

Ihre Spektren im Sichtbaren sind ebensowenig gegliedert wie die von Benzazulene. Die schmalen Maxima liegen bei: 492 (II), 530 und 450 (III), 570 (IV), 462 (V) m μ .

Die Azpentalene besitzen also alle Eigenschaften nicht-benzoider Aromaten. Mit der Synthese des unsubstituierten 1-Azpentalens sind wir noch beschäftigt.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Universität

W. TREIBS

Eingegangen am 19. Dezember 1958

Über ein Tetrahydrofuranat des Vanadin(III)-chlorides

Die Mitteilung von HERWIG und ZEISS¹⁾ über das CrCl₃ · 3 THF (THF = Tetrahydrofuran) bildet den Anlaß, über vorläufige Ergebnisse zu berichten. Bei der Darstellung von (C₆H₅)₂CrCl₂ · 3 THF²⁾ aus Al(C₆H₅)₃ und CrCl₃ im Überschuß bildete sich in der Hitze als Nebenprodukt CrCl₃ · 3 THF, bedingt durch spurenweise Reduktion des CrCl₃. In der Folge konnte diese Verbindung durch Kochen von CrCl₃ in abs. Tetrahydrofuran erhalten werden, wobei eine geringe Menge Magnesium zum Anreduzieren benutzt wurde.

Die Darstellungsweise ist zur Herstellung der analogen Vanadinverbindung auf das VCl₃ übertragen worden. Wird wasserfreies VCl₃ bei Anwesenheit einer geringen Menge Magnesium in abs. Tetrahydrofuran unter reinem Stickstoff gekocht, so erhält man das VCl₃ · 3 THF, das in orangefarbenen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Säulen kristallisiert. Es ist in Tetrahydrofuran, Chloroform und Aceton mit rotbrauner Farbe löslich, wenig in Benzol, Toluol und Xylol mit violetter Farbe und unlöslich in Pentan sowie Hexan. Beim Erwärmen beginnt die Verbindung ab etwa 60 bis 70° C Tetrahydrofuran abzuspalten, wobei sie sich ziegelrot, ab 140 bis 150° C grün, und bei ungefähr 200 bis 220° C dunkelviolett färbt.

Arbeitsvorschrift: 20 g reines getrocknetes Vanadinpentoxyd werden mit 50 ml Dischwefeldichlorid³⁾ bei Feuchtigkeitsschluß 8 Std unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige Dischwefeldichlorid wird abdekantiert und der Rückstand mit getrocknetem Schwefelkohlenstoff mehrfach gewaschen sowie bei 120° C i.V. getrocknet.

Die folgenden Operationen müssen unter reinem Stickstoff und Feuchtigkeitsschluß ausgeführt werden. Das etwas schwefelhaltige Vanadin-III-chlorid wird in 750 ml abs. Tetrahydrofuran 8 Std unter Rückfluß gekocht, nachdem ungefähr 20 bis 40 mg Magnesium (Grignard-Späne) zugesetzt worden sind. Man läßt das Gemisch über Nacht stehen, filtriert und extrahiert den Rückstand solange mit abs. Tetrahydrofuran, bis dieses farblos abläuft.

Filtrat und Extrakt werden vereinigt, auf ungefähr 500 ml eingengt und zur Kristallisation auf -10° C abgekühlt.

Die ausgeschiedenen Kristalle filtriert man ab und wäscht sie mit gekühltem abs. Tetrahydrofuran. Aus den Mutterlaugen und dem Waschtetrahydrofuran kann man durch Abddestillieren des Lösungsmittels bis auf ungefähr 100 ml weitere Substanz gewinnen. Die vereinigten Niederschläge werden zur Reinigung aus siedendem Tetrahydrofuran umkristallisiert.

Gesamtausbeute: 45 bis 55 g. *Analyse:* ber.: V: 13,64%; Cl: 28,47%; C: 38,57%; H: 6,48%. Gef.: V: 13,59%; Cl: 28,62%; C: 38,70%; H: 6,51% bzw. V: 13,64%; Cl: 28,62%; C: 38,90%; H: 6,70%.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. FR. HEIN danke ich herzlich für die gewährte Unterstützung.

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Arbeitsstelle für Komplexchemie, Jena (Leiter: Prof. Dr. Dr. h. c. FR. HEIN)

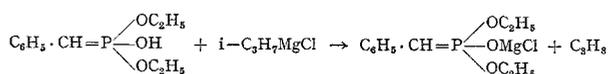
E. KURRAS

Eingegangen am 10. Januar 1959

¹⁾ HERWIG, W., u. H. H. ZEISS: J. Org. Chem. 23, 1404 (1958). — ²⁾ HEIN, FR., u. E. KURRAS: Unveröff. — ³⁾ FUNK, H., u. G. WEISS: Z. anorg. Chem. 295, 329 (1958).

