Redox-Untersuchungen an Jodboranen, XV¹

Darstellung von Diborylaren-Verbindungen

Redox-Studies on Iodoboranes, XV¹
 Synthesis of Diborylarene Compounds

WALTER SIEBERT, KLAUS-JUERGEN SCHAPER und BAGHER ASGAROUJADI
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **29b**, 642–646 [1974]; eingegangen am 20. Juni 1974)

Triiodoborane, Diborylarenes

Of the three diiodobenzenes the 1,3- and 1,4-isomer react with BI₃ to give the corresponding bis(diiodoboryl)benzenes. Due to the electronic acceptor properties of the BI₂-group the formation of the 1,3-isomer is favored over the 1,4-product. Attempts to prepare the 1,2-bis(diiodoboryl)benzene resulted in the formation of a dibenzo-1,4-diborine derivative.

Redox-Reaktionen zwischen Jodboranen und Jodarenen stellen ein interessantes Syntheseprinzip zur Knüpfung von Aryl-Bor-Bindungen dar². Erwartungsgemäß begünstigen induktiv wirkende Elektronendonatoren R sowie Heteroatome im Ring (z. B. Schwefel in Jodthiophen-Verbindungen) diese elektrophile Substitution unter Jodeliminierung³. In der vorliegenden Arbeit wird der elektronische und sterische Einfluß der Dijodborylgruppe (R=BJ₂) auf den Reaktionsverlauf zur Darstellung von Diborylaren-Verbindungen untersucht.

Bisher sind mehrfach borylierte Arene durch Umsetzung metallorganischer Verbindungen mit BX₃ (X=Alkoxy, Halogen) sowie durch direkte Einwirkung von Trihalogenboranen auf Arene synthetisiert worden. NIELSON und McEWEN⁴ haben aus 1,4-metalliertem Benzol (1,4-M₂C₆H₄, M=Li, MgX) und Trimethoxiboran das 1,4-Bis(dimethoxiboryl)-benzol erhalten und dieses mit H₂O bzw. PCl₅ in die 1,4-Diborsäure bzw. in das 1,4-Bis(dichlorboryl)-benzol überführt. CLEMENS⁵ beschreibt die Umset-

zung von 1,2-Bis(chlorquecksilber)benzol mit BCl₃, doch ist das formulierte 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol nicht isoliert, sondern zur Diborsäure hydrolysiert worden. Von mehreren Autoren wurde die direkte Borylierung aromatischer Systeme mit Trihalogenboranen untersucht. MUETTERTIES⁶ erhielt durch Umsetzung von Arenen mit Trichlorboran in Anwesenheit von feinverteiltem Aluminium Aryldichlorborane, Wasserstoff und Trichloralan, jedoch keine diborylierten Arene. Hinsichtlich der Borylierung von Benzol mit Tribromboran werden unterschiedliche Ergebnisse

berichtet. STERN und WASHBURN⁷ beobachteten eine mehrfache Borylierung (n=1, 2, 3), während BUIJWID, GERRARD und LAPPERT⁸ neben Phenyldibromboran auch Diphenyldibromboran erhielten.

Ergebnisse

1,4-Dijodbenzol reagiert mit überschüssigem Trijodboran bei etwa 100 °C zum 1-Dijodboryl-4-jodbenzol (1), das sich erst oberhalb 160 °C langsam zum 1,4-Bis(dijodboryl)benzol (1a) umsetzt. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur hat die Bildung des 1,3-Isomeren (2a) sowie Zersetzung von 1a zur Folge.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. SIEBERT, Fachbereich Chemie der Universität, D 3550 Marburg/Lahn, Lahnberge.

Mit 1,3-Dijodbenzol führt die Redox-Umsetzung schon bei 130 °C über die zu **1** analoge Zwischenstufe **2** zum 1,3-Bis(dijodboryl)benzol (**2a**). Aus 1,3,5-Trijodbenzol entsteht bei 160 °C das Tris(dijodboryl)benzol, welches allerdings nur ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Das 1,2-Bis(dijodboryl)benzol (**3a**) ist im Hinblick auf die Synthese heterocyclischer Diborane von besonderem Interesse. Zwischen 1,2-Dijodbenzol und Trijodboran läuft eine Redox-Reaktion zum 1-Dijodboryl-2-jod-benzol (**3**) ab, doch erfolgt der zweite Reaktionsschritt nicht zum gewünschten **3a**, sondern zum Dijodderivat⁹ des 5,10-Dihydrodibenzo[*b, e*]-1,4-diborins (**4**). Außerdem wird die Bildung von polymeren Produkten unter Eliminierung von Jodwasserstoff beobachtet.

