

Außerdem wurde die Abhängigkeit der Elektronenübertragung von der Dissoziation und Struktur der Hydroxyalkylradikale studiert. Hydroxyisopropyl ist z.B. in sauren und neutralen Lösungen ein wirkungsvollerer Elektronendonator als Hydroxymethyl, während sich die ionisierten Hydroxyalkylradikale in alkalischen Lösungen diesbezüglich nicht unterscheiden.

[*] Dr. K. Eiben
Mellon Institute — Carnegie-Mellon-University
Pittsburgh (USA)
und
Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 947

- [1] K. Eiben u. R. W. Fessenden, *J. phys. Chem.* 72, 3387 (1968).
[2] A. C. Avery, J. R. Remko u. B. Smaller, *J. chem. Physics* 49, 951 (1968).

Die Reaktion von Diboran und Borancarbonyl mit Stickstoff-Sauerstoffverbindungen

Von U. Engelhardt[*]

Versuche zur Darstellung eines hypothetischen Trihydridonitrosylborats (vgl. [1]), $\text{Na}[\text{H}_3\text{BNO}]$, aus Diboran und „Nitrosylnatrium“ (NaNO)_x [2] lieferten als Hauptprodukt Natriumtetrahydridoborat. Ohne zusätzliches Lösungsmittel als heterogene Festkörper-Reaktion oder in Suspension in flüssigem Diboran bei -100 bis -130°C durchgeführt, bleibt die Umsetzung selbst bei wochenlanger Reaktionsdauer unvollständig (etwa $1/4$ des Diborans wird verbraucht).

Es entsteht in kleiner Menge eine nicht näher identifizierte, äußerst schockempfindliche Verbindung, die im Gemisch mit nicht umgesetztem Ausgangsprodukt und mit Natriumtetrahydridoborat anfällt. Die nach Abpumpen des nicht umgesetzten Diborans zurückbleibenden festen Reaktionsprodukte geben bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur keine gasförmigen Zersetzungsprodukte (ähnliche Ergebnisse in Pentansuspension). Wird das feste Ausgangsprodukt in Äther suspensiert und bei -78 bis -110°C mit Diboran umgesetzt, so entstehen während der Reaktion und beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur N_2O und H_2 . Der Rückstand enthält $\text{Na}[\text{BH}_4]$ als einziges identifiziertes Produkt mit BH-Bindung. Der Verbrauch an Diboran beträgt bei diesen Umsetzungen etwa 1 BH_3 pro Formeleinheit NaNO .

N_2O reagiert zwischen -105°C und Raumtemperatur in homogener Gasphase nicht mit Diboran unter Komplexbildung, wie aus pV/T-Kurven entnommen werden kann. Ebenso inert erweist sich NO . Es reagiert erst bei $+90^\circ\text{C}$ langsam mit Diboran unter Bildung von H_2 , N_2O und B_2O_3 . Bei $+120^\circ\text{C}$ wird die Reaktion explosionsartig.

Da sich Borancarbonyl schon unterhalb Raumtemperatur primär in CO und BH_3 zersetzt, schien diese Verbindung ein besonders geeignetes Ausgangsprodukt für die Bildung von Boran-komplexen der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen bei tiefer Temperatur. Das benötigte Borancarbonyl wurde teilweise nach einer neuen Methode in normalen Glasgeräten ohne Anwendung von Druck dargestellt.

Hierbei wird eine Gasmischung aus Diboran und Kohlenmonoxid an einem Heizfinger auf 200°C erwärmt und gleichzeitig das sich bildende BH_3CO am Gefäßboden bei -150°C ausgefroren. Versuche zur direkten Darstellung von BH_3CO aus $\text{Na}[\text{BH}_4]$, CO und Säure blieben dagegen erfolglos. Borancarbonyl beginnt bereits bei -135°C mit NO unter Freisetzung von CO zu reagieren. Untersuchungen in einer Tiefkühl-IR-Küvette zeigten, daß schon bei dieser tiefen Temperatur N_2O entsteht. Daneben bildet sich ein weißer Belag von H_3BO_3 . BH_3NO als Intermediärprodukt konnte IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Bei höheren Temperaturen bis zu Raumtemperatur führt die Reaktion mit einem großen Überschuß an NO quantitativ zu N_2O , CO und H_3BO_3 . Massenspektren einer Gasmischung von BH_3CO und überschüssigem NO bei sehr niedrigen Drucken zeigten