Addition von Benzylphosphonsäurediäthylester an Zimtsäureäthylester

Benzylphosphonsäurediäthylester reagiert mit Isopropylmagnesiumchlorid unter Entwicklung von Propan (80%). Die auf diese Weise erhaltene Verbindung besitzt nicht die Eigenschaften eines Grignardschen Reagenzes, d. h., mit ihrer Hilfe ist die Einführung der Benzylphosphonsäuregruppe nicht möglich. Folglich reagiert der Ester mit seiner Enolforn:



Die Einführung einer Benzylphosphonsäuregruppe kann durch Addition ihres Esters an Verbindungen, die ein System von konjugierten Doppelbindungen enthalten, erfolgen. So wurde von 5,9 g Ester und 4,4 g Zimtsäureäthylester unter der katalytischen Wirkung einer kleinen Menge Natriumäthylat nach einem 1/2stündigen Erhitzen bei 70° der Triäthylester der 3,4-Diphenyl-4-phosphon-buttersäure erhalten. Die Reaktion erfolgt offensichtlich nach dem folgenden Gleichgewicht:



Bei diesem Versuch erhielten wir ein fast erstarrtes Produkt, welches nach Absaugen an einer porösen Porzellanplatte eine Ausbeute von 3,5 g ergab. Diese Substanz ist in Methanol, Äthanol, Benzin, Benzol, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus einer großen Menge Wasser umkristallisiert, ergab diese Substanz weiße nadelförmige Kristalle mit Schmp. 100 bis 101°. *Analyse* (C₂₂H₂₀O₆P): C 64,40% (berechnet 65,34), H 7,35% (7,17), P 7,39% (7,67).

Eine ähnliche Additionsreaktion der Ester der Phosphonessigsäure, Phosphonaceton und Phosphonacetonitril mit elektrophilen Reagenzien (ungesättigten Nitrilen, Carbonsäureestern und Ketonen) wurde von PUDOWIK beschrieben¹⁾. Versuche, welche die Addition von Phosphonestern mit aktivierter Methylengruppe [z. B. CH₂ = CH · CH₂PO(OC₂H₅)₂] an anderen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen bezwecken, sind im Gange.

Chemisches Institut der Akademie der Wissenschaften, Sofia, Bulgarien

D. IVANOFF und G. BORISSOFF

Eingegangen am 13. Januar 1959

¹⁾ PUDOWIK, A. N., u. H. M. LEBEDEWA: ЖОС (J. allg. Chemie) 22, 2128 (1952).

Effekt der photoperiodischen Induktion auf die Aktivität der Auxinoxidase von Lupinus albus L.

Es ist seit langem bekannt, daß β -Indolylessigsäure (IES) mit der photoperiodischen Induktion und der Blüte in Verbindung steht. Das Studium der Frage, ob die Aktivität der IES-Oxydase von photoperiodischen Verhältnissen abhängig ist, ist daher wohl begründet. Lupinus albus, dessen IES-Oxydase von STRUTZ³⁾ entdeckt wurde, erweist sich für Untersuchungszwecke als gut geeignet. Dieser Methode gemäß wurden unsere Untersuchungen mittels Messung der Aktivität bei pH 5,0 in Gegenwart von Mn⁺⁺ ohne 2,4-Dichlorphenol (DCP) im Warburg-Apparat ausgeführt. Als Versuchspflanze verwendeten wir die süße Lupine (Lupinus albus), Sorte „Gyulatanyai Édes“.

1. Resultate bei unmittelbarem Sonnenlicht

Die Versuchspflanzen wurden im August in Gartenboden in Blumentöpfe gepflanzt. Die erste Serie wurde 8 Std unmittelbar dem Sonnenlicht und 16 Std einer Beleuchtung mit einer 100 Watt-Glühbirne aus einer Entfernung von 1 m ausgesetzt. Die zweite Serie erhielt ebenfalls 8stündiges Sonnenlicht und wurde 16 Std in Dunkelheit gestellt. Ungefähr innerhalb 2 Wochen entwickelten die Pflanzen die ersten beiden Laubblätter. Als der Ansatz des dritten Laubblattes erschien, bereiteten wir aus den Blattspreiten der ersten beiden Laubblätter einen Extrakt, wobei 3 ml dest. Wasser für 1 g Frischgewicht berechnet wurde. Die Messung der IES-Oxydase-Aktivität des Extraktes wurde sofort vorgenommen. Nach viermaliger Wiederholung dieses Experimentes konnte für jeden einzelnen Fall festgestellt werden, daß der Extrakt von unter Langtag gehaltenen Pflanzen die IES nicht oxydierte, während der Extrakt von unter Kurztag gehaltenen Pflanzen eine sehr starke Auxinoxidase-Aktivität aufwies.

Die Versuchspflanzen erwiesen sich als fakultativ langtägig. Es läßt sich also feststellen, daß rohes Homogenisat aus Blättern von Lupinus albus IES unter photoperiodisch induktiven Verhältnissen nicht oxydiert (QO₂: 00), während der Extrakt aus Pflanzen, die 8stündigem Tageslicht (Kurztag) ausgesetzt waren, eine starke Auxinoxidase-Tätigkeit entwickelt (QO₂: 7500 bis 8100). Diese Angaben stehen mit der Untersuchung von LANG¹⁾ im Einklang. Er schreibt: "In long day plants auxin is capable of enhancing the response to photoperiodic induction."