandt werden: 3-p-Chlorphenyl-1,1-dimethylharnstoff, Isopropyl-N-3-(chlorphenyl)-carbammat, 2,4-Dichlorphenoxyäthylsulfat u. a.

G. LINDEN, Ingelheim: Die Unkrautbekämpfung mit Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-carbammat unter deutschen Verhältnissen.

Die für die herbizide Wirkung von Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-carbammat maßgeblichen Faktoren sind: Temperatur z. Z. der Behandlung, Bodenfeuchtigkeit, Bodenart und Entwicklungsstadium der Unkräuter. Grundsätzlich wird die beste Wirkung vor dem Auflaufen der Unkräuter erzielt. Bei hohen Temperaturen verbunden mit Trockenheit ist die Wirkung unbefriedigend. Bei Lehmboden wirkt sich Niederschlagsarmut nicht so nachteilig aus wie bei humosem Sandboden. Forsthölzer (Laub- und Nadelhölzer) dürfen vor dem Austreiben im 2. Verschuljahr ohne weiteres behandelt werden (7 kg/ha). In Obstbaumschulen empfiehlt es sich, wegen der größeren Reihenabstände nur die Reihen zu spritzen, wobei nur die Basis der Nutzpflanzen benetzt werden darf. Spritzungen der gesamten Nutzpflanzen z. Z. des Hauptwachstums führten bei allen Arten zu starken Schäden. Auch Ziersträucherbestände vertragen Basalspritzungen ohne weiteres. [VB 754]

## Colloquium der Universität Münster

am 3. November 1955

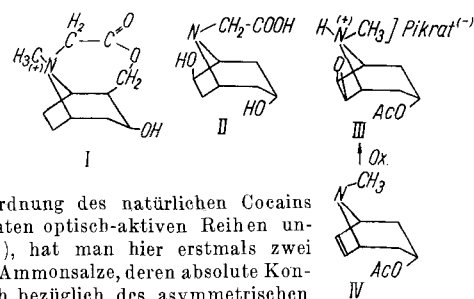
G. FODOR, Szeged: Über die Bestimmung der absoluten Konfiguration von quartären Ammoniumsalzen und über die Synthese des Acetylscopins.

Die selektive Quartärisierung von tert. Aminbasen der Tropan-Reihe wurde 1952 vom Vortr. und Mitarb. erstmalig mitgeteilt<sup>1)</sup> und eine Zusammenfassung späterer Befunde an Hand des Oscins und 3 $\alpha$ ,6 $\beta$ -Dioxy-Tropans, wie auch die Deutung der Erscheinung gegeben<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Chem. Tagung, Szeged, 16. Sept. 1952; G. Fodor, K. Koczka u. J. Lestyán, Magy. Kém. Foly. 59, 242 [1953].

<sup>2)</sup> Experientia 11, 129 [1955]; diese Ztschr. 67, 211 [1955]; G. Fodor, J. Tóth u. I. Vincze, J. chem. Soc. [London] 1955, 3504.

Vortr. berichtete über die Darstellung zweier epimerer N-Carboxymethyl-ecgoninole, von denen sich nur eines lactonisieren läßt (I), folglich die Carboxymethyl-Gruppe in Richtung des Piperidin-Ringes enthält (Na-Stellung<sup>2)</sup>), während die stereoisomere Form dem Fünfring benachbart ist (Nb-Stellung<sup>2)</sup>).



Da die Zuordnung des natürlichen Cocains zu den bekannten optisch-aktiven Reihen unlängst gelang<sup>3)</sup>, hat man hier erstmals zwei optisch-aktive Ammonsalze, deren absolute Konfiguration auch bezüglich des asymmetrischen Stickstoffs bestimmt werden konnte. Das tert. Amin ( $\pm$ ) N-Carboxymethyl-nor-3 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dioxytropin (II), das weder in freiem Zustande noch als Hydrochlorid oder als Ester ein Lacton gibt, ist bezüglich des asymmetrischen Stickstoffes als tert. Amin stabiler Konfiguration anzusehen.

