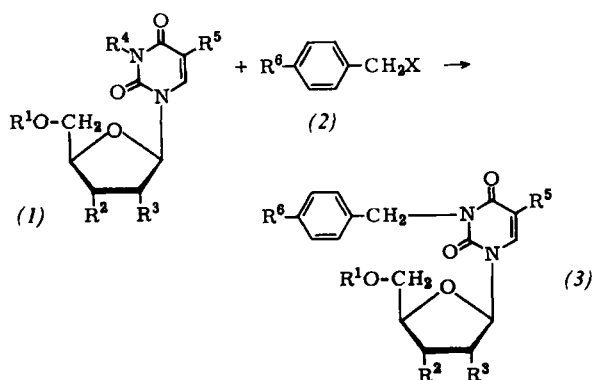


ändern. Substitution der Zuckeralkoholgruppe und Abspaltung der Schutzgruppen finden unter diesen Bedingungen nicht statt. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in der Tabelle zusammengestellt. Erwartungsgemäß wird die Reaktion durch elektronenziehende *p*-Substituenten des Benzylhalogenids erleichtert; die Reaktivität, aber auch die Tendenz zu Nebenreaktionen steigen vom Chlorid zum Jodid.

Zur Abspaltung der Zuckerschutzgruppen verwendet man 80-proz. Essigsäure. Nach 60–100 min bei Raumtemperatur werden aus (3*a*), (3*b*), (3*c*) und (3*d*) quantitativ die N<sup>3</sup>-aralkylierten Uridine erhalten. Das Entfernen der Tritylgruppen von (3*c*) und (3*d*) (2 Std. bei 100 °C) lieferte 93% bzw. 80% *p*-Nitro- bzw. *p*-Brom-benzylthymidin.



## Dinitrodiazomethan durch Nitrieren von Nitrodiazomethan

Von U. Schöllkopf und P. Markusch<sup>[1]</sup>

Dinitrocarben interessiert uns bei unseren Untersuchungen über Heterocarben, weil es nach der Theorie unter allen Carbenen am stärksten elektrophil sein sollte<sup>[1]</sup>. Da die Photolyse und Thermolyse von Diazo-Verbindungen als

	(1)					(2)			Lösungs- mittel	Zeit (Std.)	T (°C)	Produkt [a]	Ausb. (%) [b]	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>		R <sup>6</sup>	X						
(a)	H	O,O-(2,4-Dimethoxybenzyliden)			H	H								
(b)	H	O,O-(2,4-Dimethoxybenzyliden)			Na	H	(a)	H	Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	72	90	(3ba)	52
										Acetonitril	48	90	(3ba)	80
							(a')	H	Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	48	90	(3ba)	73
							(a'')	H	J	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	72	80	(3ba)	15
							(b)	Cl	Cl	Acetonitril	48	90	(3bb)	58
							(c)	NO <sub>2</sub>	Br	Acetonitril	132	20	(3bc)	78
(d)	Br	Br	Acetonitril dann	60	20	(3bd)	91							
(c)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CO	H	H	CH <sub>3</sub>									
(d)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CO	H	Na	CH <sub>3</sub>	(c)	NO <sub>2</sub>	Br	Dichloräthan	20	Rückfl.	(3dc)	90	
						(d)	Br	Br	Dichloräthan	8	Rückfl.	(3dd)	89	
(e)	H	OH	OH	Na	H									

[a] R<sup>1</sup>–R<sup>6</sup> s. bei (1) und (2).

[b] Produkte durch präparative Dünnschichtchromatographie und Kristallisation analysenrein.

Gegenüber bisher bekannten Aralkylierungsverfahren für Pyrimidinnucleoside<sup>[4,5]</sup>, bei denen ausschließlich oder überwiegend der Zuckerteil substituiert wird, ermöglicht die hier beschriebene Methode die Darstellung von nur an der Base aralkylierten Pyrimidinnucleosiden in hoher Gesamtausbeute.

(1*b*) konnte auch mit chlormethyliertem Polystyrol umgesetzt werden, wodurch die Verknüpfung von Nucleotiden und Oligonucleotiden mit „Merrifield-Polymeren“<sup>[6]</sup> über Dimethoxybenzylidenuridin als Phosphatschutzgruppe<sup>[7]</sup> ermöglicht wird. Untersuchungen zur Anwendung dieser Verknüpfungsmöglichkeit für Träger-Oligonucleotidsynthesen<sup>[8]</sup> sind im Gang.

Eingegangen am 9. Juni 1969 [Z 30]

[\*] Dr. H. Seliger [\*\*] und Prof. Dr. F. Cramer  
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,  
Abteilung Chemie  
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[\*\*] Gegenwärtige Adresse:  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] Vgl. z. B. J. Sugar u. J. J. Fox, Biochim. biophysica Acta 9, 269 (1952).

[2] R. W. Chambers, Biochemistry 4, 219 (1965).

[3] F. Cramer, W. Saenger, K. H. Scheit u. J. Tennigkeit, Liebigs Ann. Chem. 679, 159 (1964); vgl. auch [7].

[4] A. M. Michelson u. A. Todd, J. chem. Soc. (London) 1956, 3459.