Das wesentlich reaktivere 3.4-Dijodthiophen setzt sich schon bei 80 °C mit BJ_3 um; dabei entsteht das zu **4** analoge Dithieno-1.4-diborin-Derivat anstelle des erwarteten 3.4-Bis(dijodboryl)thiophens⁹. Auf dem Wege der Redox-Reaktion zwischen Dijodaren und Trijodboran ist die Einführung benachbarter Jodboryl-Gruppen am Aromaten nur dann möglich, wenn die beiden Boratome mit Schwefel verbrückt werden. Durch Umsetzung von 1.2-Dijodbenzol mit Trijodboran und Schwefel im Verhältnis 1:2:1 entsteht das Dijodderivat des 1.3-Dihydrobenzo-1.2.5-thiadiborol-Systems (**5**)⁹, das u. a. auch aus Phenyldijodboran und $(\text{JBS})_3$ zugänglich ist⁹.

Versuche zur Darstellung des 1,8-Bis(dijodboryl)naphthalins (**6a**) durch Umsetzung von 1,8-Dijodnaphthalin mit BJ_3 führten nur zum 1-Dijodboryl-8-jodnaphthalin (**6**). Deshalb wurde eine Cyclisierung von 1-Dijodborylnaphthalin (**7**) mit Trijodborthin untersucht, die jedoch nicht zum S-verbrückten 1,8-Diborylnaphthalin (**7a**), sondern zum Naphthothiadiborol (**7b**) verlief.

Die Jodborylaren-Verbindungen **1**, **1a**, **2a**, **4**, **5**, **6** und **7b** zeigen eine ausgeprägte Reaktionsbereitschaft gegenüber protonenaktiven und oxidierenden Agenzien. Mit Dimethyldisulfan entstehen durch oxidative Substitution unter Jodbildung die entsprechenden Methylthioborane, die sich günstiger als die Jodborane durch Destillation isolieren lassen. Als Beispiel sei hier die Umsetzung von **2a** angeführt:

Im Thiadiborol-System (**5**) ist neben dem Jod- auch das Schwefelatom durch nucleophile Agenzien substituierbar. Mit Dialkylamin gelingt die Spaltung des Ringes⁹ unter Bildung einer 1.2-Bis(boryl)-benzol-Verbindung (**3b**).

Diskussion

Redox-Umsetzungen zwischen den isomeren Dijodbenzol-Verbindungen und Trijodboran ermöglichen die Einführung zweier Dijodboranylgruppen in 1.3- und 1.4-Stellung. Sie lassen deutlich den elektronischen Einfluß der BJ_2 -Gruppe auf die Substitution erkennen. Durch die Akzeptorwirkung der BJ_2 -Gruppe wird der Eintritt des zweiten BJ_2 -Substituenten in 4- sowie 2-Stellung erschwert, während die 3-Position nur wenig beeinflusst wird, so daß die Redox-Reaktion schon bei 130 °C glatt abläuft. Wegen des großen Raumbedarfs *ortho*-ständiger Borylgruppen gelingt die Darstellung des 1.2-Bis(dijodboranyl)benzols (**3a**) nicht; die Zwischenstufe **3** kondensiert unter Jodabspaltung zum ebenen Dibenzo-1.4-diborin (**4**). Unter den extremen Reaktionsbedingungen ($\sim 180^\circ\text{C}$) tritt auch Polymerbildung und Eliminierung von Jodwasserstoff auf, der die Zwischenstufe **3** u. a. in Phenyldijodboran überführen kann, das in geringem Umfang zum Dibenzo-1.4-diborin (**4**) cyclisiert¹⁰.

Daß die Umsetzung nach Gl. (7) bei Anwesenheit von Schwefel ohne Schwierigkeiten abläuft, führen wir auf die Reaktion der Zwischenprodukte **3** und $(\text{JBS})_3$ zu folgendem Diborylsulfan-Derivat zurück, aus dem das Thiadiborol-System (**5**) unter Jodeliminierung entsteht. Alternativ hierzu wäre eine

direkte Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ mit Diborylsulfan $\text{J}_2\text{B-S-BJ}_2$ denkbar, jedoch konnte dieses Produkt bisher nicht aus BJ_3 und $(\text{JBS})_3$ erhalten werden. Für einen Reaktionsablauf nach Gl. (13) spricht auch die Tatsache, daß Phenyldijodboran mit $(\text{JBS})_3$ in guten Ausbeuten zum Thiadiborol (**5**) cyclisiert⁹.

