

< -78 °C), deren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [Varian A 60 (60 MHz), 5-proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$ , 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]

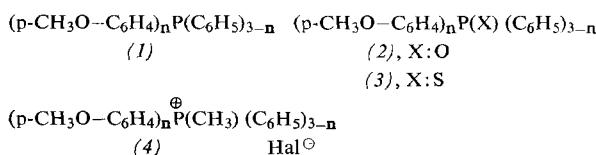
[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 3, 156 (1965).

## 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 Alkyl-aryl-äthern wird von den Substituenten am Arylrest beeinflusst<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>. 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<sup>[2]</sup>. 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  $\sigma$  oder  $\sigma'$  anzuwenden ist<sup>[3]</sup>. Wir trugen versuchsweise bei sechs und sieben substituierten Anisolen  $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$  gegen  $\sigma$  bzw.  $\sigma'$  auf und erhielten in beiden Fällen „befriedigende“<sup>[3]</sup> 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.  $\sigma'$  ähnelt meist den Werten der Dimethylanilin-Reihe<sup>[2]</sup>;  $\sigma$  ist in drei von vier Fällen größer als die aus den  $\text{pK}_{\text{a}}'$ -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)	$\sigma$ [b] [c]	$\sigma'$ [b] [d]
Ar—OCH <sub>3</sub>	1236	-0,268	-0,268
Ar—CONH <sub>2</sub>	1256	-	+0,627
Ar—SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1257	+0,621	-
Ar—COOCH <sub>3</sub>	1258	+0,522	+0,636
Ar—COCH <sub>3</sub>	1260	+0,516	+0,874
Ar—CN	1260	+0,628	+1,000
Ar—COOH	1261	(+0,265 [e])	+0,728
Ar—NO <sub>2</sub>	1267	+0,778	+1,270
Ar—P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1251	+0,29 (0,19)	+0,39 (0,32)
Ar—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1263	+0,72 (0,50)	+0,99 (0,88)
Ar—P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1261	+0,65 (0,49)	+0,89 (0,73)
Ar—P <sup>⊕</sup> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br <sup>⊖</sup>	1263	+0,72 (1,01)	+0,99 (1,09)
Ar <sub>2</sub> PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1248 (breit)	+0,18	+0,24 (0,86)
Ar <sub>2</sub> P(S)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1261	+0,65	+0,89 (0,64)
Ar <sub>3</sub> P	1247	+0,14	+0,19 (0,63)
Ar <sub>3</sub> PO	1256	+0,47	+0,64 (0,60)
Ar <sub>3</sub> PS	1261	+0,65	+0,89 (0,50)
Ar <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup> CH <sub>3</sub> J <sup>⊖</sup>	1267	+0,86	+1,20 (1,09)[f]

[a] Ar = p-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

[b] Bei phosphorfreien Substituenten nach [3]. Für σ(-COOCH<sub>3</sub>) wurde σ(-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) eingesetzt.

[c] In Klammern sind die aus den  $\text{pK}_{\text{a}}'$ -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 >P<sup>⊕</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-.

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).

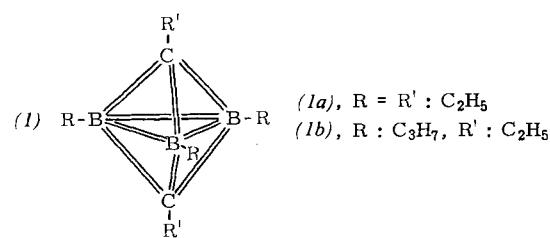
[5] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 605 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 595 (1966).

## 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<sup>[1,2]</sup> mit Alkyldiboranen. Beispielsweise erhält man aus 1 mol Diäthyl-1-propinylboran und 2 mol Diäthylboran das Pentaäthyl-dicarbaclovpentaboran(5) (1a) ( $K_p = 84$ – $86^\circ\text{C}/9$  Torr,  $F_p = -61,5^\circ\text{C}$ ), das aufgrund von IR- und Raman-



sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -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-carbaclovpentaboran(5) (1b) tropft man in 2–3 Std. zu 42,4 g