

so bestünde das Al-hydroxyd aus kleinen AlOOH-Molekeln, die sämtlich im Besitz von freien OH-Gruppen bzw. OH⁻-Ionen sein müßten. Da nun nach der gipfelaktiven Zusammensetzung die benötigte Co²⁺-Konzentration in Wirklichkeit viel geringer ist, so folgt daraus, daß die AlOOH-Molekeln infolge Verölung und Hydratbildung zu Riesenmolekeln zusammengeschlossen sind, die nur an den äußeren Enden mit wenigen freien OH-Gruppen besetzt sind, die allein die Co-salzlösung chemisch beeinflussen können. Ähnlich wie der Al-hydroxyd-Träger verhielten sich Zinkhydroxyd, Cellulose und Stärke mit Co²⁺ in bezug auf die Gipfelaktivität, die wie folgt bestimmt wurde: Wechselnde Trägermengen, die zunächst mit 1 cm³ CoCl₂-Lösung einer konstanten Konzentration befeuchtet werden, sind nach Ablauf von 12 Min. mit 50 cm³ H₂O₂ (0,6-proz.) sowie 10 cm³ Indigocarminlösung (= 3,33 mg Farbstoff) bei 37° zu versetzen und nach einmaligem, gründlichem Umschwenken bis zur Entfärbung im Wasserthermostaten (37°) ruhig stehen zu lassen. In der folgenden (verkürzten) Tabelle ist die *Gipfelaktivität* (Ga) der Träger/Co²⁺-Katalysatoren zu erkennen, deren hierbei adsorbierte, mit α -Nitroso- β -naphthol kolorimetrisch bestimmte Co²⁺-Menge in Prozent angegeben ist. Auf dieser Grundlage wurden unter Bezugnahme auf die an Hand der obigen Gleichung diskutierten Voraussetzungen die nachstehend

angegebenen Mol.-Gew. der genannten Trägersubstanzen rechnerisch abgeschätzt, wobei im Falle von Stärke und Cellulose die infolge Oxydation entstandenen Carboxylgruppen als die für die Co-Bindung zuständigen betrachtet werden. Es wurden die folgenden Mol.-Gew. ermittelt: Zn-Hydroxyd ~ 400 000; Al-hydroxyd > 1 Million; Stärke (Amylopektin) > 5 Millionen; Cellulose ~ 600 000.

Trägermenge/Indigocarmin-Entfärbung in Min.			
Zn(OH) ₂ + 10 ⁻⁵ g Co ²⁺	Al(OH) ₃ + 10 ⁻⁴ g Co ²⁺	Cellulose + 10 ⁻³ g Co ²⁺	Stärke + 10 ⁻⁸ g Co ²⁺
0,01 g/74' GA	0,30 g/35'	1,45 g/260'	0,18 g/612'
0,02 g/53'	0,50 g/27'	2,16 g/210'	0,36 g/510'
29%	11%	19%	30%
0,05 g/62'	1,50 g/35'	2,88 g/240'	0,72 g/540'

Tab.1. Gipfelaktivität von Träger/Co²⁺-Katalysatoren. Stärke „Merck“ (13,6% H₂O); Cellulose = Selectafilter Nr. 597, Schleicher & Schüll; Zn-hydroxyd gefällt bei 15° aus ZnSO₄ mit NaOH-Lsg. im Mol.-Verh. 1 : 1,95, lufttrocken ~ 26% Gesamt-H₂O; Al-hydroxyd gefällt bei 18° aus KAl(SO₄)₂-Lsg. mit NH₃-Überschuß, lufttrocken ~ 37% Gesamt-H₂O. — % ist die von der verwendeten Co²⁺-Konzentration im Zustand der *Gipfelaktivität* (GA) vom Träger adsorbierte Co²⁺-Menge.

Umsetzung von *o*- und *p*-Chinondiaziden mit Triphenylphosphin

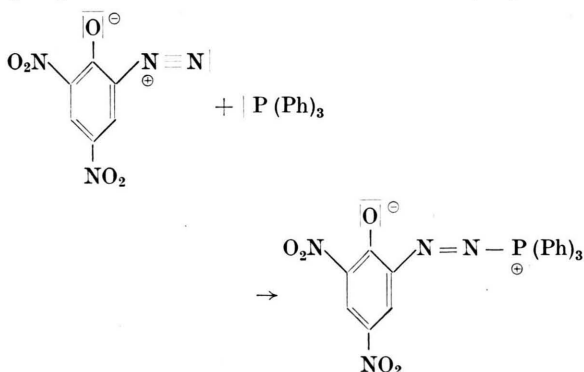
Von W. RIED und Hg. APPEL

Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 15 b, 684—686 [1960]; eingegangen am 14. Juli 1960)

Über die Bildung von Phosphazinen aus aliphatischen Diazoverbindungen und Triphenylphosphin sowie deren Reaktionen berichteten mehrere Autoren^{1-5, 7}.

