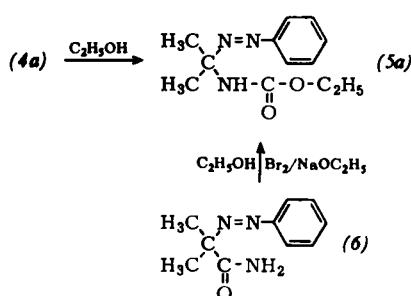


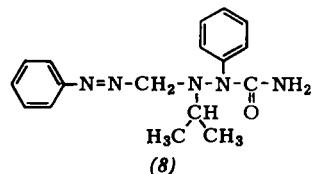
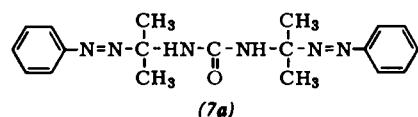
Die Struktur von (4) ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem IR-Spektrum [ $\nu_{as}(N=C=O) = 2220 \text{ cm}^{-1}$ ; keine NH-Bande] und aus dem UV-Spektrum [ $\lambda_{max}$  in Cyclohexan für (4a): 268 nm ( $\log \epsilon = 4,05$ ) und 385 nm ( $\log \epsilon = 2,18$ ), das mit denen der Phenylazomethylacetate<sup>[6]</sup> und Phenylazomethylnitrile<sup>[7]</sup> weitgehend übereinstimmt.

Die Reduktion von (4) mit Lithiummalanat ergibt unter erneuter Umlagerung wieder das ursprüngliche Semicarbazon. Mit Aminen reagieren die Phenylazomethylisocyanate glatt zu den entsprechenden Harnstoffen. Dagegen verläuft die Addition von Alkoholen nur langsam und erfordert Basenkatalyse. Mit Äthanol reagiert (4a) auf Zusatz von Natriumäthylat zu (5a),  $K_p = 128-129 \text{ }^{\circ}\text{C}/0,4 \text{ Torr}$ ,  $F_p = 53-54 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda_{max}$  (Cyclohexan): 268 nm ( $\log \epsilon = 3,95$ ) und 387 nm ( $\log \epsilon = 2,19$ ), IR:  $\nu(NH) = 3350 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(CO) = 1705 \text{ cm}^{-1}$ .



$\alpha$ -Phenylazoisobutyramid (6)<sup>[7]</sup> gibt bei der Umsetzung mit Brom und Natriumäthylat in Äthanol ebenfalls (5a), womit dessen Struktur auch durch Synthese gesichert ist.

Die Umsetzung von (4a) in Dioxan/Wasser zu (7a),  $F_p = 166-168 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , IR:  $\nu(NH) = 3340 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(CO) = 1660 \text{ cm}^{-1}$ , verläuft ohne Basenkatalyse ebenfalls nur sehr langsam.



(7a) ist nach Analyse, IR- und UV-Spektrum identisch mit der von Whyburn und Bailey<sup>[8]</sup> bei der Oxidation von (1a) mit Permanganat erhaltenen und als 1-Isopropyl-1-phenylazomethyl-2-phenylsemicarbazid (8) bezeichneten Verbindung. Die Struktur (8) muß jedoch aufgrund des NMR-

Spektrums, das neben einem Multiplett bei  $\tau = 2,20-2,80$  (10 H) nur zwei Singulets bei  $\tau = 3,70$  (2 H) und  $\tau = 8,26$  (12 H) für zwei NH- und vier  $\text{CH}_3$ -Gruppen zeigt, zugunsten von (7a) korrigiert werden. Auch das UV-Spektrum in Äthanol,  $\lambda_{max} = 263 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4,35$ ) und 396 nm ( $\log \epsilon = 2,52$ ), dessen Extinktionswerte auf zwei Phenylazogruppen hinweisen, ist mit der Struktur (7a) in Einklang.

