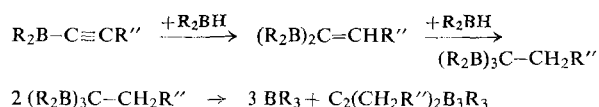


(0,31 mol) Dipropyl-1-propinylboran ($K_p = 50^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$; $F_p = -63^\circ\text{C}$) unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser 63 g in 275 g Tripropylboran gelöstes „Tetrapropyldiboran“ (10,51 $\frac{10}{100}$ hydridartig gebundener H^[3] entsprechend 0,662 mol B_{1/3}H), wobei sich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

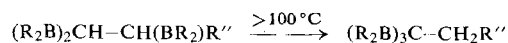
Aus der klaren gelblichen Lösung werden Tripropylboran und etwas „Tetrapropyldiboran“ abdestilliert (bis ca. $50^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$). Anschließend erhält man 19 g (1b) (Ausb. 52%, $K_p = 117-118^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$; massenspektrometrisch bestimmtes Molekulargewicht = 244). Gaschromatographisch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

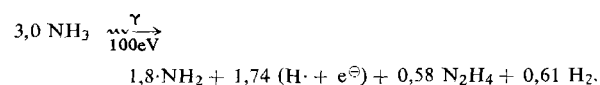
M. Dobó und D. Schulte-Frohlinde, Karlsruhe

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

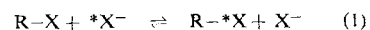
gemessen. Bei Konzentrationen größer als 1,0 Mol/l ist der G_(2-Amino-4-nitrophenol)-Wert konstant (G ≈ 1,8). Nimmt man in diesem Bereich an, daß sich jedes gebildete Aminoradikal im 2-Amino-4-nitrophenol findet und daß aus zwei Hydrazinmolekülen ein Stickstoffmolekül entsteht, wofür mehrere Kriterien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



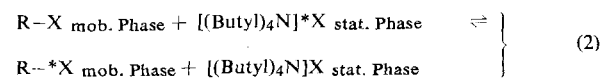
Markierung aromatischer Halogenide durch strahlungsinduzierten Isotopenaustausch

H. Elias, Darmstadt

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

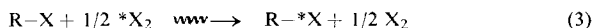


tausch in Lösung (1) oder durch heterogenen Isotopenaustausch in gaschromatographischen Säulen^[1] durchgeführt werden:



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

Bei der Radiolyse und Photolyse organischer Jodide oder Bromide in Gegenwart von radioaktivem Jod bzw. Brom findet ein strahlungsinduzierter Isotopenaustausch statt:



Die G-Werte für den Isotopenaustausch sind dabei im allgemeinen wesentlich größer als die G-Werte für die Radiolyseprodukte. Daher lassen sich strahlungsinduzierte Isotopenaustauschreaktionen zur Markierung organischer Jodide und Bromide heranziehen. Die Methode besitzt besonderes Interesse für aromatische Halogenide, die nicht nach Gl. (1) oder Gl. (2) markiert werden können.

Der strahlungsinduzierte Isotopenaustausch zwischen Jodbenzol (1), o-Jod-benzoesäure (2) bzw. o-Jod-hippursäure (3) und ${}^{131}\text{J}_2$ wurde in Gegenwart von Luftsauerstoff mit Hilfe einer ${}^{60}\text{Co}$ -Quelle (Dosisleistung: $0,71 \cdot 10^6$ rad/h) bei etwa 30°C untersucht (bei (2) und (3) wurden Benzol/1,4-Dioxan-Gemische als Lösungsmittel verwendet). Außerdem wurde die radiolytische Jodabspaltung bei (1), (2) und (3) gemessen.

System Jodbenzol/ ${}^{131}\text{J}_2$: Für eine Strahlungsdosis von $5 \cdot 10^{20}$ eV/g und bei $c_{\text{J}_2} = 0,02$ Mol/l gilt $G_{\text{J}_2} = 0,90$. Für den Isotopenaustausch ergeben sich die G-Werte: $G_{\text{IA}} = 8,2$ für $c_{\text{J}_2} = 0,17$ Mol/l; $G_{\text{IA}} = 6,7$ für $c_{\text{J}_2} = 0,038$ Mol/l und $G_{\text{IA}} = 5,1$ für $c_{\text{J}_2} = 0,0056$ Mol/l. Ein thermischer Isotopenaustausch wird auch bei längerem Stehen der Lösungen nicht beobachtet.