Das oben beschriebene Akzeptorverhalten der BJ_2 -Gruppe wird durch die ^1H -NMR-Spektren be-

stätigt. Die chemischen Verschiebungen der BJ_2 - bzw. $\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ -Verbindungen zeigen deutlich die unterschiedliche Beeinflussung der aromatischen Wasserstoffatome durch diese beiden Gruppen. Im 1.3-Bis(dijodboranyl)benzol (**2a**) erscheint der Wasserstoff in 2-Stellung infolge der Akzeptorwirkung zweier BJ_2 -Substituenten bei $\delta = -9,32$, in **2b** bei $\delta = -7,46$ ppm. Durch die Einführung einer dritten BJ_2 -Gruppe (Redox-Umsetzung von 1.3.5-Trijodbenzol mit **3** BJ_3) ergeben die nun äquivalenten Wasserstoffatome ein Signal bei $\delta = -9,57$ ppm. Die ^1H -NMR-Spektroskopie ermöglicht auch die Identifizierung des Reaktionsproduktes von **7** mit $(\text{JBS})_3$. Hierbei entsteht nicht das gewünschte **7a**, sondern das Thiadiborol-Derivat (**7b**), das mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ in das entsprechende Bor-Methylderivat (**7c**) überführt wurde. Durch das Auftreten von zwei B-CH_3 -Signalen in ^1H -NMR-Spektren ist bewiesen, daß die JBS-Cyclisierung von **7** nicht zum Sechsring **7a** erfolgte, dessen Dimethyl-Verbindung nur ein B-CH_3 -Signal aufweisen sollte.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Aufnahme der ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren erfolgte in CS_2 -Lösung mit einem Varian A-60- bzw. HA-100-Gerät gegen TMS bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O-BF}_3$ als ext. Standard.

1-Dijodboryl-4-jodbenzol (**1**)

9,9 g (30,0 mMol) 1.4-Dijodbenzol und 12,1 g (31,0 mMol) BJ_3 wurden 4 h auf 100 °C erhitzt. Nach Absublimieren des Jods blieb ein durch Umkristallisieren nicht zu reinigendes Rohprodukt zurück, das mit 3,7 g (40,0 mMol) $\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$ versetzt wurde. Durch Destillation bei 121–124 °C/0,1 mm konnten 6,4 g (70%) 1-[Bis(methylthio)boryl]-4-jodbenzol erhalten werden. Schmp. 43 bis 45,5 °C. ^1H -NMR: $-\text{7,22}$ (D), $-\text{7,82}$ (D, $J = 8,0$ Hz). $\text{C}_8\text{H}_9\text{J}_2\text{B}_2\text{S}_2$ (307,7)

Ber. C 31,2 H 3,25 J 41,2 S 20,8,
Gef. C 30,2 H 3,09 J 42,3 S 19,8.
Mol.-Gew. 277 (kryoskop. in Benzol).

5,5 g (18,0 mMol) $\text{JC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ wurden mit 14,1 g (36,0 mMol) BJ_3 bei 70–80 °C 1 h gerührt. Durch Extraktion mit *n*-Hexan konnten 5,9 g (70%) **1** (Schmp. 61–64 °C) isoliert werden. Der Rückstand bestand aus schwerlöslichem $(\text{CH}_3\text{S-BJ}_2)_3$. ^1H -NMR von **1**: $-\text{7,95}$ (D), $-\text{8,17}$ (D, $J = 8,5$ Hz). $\text{C}_8\text{H}_9\text{BJ}_3$ (467,5)

Ber. C 15,4 H 0,86 J 81,5,
Gef. C 15,8 H 1,31 J 82,0.
Mol.-Gew. 422 (kryoskop. in Benzol).

1.4-Bis(dijodboryl)benzol (1a)

9,9 g (30,0 mMol) 1.4-Dijodbenzol und 25,0 g (64,0 mMol) BJ_3 wurden 7 h bei 165 °C erhitzt. Nach Absublimieren des Jods gelang es nicht, **1a** durch Umkristallisieren analysenrein zu erhalten. ^1H -NMR-spektroskopisch wurden im Reaktionsprodukt noch etwa 15% **1** nachgewiesen: **1a** ergibt bei $\delta = -8,47$ pp ein Singulett; ^{11}B -NMR: $\delta = -49,0$ ppm. Durch Umsetzung des Substanzgemisches mit 6,2 g (68,0 mMol) $\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3$ konnten 2,3 g einer gelb-braunen Flüssigkeit bei 158–160,5 °C/1 mm erhalten werden, die laut ^1H -NMR-Spektrum noch etwa 10% $\text{JC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ enthielt. Eine Trennung der Reaktionsprodukte gelang nicht.

