

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.

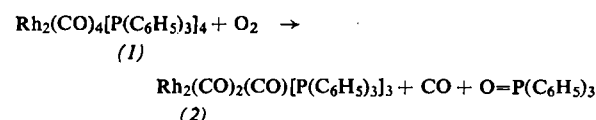
Versuche mit völlig oder teilweise kovalenten Stickstoff-Phosphor-Verbindungen  $[(\text{NH}_4)\text{HPO}_3\text{NH}_2, \text{NH}_4\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2, \text{OP}(\text{NH}_2)_3, [\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3, [\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4, [\text{NH}_4\text{PO}_2\text{NH}]_3]$  ergaben, daß sie 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  
Ustí 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.

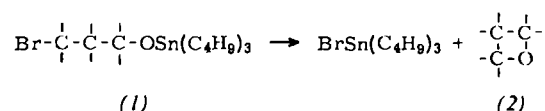


Das  $\text{CO}_2$  im Komplex (2) bestand bei Oxidation mit  $^{18}\text{O}_2$  im Verhältnis 1:2:1 aus  $^{16}\text{O}=\text{C}=^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}=\text{C}=^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}=\text{C}=^{18}\text{O}$ .  $^{16}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Triphenyloxid entstehen im 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  $\text{RuNRu}$ -Brücke mit einem ungewöhnlich kurzen  $\text{RuN}$ -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  $a = 15.89$ ,  $b = 7.34$ ,  $c = 8.16\text{ Å}$ ,  $\beta =$

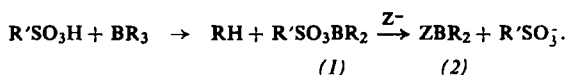
$120.4^{\circ}$  und  $Z = 2$  kristallisiert. Das N-Atom ist im Symmetriezentrum des Anions; aufgrund des starken  $\pi$ -Charakters der  $\text{RuN}$ -Bindungen sind die beiden  $\text{RuCl}_4$ -Gruppen wie im  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  ekliptisch angeordnet und zum  $\text{H}_2\text{O}$  hin 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  $\text{RuO}$ -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

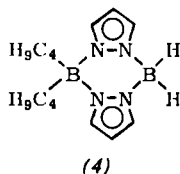
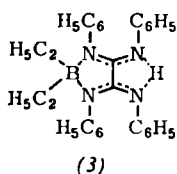


Äthoxytributylzinn mit 3-Brompropanolen gewinnen. Die Oxetan-Bildung verläuft mit Ausbeuten von 80–90% und ohne Nebenprodukte. Beispiele: 3-Brom-2-methylpropanol  $\rightarrow$  3-Methyloxetan, 85%; 2-Äthyl-3-brompropanol, 85%; 3-Brom-2,2-dimethylpropanol, 90%; 3-Brom-2-phenylpropanol, 90%; 3-Brom-butan-2-ol,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

Eine neue Gruppe von Borylierungsmitteln, Borylsulfonate, beschreibt S. Trofimenko. Dialkylborylsulfonate (1), die ersten Beispiele für eine an Bor gebundene RSO<sub>3</sub>-Gruppe, werden leicht in einstufiger Synthese durch Erhitzen äquimolarer Mengen von Trialkylboranen mit aromatischen oder aliphatischen Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, *p*-Toluolsulfonsäure, Mesitylsulfonsäure, *m*- und *p*-Nitrobenzolsulfonsäure, *p*-Chlorsulfonsäure, 4,4'-Biphenyldisulfonsäure unter Abspaltung von einem Äquivalent Alkan erhalten. Schwefelsäure gibt Bis(dialkylboryl)sulfate. Diäthylborylmethansulfonat, K<sub>p</sub> = 70–73 °C/2.5 Torr, ist eine pyrophore Flüssigkeit. Alle Verbindungen (1) sind in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich. Reaktionen von (1) mit



nucleophilen Verbindungen liefern die borylierten Derivate ZBR<sub>2</sub> (2). Die Reaktionsfähigkeit von (1) entspricht etwa der von Dialkylborylhalogeniden, die aber schwerer zugänglich sind. Beispiele für Synthesen mit (1) sind z.B. die von *N*-(Diäthylboryl)-*sym*-tetraphenylloxamidin (3) aus



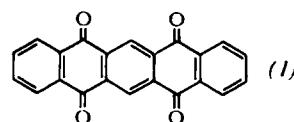
CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und dem Na-Salz von *sym*-Tetraphenylloxamidin (74% Ausbeute) und die der Verbindung (4) aus CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>B(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> und KH<sub>2</sub>B(1-Pyrazolyl)<sub>2</sub>. / J. Amer. chem. Soc. 91, 2139 (1969) / -Ma. [Rd 51]

Über Californium(III)-verbindungen berichten J. C. Copeland und B. B. Cunningham. Californium(III)-oxidchlorid, CfOCl, wurde nach drei Methoden erhalten: Aus Cf<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im HCl/H<sub>2</sub>O-Gemisch bei 505 °C, durch Pyrolyse von CfCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 555–585 °C und durch Vakuumpyrolyse von CfCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O bei 450 °C. Derartig hergestelltes Californiumoxidchlorid kristallisiert tetragonal im PbFCl-Typ mit a = 3.956 und c = 6.662 Å. Im H<sub>2</sub>O-dampfbeladenen N<sub>2</sub>-Strom reagiert CfOCl bei 500–638 °C zur kubischen (C) Modifikation von Californiumsesquioxid, das auch aus dem Oxidchlorid bei 730 °C im O<sub>2</sub>-Strom erhältlich ist. C-Cf<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallisiert im Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Typ mit a = 10.84 Å. Im O<sub>2</sub>-Strom

scheint teilweise Oxidation zu höheren Cf-Oxiden aufzutreten, was sich durch eine Verkleinerung der Gitterkonstante auf a = 10.809 Å zu erkennen gibt. / J. inorg. nuclear Chem. 31, 733 (1969) / -FW [Rd 45]

