

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 Disticksstoffpentoxid 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 [\*]

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-

[\*] Dr. W. Waněk

Lehrstuhl für Chemie der Pädagogischen Fakultät  
Ustří nad Labem (Tschechoslowakei)

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 bioaktiven Elemente in die Bodenlösung.

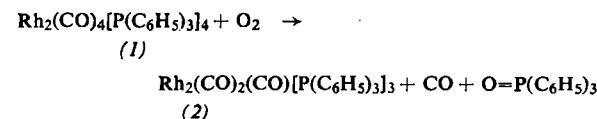
Versuche mit völlig oder teilweise kovalenten Stickstoff-Phosphor-Verbindungen  $[(\text{NH}_4)\text{HPO}_3\text{NH}_2, \text{NH}_4\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2, \text{OP}(\text{NH}_2)_3, [\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3, [\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4, [\text{NH}_4\text{PO}_2\text{NH}_3]$  ergaben, daß sie bessere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

## RUNDSCHEAUF

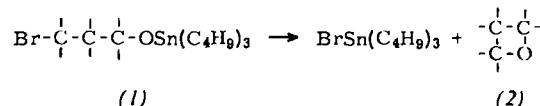
Einen Rhodium-Komplex mit  $\text{CO}_2$ -Liganden (2) erhielten Y. Iwashita und A. Hayata durch Oxidation des Rhodium(0)-Komplexes (1) mit  $\text{O}_2$  in aromatischen Lösungsmitteln. (1) wurde aus  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  und  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  dargestellt.



Das  $\text{CO}_2$  im Komplex (2) bestand bei Oxidation mit  $^{18}\text{O}_2$  im Verhältnis 1:2:1 aus  $^{16}\text{O}=\text{C}=\text{^{16}O}$ ,  $^{18}\text{O}=\text{C}=\text{^{16}O}$  und  $^{18}\text{O}=\text{C}=\text{^{18}O}$ . [ $^{16}\text{O}$ ]- 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  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), zerfällt 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) / -Kr. [Rd 64]

$120.4^{\circ}$  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  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  eiklidisch angeordnet und zum  $\text{H}_2\text{O}$  hin abgewinkelt [ $\text{NRuCl}$  94.1 und  $95.1^{\circ}$  ( $\sigma$  0.2), d  $\text{RuCl}$  2.363 und 2.364 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]

Eine lineare  $\text{RuNRu}$ -Brücke mit einem ungewöhnlich kurzen RuN-Abstand von  $1.718\text{ \AA}$  ( $\sigma$  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  $\text{C}2/m$  mit  $a = 15.89$ ,  $b = 7.34$ ,  $c = 8.16\text{ \AA}$ ,  $\beta =$