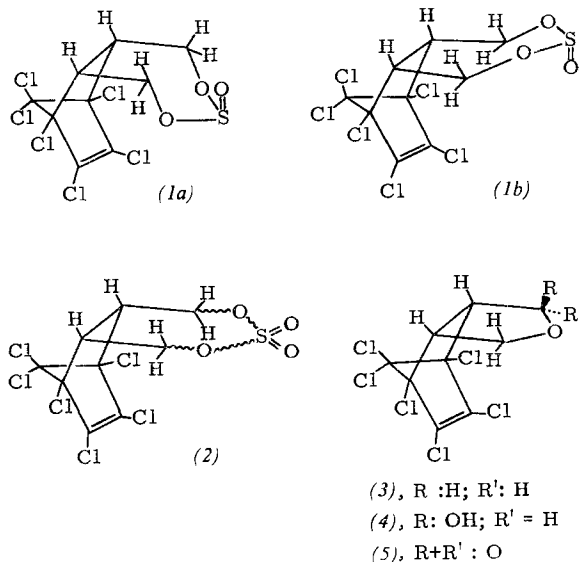


Thiodan theoretisch in Frage kommenden Umwandlungsprodukte standen zum größten Teil zur Verfügung oder wurden synthetisiert. Die chromatographischen Daten der Metabolite wurden mit denen der synthetisierten Verbindungen verglichen. Vergleichssubstanz und Metabolit wurden als identisch angesehen, wenn bei beiden nach dünnsschichtchromatographischer Vortrennung bei der anschließenden gaschromatographischen Trennung der von der Dünnschicht extrahierten Verbindungen die relativen Retentionszeiten (siehe Tab.) auf Säulen mit unterschiedlich polarer Trennflüssigkeit übereinstimmten.



Bei (4) ist die Konfiguration der Hydroxygruppe nicht gesichert.

	Fp (°C)	Lit.	Relative Retentionszeiten		
			Säule 1	Säule 2	Säule 3
(1a)	108–110	[2, 5]	1	1	1
(1b)	209–211	[2, 5]	2,16	2,70	1,34
(2)	180–181	[2]	4,83	6,02	1,70
(3)	224–226	[2, 5]	0,34	0,47	0,43
(4)	234–235	[4]	0,73	1,09	0,67
(5)	260–263	[6]	1,71	2,31	0,71

Säule 1: 2 % Fluorsilikonkautschuk (QF — 1) auf Anakrom ABS; 110–120 mesh; Glas Duran 50; inn. Durchm. 2,5 mm, Länge 1 m. 180 °C; Retentionszeit (1a): 3,82 min.

Säule 2: 2 % Nitrilsilikonkautschuk (XE — 60) auf Anakrom ABS; 110–120 mesh; Glas Duran 50; inn. Durchm. 2,5 mm, Länge 1 m. 210 °C; Retentionszeit (1a): 2,92 min.

Säule 3: 5 % Methylsilikonkautschuk (SE — 30) auf Diatoport PAW; 60–80 mesh; Glas Duran 50; inn. Durchm. 4 mm, Länge 1 m. 225 °C; Retentionszeit (1a): 13,1 min.

Bei der Dünnschichtchromatographie auf Aluminiumoxid H(Merck)- und Silikagel HR(Merck)-Platten wurden die Substanzen (1) bis (5) mit Fluoreszenzindikatoren^[7] wie N,N,N',N'-Tetraäthyl-benzidin, N,N-Dimethylamino-fluor-anthen, N-Methyl-carbazol und 3-Aminopyren im Nanogramm-bereich nachgewiesen. Der Nachweis nach gaschromatographischer Trennung gelang mit Elektroneneinfang-Detektoren^[8] mit Picogrammengen, so daß die Versuche mit einzelnen Imagines durchgeführt werden konnten. (F + M Scientific Gaschromatograph Modell 700 mit Elektroneneinfang-Detektor; Trägergas: Argon + 5 % Methan; Varian-Aerograph Modell 205 B mit zwei Elektroneneinfang-Detektoren; Trägergas: Stickstoff, nachgereinigt.)

Eingegangen am 10. Juni 1966,
ergänzt am 30. Juni 1966 [Z 274]

[1] Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Verband der chemischen Industrie und die Farbwerke Hoechst AG. unterstützen die Arbeit durch Sachbeihilfen. Der Studienstiftung des deutschen Volkes sei für ein Promotionsstipendium (K. B.) gedankt.