STAUDINGER und LÜSCHER³ zeigten, daß es möglich ist, Phosphazine auch aus den den Diazoketonen analogen *o*-Chinondiaziden darzustellen. Die Autoren beschrieben als einzigen Vertreter das Phosphazin aus Triphenylphosphin und 3.5-Dinitrobenzochinondiazid-(1.2):



Im Rahmen unserer Untersuchungen an *o*- und *p*-Chinondiaziden gelang uns die Darstellung mehrerer neuer Phosphazine aus Triphenylphosphin und Chinondiaziden der 1.2- und 1.4-Benzochinondiazid-Reihe, der 1.2- und 1.4-Naphthochinondiazid-Reihe, dem Chrysen-5.6-chinondiazid sowie einem aliphatischen Vertreter, dem Acenaphthendiazoketon-(1.2), das zwischen den aliphatischen Diazoketonen und den aromatischen *o*-Chinondiaziden zu stehen scheint.

Die neuen Phosphazine sind sehr gut kristallisierte, leuchtend rot oder orange gefärbte Substanzen. Die Ausbeuten an Phosphazin sind — besonders in der Reihe der *p*-Chinondiazide — sehr gut. Die Zersetzungspunkte liegen erwartungsgemäß höher als die der Phosphazine aus aliphatischen Diazoverbindungen. Die Substanzen sind in kristallisiertem Zustand gegen Hydrolyse unempfindlich; in Lösung dagegen findet schon bei Normaltemperatur durch Zutritt feuchter Luft mehr oder weniger rasch Hydrolyse zu Chinonmonohydraton und Triphenylphosphinoxyd statt. Dabei erweisen sich die Phosphazine der *o*-Chinondiazide als wesentlich empfindlicher als die der *p*-Chinondiazide. Eine Erklärung für

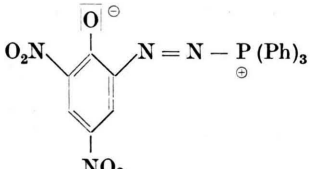
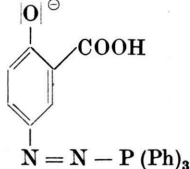
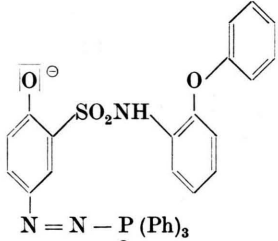
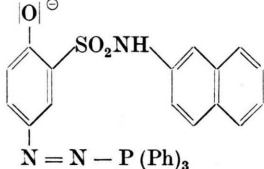
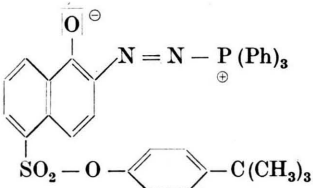
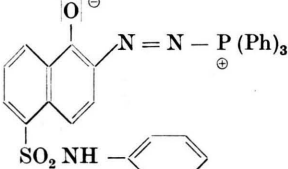
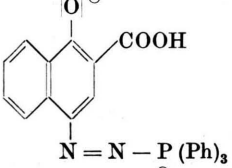
¹ H. STAUDINGER u. J. MEYER, *Helv. chim. Acta* **2**, 619 [1919].

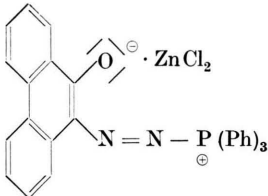
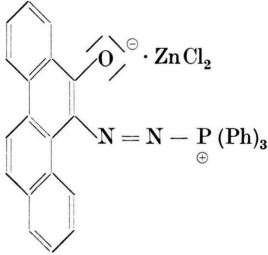
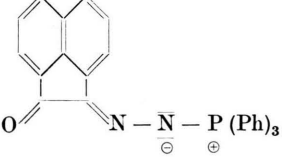
² H. STAUDINGER u. W. BRAUNHOLTZ, *Helv. chim. Acta* **4**, 897 [1921]; W. BRAUNHOLTZ, *J. chem. Soc. [London]* **121**, 300 [1922].

³ H. STAUDINGER u. G. LÜSCHER, *Helv. chim. Acta* **5**, 75 [1922].

⁴ L. HORNER u. E. LINGNAU, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 135 [1955].