Die Synthese des Scopin-esters (III) gelang aus ( $\pm$ ) 3 $\alpha$ ,6 $\beta$ -Dioxytropin sowohl über ( $\pm$ ), Tropenoxyl<sup>4)</sup>, wie auch über ( $\pm$ )-3 $\alpha$ -Acetoxy-6 $\beta$ -oxytropin<sup>4)</sup> durch Trifluorperessigsäure-Oxydation des Trop-6-en-3 $\alpha$ -yl-acetats (IV)<sup>5)</sup>. Die Umwandlungen konnten auf Grund deduktiver und experimenteller Arbeiten des Vortr. und seiner Mitarbeiter verwirklicht werden, wobei die sterischen Vorbedingungen für eine inner- oder zwischenmolekulare S<sub>N</sub>2-Substitution jeweils erwogen wurden.

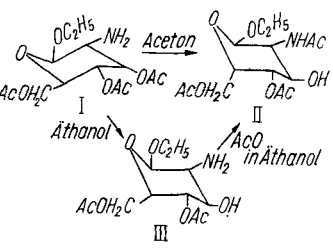
Tropenol sollte nach Cromwell<sup>6)</sup> eine Vorstufe zur Biogenese von Atropin, Scopolamin usw. in der Pflanze sein. Diese Vermutung wurde aber u. a. durch Versuche mit Ornithin- $\alpha$ -<sup>14</sup>C an *Datura str.* neuerdings abgelehnt<sup>7)</sup>. K. Mothes und A. Romeike<sup>8)</sup> konnten hingegen zeigen, daß Atropin durch die „alkaloidfreie“ Pflanze *Datura ferox* zu Scopolamin oxydiert wird. Dies läßt sich nach Vortr. am besten durch Annahme von Tropenol-tropasäure-ester als Zwischenprodukt deuten.

## Colloquium der T.-H. Stuttgart

am 7. November 1955

G. FODOR, Szeged: Über die Konstellation des Glucosamins. Neuere über die Stereochemie des organisch gebundenen Stickstoffs<sup>9)</sup>.

$\beta$ -Äthyl-3,4,6-triacetyl-glucosaminid (I) zeigte in Aceton eine Mutarotation, die durch Acetyl-Wanderung O<sub>C<sub>3</sub></sub>  $\rightarrow$  N gedeutet wurde.  $\beta$ -Äthyl-N-acetyl-4,6-diacetyl-glucosaminid (II) ließ sich kristallin und in Form einer Reihe von Abkömmlingen fassen. In Äthanol tritt am Triacetyl-Derivat I Alkoholyse ein und es bildet sich 4,6-Diacetyl- $\beta$ -äthyl-glucosaminid (III), welches ein Mol H<sub>2</sub>O verbraucht. Dieses ließ sich in Äthanol am N partiell acetylieren zu (II), wodurch die Acetyl-Wanderung O<sub>C<sub>3</sub></sub>  $\rightarrow$  N



bewiesen worden ist. Da aber C<sub>3</sub>-OH und C<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> trans-ständig sind, müssen beide in der Molekel von I äquatorial liegen, um miteinander den Übergangskomplex, das Orthosäure-ester-amid bilden zu können. Daraus folgt aber für die ganze Molekel die Sesselform C 1 (Bezeichnung von E. Reeves), weil in der Sesselform C 1 (sämtliche Wannenformen fallen nach Hassel und Mitarbeiter aus energetischen Gründen weg) diese Substituenten axial, d. h. entfernt liegen würden; nur C<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> und C<sub>4</sub>-OH cis-ständig, beide axial, könnten miteinander reagieren.