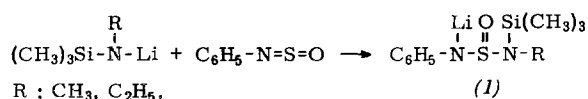
- [2] S. E. Forman, A. J. Durbetaki, M. V. Cohen u. R. A. Olofson, J. org. Chemistry 30, 169 (1965).
[3] W. W. Barnes u. G. Ware, J. econ. Entomol. 58, 286 (1965).
[4] K. Ballschmiter, Dissertation, Universität Mainz, 1966.
[5] H. Frensch u. H. Goebel, DBP 960989 u. 1015797 (1957).
[6] R. Riemschneider u. J. C. Hilscher, Z. Naturforsch. 15b, 809 (1960).
[7] K. Ballschmiter u. G. Tölg, Z. analyt. Chem. 215, 305 (1966).
[8] S. J. Clark, Residue Reviews 5, 32 (1964).

N-Trimethylsilyl-substituierte Schwefligsäure-diamide und -imide sowie N-Alkyl-N'-phenyl-schwefeldiimide

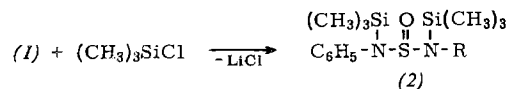
Von Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. P. Hornig

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Lithium(trimethylsilyl)alkylamide^[1] addieren sich an N-Phenyl-sulfinylimin (Molverh. 1:1) in Petroläther unter Eiskühlung zu luftempfindlichen N-Lithium-N'-trimethylsilyl-schwefligsäurediamiden (1) (Ausb. ca. 70 %), die in Petroläther unlöslich, in Diäthyläther dagegen ausgezeichnet löslich sind.

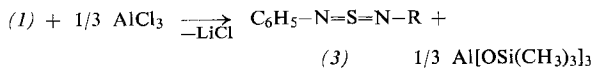


Die Verbindungen (1) reagieren u.a. mit (CH₃)₃SnCl und AlCl₃. Ihre Umsetzung mit Trimethylchlorsilan (Molverh. 1:1) in Petroläther/Äther bei 20 °C ergibt in ca. 60-proz.



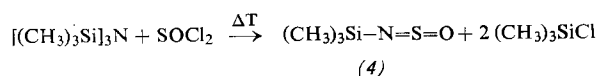
Ausbeute die Schwefligsäurediamide (2) [(2a) R: CH₃, Fp = 27–29 °C; (2b), R: C₂H₅, Fp = 25–27 °C], deren ¹H-NMR-Signale die berechneten Flächenverhältnisse aufweisen [(2a): ber. 9:9:5:3, gef. 9:9:5,2:2,8; (2b): ber. 9:9:5:5, gef. 9:9:5,1:4,9].

Versuche, (2) zu destillieren, führten oberhalb 100 °C zur Abspaltung von Hexamethyldisiloxan. Die dabei gebildeten Schwefeldiimide (3) lassen sich, nur leicht verunreinigt, isolieren und ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen. In ca. 50-proz. Ausbeute erhält man aus (1) und AlCl₃ (Molverh. 3:1) in Petroläther/Äther-Lösung N-Alkyl-N'-phenyl-schwefeldiimide (3) [(3a), R: CH₃, Kp = 52–54 °C/0,1 Torr; (3b), R: C₂H₅, Kp = 65–67 °C/0,1 Torr] als orange Flüssigkeiten,



die im ¹H-NMR-Spektrum nur die erwarteten Signale vom vorausberechneten Flächenverhältnis aufweisen [(3a): τ = 6,44 (CH₃), τ = 2,93 (m) (C₆H₅), Flächenverh. 5:3; (3b): τ = 8,70 (t) u. 6,08 (q) (C₂H₅), τ = 2,88 (m) (C₆H₅), Flächenverh. 1:1].

Als ersten Vertreter N-silylierter Sulfinylimine (Schwefligsäureimide) synthetisierten wir lösungsmittelfrei aus Tris(trimethylsilyl)amin und Thionylchlorid (Molverh. 1:1) unter



AlCl₃-Katalyse bei ca. 70 °C N-Trimethylsilyl-sulfinylimin (4) in ca. 50-proz. Ausbeute. (4) ist eine farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Kp = 108–110 °C/760 Torr; Fp

< -78 °C), deren ¹H-NMR-Spektrum [Varian A 60 (60 MHz), 5-proz. Lösung in CCl₄, TMS als innerer Standard] ein scharfes Signal bei τ = 9,64 aufweist (J¹³C-H = 120, 5 Hz, J²⁹Si-C-H = 7,2 Hz).