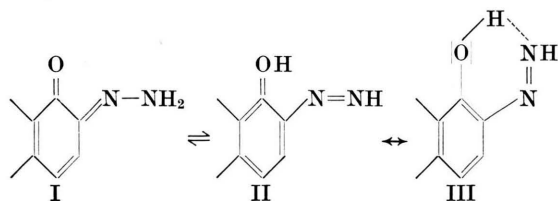
⁵ H. J. BESTMANN, H. BUCKSCHEWSKI u. H. LEUBE, *Chem. Ber.* **92**, 1345 [1959].

Phosphazin	Schmelzpunkt (unkorr.)	optische Eigenschaft
<p>1.</p> 	184° (Z.)	kleine orange Prismen aus DMF/Äther Im Gegensatz zu H. STAUDINGER u. LÜSCHER
<p>2.</p> 	161° (Z.)	rote Blättchen mit grünlichem Glanz aus CHCl ₃ /Äther
<p>3.</p> 	187° (Z.)	rotorange Prismen mit blauem Glanz aus CHCl ₃ /Äther
<p>4.</p> 	175° (Z.)	rotorange Prismen mit blauem Glanz aus CHCl ₃ /Äther
<p>5.</p> 	130–131° (Z.)	rotorange Blättchen aus Bzl./PÄ Chinonmonohydrazon: orangegelbe Blättchen aus CHCl ₃ /PÄ Schmp. 137° (Z.)
<p>6.</p> 	164–165° (Z.)	blutrote Nadeln aus DMF/Äther
<p>7.</p> 	177° (Z.)	tiefrote Nadelbüschel aus CHCl ₃ /Äther

Phosphazin	Schmelzpunkt (unkorr.)	optische Eigenschaft
8. 	Zers.-P. 202° unter Schwarzfärbung	orangerote Nadelbüschel aus Äthylenchlorid/Äther
9. 	204–205° (Z.)	tiefrote Nadeln aus Äthylenchlorid Chinonmonohydrason: gelbe Nadeln aus Bzl. Schmp. 130–131° (Z.) neben 2(Ph) ₃ PO · ZnCl ₂ Schmp. 230°
10. 	109–111° (Rohprodukt)	tiefrote Kristallwarzen aus CHCl ₃ /Äther Monohydrason: gelbe Nadeln Schmp. 141° (bekannt)

Tab. 1. Eigenschaften der neuen Phosphazine sowie einiger durch Hydrolyse erhaltener Chinonmonohydrasone.

diesen Sachverhalt liefern die IR-Spektren der erhaltenen *o*-Chinonmonohydrasone, die auf das Vorliegen der energiearmen Chelatstruktur III hinweisen:



Die Ausbildung einer solchen Chelatstruktur ist im Falle der *p*-Chinonmonohydrasone unmöglich.

Schon BORSCHÉ⁶ diskutierte im Fall der Chinonhydrasone die Hydroxyazostruktur (II).

In der Tab. 1 sind die Eigenschaften der neuen Phosphazine sowie einiger durch deren Hydrolyse erhaltener Chinonmonohydrasone aufgeführt.

⁶ W. BORSCHÉ, Liebigs Ann. Chem. **334**, 143 [1904].

⁷ G. WITIG u. W. HAAG, Chem. Ber. **88**, 1654 [1955].

Stimulierung der Atmung von keimenden Roggenkörnern durch Rohrzucker

VON WERNER RATHJE

Institut für Pflanzenernährung, Bodenchemie und Bodenbiologie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **15 b**, 686–687 [1960]; eingegangen am 3. Juni 1960)

Früher⁴ wurde beschrieben, daß durch Zusatz von Rohrzuckerlösung zu keimenden Roggensamen die Mobilisation der Kohlenhydrate des Endosperms beschleunigt wird, so daß eine bedeutend größere Menge an Pflanzentrockensubstanz entsteht, als der aufgenommenen Menge Rohrzucker entspricht. Es müßte sich daher auch eine stärkere Atmung bemerkbar machen.

Ähnlich wie von JAMES und JAMES² angegeben, wurden mit Quarzsand gefüllte Kristallisierschalen durch trocknes Erhitzen auf 160° sterilisiert. Nach dem Erkalten wurden je 20 cm Nährlösung nach JAMES und NORVAL³ zugegeben, die in einigen Fällen noch einen Zusatz von 4 mg Rohrzucker enthielt. In den Quarzsand wurden je Kristallisierschale 30 Roggenkörner mit dem Embryo nach unten eingesteckt, die durch 2 Min. langes Einlegen in absoluten Alkohol oberflächlich sterilisiert worden waren³. Die so beschickten Schalen wurden in sterile Weckgläser gestellt, die mit Deckel, Gummiring und Preßbügel verschlossen wurden. Während der Keimung der Roggenkörner im Dunkeln bei 18 bis 22° wurde durch 2 Bohrungen im Deckel ein kohlenstoffreier und durch sterile Watte filtrierter Luftstrom ge-