

$< -78^{\circ}\text{C}$), deren ^1H -NMR-Spektrum [Varian A 60 (60 MHz), 5-proz. Lösung in CCl_4 , TMS als innerer Standard] ein scharfes Signal bei $\tau = 9,64$ aufweist ($^1\text{H}-\text{C}-\text{H} = 120,5\text{ Hz}$, $^1\text{H}-\text{Si}-\text{C}-\text{H} = 7,2\text{ Hz}$).

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]

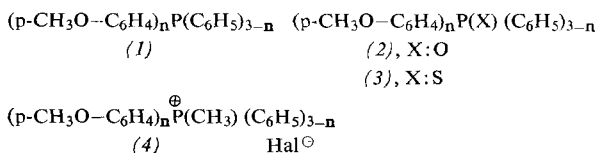
[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 3, 156 (1965).

Der elektronische Effekt des Phosphors in para-phosphorsubstituierten Anisolen

Von Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die Frequenz der $\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}}$ -Valenzschwingung von Alkyl-aryl-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.



$\tilde{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$ 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 $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$ bei (3) nicht merklich mit n ; bei (4) nimmt $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$ 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].

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

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 $\text{P}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

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. éksp. Chim. 1, 729 (1965).

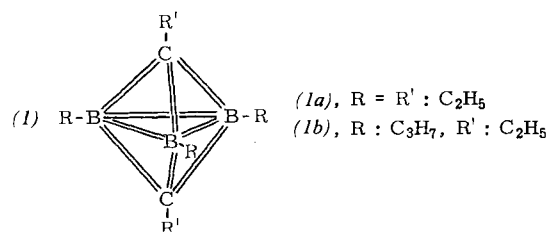
[5] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 605 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 595 (1966).

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-alkinylborane [1,2] mit Alkyldiboranen. Beispielsweise erhält man aus 1 mol Diäthyl-1-propinylboran und 2 mol Diäthylboran das Pentaäthyl-dicarboclovopentaboran(5) (1a) ($K_p = 84-86^{\circ}\text{C}/9\text{ Torr}$, $\text{Fp} = -61,5^{\circ}\text{C}$), 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.

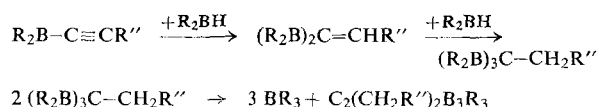
Zur Herstellung von 1,5-Diäthyl-2,3,4-tripropyl-1,5-dicarboclovopentaboran(5) (1b) tropft man in 2–3 Std. zu 42,4 g

(0,31 mol) Dipropyl-1-propinylboran ($K_p = 50^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$; $F_p = -63^\circ\text{C}$) unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser 63 g in 275 g Tripropylboran gelöstes „Tetrapropyldiboran“ (10,51 $\frac{10}{100}$ hydridartig gebundener H^[3] entsprechend 0,662 mol B_{1/3}H), wobei sich die Mischung schwach erwärmt.

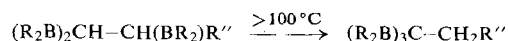
Aus der klaren gelblichen Lösung werden Tripropylboran und etwas „Tetrapropyldiboran“ abdestilliert (bis ca. $50^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$). Anschließend erhält man 19 g (1b) (Ausb. 52%, $K_p = 117-118^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$; massenspektrometrisch bestimmtes Molekulargewicht = 244). Gaschromatographisch finden sich neben (1b) ca. 15% einer zweiten Substanz, höchstwahrscheinlich ein B-Monoisopropyl-Derivat. Aus dem Rückstand lassen sich noch 2 g gelbe, viscose Anteile destillieren ($K_p = 70-100^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$), die Verbindungen mit massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewichten 258, 272 und 286 sowie 254, 268 und 282 (bis zu 5 Boratomen) enthalten. Es bleiben 5,1 g hochviscöser roter Rückstand (18,4 Gew.-% B).

Verwendet man „Methyldiborane“, so bildet sich aus Diäthyl-1-propinylboran eine Serie homologer C₂B₃-Carborane mit den Molekulargewichten 160, 174, 188 und 202.

Verbindungen mit B₃C-Gruppierungen, die zu den stabileren C₂B₃-Carboranen disproportionieren, sind offensichtlich nach folgenden Gleichungen Zwischenprodukte:



Die bei der Hydroborierung von R₂B-C≡CR'' mit Alkyldiboranen ebenfalls entstehenden trisborylierten Alkane (R₂B)₂CH-CH(BR₂)R'' können erst bei erhöhter Temperatur nach Isomerisierung Organocarborane bilden:



Deshalb erhält man durch Erhitzen des Hydroborierungsgemisches weitere Carborane. Die Ausbeuten an C₂B₃-Carboranen sind am besten, wenn man mit in Trialkylboran gelöstem „Tetraalkyldiboran“ arbeitet. Das Hydroborierungsreagens besteht dann hauptsächlich aus Dialkyldiborhydriden und ermöglicht daher eine selektive BH-Addition^[3]. Im vorliegenden Fall kommt es bevorzugt zur Bildung von 1,1,1-trisborylierten Alkanen.