Im IR-Spektrum lassen sich die charakteristischen Banden $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NSO}) = 1297$ und $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NSO}) = 1122 \text{ cm}^{-1}$ leicht zuordnen [Wellenzahlen des von uns erstmals, aus tert.-Butylamin und Thionylchlorid, dargestellten $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{S}=\text{O}$ ($K_p = 98$ bis $99^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$): $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NSO}) = 1250$, $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NSO}) = 1095 \text{ cm}^{-1}$]. Die Formeln für (2), (3) und (4) folgen auch aus Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung.

Eingegangen am 14. Juni 1966,
ergänzt am 30. Juni 1966 [Z 273]

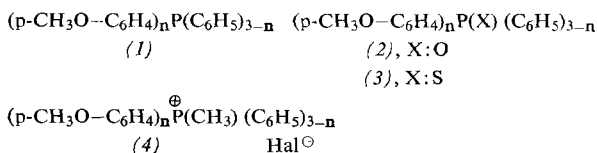
[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 3, 156 (1965).

Der elektronische Effekt des Phosphors in para-phosphorsubstituierten Anisolen

Von Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die Frequenz der O-C_{arom.}-Valenzschwingung von Alkylaryl-äthern wird von den Substituenten am Arylrest beeinflußt^[1]. Die entsprechende IR-Bande der p-P-substituierten Anisole (1) bis (4) sollte daher Auskunft über den elektronischen Effekt des Phosphin-, Phosphinoxid- und Phosphinsulfid- sowie des Phosphonium-Phosphors geben.



$\bar{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$ der Alkyl-aryl-äther (1)–(4) (vgl. Tab.) zeigt im wesentlichen die gleiche Abhängigkeit wie die Halbneutralisationspotentiale der analog substituierten Dimethylaniline^[2]. Unterschiede bestehen in folgendem: Bei den Anisolen ist der Phosphor in Phosphingruppen auch für $n = 2$ und 3 ein „schwächerer“ Substituent als der Phosphor in Phosphinoxid-Resten; die drei Methoxyphosphine zeigen die gleiche Abhängigkeit von n wie die Phosphinoxide (2) und die analogen p-Dimethylaminophenylphosphin-chalkogenide^[2]. Dagegen ändert sich $\bar{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$ bei (3) nicht merklich mit n ; bei (4) nimmt $\bar{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$ mit n zu.

Grundsätzlich lassen sich aus $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$ mit Hilfe von Vergleichsverbindungen Substituentenkonstanten gewinnen, jedoch ist nicht geklärt, ob bei Anisolen σ oder σ' anzuwenden ist^[3]. Wir trugen versuchsweise bei sechs und sieben substituierten Anisolen $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$ gegen σ bzw. σ' auf und erhielten in beiden Fällen „befriedigende“^[3] lineare Gleichungen [Gl. (a) bis (d)] und mit ihnen die in der Tabelle aufgeführten Hammett-Konstanten der phosphorhaltigen Gruppen. Danach verhält sich der Phosphor auch hier in allen Verbindungsklassen als Elektronenakzeptor. σ' ähnelt meist den Werten der Dimethylanilin-Reihe^[2]; σ ist in drei von vier Fällen größer als die aus den pK_a' -Werten der gleich substituierten Benzoesäuren gewonnenen Hammett-Konstanten [4, 5].

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= 27,785 \cdot \sigma + 1243,38 & \text{(a)} & \quad r = 0,978, s = \pm 2,4 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma &= 0,0360 \cdot \tilde{\nu} - 44,750 & \text{(b)} & \quad r = 0,978, s = \pm 0,09 \text{ } \sigma\text{-Einheiten} \\ \tilde{\nu} &= 19,798 \cdot \sigma' + 1243,09 & \text{(c)} & \quad r = 0,973, s = \pm 2,5 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma' &= 0,0505 \cdot \tilde{\nu} - 62,789 & \text{(d)} & \quad r = 0,973, s = \pm 0,12 \text{ } \sigma\text{-Einheiten} \end{aligned}$$

