

< -78 °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 ($\text{J}^{13}\text{C}-\text{H} = 120,5 \text{ Hz}$, $\text{J}^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H} = 7,2 \text{ Hz}$).

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]

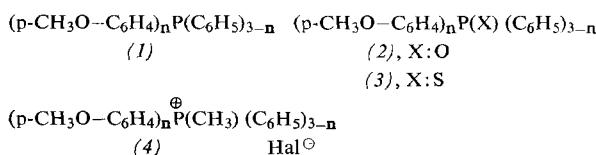
[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 3, 156 (1965).

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 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.



$\tilde{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$ 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].

$$\tilde{\nu} = 27,785 \cdot \sigma + 1243,38 \quad (\text{a}) \quad r = 0,978, s = \pm 2,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma = 0,0360 \cdot \tilde{\nu} - 44,750 \quad (\text{b}) \quad r = 0,978, s = \pm 0,09 \text{ } \sigma\text{-Einheiten}$$

$$\tilde{\nu} = 19,798 \cdot \sigma' + 1243,09 \quad (\text{c}) \quad r = 0,973, s = \pm 2,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma' = 0,0505 \cdot \tilde{\nu} - 62,789 \quad (\text{d}) \quad r = 0,973, s = \pm 0,12 \text{ } \sigma\text{-Einheiten}$$

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. eksper. Chim. I, 729 (1965).

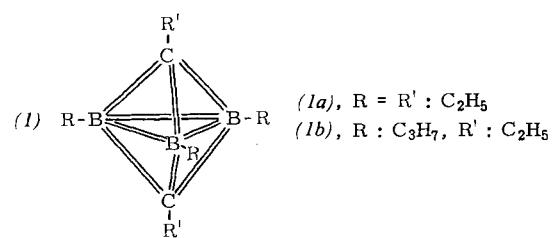
[5] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 605 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 595 (1966).

Organocarbonane aus Alkyl-1-alkinylboranen durch Hydroborierungen

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

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Zur Darstellung von am Bor und Kohlenstoff alkylierten niederen Carbonanen 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-dicarbaclovopentaboran(5) (1a) ($K_p = 84\text{--}86^\circ\text{C}/9 \text{ Torr}$, $F_p = -61,5^\circ\text{C}$), 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 Organocarbonane mit bis zu fünf Boratomen im Gerüst.

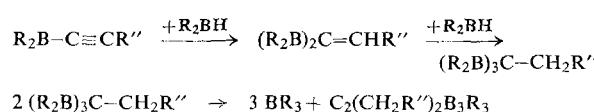
Zur Herstellung von 1,5-Diäthyl-2,3,4-tripropyl-1,5-di-carbaclovopentaboran(5) (1b) tropft man in 2–3 Std. zu 42,4 g

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

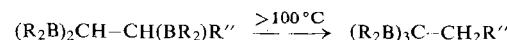
Aus der klaren gelblichen Lösung werden Tripropylboran und etwas „Tetrapropyldiboran“ abdestilliert (bis ca. 50 °C/10 Torr). Anschließend erhält man 19 g (*1b*) (Ausb. 52%, $K_p = 117\text{--}118\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$; massenspektrometrisch bestimmtes Molekulargewicht = 244). Gaschromatographisch 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 ($K_p = 70\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$), 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 hochviscose roter Rückstand (18,4 Gew.-% B).

Verwendet man „Methyldiboran“, so bildet sich aus Di-äthyl-1-propinylboran eine Serie homologer C_2B_3 -Carborane mit den Molekulargewichten 160, 174, 188 und 202.

Verbindungen mit B_3C -Gruppierungen, die zu den stabileren C_2B_3 -Carboranen disproportionieren, sind offensichtlich nach folgenden Gleichungen Zwischenprodukte:



Die bei der Hydroborierung von $R_2B-C\equiv CR''$ mit Alkyl-diboranen ebenfalls entstehenden trisborylierten Alkane $(R_2B)_2CH-CH(BR_2)R''$ können erst bei erhöhter Temperatur nach Isomerisierung Organocarborane bilden:



Deshalb erhält man durch Erhitzen des Hydroborierungsgemisches weitere Carborane. Die Ausbeuten an C_2B_3 -Carboranen sind am besten, wenn man mit in Trialkylboran gelöstem „Tetraalkyldiboran“ arbeitet. Das Hydroborierungsreagens besteht dann hauptsächlich aus Dialkylborhydripen und ermöglicht daher eine selektive BH-Addition^[3]. Im vorliegenden Fall kommt es bevorzugt zur Bildung von 1,1,1-trisborolierten Alkanen.

Auch aus Alkyl-di-1-alkinylboranen gewinnt man durch Hydroborierung mit Alkyldiboranen Organocarbonane. 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. Horstschafer u. P. Binger, unveröffentlicht.
 [2] R. Köster u. G. W. Rotermund, 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

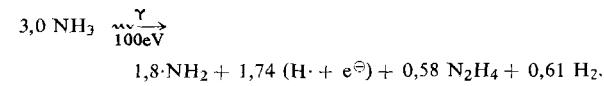
M. Dobó und D. Schulte-Frohlinde, Karlsruhe

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 NH_3 miteinander oder mit dem Radikalfänger. Das 2-Amino-4-nitrophenol ist das Produkt der Addition des NH_2 -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 Hydrazinkonzentrationen ($> 1 \text{ Mol/l}$); die Vorstufen dieser Produkte werden somit durch Nitrophenol nicht abgefangen. Bei Dosen größer als $3 \times 10^{20} \text{ eV/ml}$ 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-Nitrophenolkonzentra-

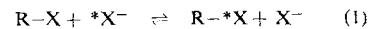
tion gemessen. Bei Konzentrationen größer als 1,0 Mol/l ist der $G_{(2\text{-Amino-4-nitrophenol})}$ -Wert konstant ($G \approx 1,8$). Nimmt man in diesem Bereich an, daß sich jedes gebildete Aminoradikal im 2-Amino-4-nitrophenol findet und daß aus zwei Hydrazinmolekülen ein Stickstoffmolekül entsteht,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



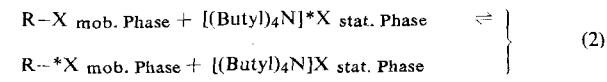
Markierung aromatischer Halogenide durch strahlungsinduzierten Isotopenaustausch

H. Elias, Darmstadt

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



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



Beide Methoden versagen bei aromatischen Halogeniden wie C_6H_5J , C_6H_5Br oder C_6H_5Cl , die neben dem Halogen keine die Substitution erleichternden Gruppen enthalten.