Diese Befunde gelten als präparative Unterstützung der bevorzugten C 1-Konstellation von Hexa-pyranosiden, die für Stickstoff-freie Zucker von Reeves durch Cupramin-Komplexbindung schon bewiesen wurde. Eine vorläufige Mitteilung über die Acetyl-Wanderung bei dem Methyl-triacetyl-glucosaminid (I, CH<sub>3</sub> anstatt C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) erschien bereits<sup>10)</sup>. [VB 751]

<sup>9)</sup> E. Hardegger u. H. Ott, Helv. chim. Acta 38, 312 [1955].

<sup>10)</sup> G. Fodor, J. Tóth, I. Koczor u. I. Vincze, Chem. a. Ind. 1955, 1260.

<sup>11)</sup> Vortrag Chem. Ges. DDR, Leipzig, 19. Okt. 1955; vgl. diese Ztschr., 68, 153 [1956].

<sup>12)</sup> T. B. Cromwell, Biochemic. J. 37, 717 [1944].

<sup>13)</sup> E. Leete, L. Marion u. J. D. Spenser, Nature [London] 171, 650 [1954].

<sup>14)</sup> Mündliche Mitteilung von Cl. Romeike; Naturwissenschaften u. Flora (Jena) im Druck.

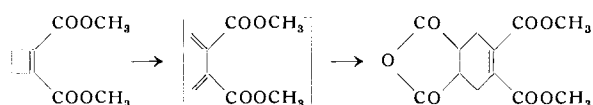
<sup>15)</sup> Näheres demnächst in Chem. Ber.

<sup>16)</sup> G. Fodor u. L. Ötvös, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar. 5, 205 [1954].

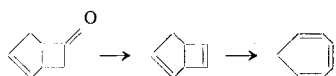
am 16. Dezember 1955

EMANUEL VOGEL, Karlsruhe: Über den Kohlenstoff-Vierring.

Cyclobutan zerfällt bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in zwei Molekeln Äthylen. Im ungesättigten Kohlenstoff-Vierring kommt zur Ringspannung die Aktivierung der 3,4-Bindung durch das  $\pi$ -Elektronensystem der Doppelbindung. Elektronegative Substituenten in 3,4-Stellung machen den Cyclobuten-Ring besonders labil. So lagert sich Cyclobuten-3,4-dicarbonsäure-dimethylester schon bei 130 °C in cis-trans-Muconsäure-dimethylester um. In 1,2-disubstituierten Cyclobutenen üben die Substituenten nur einen geringen Einfluß auf die Festigkeit der 3,4-Bindung aus, da in diesem Falle das intermediäre Diradikal nicht resonanzstabilisiert ist. Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester isomerisiert erst beim Erhitzen auf 170–180 °C. Der dabei gebildete reaktionsfähige Butadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester konnte mit Maleinsäureanhydrid als Dien-Addukt abgefangen werden.

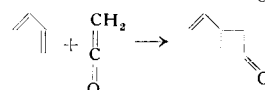


Bicyclo(3,2,0)-hepten-2-on-6 konnte in Cycloheptatrien überführt werden.

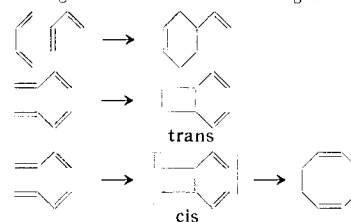


Die allgemeinste Bildungsweise des Kohlenstoff-Vierrings ist die Dimerisation olefinischer Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen. Die Reaktion kann mit der Dien-Synthese konkurrieren.

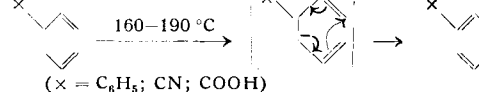
So ergibt die Addition von Keten an Butadien und konjugierte cyclische Diene ausschließlich Vierringbildung.