#### Oxidation von (1):

Eine Lösung von 0,04 mol Chromylacetat, die durch Umsetzung äquimolarer Mengen Chromtrioxid und Acetanhydrid in 25 ml wasserfreiem  $\text{CHCl}_3$  unter Wasserkühlung hergestellt wird (Reaktionszeit etwa 2 Std.), wird unter Eiskühlung zur Lösung von 0,04 mol des Semicarbazons in 100 ml wasserfreiem  $\text{CHCl}_3$  getropft. Dann wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 100 ml 10-proz.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird nach Waschen mit  $\text{NaHCO}_3$  durch Destillation aufgearbeitet.

Die Oxidation von (1) mit Bleitetraacetat wird analog der für die Oxidation von Phenylhydrazonen angegebenen Vorschrift<sup>[6]</sup> durchgeführt.

Eingegangen am 12. Januar 1968 [Z 710]

[\*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dipl.-Chem. G. Hatzmann  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] 2. Mitteilung zur Etardreaktion. – 1. Mitteilung: H. Schildknecht u. W. Föttinger, Liebigs Ann. Chem. 659, 20 (1962).

[2] Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

[3] H. L. Krauss, Angew. Chem. 70, 502 (1958).

[4] H. Schildknecht u. G. Hatzmann, unveröffentlicht.

[5] R. C. Goodwin u. J. R. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 46, 2829 (1924).

[6] D. C. Ifland, L. Salisbury u. W. R. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. 83, 747 (1961).

[7] M. C. Ford u. R. A. Rust, J. chem. Soc. (London) 1958, 1297.

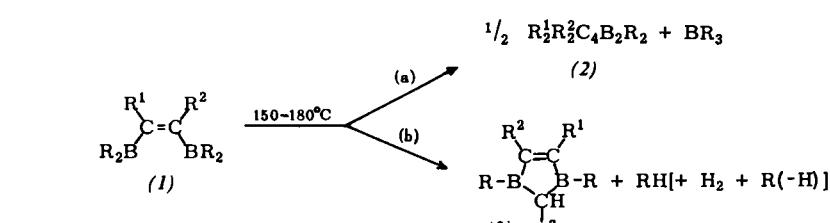
[8] G. T. Whyburn u. J. R. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 50, 905 (1928).

#### Bildung von Bor-Heterocyclen aus vicinal diborylierten cis-Alkenen in der Hitze

Von P. Binger<sup>[\*]</sup>

Beim Erhitzen vicinal diborylierter cis-Alkene (1)<sup>[1]</sup> erhält man, ähnlich wie bei der Pyrolyse von Alkyl- und Aralkylboranen<sup>[2]</sup>, verschiedenartige Bor-Heterocyclen.

In Abhängigkeit von den Alkylsubstituenten am Kohlenstoff ( $R^1, R^2$ ) bilden sich aus (1) nach (a) infolge Disproportionierung neben Trialkylboranen peralkylierte 2,3,4,5-Tetra-carbahexaborane (2)<sup>[3]</sup> oder nach (b) peralkylierte 1,3-Diboracyclopent-4-ene (3) neben Äthan ( $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ) oder

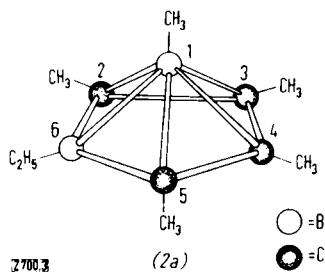
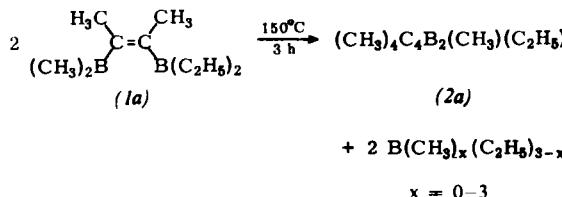


R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Um-satz (%)	Ausb. (%)	(2) Kp (°C/Torr)	(3) Ausb. (%)	(3) Kp (°C/Torr)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	150	3	100	95	78/12	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	160	5	80	55	123/12 [a]	35 (R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub> )	92/12
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	160	5	88	70	59/10 <sup>-3</sup> [a]	15 (R <sup>3</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	68/10 <sup>-2</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	160	5	60	1	85/10 <sup>-2</sup>	90 (R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub> )	99/12

[a] Isomerengemisch.