intensive Signale bei den Massenzahlen 28 (CO), 44 (N_2O), 26 ($^{11}\text{B}_2\text{H}_4$, $^{11}\text{B}^{10}\text{BH}_5$, $^{10}\text{B}_2\text{H}_6$) und 27 ($^{11}\text{B}_2\text{H}_5$ usw.). In sehr geringer Intensität treten neben anderen auch die Massenzahlen 43 und 45 auf, die als $^{11}\text{BH}_2^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ bzw. $^{11}\text{BH}_3^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ gedeutet werden könnten. Die aus den am häufigsten vorkommenden Isotopen gebildete Spezies $^{11}\text{BH}_3^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ mit der Massenzahl 44 wird durch das stets vorhandene N_2O mit gleicher Massenzahl überdeckt.

Untersuchungen an Mischungen von N_2O mit BH_3CO bei Raumtemperatur in einer IR-Gasküvette zeigten, daß die Komponenten nicht miteinander reagieren. Das Borancarbonyl zersetzt sich im Verlauf mehrerer Tage mit oder ohne N_2O quantitativ in B_2H_6 und CO .

[*] Dr. U. Engelhardt
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34/36

- [1] L. J. Malone u. R. W. Parry, *Inorg. Chem.* 6, 817 (1967).
[2] J. Goubeau u. K. Laitenberger, *Z. anorg. allg. Chem.* 320, 78 (1963).

Die Hydroformylierung ungesättigter Verbindungen mit Carbonyl-trialkylphosphin-rhodium-Komplexkatalysatoren

Von B. Fell (Vortr.) und W. Rupilius[*]

Die Hydroformylierung eines Olefins wird bekanntlich von einer Doppelbindungsisomerisierung begleitet, die die Ursache dafür ist, daß auch bei Einsatz einer Verbindung mit definierter Lage der Doppelbindung nicht nur die dem Olefin entsprechenden Aldehyde (oder Alkohole) gebildet werden, sondern ein Gemisch aller theoretisch möglichen stellungsisomeren Reaktionsprodukte. Ersetzt man den normalerweise verwendeten Kobaltkatalysator durch einen komplexen Carbonyl-trialkylphosphin-kobalt-Katalysator, so wird, auch wenn von einem Olefin mit innenstehender Doppelbindung ausgegangen wird, der unverzweigte Aldehyd besonders bevorzugt gebildet.

Im Gegensatz zur kobaltkatalysierten Reaktion ist die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mit einer geringeren Doppelbindungsisomerisierung verbunden. Diese wird nun vollständig unterbunden, wenn eine Katalysatorkombination aus einer Rhodiumverbindung und überschüssigem Trialkylphosphin verwendet wird. Wichtig ist, daß ein molares Rhodium-Phosphin-Verhältnis von mindestens 1 : 50 bis 1 : 60 eingehalten wird.

Mit diesem Katalysatorsystem ist es u.a. möglich, auch Verbindungen zu hydroformylieren, die bislang der Reaktion nicht zugänglich waren, da sie infolge Doppelbindungsisomerisierung unter Bildung anderer Produkte reagierten, z. B. Allylalkohol oder 2-Buten-1,4-diol. 1,5,9-Cyclododecatrien bildet in glatter Reaktion das tris-hydroformylierte Produkt. Ebenso verhalten sich andere Di- und Polyene mit isolierten Doppelbindungen. Der wichtigste Erfolg mit diesem Katalysatorsystem bestand in der erstmals gelungenen zweifachen Hydroformylierung von Dienen mit konjugierten Doppelbindungen wie 1,3-Butadien oder 1,3-Pentadien.

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Fell und Dr. W. Rupilius
Lehrstuhl und Institut für Technische Chemie und
Petrochemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Alte Maastrichter Straße 2

Die Bestimmung des Verzweigungsverhältnisses beim Zerfall von ^{242}Am

Von H.-J. Born, R. Gasteiger (Vortr.), G. Höhle und W. Weinländer[*]

Im Zusammenhang mit der Herstellung schwerer Nuklide durch Neutronenbestrahlung von ^{241}Am ist es wichtig, das Zerfallsverhältnis des entstehenden ^{242}Am zu kennen, das