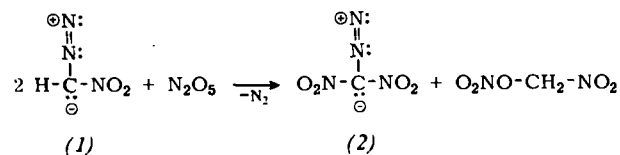
[5] N. Imura, T. Tsuruo u. T. Ukita, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 16, 1105 (1968); K. Kikugawa, F. Sato, T. Tsuruo, N. Imura u. T. Ukita, ibid. 16, 1110 (1968).

[6] Siehe z. B. R. B. Merrifield, Science (Washington) 150, 178 (1965).

[7] F. Cramer u. F. Kathawala, Liebigs Ann. Chem. 709, 185 (1967); 712, 195 (1968).

[8] Vgl. u. a. F. Cramer, R. Helbig, H. Hettler, K. H. Scheit u. H. Seliger, Angew. Chem. 78, 640 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 601 (1966); F. Cramer u. H. Köster, Angew. Chem. 80, 488 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 473 (1968).

sicherster Weg zu Carbenen gilt, synthetisierten wir nun das kuriose Dinitrodiazomethan (2) durch Nitrieren von Nitrodiazomethan (1)<sup>[2]</sup> mit Distickstoffpentoxid<sup>[3]</sup>.



Die farblose Verbindung (2), Fp = 65 °C (Zers.), explodiert auf Schlag, beim raschen Erhitzen sowie bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure<sup>[4]</sup>. Ihre charakteristischen IR-Banden (KBr) sind 2120<sup>[5]</sup> (νN<sub>2</sub>) und 1475 bzw. 1315 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub> bzw. ν<sub>as</sub>NO<sub>2</sub>).

### Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 1.6 g (19 mmol) Nitrodiazomethan<sup>[2]</sup> in 120 ml Methylenchlorid werden während 30 min bei –30 °C 9 ml (9.7 mmol) einer 1.08 M Lösung von Distickstoffpentoxid in Methylenchlorid zugetropft. Nach 4 Std. Rühren wird die Lösung bei Raumtemperatur im Vakuum auf ca.

30 ml eingeengt, woraus nach einigen Stunden bei  $-15^{\circ}\text{C}$  Dinitrodiazomethan kristallisiert; Ausbeute 480 mg (42%).

Eingegangen am 4. Juli 1969 [Z 38]

[\*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. P. Markusch  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] Zur Elektrophilie und zum Elektronenzustand von Nitrocarben s. R. Gleiter u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 90,

5457 (1968); R. Hoffmann, G. D. Zeiss u. G. W. Van Dine, J. Amer. chem. Soc. 90, 1485 (1968).

[2] U. Schöllkopf u. P. Markusch, Tetrahedron Letters 1966, 6199.

[3] Zum Mechanismus der Nitrierung von Diazoverbindungen mit Distickstoffpentoxid s. U. Schöllkopf, P. Tonne, H. Schäfer u. P. Markusch, Liebigs Ann. Chem. 722, 45 (1969).

[4] Ähnlich verhält sich Dicyandiazomethan; vgl. E. Ciganek, J. org. Chemistry 30, 4198 (1965).

[5] In Methylenchlorid bei  $2150\text{ cm}^{-1}$ .

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Über oligomere und polymere Stickstoff-Phosphor-Verbindungen; neue Aspekte für die Pflanzenernährung

Von W. Waněk<sup>[\*]</sup>

Die Entwicklung der industriellen Düngemittel zielt auf Erzeugnisse mit höherem Nährstoffgehalt. Dieser Trend ist durch die technische Entwicklung gegeben und führte z. B. bei den Phosphordüngemitteln vom Aufschluß der Rohphosphate mit Schwefelsäure über den Aufschluß mit Salpetersäure zum Phosphorsäureaufschluß sowie zur Darstellung von Phosphaten und Polyphosphaten (Nährstoffgehalte: Produkte des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschlusses ca. 17%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; Produkte des  $\text{HNO}_3$ -Aufschlusses 33–40%  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{N}$ ; Ammoniumphosphat und Ammoniumpolyphosphat ca. 80%  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{N}$ ). Als Grundlage für Forschungsarbeiten über zukünftige Düngemittel wurden Kriterien für „ideale Düngemittel“ ausgear-

beitet: Höchste Nährstoffkonzentration; keine Bildung fester Komplexe mit den Bodenmicellen (Retrogradation, besonders der Phosphate); ausreichende Sorption im Boden (Auswaschung z. B. der Nitrationen); leichte Aufnahme durch die Pflanze; keine oder geringe Bildung von Ionen in der Boden-(Nähr-)Lösung (Verschiebung der Plasmolysegrenze zu höheren Nährstoffgaben); regulierbare Freisetzung der biogenen Elemente in die Bodenlösung.