Alkan, Alken und Wasserstoff ( $R > C_2H_5$ , z.B.  $C_3H_7$ ). Beide Reaktionen sind irreversibel.

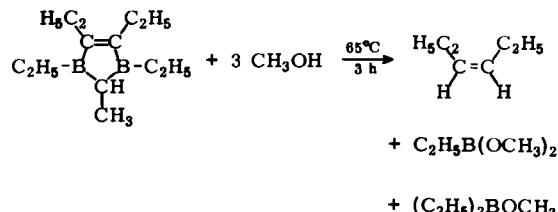
Aus der *B*-Diäthyl-*B'*-dimethyl-*C,C'*-dimethyl-Verbindung (1a) ( $\nu_{C=C}$ : 1555  $\text{cm}^{-1}$ ) entsteht von den zwei möglichen isomeren Tetracarbahexaboranen(6) die 1-Methyl-6-äthyl-Verbindung (2a) ( $K_p = 93^\circ\text{C}/12$  Torr) mit 90 % Ausbeute. Daneben erhält man geringe Mengen des 1,6-Dimethyl- und des 1,6-Diäthylderivats. Ringbildung zu (3) findet nicht statt.



Im Gerüst von (2) bilden die vier C- und zwei B-Atome eine pentagonale Pyramide mit einem Boratom in der Spitzte [3]. Die Protonen der B-Alkylgruppen geben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Signale, deren  $\tau$ -Werte für die Stellung der Substituenten charakteristisch sind: B(1)-CH<sub>3</sub>:  $\tau = 10,69$  (s); B(1)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:  $\tau = 9,88$  (q,  $J = 6,5$  Hz),  $\tau = 9,36$  (t,  $J = 6,5$  Hz); B(6)-CH<sub>3</sub>:  $\tau = 9,70$  (s); B(6)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:  $\tau = 8,90$  (Methylen- und Methylpro-

tonen ergeben ein Signal). In den IR- und Ramanspektren findet man keine Absorptionsbanden für  $C=C$ -Bindungen. Die Struktur von (3) ergibt sich aus den  $^1H$ -NMR- und IR-Spektren im Verein mit der massenspektrometrischen Analyse; z.B. für 1,3,4,5-Tetraäthyl-2-methyl-1,3-diboracyclopent-4-en:  $^1H$ -NMR-Signale der Gruppe  $\text{CH}-\text{R}^3$ :  $\tau = 8,30$  ( $\text{CH}-$ , q,  $J = 6,5$  Hz),  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ :  $\tau = 8,80$  (d,  $J = 6,5$  Hz); IR-Spektrum:  $\nu_{\text{C}=\text{C}}: 1525 \text{ cm}^{-1}$ ; Massenspektrum: Molekulargewicht 190 mit zwei Boratomen.

Die Verbindungen (2) und (3) unterscheiden sich chemisch beträchtlich. Im Gegensatz zu (2)<sup>[3]</sup> wird (3) leicht durch Wasser, Alkohole oder Carbonsäuren solvolyisiert. Die vollständige Alkoholyse führt unter Spaltung beider BC<sub>2</sub>alkenyl-Bindungen sowie einer BC<sub>2</sub>alkylen-Bindung zu Alkoxy-alkylboranen und den gleichen *cis*-Alkenen wie bei (1)<sup>[1]</sup>, z.B.:



Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 700]