1.3-Bis(dijodboryl)benzol (2a)

3,3 g (10,0 mMol) 1.3-Dijodbenzol und 8,0 g (20,5 mMol) BJ_3 wurden 6 h auf 130 °C erhitzt. Nach Absublimieren von J_2 wurden 3,7 g (62%) gelbes **2a** bei 100–130 °C/1 mm erhalten. ^1H -NMR: $\delta = 9,32(\text{M})$, $-8,78(\text{D})$, $-8,65(\text{D})$, $-7,64(\text{T})$ ppm; ^{11}B -NMR: $\delta = -48,3$ ppm.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{B}_2\text{J}_4$ (605,2)

Ber. C 11,9 H 0,66 J 84,0,

Gef. C 12,2 H 0,72 J 83,0.

Mol.-Gew. 571 (kryoskop. in Benzol).

1.3-Bis(di(methylthio)boryl)benzol (2b)

Das Reaktionsprodukt aus 20,0 mMol 1.3-Dijodbenzol und 40,0 mMol BJ_3 wurde in 20 ml CS_2 mit 4,1 g (45,0 mMol) $\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3$ versetzt, nach $\frac{1}{4}$ h das Lösungsmittel abgezogen und Jod bei 70 °C/0,1 mm absublimiert. Durch Destillation konnte **2b** bei 146–149 °C/0,1 mm isoliert werden. Ausb. 2,3 g (40%) bez. auf 1.3-Dijodbenzol, Schmp. 68,5–71,5 °C, ^1H -NMR: $\delta = -7,47(\text{M})$, $-2,32(\text{S})$; ^{11}B -NMR: $-63,5$ ppm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{S}_4$ (285,6)

Ber. C 42,0 H 5,05 S 45,0,

Gef. C 39,2 H 4,83 S 44,6.

Mol.-Gew. 260 (kryoskop. in Benzol).

Versuche zur Darstellung von 1.2-Bis(dijodboryl)benzol

3,3 g (10,0 mMol) 1.2-Dijodbenzol und 8,0 g (20,5 mMol) BJ_3 wurden 21 h auf 170 °C erhitzt. Die Aufarbeitung ergab, daß **3a** nicht entstanden war. Werden die beiden Komponenten bei 180 °C umgesetzt, dann gelingt die Isolierung des goldgelben 5.10-Dijod-5.10-dihydrodibenzo(*b, e*)-1.4-diborins (**4**)⁹. Erfolgt die Umsetzung von 1.2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ mit BJ_3 und S_8 bei 165 °C, dann entsteht **5** in 78-proz. Ausbeute⁹.

1.3.5-Tris(dijodboryl)benzol

3,5 g (7,6 mMol) 1.3.5- $\text{J}_3\text{C}_6\text{H}_3$ und 10,0 g (25,6 mMol) BJ_3 wurden 28 h bei 160–165 °C gerührt. Nach Absublimieren des Jods zeigte der Rückstand

im ^1H -NMR ein Singulett bei $\delta = -9,57$ sowie zwei kleinere Multipletts bei $\delta = -8,65$ und $-8,44$ ppm. Das Reaktionsprodukt wurde tropfenweise mit $\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3$ versetzt und danach aufgearbeitet. Bei 160–165 °C/0,5 mm destillierten geringe Mengen einer gelblichen Flüssigkeit, die anhand des ^1H -NMR-Spektrums $\delta = -7,25$ (S, 3), $-2,30$ (S, 18) als Tris[di(methylthio)boryl]benzol identifiziert wurde.

1-Dijodboryl-8-jodnaphthalin (6)

3,6 g (9,6 mMol) 1.8-Dijodnaphthalin und 4,0 g (10,2 mMol) BJ_3 wurden 17 h bei 110 °C gerührt. Die Aufarbeitung ergab bei 140–145 °C/0,5 mm 0,65 g (13%) gelbliches **6**, Schmp. 69–72 °C, ^1H -NMR: $\delta = -8,97(\text{M})$ ppm; ^{11}B -NMR: $-48,2$ ppm.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BJ}_3$ (517,5)

Ber. C 23,2 H 1,15 J 73,5,

Gef. C 25,1 H 1,75 J 72,7.