Bei der thermischen Dimerisation des Butadiens wird Sechs- und Vierring-Bildung gleichzeitig beobachtet. K. Ziegler und Wilms entdeckten die 1,4-1,4-Verknüpfung von zwei Molekeln Butadien zum Cyclooctadien-1,5. Für die Entstehung des Achtrings wird vom Vortr. folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Es wird angenommen, daß zunächst cis-1,2-Divinylcyclobutan gebildet wird, welches sehr wahrscheinlich thermisch instabil ist und durch Cope-Umlagerung in Cyclooctadien-1,5 übergeht. Nach Cope isomerisieren sich Diallyl-Verbindungen beim Erhitzen wie folgt:



Treibende Kraft der Reaktion ist das Konjugationsbestreben der ungesättigten Gruppe X mit der Doppelbindung. Beim cis-1,2-Divinylcyclobutan wäre die Tendenz zur Umlagerung auf die Spannung im Vierring zurückzuführen. Bei dem isolierbaren trans-1,2-Divinylcyclobutan sind dagegen die sterischen Voraussetzungen für eine derartige Umlagerung nicht erfüllt. [VB 760]

## Rundschau

**Der Nachweis schwerer Primärer der kosmischen Strahlung mittels einer Farbstoffmethode** gelang J. Eugster. Triphenyltetrazoliumchlorid wird mit gewöhnlicher Gelatine gemischt, auf Plexiglasplatten aufgegossen, getrocknet und mit einer weiteren Plexiglasplatte überdeckt. Diese Farbstoffplatte wird zwischen zwei Paketen G 5 Ilford-Filmen (Nuclearplatten, 11 × 16 cm) so befestigt, daß die üblichen Röntgenmarken am Rande der Platten genau den Orientierungsmarken der Farbstoffplatten entsprechen. Die Expositionszeiten betragen bis zu 68 h bei 30000 m Höhe. Reduzierende Strahlungen wie Ra, Röntgen, UV- und — wie jetzt bewiesen — auch kosmische Strahlung verursachen starke Rotfärbung des gelösten Triphenyltetrazoliumchlorids an Stellen, die von Teilchen getroffen werden. Bei Auswertung der Platten findet man kleine rote Punkte in der Gelatineplatte, verursacht durch die schweren Primären. Die Spur dieser schweren Teilchen läßt sich an Hand der Orientierungsmarken durch alle Platten hindurch genau verfolgen. (Astronautica Acta 1, 57 [1955]). —Gä. (Rd 33)

**Über Anwendung und Eigenschaften feuerfester Materialien** berichtet O. J. Whittemore jr. Es sind speziell die Oxyde des Al, Be, Ca, Mg, Th, U und Zr, die als feuerfeste Materialien bei Temperaturen > 1700 °C verwendet werden: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub> zeigen hervorragende Stabilität gegen Redox-Einwirkung, daher werden sie in Schmelzöfen verwendet. Hoher elektrischer Widerstand des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erlaubt Verwendung in elektrischen Öfen bis 1900 °C. ZrO<sub>2</sub>, das bei 1000 °C eine Kristallumwandlung erleidet, wird mit 5 % CaO vermischt und eignet sich in dieser stabilisierten Form ausgezeichnet für Schmelztiegel (Pt, Pd, Ru, Rh, Stahl). Es dient als Trägermaterial, um Ba- und SrTiO<sub>3</sub> zu brennen, die seit kurzer Zeit für elektronische Geräte gebraucht werden (hohe DK). Die Verwendung von BeO (Fp 2520 °C) wird durch die Giftigkeit des Be beschränkt. ThO<sub>2</sub> hat von allen Oxyden den höchsten Fp (3300 °C). Es kann z. B. Ti in ThO<sub>2</sub>-Tiegeln geschmolzen werden. Nachteile: Preis, Radioaktivität und Empfindlichkeit gegen große Temperaturdifferenzen. UO<sub>2</sub> hat keine praktische Bedeutung. (Ind. Engng. Chem. 47, 2510 [1955]). —Gä. (Rd 42)