Die Markierung von Jodbenzol kann leicht bei $c_{\text{J}_2} = 0,0056$ Mol/l und mit einer Dosis von $2,4 \cdot 10^6$ rad erreicht werden. Unter diesen Bedingungen beträgt der Austauschgrad 86 %. Das bestrahlte Jodbenzol enthält insgesamt nur etwa 0,1 Molprozent an organischen Radiolyseprodukten, die leicht abgetrennt werden können.

System o-Jod-benzoesäure/ ${}^{131}\text{J}_2$: Für eine Lösung von (2) ($c_{(2)} = 0,1$ Mol/l) in einem Benzol/Dioxan-Gemisch (1:3) gilt $G_{\text{J}_2} = 0,85$. In einem Benzol/Dioxan-Gemisch (1:1) als Lösungsmittel ergibt sich bei $c_{(2)} = 0,66$ Mol/l und $c_{\text{J}_2} = 10^{-3}$ Mol/l: $G_{\text{IA}} = 1,5$ (Austauschgrad = 90 % bei einer Dosis von $3 \cdot 10^6$ rad). Der prozentuale Anteil an Radiolyseprodukten ist bei (2) größer als bei (1).

System o-Jod-hippursäure/ ${}^{131}\text{J}_2$: Das Austauschverhalten von (3) und die radiolytische Jodabspaltung aus (3) ist ähnlich wie bei (2).

Pulsradiolytische Untersuchung des Radikal-Anions SO_4^- [2]

E. Heckel, Berlin-Wannsee

Bei der Radiolyse des Wassers entstehende OH-Radikale reagieren mit HSO_4^- -Ionen unter Bildung des Radikal-Anions SO_4^- . Dieses Teilchen besitzt maximale Extinktion ($\epsilon = 1,05 \cdot 10^3$ Mol $^{-1}$ ·l·cm $^{-1}$) bei 4500 Å. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit HSO_4^- beträgt $k = 8 \cdot 10^5$ Mol $^{-1}$ ·l·sec $^{-1}$. In Gegenwart reduzierender Stoffe wird die Extinktion bei 4500 Å wegen des Abfangens von OH-Radikalen erniedrigt; die Reaktion zwischen OH und HSO_4^- kann daher zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen des OH-Radikals verwendet werden. So ergaben sich die Geschwindigkeitskonstanten für die folgenden Reaktionen:

Reaktion	k (Mol $^{-1}$ ·l·sec $^{-1}$)
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}$	$5,0 \cdot 10^9$
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^-$	$9,9 \cdot 10^8$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^-$	$2 \cdot 10^7$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{SO}_4^-$	$3 \cdot 10^7$

[1] H. Elias, Proceedings of the International Symposium on the Preparation and Biomedical Application of Labeled Molecules, EURATOM 2200e, S. 467 (1964).

[2] E. Heckel, A. Henglein u. G. Beck, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 149 (1966).

Pulsradiolytische Untersuchungen über die Reaktivität der Katalase gegenüber hydratisierten Elektronen und freien OH-Radikalen