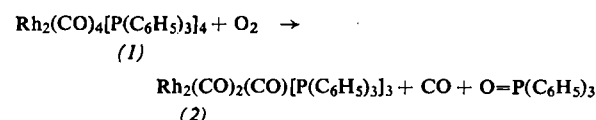
Versuche mit völlig oder teilweise kovalenten Stickstoff-Phosphor-Verbindungen  $[(\text{NH}_4)\text{HPO}_3\text{NH}_2, \text{NH}_4\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2, \text{OP}(\text{NH}_2)_3, [\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3, [\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4, [\text{NH}_4\text{PO}_2\text{NH}]_3]$  ergaben, daß sie bessere Düngemittel als  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  sind. Laboratoriumsversuche u. a. an Hafer und Gerste zeigten, daß diese kovalenten Verbindungen rascher als die rein ionische Verbindung von den Pflanzen aufgenommen werden. Plasmolyseerscheinungen erst bei größeren Konzentrationen hervorrufen und nicht im Boden retrogradieren. In Gefäßversuchen nach Mitscherlich konnten 25–35% höhere Erträge als mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  erzielt werden.

[GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 24. April 1969 in Stuttgart] [VB 206]

[\*] Dr. W. Waněk  
Lehrstuhl für Chemie der Pädagogischen Fakultät  
Ústí nad Labem (Tschechoslowakei)

## RUNDSCHAU

Einen Rhodium-Komplex mit  $\text{CO}_2$ -Liganden (2) erhielten Y. Iwashita und A. Hayata durch Oxidation des Rhodium(0)-Komplexes (1) mit  $\text{O}_2$  in aromatischen Lösungsmitteln. (1) wurde aus  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  und  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  dargestellt.

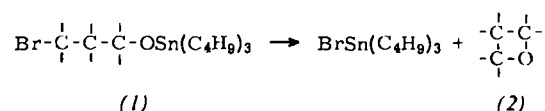


Das  $\text{CO}_2$  im Komplex (2) bestand bei Oxidation mit  $^{18}\text{O}_2$  im Verhältnis 1:2:1 aus  $^{16}\text{O}=\text{C}=^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}=\text{C}=^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}=\text{C}=^{18}\text{O}$ .  $^{16}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Triphenyloxid entstehen im Verhältnis 1:1. Dies legt eine Zwischenstufe mit vier bzw. zwei symmetrisch angeordneten Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffatomen nahe. Der mäßig beständige, gelbe Komplex (2), der noch Lösungsmittel enthält (z. B. ein  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), zersetzt sich in Gegenwart von Sauerstoff bei  $118^{\circ}\text{C}$ , schmilzt aber unter Inertgas nicht bis  $150^{\circ}\text{C}$ . Laut IR-Spektrum ist die koordinierte  $\text{CO}_2$ -Gruppe gewinkelt. / J. Amer. chem. Soc. 91, 2525 (1969) / [Rd 64]

Eine lineare RuNRu-Brücke mit einem ungewöhnlich kurzen RuN-Abstand von  $1.718\text{ Å}$  ( $\sigma 0.006$ ) liegt nach einer Röntgenstrukturanalyse von M. Ciechanowicz und A. C. Skapski im  $\text{K}_3[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{RuNRuCl}_4(\text{OH}_2)]$  vor, das monoklin in der Raumgruppe  $\text{C2/m}$  mit  $a = 15.89$ ,  $b = 7.34$ ,  $c = 8.16\text{ Å}$ ,  $\beta =$

$120.4^{\circ}$  und  $Z = 2$  kristallisiert. Das N-Atom ist im Symmetriezentrum des Anions; aufgrund des starken  $\pi$ -Charakters der RuN-Bindungen sind die beiden  $\text{RuCl}_4$ -Gruppen wie im  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  ekliptisch angeordnet und zum  $\text{H}_2\text{O}$  hin abgewinkelt [ $\angle \text{NRuCl}$   $94.1$  und  $95.1^{\circ}$  ( $\sigma 0.2$ ),  $d \text{ RuCl}$   $2.363$  und  $2.364\text{ Å}$  ( $\sigma 0.006$ )]. Die bezüglich des N-Atoms trans-ständigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sind über lange RuO-Bindungen von  $2.180$  ( $\sigma 0.026$ ) gebunden. / Chem. Commun. 1969, 574 / -HB. [Rd 52]

Eine neue Methode zur Synthese von Oxetanen geben B. Delmond, J. C. Pommier und J. Valade an. Während 3-Brompropoxy-tributylzinn stabil ist, bilden die substituierten Homologen (1) beim Erhitzen auf ca.  $170^{\circ}\text{C}$  quantitativ Oxetane (2). (1) lassen sich durch Transalkoxylierung von



Äthoxytributylzinn mit 3-Brompropanolen gewinnen. Die Oxetan-Bildung verläuft mit Ausbeuten von 80–90% und ohne Nebenprodukte. Beispiele: 3-Brom-2-methylpropanol  $\rightarrow$  3-Methyloxetan, 85%; 2-Äthyl-3-brompropanol, 85%; 3-Brom-2,2-dimethylpropanol, 90%; 3-Brom-2-phenylpropanol, 90%; 3-Brom-butan-2-ol, 80%. / Tetrahedron Letters 1969, 2089 / -Ma. [Rd 49]