Auch aus Alkyl-di-1-alkinylboranen gewinnt man durch Hydroborierung mit Alkyldiboranen Organocarborane. Aus Isobutyl-di-1-propinylboran und „Tetraäthyldiboran“ erhielten wir zwei homologe alkylierte C₂B₃-Carborane mit den Molekulargewichten 202 ((1a)) und 230 (B-Monoisobutyl-Verbindung).

Eingegangen am 1. Juli 1966 [Z 278]

- [1] R. Köster, H.-J. Horstschäfer u. P. Binger, unveröffentlicht.
- [2] R. Köster u. G. W. Rotermond, *Tetrahedron Letters* 1964, 1667.
- [3] R. Köster, G. Griasnow, W. P. Larbig u. P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* 672, 1 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Präparative und kinetische Aspekte der Strahlenchemie

Die Fachgruppe „Kern-, Radio- und Strahlenchemie“ in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und das Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin, veranstalteten vom 5. bis 7. April 1966 in Berlin ein Symposium, das sich mit Fragen der chemischen Wirkung energiereicher Strahlen befaßte. Im folgenden ist eine Auswahl der Referate wiedergegeben.

γ-Radiolyse des flüssigen Ammoniaks in Gegenwart von 4-Nitrophenol

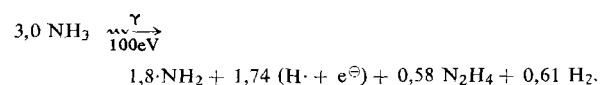
M. Dobó und D. Schulte-Frohlinde, Karlsruhe

Bei der γ-Bestrahlung von 4-Nitrophenol im flüssigen Ammoniak entstehen 4-Aminophenol, 2-Amino-4-nitrophenol, Hydrazin, Stickstoff und Wasserstoff durch Reaktionen der Radiolyseprodukte des NH₃ miteinander oder mit dem Radikalfänger. Das 2-Amino-4-nitrophenol ist das Produkt der Addition des ·NH₂-Radikals an das 4-Nitrophenol mit nachfolgender Dehydrierung des entstandenen Cyclohexadienyl-Radikals. Auffallend ist, daß diese über freie Radikale verlaufende Einführung einer Aminogruppe in einen Aromaten selektiv ist.

Aminophenol entsteht durch Einwirken von ·H und e⁻ auf Nitrophenol über Zwischenstufen. Wasserstoff und Hydrazin bilden sich aus Ammoniak auch bei hohen Nitrophenolkonzentrationen (> 1 Mol/l); die Vorstufen dieser Produkte werden somit durch Nitrophenol nicht abgefangen. Bei Dosen größer als 3 × 10²⁰ eV/ml stellt sich eine stationäre Hydrazinkonzentration ein, bei der sich die Bildung des Hydrazins und sein Abbau zu Stickstoff das Gleichgewicht halten.

Zur Untersuchung der Kinetik wurden die G_(2-Amino-4-nitrophenol), G_(Wasserstoff)- und G_(Stickstoff)-Werte in Abhängigkeit von der Dosis und der 4-Nitrophenolkonzentration

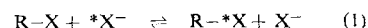
gemessen. Bei Konzentrationen größer als 1,0 Mol/l ist der G_(2-Amino-4-nitrophenol)-Wert konstant (G ≈ 1,8). Nimmt man in diesem Bereich an, daß sich jedes gebildete Aminoradikal im 2-Amino-4-nitrophenol findet und daß aus zwei Hydrazinmolekülen ein Stickstoffmolekül entsteht, wofür mehrere Kriterien sprechen, so ergibt sich die folgende Stöchiometrie der γ-Radiolyse des flüssigen Ammoniaks in Gegenwart von 4-Nitrophenol:



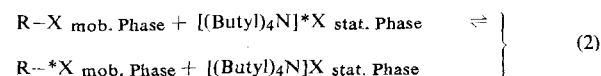
Markierung aromatischer Halogenide durch strahlungsinduzierten Isotopenaustausch

H. Elias, Darmstadt

Die Markierung aliphatischer Halogenide RX kann im allgemeinen leicht durch homogenen, nucleophilen Isotopenaustausch



tausch in Lösung (1) oder durch heterogenen Isotopenaustausch in gaschromatographischen Säulen^[1] durchgeführt werden:



Beide Methoden versagen bei aromatischen Halogeniden wie C₆H₅J, C₆H₅Br oder C₆H₅Cl, die neben dem Halogen keine die Substitution erleichternden Gruppen enthalten.