Verbindung [a]	$\tilde{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$ (cm^{-1}) (in KBr)	σ [b] [c]	σ' [b] [d]
Ar-OCH ₃	1236	-0,268	-0,268
Ar-CONH ₂	1256	—	+0,627
Ar-SO ₂ NH ₂	1257	+0,621	—
Ar-COOCH ₃	1258	+0,522	+0,636
Ar-COCH ₃	1260	+0,516	+0,874
Ar-CN	1260	+0,628	+1,000
Ar-COOH	1261	(+0,265 [e])	+0,728
Ar-NO ₂	1267	+0,778	+1,270
Ar-P(C ₆ H ₅) ₂	1251	+0,29 (0,19)	+0,39 (0,32)
Ar-P(O)(C ₆ H ₅) ₂	1263	+0,72 (0,50)	+0,99 (0,88)
Ar-P(S)(C ₆ H ₅) ₂	1261	+0,65 (0,49)	+0,89 (0,73)
Ar-P [⊖] (CH ₃)(C ₆ H ₅) ₂ Br [⊖]	1263	+0,72 (1,01)	+0,99 (1,09)
Ar ₂ PC ₆ H ₅	1248 (breit)	+0,18	+0,24 (0,86)
Ar ₂ P(S)C ₆ H ₅	1261	+0,65	+0,89 (0,64)
Ar ₃ P	1247	+0,14	+0,19 (0,63)
Ar ₃ PO	1256	+0,47	+0,64 (0,60)
Ar ₃ PS	1261	+0,65	+0,89 (0,50)
Ar ₃ P [⊕] CH ₃ J [⊖]	1267	+0,86	+1,20 (1,09)[f]

[a] Ar = p-CH₃O—C₆H₄—

[b] Bei phosphorfreien Substituenten nach [3]. Für $\sigma(-\text{COOCH}_3)$ wurde $\sigma(-\text{COOC}_2\text{H}_5)$ eingesetzt.

[c] In Klammern sind die aus den pK_a' -Werten der entsprechenden Benzoesäuren [5] berechneten σ -Konstanten angegeben.

[d] Die σ' -Konstanten in Klammern sind die aus den Halbneutralisationspotentialen der Dimethylaniline [2] [5] berechneten.

[e] Sehr unsicherer Wert [3], zur Berechnung der Gl. (a) und (b) nicht benutzt.

[f] Wert der Gruppe $\text{P}^{\oplus}(\text{C}_2\text{H}_5)-$.

Eingegangen am 13. Juni 1966 [Z 280]

[1] A. R. Katritzky u. N. A. Coats, J. chem. Soc. (London) 1959, 2062.

[2] G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.* 78, 145 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 129 (1966).

[3] *H. H. Jaffé*, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

[4] E. N. Tsvetkov, D. I. Lobanov u. M. I. Kabačnik, Teoret. éksper. Chim. 1, 729 (1965).

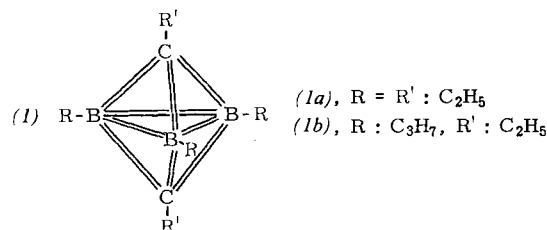
[5] G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.* 78, 605 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 595 (1966).

Organocarborane aus Alkyl-1-alkinylboranen durch Hydroborierungen

Von Dr. R. Köster, Dipl.-Chem. H.-J. Horstschäfer
und Dr. P. Binger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Zur Darstellung von am Bor und Kohlenstoff alkylierten niederen Carboranen eignet sich besonders die Hydroborierung nicht komplex gebundener Dialkyl-1-alkynylborane^[1,2] mit Alkyldiboranen. Beispielsweise erhält man aus 1 mol Diäthyl-1-propinylboran und 2 mol Diäthylboran das Pentaäthyl-dicarboclopentaboran(5) (*1a*) ($K_p = 84-86^\circ\text{C}/9\text{ Torr}$, $F_p = -61,5^\circ\text{C}$), das aufgrund von IR- und Raman-



sowie ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren eine trigonale Bipyramide mit den beiden Kohlenstoffatomen an den Spitzen bildet. Daneben findet man geringe Mengen höhersiedender Organocarborane mit bis zu fünf Boratomen im Gerüst.

Zur Herstellung von 1,5-Diäthyl-2,3,4-tripropyl-1,5-dicarboclovopentaboran(5) (*1b*) tropft man in 2–3 Std. zu 42,4 g