W. Karmann, Berlin-Wannsee

Katalase reagiert in wäßriger Lösung mit dem hydratisierten Elektron und mit dem OH-Radikal mit Geschwindigkeitskonstanten von $3,7 \cdot 10^9$ bzw. $8,3 \cdot 10^{10}$ Mol $^{-1}$ ·l·sec $^{-1}$ [3]. Die Reaktion zwischen OH und Katalase ist diffusionskontrolliert, obgleich ein Teil der Aminosäuren (zum Beispiel: Alanin, Arginin, Asparaginsäure, Glycin und Serin) der Katalase im isolierten Zustand nicht bei jeder Begegnung mit einem OH-Radikal reagiert. Aus den Messungen ergibt sich ein Diffusionskoeffizient des OH-Radikals von $2,3 \cdot 10^{-5}$ cm 2 sec $^{-1}$. Diese Ergebnisse sind im Hinblick auf die Strahlensensibilisierung der Katalase in wäßriger Lösung und im Hinblick auf den Einfluß der Katalase auf die Strahlenempfindlichkeit biologischer Systeme interessant. Es wird ferner eine Hypothese vorgetragen, nach der Reaktionen kleiner Radikale mit Monomeren, die zwar schnell, aber nicht ausschließlich diffusionskontrolliert erfolgen, zu diffusionskontrollierten Prozessen werden können, wenn der Reaktionspartner eine aus derselben Grundeinheit aufgebaute Makromolekül ist.

Depolymerisation von Cellulose durch ${}^{60}\text{Co}$ - γ -Strahlung

H.-G. Klippel, Hamburg

Charlesby berichtete 1954 vom Abbau trockener Cellulose zu pulvrigem Material bei Bestrahlung im Bereich von 10^8 r im Reaktor oder mit einer γ -Quelle. Aus der Viskositätsänderung in Cu(II)-äthylendiamin wurde abgeleitet, daß $1 \cdot 10^6$ r eine Freisetzung von 0,16 % Glucose-Einheiten aus der Cellulosekette bedingt [4].

Die bei Bestrahlung beobachtete Erhöhung der Quellfähigkeit der Cellulose verläuft einer Steigerung der Hydrolysegeschwindigkeit parallel und kann als Bindungsaktivierung (Energieaufnahme der Bindungselektronen) erklärt werden. Mit steigender Gesamtdosis vertieft sich die Gelbfärbung des bestrahlten Materials, was eine quantitative Dosismessung im Bereich von 10^6 bis 10^8 rad (mit ± 2 % Genauigkeit) erlaubt [5].

In einer ${}^{60}\text{Co}$ -Anlage mit einer Leistung von ca. 150 Ci, d.h. $1,5 \cdot 10^6$ r/h (Abstand 1 cm vom ${}^{60}\text{Co}$ -Zylinder; Durchmesser 1 cm), wurde medizinische Cellulose-Watte (nach v. Bruns) in einer kreisförmigen Isodosen-Anordnung bestrahlt. Die bestrahlte Cellulose wurde im Dunkeln fünf Monate unter N_2 gelagert; die Bestimmung des Polymerisationsgrades erfolgte nach der Methode von Jayme-Bergmann mit EWNN als Lösungsmittel [6]. Das zur Viskositätsprüfung verwendete Lösungsmittel „EWNN“, d.h. Hexanatrium-tritartratoferrat(III) in wäßriger Lösung mit definierter OH $^-$ -Konzentration, ermöglicht in zwei Stufen mit steigender EWNN Konzentration ein relativ rasches Lösen der Cellulose. Die Viskositätsmessungen wurden im temperaturkonstanten Ubbelohde-Viscosimeter ausgeführt.

Das unbestrahlte Material, vorbehandelte und gebleichte Cellulosewatte, zeigte einen Polymerisationsgrad von ca. 2000, einem Molekulargewicht von 324000 entsprechend. (Ungebleichte ägyptische Baumwolle hat einen Polymerisationsgrad von 2400 [6].) Unter der Voraussetzung, daß die Länge des Cellobiose-moleküls 10,3 Å beträgt, ergibt sich für einen 1 mm langen monomolekularen Cellulosefaden eine

[3] A. Henglein, W. Karmann, W. Roebke u. G. Beck, Makromolekulare Chem. 92, 105 (1966).

[4] A. Charlesby, AERE M/R 1342 (1954) (interne Veröffentlichung des Atomic Energy Research Establishment, Harwell (England); zit. in Nuclear Sci. Abstr. 8, 3288 (1954)).

[5] R. C. L. Bosworth, J. Ernst u. J. L. Garnett, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 11, Nr. 9, S. 152 (1961).

[6] G. Jayme u. H. Bergmann, Papier 11, 283 (1957).