[\*] Dr. P. Binger

Dr. P. Binger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

- [1] *P. Binger u. R. Köster*, Tetrahedron Letters 1965, 1901.
- [2] *R. Köster*, Angew. Chem. 75, 1079 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 174 (1964).
- [3] *P. Binger*, Tetrahedron Letters 1966, 2675.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

## Chemisorption an Metallfilmen

Von G. Wedler [\*]

Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse zwischen Adsorbens und Adsorpt<sup>[\*\*]</sup> wurden oft die Änderungen der physikalischen Eigenschaften dünner Metallfilme bei der Adsorption von Gasen herangezogen. Da die Eigenschaften – wie elektrische Leitfähigkeit oder Photoeffekt – von Aufdampffilmen bisweilen merklich verschieden sind von denen des kompakten Materials, setzt eine Deutung der Adsorptionseffekte die Kenntnis der Film-Eigenschaften voraus. Wir untersuchten Ni-Filme mit systematisch variiert Dicke, die bei 77°K unter Ultrahochvakuumbedingungen mit ca. 10 Å/min aufgedampft und anschließend bei steigenden Temperaturen getempert worden waren.

Elektronenmikroskopische und Röntgenbeugungs-Messungen zeigen, daß die mit zunehmender Schichtdicke und Temperungstemperatur größer werdenden Kristalle plättchenförmig

[\*] Prof. Dr. G. Wedler

Prof. Dr. G. Weder  
Institut für Physikalische Chemie II  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
8520 Erlangen, Fahrstraße 17

[\*\*] Auf Empfehlung der IUPAC, Physical Chemistry Division, Commission on Colloid and Surface Chemistry sollen bei Adsorptionsvorgängen folgende Bezeichnungen verwendet werden: Adsorbens = adsorbierende Komponente, Adsorptiv = zu adsorbierende Komponente vor der Adsorption, Adsorpt = adsorbierte Komponente, Adsorbat = Komplex Adsorbens + Adsorpt.

mig sind; die Kristallite sind vornehmlich mit der  $\{111\}$ , in geringerem Maße mit der  $\{100\}$ -Ebene parallel zur Glasunterlage angeordnet<sup>[1]</sup>. Das Ausmaß der Textur ist abhängig von den Herstellungsbedingungen. Die getemperten Filme stehen infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glasunterlage und Metallfilm unter Spannungen, die zu einer Verringerung des Abstandes der parallel zur Unterlage ausgerichteten Netzebenen führen. Mit Hilfe der Weglängentheorie lassen sich aus der Schichtdickenabhängigkeit des elektrischen Filmwiderstandes eine mittlere freie Weglänge  $l_0$  der Leitungselektronen und ein spezifischer Widerstand  $\rho_0$  für kompaktes Material ermitteln, das die gleiche Störstellenichte wie der Film hat. Aus  $l_0$ ,  $\rho_0$  und der Analyse der Linienprofile der Röntgenreflexe erhält man übereinstimmende Angaben über die Zunahme des Ordnungsgrades der zunächst ungeordneten Filme mit steigender Temperungstemperatur.

Die Untersuchung der Schichtdicken- und Temperungsabhängigkeit des Elektronenaustrittspotentials ergibt, daß bei 77°K aufgedampfte, nicht getemperte Ni-Filme bis herab zu Schichtdicken von 40 Å das gleiche Austrittspotential  $\Phi = 4,59$  V haben. Mit steigender Temperungstemperatur nimmt  $\Phi$  zu – für dünne Filme stärker als für dickere – so daß bei 373°K getemperte Ni-Filme erst bei Dicken > 200 Å ein einheitliches Austrittspotential von 4,95 V aufweisen.

Für die Diskussion der Adsorptionseffekte ist es zweckmäßig, entweder ihre Abhängigkeit von der Dicke der Metallfilme

[1] Vgl. *G. Wedler*, *Angew. Chem.* **78**, 827 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 848 (1966).