Mol.-Gew. 493 (kryoskop. in Benzol).

Die Umsetzung der beiden Komponenten im Verhältnis 1:2 bei 150 °C führte nicht zum 1.8-Bis(dijodboryl)naphthalin.

1-Dijodborylnaphthalin (7)

1,3 g (10,0 mMol) Naphthalin und 7,8 g (20,0 mMol) BJ_3 wurden 6 h bei 100 °C gerührt, wobei eine heftige HJ-Entwicklung auftrat. **7** konnte bei 140–145 °C/0,1 mm in 74-proz. Ausbeute isoliert werden. Schmp. 106–108 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BJ}_2$ (391,7)

Ber. J 64,0,

Gef. J 63,5.

1.3-Dijod-1.3-dihydronaphtho[1.2-c]1.2.5-thiadiborol (7b)

3,1 g (10,0 mMol) **7** und 1,7 g (3,3 mMol) (JBS)₃ wurden 5 h bei 80 °C gerührt und anschließend goldgelbes **7b** bei 160–180 °C/0,1 mm sublimiert. Ausb. 3,7 g (85%), Schmp. 183–185 °C (aus CS_2). ^1H -NMR: $-6,1(\text{M})$, $-6,7(\text{M})$, $-7,4(\text{M})$ ppm. MS: 434 (M^+ , 44%), 307 (100%), 179 (3%).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{B}_2\text{J}_2\text{S}$ (433,6)

Ber. C 27,6 H 1,39 J 58,8,

Gef. C 27,9 H 1,30 J 58,2.

1.3-Dimethyl-1.3-dihydronaphtho[1.2-c]1.2.5-thiadiborol (7c)

4,3 g (10,0 mMol) **7b** und 3,6 g (20,0 mMol) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ wurden 0,5 h im 30 ml CS_2 erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ konnte **7c** durch Destillation bei 110 °C/0,1 mm isoliert werden. Ausb. 1,7 g (81%), Schmp. 85–86 °C (aus CS_2). ^1H -NMR: $-1,58(\text{S}, 3)$, $-1,66(\text{S}, 3)$, $-7,50$ bis $-8,43(6, \text{M})$ ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{B}_2\text{S}$ (209,9)

Ber. C 68,7 H 5,75,

Gef. C 69,0 H 6,18.

1.3-Bis(methylthio)-1.3-dihydronaphtho[1.2-c]-1.2.5-thiadiborol

4,3 g (10,0 mMol) **7b** wurden in CS₂ mit 0,9 g (10,0 mMol) CH₃S-SCH₃ versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt bei 140–160 °C/0,1 mm destilliert. Ausb. 2,1 g (77%), Schmp. 143–145 °C (aus CS₂), ¹H-NMR: —1,83(S, 6), —6,6 bis —6,8(M, 2) —7,13 bis —7,30(M, 2), —7,57 bis —7,73(M, 2) ppm. C₁₂H₁₂B₂S₃ (274,0)

Ber. C 52,6 H 4,41,
Gef. C 52,2 H 4,22.

Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT, Würzburg, danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. H. NÖTH, München, für die Aufnahme der ¹¹B-NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

¹ XIV. Mitt.: W. SIEBERT und F. RIEGEL, Chem. Ber. **106**, 1012 [1973].

² W. SIEBERT, Habilitationsschrift, Univ. Würzburg 1971.

³ W. SIEBERT, Chem. Ber. **103**, 2308 [1970]; W. SIEBERT, K.-J. SCHAPER und M. SCHMIDT, J. Organomet. Chem. **25**, 315 [1970].

⁴ D. R. NIELSON und W. E. McEWEN, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3081 [1957].

⁵ R. CLEMENT, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C **263**, 1398 [1966].

⁶ E. L. MUETTERTIES, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2297 [1959]; **82**, 4163 [1960].

⁷ D. R. STERN und R. M. WASHBURN, U.S. Pat. 3092652, C. A. 11556 [1963].

⁸ Z. J. BUIJWID, W. GERRARD and M. F. LAPPERT, Chem. Ind. (London) **1959**, 1091.

⁹ B. ASGAROUADI, R. FULL, K.-J. SCHAPER und W. SIEBERT, Chem. Ber. **107**, 34 [1974].

¹⁰ W. SIEBERT, M. SCHMIDT und E. GAST, J. Organomet. Chem. **20**, 29 [1969].