Ramanspektren von Schmelzen aus InCl<sub>3</sub> und LiCl, KCl oder CsCl untersuchten J. H. R. Clarke und R. E. Hester zwischen 400 und 700 °C. Die Gemische im Molverhältnis 1:1 gaben alle im wesentlichen dasselbe Spektrum, das dem tetraedrischen Ion InCl<sub>4</sub><sup>-</sup> zugeschrieben werden kann. Weitere Zugabe von KCl oder CsCl bewirkte Änderungen im Spektrum, die mit der Bildung von InCl<sub>2</sub><sup>2-</sup> und InCl<sub>3</sub><sup>-</sup> gedeutet werden können; bei Überschuß von LiCl hingegen scheint im wesentlichen InCl<sub>4</sub><sup>-</sup> erhalten zu bleiben. / J. chem. Physics 50, 3106 (1969) / -Hz. [Rd 42]

Die Bildung linearer polycyclischer Dichinone durch eine neue Dimerisierungsreaktion teilen J. Baxter, D. W. Cameron und R. B. Titman mit. Einige 2-Methyl-1,4-chinone dimerisieren in Gegenwart von *N*-Methylcyclohexylamin in äthanolischer Lösung. 2-Methyl-, 3-Brom-2-methyl- und 3-Chlor-2-methyl-1,4-naphthochinon liefern bei 24 h Stehen das 5,7,12,14-Pentacendichinon (1), Fp > 350 °C, blaßgelb, Ausbeute



15% (durch andere Basen nicht zu steigern). 2-Methyl-1,4-anthrachinon gibt analog das 6,8,15,17-Heptacendichinon, goldgelb, 24%. Aus 2-Methyl-1,4-naphacenchinon wird nach fünftägiger Reaktion das rote 7,9,18,20-Nonacendichinon erhalten, 35%. / Chem. Commun. 1969, 563 / -Ma. [Rd 46]

Strahlenschäden in orientiertem Polytetrafluoräthylen, die durch Elektronenstrahlpulse verursacht werden, untersuchte N. R. Lerner mit Hilfe der ESR. Die Orientierung (durch Recken) der Proben ermöglicht die Unterscheidung zweier ESR-Signale bei an der Luft bestrahltem Material; die relative Intensität der beiden Signale ändert sich in Abhängigkeit von der Strahlungsdosis. Bei großen Dosen dominiert das Signal, das einer -CF<sub>2</sub>-(CF-O-O·)-CF<sub>2</sub>-Gruppe zugeschrieben wird, bei kleineren Dosen liefert die Gruppe -CF<sub>2</sub>-O-O· den größeren Beitrag. Bei Bestrahlung im Vakuum findet man die Vorläufer dieser Gruppen: -CF<sub>2</sub>-(CF·)-CF<sub>2</sub>- und -CF<sub>2</sub>· / J. chem. Physics 50, 2902 (1969) / -Hz. [Rd 41]

## LITERATUR

Handbuch der Lebensmittelchemie. Bd. V, Teil I: Kohlenhydratreiche Lebensmittel. Hrsg. von L. Acker, K. G. Bergner, W. Diemair, W. Heimann, F. Kiermeier, J. Schormüller und S. W. Souci. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967. 1. Aufl., XXIV, 819 S., 398 Abb., 7 Taf. mit 63 Einzelbildern. geb. DM 228.-, \$ 57.00.

Das völlig neu bearbeitete Handbuch der Lebensmittelchemie<sup>[1]</sup> berichtet hauptsächlich über die Kohlenhydrate enthaltenden Lebensmittel.

Zuerst werden die Rohstoffe behandelt, dann die Bestandteile des betreffenden Materials und Veränderungen, die z.B. bei der Lagerung usw. eintreten können, und zum Schluß folgt eine gute Zusammenstellung der Untersuchungsmethoden sowie ein Abschnitt über die rechtliche Beurteilung. Der Band beginnt also mit Getreide und Getreidemahlprodukten

[1] Vgl. Angew. Chem. 80, 708 (1968).

(M. Rohlich und B. Thomas) in der beschriebenen Weise. Es folgen die Mahlprodukte und ihre Verwendung, die Technik des Vermahlens des Getreides, die Schäl- und Müllerei, die chemische Zusammensetzung der Erzeugnisse und deren Untersuchung und Bewertung. Dabei wird auch auf die Grundlagen der Backfähigkeit und auf das Prüfen der Backqualität (Farinograph, Extensograph, Amylograph) eingegangen. Der darauffolgende Abschnitt behandelt die Stärke (G. Graefe) und die daraus hergestellten Produkte wie Quellstärken, dünnkochende Stärken, Röstextrakte, Stärkeester, Stärkeäther, Puddingpulver, usw. Die mikroskopischen Untersuchungen der Stärkemehle und Müllereierzeugnisse werden von A. Th. Czaja beschrieben.

Der Abschnitt „Brot, Backwaren und Hilfsmittel für die Bäckerei“ ist in einzelne Kapitel gegliedert und von verschiedenen Autoren zusammengestellt: „Brot“ (A. Schulz), „Backwaren“ und „Hilfsmittel und backtechnisch wirksame