

$< -78^{\circ}\text{C}$), 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]

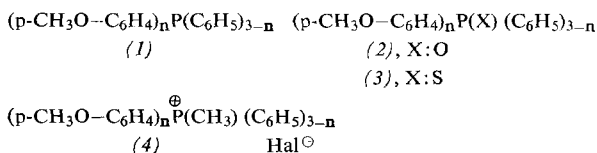
[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 3, 156 (1965).

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 Halbneutralisationspotentiale 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).

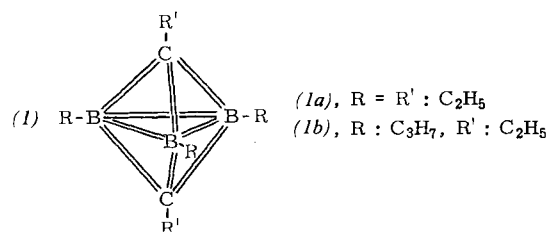
[5] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 605 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 595 (1966).

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