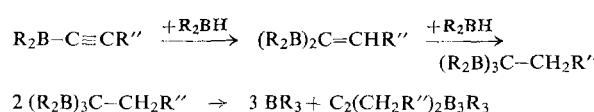


(0,31 mol) Dipropyl-1-propinylboran ($K_p = 50^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$; $F_p = -63^\circ\text{C}$) unter Röhren und Kühlung mit Eiswasser 63 g in 275 g Tripropylboran gelöstes „Tetrapropyldiboran“ (10,51% hydridartig gebundener H^[3] entsprechend 0,662 mol B_{1/3}H), wobei sich die Mischung schwach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

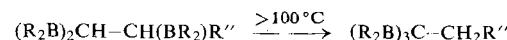
Aus der klaren gelblichen Lösung werden Tripropylboran und etwas „Tetrapropyldiboran“ abdestilliert (bis ca. 50 °C/10 Torr). Anschließend erhält man 19 g (*1b*) (Ausb. 52%, $K_p = 117\text{--}118\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$; massenspektrometrisch bestimmtes Molekulargewicht = 244). Gaschromatographisch 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 C_2B_3 -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. Grasnow, 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

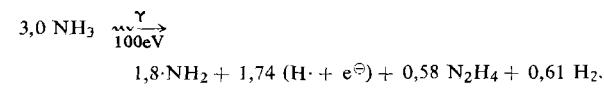
M. Dobó und D. Schulte-Frohlinde, Karlsruhe

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-

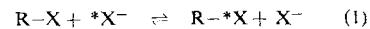
tion gemessen. Bei Konzentrationen größer als 1,0 Mol/l ist der $G_{(2\text{-Amino-4-nitrophenol})}$ -Wert konstant ($G \approx 1,8$). Nimmt man in diesem Bereich an, daß sich jedes gebildete Aminoradikal im 2-Amino-4-nitrophenol findet und daß aus zwei Hydrazinmolekülen ein Stickstoffmolekül entsteht,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



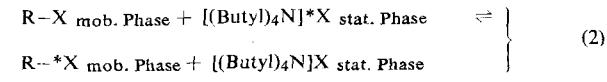
Markierung aromatischer Halogenide durch strahlungsinduzierten Isotopenaustausch

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.