**Zwei neue Isotope, <sup>246</sup>Pu und <sup>246</sup>Am** wurden von D. Engelkemeir, P. R. Fields, S. Fried und G. L. Pyle; C. M. Stevens; L. B. Asprey; C. I. Browne, H. Louise Smith und R. W. Spence in der Plutonium-Fraktion der Reaktionsprodukte des thermonuclearen Tests vom November 1952 nachgewiesen. In dieser wurden zu-

nächst zwei  $\beta$ -Aktivitäten festgestellt. Chemisch ließ sich zeigen, daß die energieärmere  $\beta$ -Aktivität (etwa 0,15 MeV) dem Pu, die energiereichere dem Am-Isotop zuzuordnen war. Die Halbwertszeiten betragen  $11,2 \pm 0,2$  Tage bzw.  $25 \pm 0,2$  min. Daß es sich nicht um die 245-, sondern um die 246-Isotope handelt, wurde massenspektrographisch bewiesen. Mit speziellen Szintillationspektrometern wurden die  $\gamma$ -Spektren hoher und niedriger Energie und das Koinzidenz- $\beta$ -Spektrum aufgenommen. Daraus ergab sich die totale Zerfallsenergie des <sup>246</sup>Am zu 2,29 MeV in guter Übereinstimmung mit dem von Seaborg vorausgesagten Wert von 1,94 MeV. (J. inorgan. nuclear Chem. 1, 345 [1955]). —Pe. (Rd 43)

**Komplexsalze der Seltenen Erden mit Äthylendiamin-tetraessigsäure** können zur Trennung der Lanthaniden benutzt werden. G. Brunisholz identifizierte sieben Hydrate der Form NH<sub>4</sub>[RY]·nH<sub>2</sub>O (R = Seltene Erde, Y = Äthylendiamin-tetraessigsäure) und fand, daß die Komplexe von Pr, Nd, Sm und Gd Oktahydrate bilden können, die gut kristallisieren und isomorph mit den entspr. Natriumsalzen, Na[RY]·8 H<sub>2</sub>O, sind. Gewöhnlich werden die Komplexe von Pr, Nd und Sm jedoch in Form sehr feiner Nadeln erhalten; wie Kristallisationsversuche unter verschiedenen Bedingungen zeigten, liegen dabei mindestens drei verschiedene Phasen vor. Auch die übrigen untersuchten Hydrate, z. B. NH<sub>4</sub>[LaY]·n H<sub>2</sub>O, kristallisieren meist in Form feiner Nadeln und neigen zur Bildung übersättigter Lösungen. Auf Grund der unterschiedlichen Struktur der beschriebenen Hydrate entstehen bei der Kristallisation der Salze Mischungslücken in der festen Phase, wodurch die Möglichkeit zur Trennung bestimmter Seltenen Erden gegeben ist. So konnte ein Gemisch, das La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ungefähr im selben Verhältnis wie Monazit enthält, in zwei Fraktionen zerlegt werden, von denen die eine mehr als 80 % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die andere nur etwa 25 % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielt. Auch zur Trennung von Yttererden scheinen derartige Komplexe ähnlich vorteilhaft zu sein. (Helv. chim. Acta 38, 1654/57 [1955]). —Schm. (Rd 31)

**Eine Trennung von Rhodium und Iridium durch Ionenaustauscher** haben E. W. Berg und W. L. Senn ausgearbeitet. Durch 1-stündiges Erhitzen der 0,3 n salzsauren Lösung, die Rh und Ir enthält mit Thioharnstoff werden die genannten Metalle in einen Rh(III)-thioharnstoff-Komplex bzw. in einen Ir(IV)-thioharnstoff-Komplex übergeführt. Der erstere hat kationischen, der zweite anionischen Charakter. Gibt man diese Lösung nun auf einen in